

Том 70, Номер 5

Май 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 № 5 1996 Май

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

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

Ответственный секретарь
В.В. Громов

Международный консультативный совет:

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

Редакционная коллегия:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10,
ГНЦ РФ "НИФХИ им. Л.Я. Карпова",
тел. 916-20-67

Москва
Издательство "Наука"
Международная академическая
издательская компания "Наука"

СОДЕРЖАНИЕ

Том 70, номер 5, 1996

Изучение фазовых переходов в полимерах методом обращенной газовой хроматографии
В. Г. Березкин 775

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

p - V_m - T - x -Свойства смеси вода-ацетон в интервале температур 298–323 К и давлений 1–1000 бар. Избыточные термодинамические величины
Г. И. Егоров, Е. Л. Грузнов, А. М. Колкер 783

К проблеме обоснования правила Планка-Гиббса
М. В. Мажаров 790

Использование теории графов для расчетов термодинамических свойств углеводов
*В. М. Смоляков, Ю. Г. Папулов, М. Н. Поляков, М. Г. Виноградова,
И. В. Тальзин, М. Н. Салтыкова, О. В. Ланцева* 795

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Оценка энергии диссоциации С-Н-связей в кислородсодержащих соединениях в рамках модели переходного состояния как результата двух пересекающихся кривых Морзе
В. Е. Туманов, Е. Т. Денисов 801

Кинетическая устойчивость комплексов октафенилтетраазапорфина с Fe(III) в протонодонорных средах
П. А. Стужин, М. Хамдуш, Б. Д. Березин 807

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Комплексообразование ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} с иминодиантарной кислотой в водных растворах
В. П. Васильев, Г. А. Зайцева, Н. В. Тукумова 815

Надмолекулярная организация и физико-химические свойства системы диметилсульфоксид-трихлорметан
В. А. Дуров, И. Ю. Шилов 818

Расчет структурных характеристик водных растворов 1-1-электролитов по значениям коэффициентов активности
А. А. Пендин, А. П. Белоусов, Т. И. Львова 825

Расчет химического потенциала в самосогласованном приближении
А. Г. Вомпе, Г. А. Мартынов 830

Ионная ассоциация в растворах литиевых солей в диполярных апротонных растворителях
А. И. Мишустин 836

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Механохимический синтез комплексов металлов с o -семихинонами в высокоспиновом (квартетном и триплетном) основном состоянии
*А. И. Александров, А. И. Прокофьев, И. Ю. Метленкова,
Н. Н. Бубнов, Д. С. Типикин, С. Д. Чемерисов,
Г. Д. Переходцев, Я. С. Лебедев* 842

Аномальная водородная связь в матрице аммиака
Л. П. Суханов, Ш. Ш. Набиев 848

Аддитивная схема расчета поляризуемости полициклических ароматических углеводов
С. Г. Гагарин 854

Медленная интеркомбинационная конверсия $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$ в плоских несимметричных гетероароматических молекулах <i>Н. В. Королькова, С. А. Серов, Е. А. Гаспилович</i>	859
Конформации и межмолекулярные взаимодействия N-виниламидов алифатических карбоновых кислот <i>Ю. Э. Кириш, К. К. Калниниш, Д. В. Пестов, Г. В. Шаталов, В. А. Кузнецов, А. В. Крылов</i>	865

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сравнение методов расчета адсорбционных характеристик в рамках модели решеточного газа для однородной поверхности <i>Ю. К. Товбин, Т. В. Петрова</i>	870
Сорбция и электросорбция гептановой и бензойной кислот из водных растворов мезопористым углеродным адсорбентом <i>Н. П. Моргун, В. В. Хабалов</i>	878
Влияние примеси железа(III) на свойства поверхности гидроксида никеля(II) <i>А. А. Камнев, А. А. Смехнов</i>	882
Фазовые переходы при сорбции паров воды на поверхности ионообменных материалов <i>В. М. Агафонов, И. В. Иванов</i>	888

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Теория мицеллярной электрокапиллярной хроматографии <i>С. Н. Семенов</i>	893
Модель неизотермического массопереноса растворителя через композитную мембрану <i>В. В. Угрозов, И. Б. Елкина</i>	899
Безреагентное разделение электролитов на ионитах <i>Н. Б. Феропонтов, В. И. Горшков, Х. Т. Троров, Л. Р. Парбузина, О. Т. Гавлина, Н. Л. Струсовская</i>	904

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

К теории пассивирующего слоя на анодно-растворяющемся металле <i>Ю. А. Попов, С. Н. Сидоренко</i>	908
--	-----

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Эффекты намагничивания безметаллических олиго- и полифталоцианинов, регистрируемые по поглощению СВЧ в магнитном поле <i>Л. А. Блюменфельд, Ю. А. Кокишаров, В. В. Промыслова, А. Н. Тихонов, А. И. Шерле, В. Р. Эпштейн</i>	913
--	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Простой метод расчета статической диэлектрической проницаемости воды и ее насыщенного пара <i>В. И. Лаптев</i>	919
Электропроводность полиацетилена в трехмерной модели проводящих полимеров <i>И. А. Мисуркин</i>	923

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Динамика и структура кавитационной области при действии ультразвука <i>Ю. А. Гривнин, А. С. Зубрилов, С. П. Зубрилов, А. В. Афанасьев</i>	927
Стандартные энтальпии сгорания и образования 2(2-гидрокси-5-метилфенил)-бензотриазола и 2-нитро-(2-гидрокси-5-метилфенил)-азобензола <i>В. П. Васильев, А. В. Волков</i>	931

Зависимость от давления растворимости примеси внедрения в металлах и сплавах <i>З. А. Матыгина</i>	933
Применение модели Либа для описания критического состояния однокомпонентных систем <i>Е. Д. Солдатова, О. А. Семенова</i>	936
Молекулярно-динамическое моделирование кластера брома <i>В. В. Захаров, Е. Н. Бродская</i>	939
Инфракрасный спектр раствора триодида скандия в бензоле <i>Ю. С. Ежов, В. Г. Севастьянов</i>	941
Термодинамические функции $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5,5}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd, Ho, Er, Lu}$) в интервале 298.15–673 К <i>А. Т. Оралова, Б. К. Касенов, М. М. Матаев, Б. З. Нурғалиев</i>	944
Описание фазового перехода бимезогенных соединений с использованием решеточной модели <i>Э. В. Геворкян, А. Р. Мусалимов</i>	947
Сорбционные свойства цеолита NaX, модифицированного полидиметилдиаллиламмонийхлоридом <i>В. В. Громов, М. И. Черкашин</i>	950
Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции кристаллического аддукта $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ <i>К. Ш. Абдылдаева, Г. А. Березовский</i>	953
Реализация метода конечных элементов для расчета энергетических характеристик двухатомных молекул в приближении функционала плотности <i>П. С. Скляднев, О. В. Фарберович, С. А. Кострюков</i>	957
<hr/>	
ХРОНИКА	
Лев Вениаминович Гурвич (1927–1995)	959
<hr/>	

Contents

Vol. 70, No. 5, 1996

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

- A Study of Phase Transitions in Polymers by Inverse Gas Chromatography
V. G. Berezkin 775
-

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- Excess Thermodynamic Quantities of the Mixture Water–Acetone
G. I. Egorov, E. L. Gruznov, and A. M. Kolker 783
- To the Problem of Substantiation of the Planck–Gibbs Rule
M. V. Mazharov 790
- Use of the Theory of Graphs for Calculating the Thermodynamic Properties of Hydrocarbons
*V. M. Smolyakov, Yu. G. Papulov, M. N. Polyakov, M. G. Vinogradova,
I. V. Talyzin, M. N. Saltykova, and O. V. Lantseva* 795
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Estimation of the Dissociation Energy of the C–H Bonds
in Oxygen-Containing Compounds Within the Framework
of the Transition State Model as a Result of Two Intersection Morse Curves
V. E. Tumanov and E. T. Denisov 801
- Kinetic Stability of Octaphenyltetraazaporphyrin Complexes with Fe(III)
in Proton-Donor Media
P. A. Stuzhin, M. Hamdush, and B. D. Berezin 807
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Complexation of Cd²⁺ and Pb²⁺ Ions with Iminodisuccinic Acid in Aqueous Solutions
V. P. Vasil'ev, G. A. Zaitseva, and N. V. Tukumova 815
- Permolecular Structure and Physicochemical Properties
of the Dimethylsulfoxide–Trichloromethane System
V. A. Durov and I. Yu. Shilov 818
- The Structural Characteristics of Aqueous Solutions of 1–1 Electrolytes
as Calculated by their Activity Coefficients
A. A. Pendin, A. P. Belousov, and T. I. L'vova 825
- Computation of the Chemical Potential in a Self-consistent Approximation
A. G. Vompe and G. A. Martynov 830
- Ionic Association in Lithium Salt Solutions in Dipolar Aprotic Solvents
A. I. Mishustin 836
-

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- Mechanochemical Synthesis of Metal Complexes with *o*-Semiquinones
in the High-Spin (Quartet and Triplet) Ground States
*A. I. Aleksandrov, A. I. Prokof'ev, I. Yu. Metlenkova, N. N. Bubnov,
D. S. Tipikin, S. D. Chemerisov, G. D. Perekhodtsev, and Ya. S. Lebedev* 842
- Anomalous Hydrogen Bond in Ammonia Matrix
L. P. Sukhanov and Sh. Sh. Nabiev 848
- An Additive Scheme for Calculating Polarizability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
S. G. Gagarin 854

Slow $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3n\pi^*$ Intersystem Crossing in Planar Asymmetric Heteroaromatic Molecules <i>N. V. Korol'kova, S. A. Serov, and E. A. Gastilovich</i>	859
Conformations and Intermolecular Interactions of N-Vinylamides of Aliphatic Carboxylic Acids <i>Yu. E. Kirsh, K. K. Kalninsk, D. V. Pestov, G. V. Shatalov, V. A. Kuznetsov, and A. V. Krylov</i>	865

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

A Comparison of Methods for Applying the Lattice Gas Model to Calculate Adsorption on a Homogeneous Surface <i>Yu. K. Tovbin and T. V. Petrova</i>	870
Sorption and Electrosorption of Heptanoic and Benzoic Acids from Aqueous Solutions on Mesoporous Carbon Adsorbent <i>N. P. Morgun and V. V. Khabalov</i>	878
Investigation of the Surface Properties of Nickel(II) Hydroxide: the Effect of a Small Admixture of Iron(III) Hydroxide <i>A. A. Kamnev and A. A. Smekhnov</i>	882
Phase Transitions in Water Vapor Sorption on the Surface of Ion Exchangers <i>V. M. Agafonov and I. V. Ivanov</i>	888

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

The Theory of Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography <i>S. N. Semenov</i>	893
Model of Nonisothermic Mass Transfer of a Solvent through a Composite Membrane <i>V. V. Ugrozov and I. B. Elkina</i>	899
Reagent-free Separation of Electrolytes on Ion Exchangers <i>N. B. Ferapontov, V. I. Gorshkov, Kh. T. Trobov, L. R. Parbuzina, O. T. Gavlina, and N. L. Strusovskaya</i>	904

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

To the Theory of a Passivating Layer on an Anodically Dissolving Metal <i>Yu. A. Popov and S. N. Sidorenko</i>	908
---	-----

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Magnetization Effects in Metal-Less Oligo- and Polyphthalocyanides Recorded by UHF Absorption in a Magnetic Field <i>L. A. Blyumenfel'd, Yu. A. Koksharov, V. V. Promyslova, A. N. Tikhonov, A. I. Sherle, and V. R. Epshtein</i>	913
--	-----

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

A Simple Procedure for Calculating Static Permittivity of Water and Saturated Water Vapor <i>V. I. Laptev</i>	919
Electric Conductivity of Polyacetylene in a Three-Dimensional Model of Conducting Polymers <i>I. A. Misurkin</i>	923

SHORT COMMUNICATIONS

The Dynamics and Structure of a Cavitation Region Experiencing the Action of Ultrasound <i>Yu. A. Grivnin, A. S. Zubrilov, S. P. Zubrilov, and A. V. Afanas'ev</i>	927
---	-----

Standard Enthalpies of Combustion and Formation of 2(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazole and 2-Nitro(2-hydroxy-5-methyl phenyl)-azobenzene <i>V. P. Vasil'ev and A. V. Volkov</i>	931
Pressure Dependence of the Solubility of Interstitial Atoms in Metals and Alloys <i>Z. A. Matysina</i>	933
Application of the Lieb Model to Describe the Critical State of a One-Component Systems <i>E. D. Soldatova and O. A. Semenova</i>	936
Molecular-Dynamics Simulation of the Bromine Cluster <i>V. V. Zakharov and E. N. Brodskaya</i>	939
Infrared Spectrum of Scandium Triiodide in Benzene Solution <i>Yu. S. Ezhov and V. G. Sevast'yanov</i>	941
Thermodynamic Functions of $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5.5}$ (Ln = La, Nd, Gd, Ho, Er, Lu) in the Interval of 298.15–673 K <i>A. T. Oralova, B. K. Kasenov, M. M. Mataev, and B. Z. Nurgaliev</i>	944
Description of the Phase Transition of Bimesogenic Compounds Using a Lattice Model <i>E. V. Gevorkyan and A. R. Musalimov</i>	947
Sorption Properties of NaX Zeolite Modified by Polydimethyldiallylammonium chloride <i>V. V. Gromov and M. I. Cherkashin</i>	950
Low-Temperature Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Crystalline $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Adduct <i>K. Sh. Abdyl'daeva and G. A. Berezovskii</i>	953
Calculations of the Energy Characteristics of Diatomics in the Density Functional Approximation by the Method of Finite Elements <i>P. S. Sklyadnev, O. V. Farberovich, and S. A. Kostryukov</i>	957

CHRONICLE

Lev Veniaminovich Gurvich (1927–1995)	959
---------------------------------------	-----

УДК 543.544

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ¹

© 1996 г. В. Г. Березкин

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза, Москва

Поступила в редакцию 10.04.95 г.

Рассмотрены физико-химические и методические основы обращенной хроматографии для изучения фазовых переходов в полимерах и ее применение для определения температуры плавления, степени кристалличности и температуры стеклования полимерных систем. Кратко обсуждены перспективы развития метода.

В настоящее время газовая хроматография наряду с аналитическими применениями широко используется для изучения физико-химических характеристик веществ. Впервые возможность использования хроматографии для изучения термодинамики взаимодействия летучих веществ с неподвижной жидкой фазой была обсуждена в работе лауреата Нобелевской премии Мартина [1].

Одно из перспективных и практически важных применений обращенной газовой хроматографии (ОГХ) – изучение фазовых переходов полимеров. Классический вариант газохроматографического метода не может быть использован для изучения нелетучих высокомолекулярных соединений. В обращенной хроматографии изучается неподвижная фаза – высокомолекулярное соединение, на котором разделяются известные летучие соединения, и таким образом неподвижная фаза и хроматографируемые соединения как бы меняются местами (“обращаются”). При этом выявляются определенные связи между хроматографическими характеристиками известных летучих соединений (молекулярных шупов, стандартов) и свойствами исследуемой полимерной системы. Термин “обращенная газовая хроматография” был предложен в 1966 г. независимо и практически одновременно в работах Девиса [2] и Березкина [3, 4]. Возможности ОГХ как одновременно физико-химического и аналитического методов исследования нелетучих систем рассмотрены Березкиным и сотр. в монографии [5].

Исследование фазовых переходов в полимерах является важным разделом физической химии полимеров [6]. Первая работа, в которой газовую хроматографию использовали для изуче-

ния полимерных систем, в частности их фазовых переходов, была выполнена Березкиным с сотр. в 1965 г. [7]. Авторы [8] существенно расширили практическое применение ОГХ в исследовании полимеров. Большой творческий вклад в развитие ОГХ внесли Гийе и сотр. (см., например, [9–11]).

В настоящем обзоре кратко рассмотрены современное состояние и перспективы применения ОГХ для исследования полимеров.

ОСНОВЫ МЕТОДА

В полимерной системе в результате фазового перехода, который происходит обычно при изменении температуры (или других внешних условий), возникает новая неподвижная полимерная фаза, хроматографические свойства которой отличаются от исходной. Если непрерывно измерять хроматографические характеристики в системе исследуемая полимерная фаза–летучие стандарты, то в области фазового перехода происходит нарушение монотонного характера физико-химических (хроматографических) зависимостей.

В качестве хроматографической характеристики летучих стандартов целесообразно использовать объем (время) удерживания, а также ширину пика стандарта. Как известно (см., например, [12, 13]), объем удерживания прямо пропорционален константе распределения летучего стандарта в системе газ–неподвижная фаза, а ширина пика зависит от коэффициента диффузии летучего соединения в неподвижной фазе.

Измерение температур плавления полиэтилена и полипропилена явилось первым примером, продемонстрировавшим возможности ОГХ для исследования фазовых переходов [7]. На рис. 1 приведены зависимости времен удерживания и ширины пика стандарта от температуры для систем полиэтилен–тетрадекан и полипропилен–гексадекан.

¹ В 1965 г. в “Журнале физической химии” была опубликована первая работа по изучению фазовых переходов методом обращенной хроматографии [7].

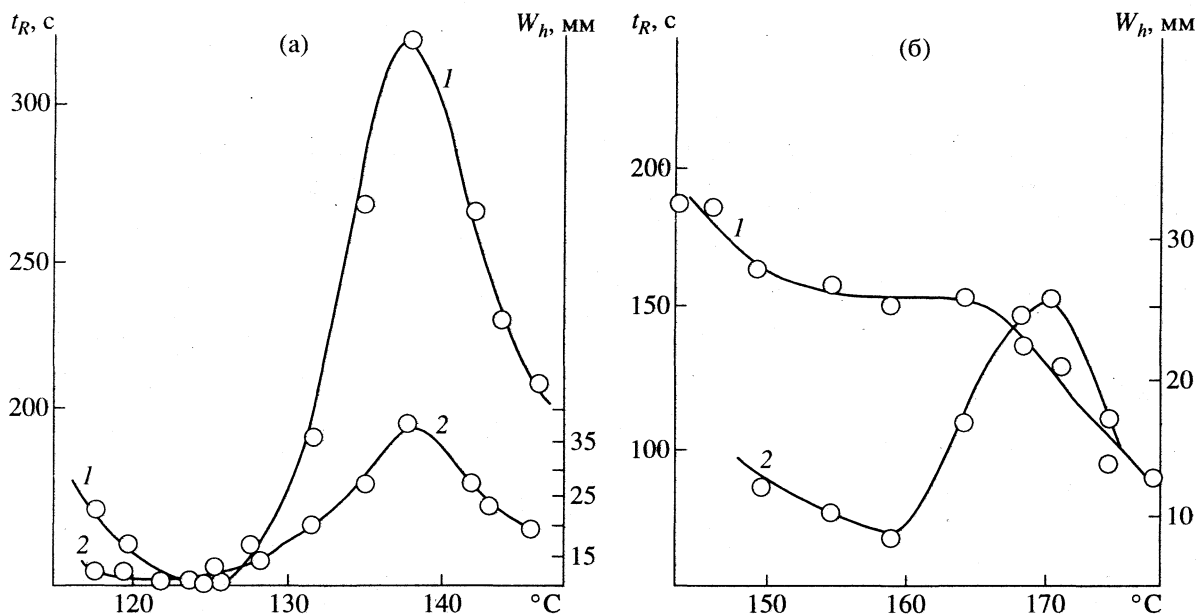


Рис. 1. Зависимости времен удерживания (1) и ширины пика (2) от температуры колонки [7]. Неподвижная фаза – механическая смесь 1% полиэтилена (а) или полипропилена (б) и стеклянных шариков; “молекулярный щуп” (стандарт) – *n*-тетрадекан (а), *n*-гексадекан (б).

Как видно, на кривых зависимости времени удерживания от температуры в области фазового перехода (плавления) для полиэтилена наблюдается максимум, а для полипропилена – плато. Уже в работе [7] была отмечена чувствительность метода к способу подготовки образца: указанное плато на кривой время удерживания–температура исчезло, если полипропилен наносили из расплава или

раствора на стеклянные шарики. Однако четкий максимум или минимум на кривых зависимости ширины пика от температуры сохранялся во всех случаях. Несколько позже Гийе и сотр. экспериментально показали возможность использования обращенной хроматографии для определения температур стеклования [9] и степени кристалличности полимеров [10, 11].

Определение кристалличности и температуры стеклования в ОГХ основано на уменьшении взаимодействия сорбатов с полимерами в кристалло- и стеклообразном состояниях по сравнению с высокоэластичными полимерами. Растворимость сорбатов в кристаллах существенно меньше, чем в жидкостях, расплавах или каучуках (высокоэластичных полимерах) одной химической природы. С другой стороны, растворимость многих сорбатов в стеклообразных полимерах сравнима с растворимостью в соответствующих жидкостях, однако их коэффициенты диффузии на порядок меньше в стеклообразных полимерах, чем в их высокоэластичных аналогах. При переходе от высокоэластичного к стеклообразному состоянию полимера удержание сорбатов резко уменьшается.

Обобщенная зависимость логарифма удельного удерживаемого объема, $\lg V_g$, от обратной абсолютной температуры показана на рис. 2. Рассмотрим интерпретацию получаемой зависимости, следуя, в основном, работам Гийе с сотр. [11, 14, 15] и Мунка [16]. В области АВ температура стеклования полимера и, следовательно, удержание летучих стандартов определяются в основном их

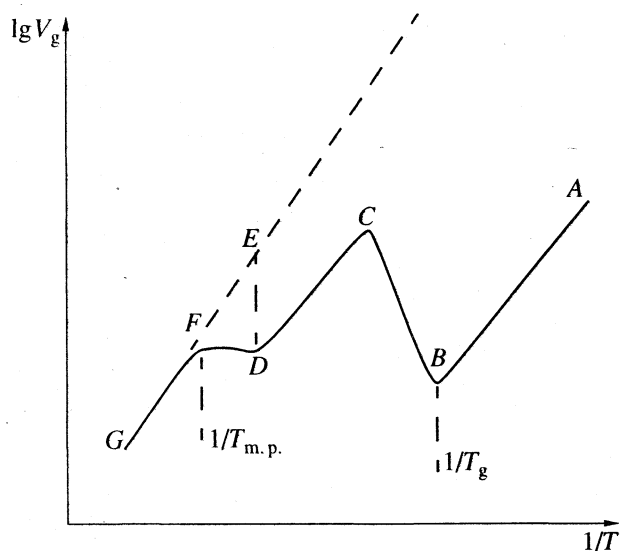


Рис. 2. Обобщенная зависимость логарифма удельного удерживаемого объема ($\lg V_g$) от обратной абсолютной температуры [11]; T_m – температура плавления полимера, T_g – температура стеклования полимера.

адсорбцией на поверхности стеклообразного полимера, поскольку эти молекулы практически не проникают в глубь пленки полимера. Поэтому в области *AB* наблюдается линейная зависимость логарифма удерживания от обратной температуры вплоть до температуры стеклования T_g (точка *B*). Первый минимум на кривой зависимости логарифма удерживаемого объема от температуры при нагреве образца полимера расположен обычно вблизи температуры стеклования, что подтверждается независимым методом измерения.

В области *BC*, по-видимому, продолжается переход полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние, который заканчивается в точке *C*. Этот фазовый переход, вероятно, обусловлен увеличением подвижности сегментов полимера с ростом температуры. Увеличение удерживания сорбата в области *BC* может быть объяснено ростом той доли полимера, в которую при данной температуре может проникнуть летучий стандарт. Минимум в точке *B* зависит от природы и размера молекулы стандарта. Линия *CD* характеризует сорбцию стандарта в основном аморфными областями полимера, что отвечает принятым представлениям о фазовых переходах в полимерах [6]. В области *DF* полимер плавится, и вблизи точки *F* кристаллическая часть полимера полностью расплавлена. В области *FG* весь исследуемый полимер растворяет летучий сорбат.

Рассмотренное выше объяснение явлений, наблюдаемых в ОГХ, согласуется с современными представлениями о фазовых переходах в полимерах (см., например, [17, 18]).

Авторы [19, 20] исследовали поливинилтриметилсилан, который обладает необычной проницаемостью и используется в качестве материала для селективно-проницаемых мембран. Сделанная в [20] оценка размера неравновесного свободного объема [21, 22] в поливинилтриметилсилане согласуется с полученной ранее методом спицевого зонда [23].

В следующих разделах рассмотрено применение ОГХ для решения конкретных задач.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Результаты определения температуры плавления полиэтилена и полипропилена [7], полученные методом ОГХ, согласовались с найденными другими методами, например, для поливинилденфторида [24, 25].

Авторы работы [15] определили температуры плавления статистического сополимера β -гидроксипропионата (НВ) и β -гидроксивалериата (НВ). Как видно из табл. 1 [15], температуры плавления

Таблица 1. Температуры плавления ($^{\circ}\text{C}$) сополимера Р(НВ-со-НВ), измеренные методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и обращенной газовой хроматографии (ОГХ) [16]

НВ, мас. %	<i>c</i> , мас. %	t_{m1}	t_{m2}	t_{m1}	t_{m2}
		ДСК		ОГХ	
7	9	154	149	156	147
21	9	121	106	125	109
27	7.5	112	94	113	96

Обозначение: *c* – общее количество сополимера на твердом носителе.

сополимеров Р(НВ-со-НВ) различного состава, измеренные методами ОГХ и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), удовлетворительно согласуются между собой. Таким образом, ОГХ является надежным методом определения температур плавления полимерных систем.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

Определение степени кристалличности полимера основано на следующем подходе (см. рис. 2). При температурах выше температуры плавления полимер полностью находится в жидком состоянии, и удерживание сорбата обусловлено обычно только его абсорбцией полимером; оно характеризуется линейной зависимостью $\lg V_g$ от обратной температуры. При экстраполяции этой зависимости в область низких температур можно получить

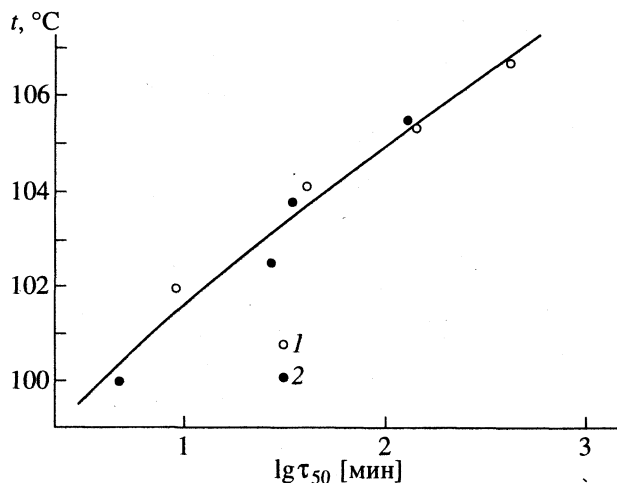


Рис. 3. Зависимость времени полукристаллизации полиэтилена низкой плотности от температуры процесса, определенная [27] дилатометрически (1) и методом обращенной хроматографии (2).

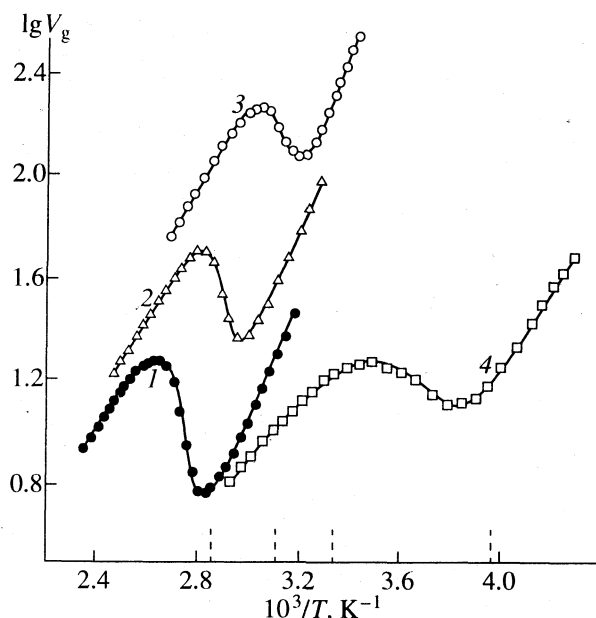


Рис. 4. Температурные зависимости удерживания летучих сорбатов (1–3 – *n*-декан, 4 – *n*-пентан) на поливинилхлориде, модифицированном различными количествами диоктилфталата [10]: 1 – 0, 2 – 4.8, 3 – 9.9, 4 – 20.9%.

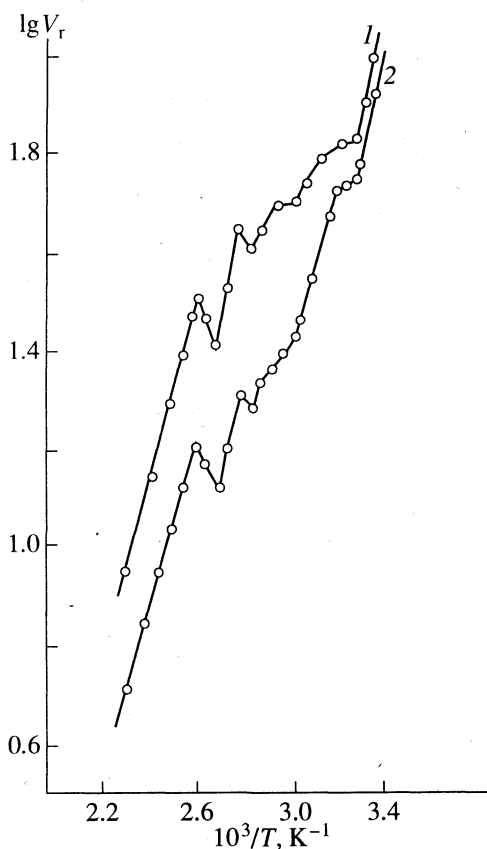


Рис. 5. Зависимости логарифма чистого удерживаемого объема V_r от обратной температуры для полиуретана на основе триэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата [8]. Летучие стандарты: 1 – *o*-ксилол, 2 – метанол.

расчетную линейную зависимость, обусловленную растворением сорбата в полностью аморфном полимере в изучаемой области температур (как бы в переохлажденном состоянии). Однако экспериментальная кривая расположена ниже этой теоретической зависимости вследствие того, что при охлаждении в образце образуются кристаллические домены, в которые сорбаты не проникают. Удерживание уменьшается пропорционально массе образовавшегося кристаллического полимера.

Основываясь на приведенном выше механизме удерживания летучего сорбата, можно определить степень кристалличности полимера (χ , %), используя следующее уравнение [26]:

$$\chi(T) = \frac{M_{\text{кр}}}{M_{\text{общ}}} \times 100 = \frac{V_{g(\text{extr})} - V_g}{V_{g(\text{extr})}} \times 100, \quad (1)$$

где $M_{\text{кр}}$ – масса кристаллической части полимера, $M_{\text{общ}}$ – общая масса полимера, $V_{g(\text{extr})}$ и V_g – значения экстраполированного и измеренного удерживаемого объема при данной температуре (T) соответственно.

Авторы [27] показали, что результаты определения степени кристалличности для полиэтилена высокой плотности, полученные методами ОГХ и ДСК, удовлетворительно согласуются между собой.

В работе [15] было продемонстрировано вполне удовлетворительное согласие значений степени кристалличности и для сополимеров β -гидроксипропириата и β -гидроксивалериата, найденных методами рентгенодифракции и ОГХ. Ранее в [28] показано хорошее согласие степеней кристалличности полиэтиленовых восков, полиэтилена высокого и низкого давления и полипропилена, измеренных методами ОГХ и другими. Позднее это было установлено [29] и для степени кристалличности полиэтиленоксида, определенной методами ОГХ, инфракрасной спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей.

Метод ОГХ был успешно применен и для изучения кинетики кристаллизации [27, 29, 30]. Например, на рис. 3 приведена зависимость времени, необходимого для 50%-ной кристаллизации полиэтилена низкой плотности, от температуры. Легко видеть, что данные, полученные методами dilatометрическим и ОГХ, описываются одной общей зависимостью.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Как указывалось, Смедсрод и Гийе [9] первыми на примере полиизопропилакриламида экспериментально показали возможность определения

температуры стеклования полимера, используя метод ОГХ. В работе [10] температуры стеклования были определены для ряда полимеров методами дифференциального термического анализа (ДТА) и ОГХ. Полученные результаты удовлетворительно согласуются. Авторы работы [10] отмечают, что для определения температуры стеклования методом ОГХ целесообразно использовать температуру первого отклонения экспериментальной функции от линейной зависимости.

Было показано [31], что температура стеклования поликарбоната, определенная методом обращенной хроматографии, совпадает с результатами определения этой величины термомеханическим методом. В работах [10, 32] метод ОГХ был с успехом применен для изучения изменения температур стеклования поливинилхлорида при пластификации его различными количествами диоктилфталата (рис. 4).

В работах [8, 33] показана возможность изучения методом ОГХ множественных переходов в полимерах, в частности в полиуретане на основе триэтиленгликоля и гексаметиленизоционата. На рис. 5 показаны температуры плавления кристаллических модификаций (113 и 92°C), а также эффекты, связанные с перекристаллизацией и неравновесностью образца.

Таким образом, метод ОГХ имеет высокую чувствительность к структуре полимерных систем.

ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Выбор условий эксперимента и их оптимизация играют важную роль при изучении фазовых переходов в полимерных системах. Ниже рассмотрены особенности хроматографической методики и влияния параметров эксперимента на результаты. Для получения большей точности и повышения "чувствительности" по отношению к исследуемой полимерной системе целесообразно применять открытые капиллярные колонки [13, 34, 35] или капиллярные насадочные колонки [36–39]. Соображения по использованию капиллярных колонок в обращенной хроматографии были приведены уже в первой работе [7], однако они были реализованы гораздо позднее [40–42].

Наиболее часто в качестве измеряемой хроматографической величины в ОГХ используется удельный удерживаемый объем V_g :

$$V_g = \frac{(t_R - t_0)Fj273}{wT}, \quad (2)$$

где t_R и t_0 – время удерживания летучего стандарта и неудерживаемого соединения (мертвое время

колонки) соответственно, F – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки, j – поправочный коэффициент, учитывающий сжимаемость газа-носителя, w – масса исследуемого полимера в колонке, T – температура колонки, K .

Более точный, чем обычно используемые в хроматографической практике методы определения величины w , был разработан в [43]. Для той же цели предложен химико-аналитический метод [44], основанный на сожжении органического полимера и последующем количественном определении образующихся продуктов.

Для вычисления удельного удерживаемого объема по уравнению (2) необходимо определить мертвый объем колонки. Если это нельзя сделать с метаном как с несорбирующимся газом, то следует использовать экстраполяционный расчетный метод [45]. Величины удерживания обычно измеряют при различных температурах в изотермическом режиме. Однако, по нашему мнению, во многих случаях менее трудоемким может оказаться режим программирования температуры.

В области между температурой стеклования и температурой плавления полимера расположена обычно "хроматографически неравновесная" область [46] вследствие того, что равновесие сорбата между газовой и полимерной фазами устанавливается не полностью из-за низких коэффициентов диффузии сорбатов. Для получения более корректных результатов рекомендуется экстраполировать получаемые результаты к нулевой скорости газа-носителя [47–50].

Влияние "инертного носителя" на результаты, получаемые в ОГХ, подробно рассмотрены в монографии [8] и статьях [51, 52]. Отметим, что для пленки полистирола [8] на твердом носителе температура стеклования зависит от природы поверхности и составляет 89°C на стекле и 82°C на тефлоне. Полученный результат не является неожиданным, поскольку влияние твердого тела на свойства полимерных слоев [8, 51, 53] наблюдается также и при использовании других методов (ЯМР, диэлектрическая релаксация).

Анализ ошибок в определении степени кристалличности полимеров выявил их основные источники: 1) недостаточная точность измерения удельных удерживаемых объемов, 2) влияние адсорбционных эффектов, 3) ошибки при экстраполяции данных по удерживанию в область пониженных температур. По оценке [54], ошибка в определении степени кристалличности полимера методом обращенной хроматографии составляет менее 3%.

ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ, ИЗУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В табл. 2 приведены некоторые полимерные системы, фазовые переходы в которых были изучены методом обращенной хроматографии. Принимая во внимание простоту метода и его высокую информативность, можно полагать, что область его применения будет расширяться.

Таблица 2. Некоторые примеры определения температуры фазовых переходов в различных полимерных системах

Полимерная система	Литература
Температура стеклования	
Полипропилен (изотактический, синдиотактический, атактический)	55
Полиизобутилен	28
Поли(1-бутен)	28
Полипропилен	28
Сополимер этилена и пропилена	28
Поливинилхлорид	10, 56
Поликарбонаты	57
Полиэфиры	58, 59
Поли(N-изопропилакриламид)	59
Полиметилметакрилат	10, 32
Полистирол	10, 48
Полиакрилонитрил	60
Полиэтилентерефталат	61
Полиуретаны	8, 62–64
Полиаллилбензолы	65
Сополимеры метакрилата	66
Поли(стирол–дивинилбензол)	67
Поли(<i>n</i> -бутил–метакрилат)	50
Температура плавления	
Полиэтилен	7, 27
Полипропилен	7
Поливинилиденфторид	24
Сополимер β-гидроксипропириата и β-гидроксивалериата	16
Сополимер этилен–оксид углерода	28
Поливинилиденфторид–полиметилметакрилат	31

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обращенная газовая хроматография характеризуется следующими основными преимуществами по сравнению с другими методами изучения фазовых переходов в полимерных системах: 1) простота эксперимента и доступность газохроматографической аппаратуры; 2) экспрессность некоторых измерений и возможность использования для длительных экспериментов полностью автоматизированной аппаратуры; 3) изучение полимерной системы с различными сорбатами; 4) принципиальная возможность исследовать влияние различных полей (электрического, магнитного и др.) на полимерные системы; 5) небольшие количества полимера (1–500 мг), необходимые для проведения эксперимента.

Развитие метода продолжается и в настоящее время. Основное внимание уделяется его обоснованию, повышению точности и автоматизации аппаратуры. Практическое использование метода стимулировало развитие новых направлений в ОГХ (определение коэффициента диффузии сорбатов в полимерах [68], исследование поверхности полимерных волокон [69]). Для исследования фазовых и релаксационных переходов в полимерах представляет интерес, по-видимому, развитие и использование новых вариантов обращенной хроматографии: обращенной флюидной (сверхкритической) хроматографии и обращенной жидкостной хроматографии, а также использование в обращенной газовой хроматографии паров органических элюентов с целью изучения процесса набухания и фазовых переходов в набухших полимерах.

Автор выражает глубокую благодарность за критические замечания и полезные дискуссии В.М. Грязнову, а также Е.М. Антипову и В.М. Древалю.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martin A.J.P.* // *Analyst*. 1956. V. 81. P. 51.
2. *Davis T.C., Petersen J.C., Haines W.E.* // *Anal. Chem.* 1966. V. 38. P. 241.
3. *Березкин В.Г.* Аналитическая реакционная газовая хроматография. М.: Наука, 1966.
4. *Berezkin V.G.* *Analytical Reaction Gas Chromatography*. N.Y.: Plenum Press, 1968.
5. *Березкин В.Г., Алишоев В.Р., Немировская И.Б.* Газовая хроматография в химии полимеров. М.: Наука, 1972 (*Berezkin V.G., Alishoev V.R., Nemirovskaya I.B.* *Gas Chromatography of Polymers*. Amsterdam: Elsevier, 1977).
6. *Ширплез А.* Кристаллизация полимеров. Пер. с англ. под ред. Н.Ф. Бакеева. М.: Мир, 1968.
7. *Алишоев В.Р., Березкин В.Г., Мельникова Ю.В.* // *Журн. физ. химии*. 1965. Т. 39. С. 200.

8. *Нестеров А.Е., Липатов Ю.С.* Обратная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наук. думка, 1976.
9. *Smidsrod O., Guillet J.E.* // *Macromolecules*. 1969. V. 2. P. 272.
10. *Lavoie A., Guillet J.E.* // *Ibid.* 1969. V. 2. P. 443.
11. *Braun J.-M., Guillet J.E.* // *Advances in Polymer Science*. V. 21. В.: Springer, 1976. P. 108.
12. *Гиошон Ж., Гийемен К.* Количественная газовая хроматография. В 2-х частях. М.: Мир, 1991.
13. Высокоэффективная газовая хроматография / Под ред. К. Хайвер. М.: Мир, 1993.
14. *Guillet J.E., Romansky M., Price G.J., van der Mark R.* // *Inverse Gas Chromatography* / Ed. by D.R. Lloyd, H.P. Schreiber, T.C. Ward. ACS Symposium Series. № 391. Amer. Chem. Soc., Washington D.C., 1989. P. 20.
15. *Orts W.J., Romansky M., Guillet J.E.* *Macromolecules*. 1992. V. 25. P. 949.
16. *Munk P.* // *Polymer Characterization Using Inverse Gas Chromatography*. In: *Modern Methods of Polymer Characterization* / Ed. by H.G. Barth, J.W. Mays. N.Y.: John Wiley and Sons, 1991. P. 121.
17. *Фабуляк Ф.Г.* Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. Киев: Наук. думка, 1983.
18. *Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж.* Полимеры. М.: Наука, 1990.
19. *Калюжный Н.Э., Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. С. 1170.
20. *Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г.* // *Хроматография и термодинамика* / Под ред. Р. Стрыека, Ю.П. Ямпольского. Варшава: Ин-т физической химии АН ПНР, 1986. С. 185.
21. *Barrer R.M., Barrie J.A., Slater J.* // *J. Polymer Sci.* 1958. V. 27. P. 177.
22. *Koros W.J., Paul D.R.* // *Polymer Eng. Sci.* 1980. V. 20. P. 14.
23. *Ямпольский Ю.П., Вассерман А.М., Коварский А.Л. и др.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. С. 150.
24. *Chen Ch.-T., Alsaigh Z.Y.* // *Macromolecules*. 1989. V. 22. P. 2974.
25. *Di Paola-Baranyi G., Fletcher S.J., Degre P.* // *Ibid.* 1982. V. 15. P. 885.
26. *Guillet J.E., Stein A.N.* // *Ibid.* 1970. V. 3. P. 102.
27. *Gray D.C., Guillet J.E.* // *Ibid.* 1971. V. 4. P. 129.
28. *Braun J.-M., Guillet J.E.* // *J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed.* 1975. V. 13. P. 1119.
29. *Vilen R., Lega M.* // *Revue Roumaine de Chemie*. 1989. V. 34. № 1. P. 387.
30. *Stein A.N., Gray D.G., Guillet J.E.* // *Br. Polym. J.* 1971. V. 3. P. 175.
31. *Белоусов В.Н., Коцев Б.Х., Микитаев А.К.* // *Высокомолекуляр. соединения*. 1984. Т. 26. С. 416.
32. *Braun J.M., Lavoie A., Guillet J.E.* // *Macromolecules*. 1975. V. 8. P. 311.
33. *Годовский Ю.К., Липатов Ю.С.* // *Высокомолекуляр. соединения*. 1968. Т. Б10. С. 323.
34. *Тесаржик К., Комарек К.* Капиллярные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1987.
35. *Berezkin V.G.* *Gas-Liquid-Solid Chromatography*. N.Y.: M. Dekker, 1991.
36. *Березкин В.Г., Школина Л.А., Липавский В.Н., Сердан А.А.* // *Успехи химии*. 1978. Т. 47. С. 1875.
37. *Berezkin V.G., Malik A., Gavrichev V.S.* // *Journal HRC*. 1983. V. 6. P. 389.
38. *Березкин В.Г., Малик А., Гавричев В.С.* // *Журн. аналит. химии*. 1984. Т. 39. С. 522.
39. *Laub R.J., Purnell J.H.* // *Journal HRC*. 1980. V. 3. P. 195.
40. *Pawlish C.A., Macris A., Laurence R.L.* // *Macromolecules*. 1978. V. 20. P. 1564.
41. *Bolvari A.E., Ward Th.C., Koning P.A., Sheehy D.P.* // *Inverse Gas Chromatography* / Ed. by D.R. Lloyd, Th.C. Ward, H.P. Schreiber, C.C. Pizane. ACS Symposium. Series 391. Amer. Chem. Soc. Washington D.C., 1989. P. 217.
42. *Arnould D., Laurence R.L.* // *Ibid.* P. 87.
43. *Al-Saigh Z.Y., Munk P.* // *Macromolecules*. 1984. V. 17. P. 803.
44. *Su A.C., Fried J.R.* // *Inverse Gas Chromatography* / Ed. by D.R. Lloyd, Th.C. Ward, H.P. Schreiber, C.C. Pizane. ACS Symposium. Series 391. Amer. Chem. Soc. Washington. D.C., 1989. P. 155.
45. *El-Hibri M.J., Munk P.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. P. 264.
46. *Jackson P.L., Huglin M.B., Cervenka A.* // *Polymer Intern.* 1994. V. 35. P. 119.
47. *Card T.W., Al Saigh Z.Y., Munk P.* // *J. Chromatogr.* 1984. V. 301. P. 261.
48. *Braun J.-M., Guillet J.E.* // *Macromolecules*. 1975. V. 8. P. 882.
49. *Deshpande D.D., Tyagi O.S.* // *Ibid.* 1978. V. 11. P. 746.
50. *Tyagi O.S., Deshpande D.D.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 1987. V. 34. P. 2377.
51. *Nesterov A.E., Lipatov Yu.S.* // *Ibid.* 1975. V. 8. P. 889.
52. *Card T.W., Al-Saigh Z.Y., Munk P.* // *Macromolecules*. 1985. V. 18. P. 1030.
53. *Липатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. Киев: Наук. думка, 1977.
54. *Courval G., Gray D.G.* // *Macromolecules*. 1975. V. 8. P. 326.
55. *Galassi S., Audisio G.* // *Makromol. Chem.* 1974. B. 175. S. 2975.
56. *Liebman S.A., Ahlstrom D.H., Foltz C.R.* // *J. Chromatogr.* 1972. V. 67. P. 153.
57. *Yamamoto Y., Tsuge S., Takeuchi T.* // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1971. V. 44. P. 1145.

58. Ateya A., Chabert B., Chauchard J., Edel G. // *Comp. rend. Acad. Sci. Paris.* 1982. V. 274. P. 506.
59. Chabert B., Chauchard J., Edel G., Sulier J.P. // *Eur. Polym. J.* 1973. V. 9. P. 993.
60. Galin M., Guillet J.E. // *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* 1973. V. 11. P. 233.
61. Hsiung P.L., Cates D.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1975. V. 19. P. 3051.
62. Clough S.B., Schneider N.S. // *J. Macromolec. Sci.* 1968. V. B2(4). P. 553.
63. Miller L.W., Saunders J.H. // *J. Polym. Sci.* 1970. V. A9. P. 1923.
64. Seymour R.W., Cooper S.L. // *Polymer Lett.* 1971. V. B9. P. 689.
65. Boiteux-Steffan G., Soulie J.P., Sage D., Letoffe J.M. // *Polymer.* 1985. V. 26. P. 1443.
66. Wojcik A.B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1990. P. 179.
67. Sanetra R., Kolarz B.N., Wlochowicz A. // *Polymer.* 1985. V. 26. P. 1181.
68. Arnould D., Laurence R.L. // *Inverse Gas Chromatography* // Ed. by D.R. Loyd, H.P. Schreiber, T.C. Ward. ACS Symposium Series. № 391. Amer. Chem. Soc. Washington D.C., 1989. P. 100.
69. Voelkel A. // *Critical Reviews in Analytical Chemistry.* 1991. V. 22. № 5. P. 411.

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**

ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

© 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.

Определены избыточные мольные объемы V_m^E смеси вода-ацетон двенадцати составов при 298.15, 308.15 и 323.15 К и давлениях от 1 до 1000 бар. Данные величины использованы для расчета изменений избыточной мольной энергии Гиббса ΔG_m^E , избыточной мольной энтальпии ΔH_m^E и избыточной мольной энтропии ΔS_m^E . Полученные результаты сопоставлены с имеющимися литературными данными. Найдено, что величины ΔG_m^E минимальны для состава $x \sim 0.3$ (x – мольная доля ацетона), и величины ΔG_m^E уменьшаются с ростом давления. Показано, что зависимости величин ΔH_m^E и ΔS_m^E от состава более сложные, на них большее влияние оказывает температура.

Ранее нами [1] были представлены экспериментально полученные коэффициенты сжимаемости k ($k = (v_0 - v)/v_0$) смеси вода-ацетон двенадцати составов при трех температурах 298.15, 308.15 и 323.15 К и давлениях до 1000 бар, которые были использованы для расчета мольных объемов V_m , коэффициентов изотермической сжимаемости β_T , коэффициентов объемного расширения α и внутреннего давления π [2]. В данной работе на основании данных [1] рассчитаны избыточные термодинамические величины как функции давления, температуры и состава.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для нахождения избыточных мольных объемов V_m^E , изменений избыточной энергии Гиббса ΔG_m^E , изменений избыточной мольной энтропии ΔS_m^E , изменений избыточной мольной энтальпии ΔH_m^E использовались следующие выражения:

$$V_m^E = V_{m(T,p,x)} - V_{m(T,p,x)}^{ид} \tag{1}$$

где мольный объем идеальной смеси $V_m^{ид}$ находился через молярные объемы компонентов (воды V_{1m} и ацетона V_{2m})

$$V_m^{ид} = V_{1m} - x(V_{1m} - V_{2m}), \tag{2}$$

$$\Delta G_m^E = G_{m(p)}^E - G_{m(p_0)}^E = \int_{p_0}^p V_m^E dp, \tag{3}$$

$$\Delta S_m^E = S_{m(p)}^E - S_{m(p_0)}^E = -(\partial \Delta G_m^E / \partial T)_{p,x}, \tag{4}$$

$$\Delta S_m^E = - \int_{p_0}^p (\partial V_m^E / \partial T)_{p,x} dp, \tag{5}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_m^E &= H_{m(p)}^E - H_{m(p_0)}^E = \\ &= (G_{m(p)}^E - G_{m(p_0)}^E) + T(S_{m(p)}^E - S_{m(p_0)}^E). \end{aligned} \tag{6}$$

Здесь x – мольная доля ацетона. Термодинамические величины $Y_{m(p)}^E$ и $Y_{m(p_0)}^E$ ($Y = G, S, H$) относятся соответственно к давлению p и $p_0 = 1.013$ бар (атмосферное давление).

Значения V_m^E , приведенные в табл. 1, были получены с использованием табл. 1 и 2 работы [1]. Интегрирование в уравнении (3) было выполнено с помощью полинома третьей степени, которым описывали зависимости $V_m^E = f(x)$ при каждой температуре и давлении. Полученные значения ΔG_m^E приведены в табл. 2. Максимальная погрешность в определении величин ΔG_m^E не превышает ± 1 Дж/моль. Значения ΔS_m^E , определяемые по уравнению (4), находились дифференцированием

Таблица 1. Избыточный мольный объем ($-V_m^E$, см³/моль) смеси H₂O-(CH₃)₂CO

x	T, К	p, бар						
		1.0	50.0	100.0	200.0	400.0	600.0	1000.0
0.025	298.15	0.126	0.117	0.109	0.094	0.069	0.047	0.010
	308.15	0.197	0.186	0.177	0.159	0.132	0.112	0.085
	323.15	0.203	0.189	0.177	0.160	0.140	0.121	0.090
0.050	298.15	0.377	0.358	0.343	0.314	0.265	0.226	0.161
	308.15	0.384	0.363	0.346	0.313	0.261	0.232	0.168
	323.15	0.398	0.372	0.353	0.323	0.278	0.236	0.180
0.075	298.15	0.537	0.515	0.490	0.449	0.384	0.326	0.239
	308.15	0.568	0.540	0.520	0.475	0.398	0.357	0.266
	323.15	0.575	0.543	0.514	0.467	0.400	0.351	0.266
0.100	298.15	0.713	0.684	0.654	0.602	0.518	0.454	0.343
	308.15	0.716	0.681	0.654	0.599	0.510	0.455	0.340
	323.15	0.735	0.696	0.659	0.599	0.512	0.446	0.340
0.200	298.15	1.211	1.164	1.118	1.036	0.900	0.794	0.623
	308.15	1.214	1.158	1.111	1.025	0.891	0.799	0.617
	323.15	1.206	1.131	1.078	0.982	0.833	0.735	0.569
0.300	298.15	1.641	1.686	1.525	1.424	1.259	1.128	0.913
	308.15	1.409	1.334	1.276	1.173	1.008	0.885	0.699
	323.15	1.438	1.352	1.280	1.163	0.990	0.849	0.690
0.400	298.15	1.618	1.564	1.499	1.384	1.202	1.066	0.834
	308.15	1.502	1.425	1.358	1.242	1.067	0.943	0.742
	323.15	1.499	1.399	1.323	1.197	1.010	0.878	0.690
0.500	298.15	1.429	1.370	1.307	1.196	1.024	0.894	0.714
	308.15	1.438	0.367	1.295	1.174	1.003	0.891	0.685
	323.15	1.472	1.370	1.292	1.167	0.989	0.852	0.668
0.700	298.15	1.049	1.007	0.959	0.877	0.745	0.642	0.438
	308.15	1.050	1.000	0.925	0.816	0.699	0.620	0.455
	323.15	1.079	0.981	0.911	0.803	0.681	0.630	0.467
0.900	298.15	0.386	0.367	0.360	0.330	0.266	0.259	0.153
	308.15	0.371	0.347	0.310	0.243	0.222	0.220	0.119
	323.15	0.375	0.330	0.303	0.266	0.247	0.216	0.178

Таблица 2. Изменения избыточных мольных энергий Гиббса $Y = \{Y_{m(p)}^E - Y_{m(p_0)}^E\}$ ($Y = -\Delta G_m^E$, Дж/моль) в смеси H₂O-(CH₃)₂CO

x	T, К	p, бар					
		50.0	100.0	200.0	400.0	600.0	1000.0
0.025	298.15	0.1	1.2	2.2	3.8	4.9	6.1
	308.15	0.1	1.8	3.5	6.4	8.9	12.8
	323.15	0.1	1.9	3.6	6.5	9.1	13.4
0.050	298.15	1.8	3.6	6.8	12.6	17.5	25.2
	308.15	1.8	3.6	6.9	12.6	17.5	25.6
	323.15	1.9	3.7	7.1	13.0	18.1	26.5
0.075	298.15	2.6	5.1	9.8	18.1	25.1	36.4
	308.15	2.7	5.4	10.3	19.0	26.6	39.0
	323.15	2.7	5.4	10.3	18.9	26.4	38.8

Таблица 2. Окончание

x	T, K	$p, \text{ бар}$					
		50.0	100.0	200.0	400.0	600.0	1000.0
0.100	298.15	3.4	6.8	13.0	24.2	33.9	49.8
	308.15	3.4	6.8	13.0	24.1	33.7	49.6
	323.15	3.5	6.9	13.2	24.2	33.8	49.6
0.200	298.15	5.8	11.5	22.3	41.6	58.5	86.7
	308.15	5.8	11.5	22.1	41.2	58.1	86.6
	323.15	5.7	11.3	21.5	39.6	55.2	81.4
0.300	298.15	8.1	16.0	30.9	57.7	81.5	122.2
	308.15	6.7	13.3	25.5	47.2	66.0	97.7
	323.15	6.8	13.4	25.7	47.0	65.3	96.0
0.400	298.15	7.8	15.4	29.8	55.7	78.3	116.2
	308.15	7.2	14.1	27.1	50.1	70.1	103.9
	323.15	7.1	13.9	26.5	48.4	67.0	98.2
0.500	298.15	6.9	13.5	26.0	48.2	67.3	98.4
	308.15	6.9	13.5	25.8	47.5	66.4	98.1
	323.15	7.0	13.6	26.0	47.3	65.5	96.8
0.700	298.15	5.0	9.9	19.1	35.3	49.1	70.8
	308.15	5.0	9.8	18.5	33.6	46.7	68.7
	323.15	5.0	9.8	18.3	32.9	46.0	68.9
0.900	298.15	1.9	3.7	7.0	13.0	18.3	26.7
	308.15	1.7	3.4	6.2	10.8	14.3	19.7
	323.15	1.7	3.3	6.2	11.2	15.7	24.1

Таблица 3. Изменения избыточных мольных энтропий $Y = \{Y_{m(p)}^E - Y_{m(p_0)}^E\}$ ($Y = \Delta S_m^E$, Дж/(моль К)) в смеси $H_2O-(CH_3)_2CO$

x	T, K	$p, \text{ бар}$					
		50.0	100.0	200.0	400.0	600.0	1000.0
0.025	298.15	0.05	0.09	0.18	0.35	0.52	0.89
	308.15	0.02	0.04	0.08	0.16	0.24	0.41
	323.15	-0.02	-0.04	-0.07	-0.13	-0.19	-0.31
0.050	298.15	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00
	308.15	0.00	0.01	0.01	0.02	0.21	0.04
	323.15	0.00	0.01	0.02	0.04	0.06	0.10
0.075	298.15	0.02	0.04	0.07	0.14	0.20	0.34
	308.15	0.01	0.02	0.03	0.06	0.08	0.14
	323.15	-0.01	-0.01	-0.03	-0.06	-0.09	-0.16
0.100	298.15	0.00	0.00	-0.01	-0.02	-0.02	-0.04
	308.15	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.02
	323.15	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00
0.200	298.15	0.00	0.00	0.02	0.01	0.03	0.07
	308.15	0.00	-0.01	-0.02	-0.05	-0.09	-0.17
	323.15	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00
0.300	298.15	-0.19	-0.38	-0.74	-1.44	-2.10	-3.32
	308.15	-0.08	-0.16	-0.32	-0.63	-0.94	-1.51
	323.15	0.09	0.17	0.33	0.59	0.80	1.22
0.400	298.15	-0.09	-0.17	-0.35	-0.70	-1.03	-1.63
	308.15	-0.04	-0.08	-0.17	-0.37	-0.56	-0.91
	323.15	0.03	0.05	0.09	0.13	0.14	0.15

Таблица 3. Окончание

x	T, К	p, бар					
		50.0	100.0	200.0	400.0	600.0	1000.0
0.500	298.15	0.00	-0.07	-0.02	-0.06	-0.09	-0.06
	308.15	0.00	0.00	-0.01	-0.04	-0.07	-0.07
	323.15	0.01	0.01	0.01	-0.01	-0.05	-0.08
0.700	298.15	-0.01	-0.02	-0.06	-0.18	-0.29	-0.37
	308.15	0.00	-0.01	-0.03	-0.09	-0.14	-0.18
	323.15	0.00	0.01	0.02	0.05	0.08	0.12
0.900	298.15	-0.02	-0.05	-0.11	-0.25	-0.41	-0.69
	308.15	-0.09	-0.02	-0.05	-0.10	-0.16	-0.23
	323.15	0.01	0.02	0.04	0.11	0.21	0.46

Таблица 4. Изменения избыточных мольных энтальпий $Y = \{Y_{m(p)}^E - Y_{m(p_0)}^E\}$ ($Y = -\Delta H_m^E$, Дж/моль) в смеси $H_2O-(CH_3)_2CO$

x	T, К	p, бар					
		50.0	100.0	200.0	400.0	600.0	1000.0
0.025	298.15	-14	-26	-52	-102	-151	-260
	308.15	-6	-11	-22	-43	-65	-114
	323.15	6	13	26	48	69	114
0.050	298.15	1	3	6	13	19	25
	308.15	1	2	4	8	-46	13
	323.15	0	1	1	0	-2	-5
0.075	298.15	-3	-6	-12	-23	-36	-65
	308.15	0	0	0	1	1	-4
	323.15	5	10	19	38	57	90
0.100	298.15	4	8	15	29	41	60
	308.15	3	6	12	24	36	56
	323.15	1	3	6	16	28	48
0.200	298.15	6	12	18	37	49	67
	308.15	7	14	29	58	87	139
	323.15	3	7	15	32	50	80
0.300	298.15	64	128	252	488	708	1113
	308.15	31	61	123	242	356	562
	323.15	-22	-42	-80	-142	-194	-297
0.400	298.15	34	68	134	264	386	601
	308.15	20	40	81	163	243	385
	323.15	-2	-3	-3	6	21	49
0.500	298.15	8	35	32	66	94	117
	308.15	6	13	28	60	89	119
	323.15	4	10	22	51	81	122
0.700	298.15	8	17	38	88	137	182
	308.15	6	13	28	60	91	123
	323.15	4	7	12	17	20	29
0.900	298.15	8	17	38	87	141	232
	308.15	31	10	20	43	65	27
	323.15	-1	-3	-8	-26	-51	-124

величин ΔG_m^E , зависимость которых от температуры описывалась кубическим сплайном. Для проверки надежности процедуры расчета величины ΔS_m^E были найдены и с использованием уравнения (5), где зависимости $V_m^E = f(T)$ каждого состава и давления были описаны кубическим сплайном, и полученные из него производные представлены полиномом третьей степени по давлению, из которого и были определены интегрированием искомыми значения ΔS_m^E . Два набора результатов, найденных по уравнениям (4) и (5), совпадают в пределах $\pm 1\%$. Полученные значения приведены в табл. 3. Ошибка в определении величин ΔS_m^E не превышает ± 0.02 Дж/(моль К). Величины ΔH_m^E , приведенные в табл. 4, были получены с помощью уравнения (5) и с использованием данных табл. 2 и табл. 3. Погрешность в определении величин ΔH_m^E не превышает ± 6 Дж/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При атмосферном давлении ($p_0 = 1.013$ бар) избыточный мольный объем V_m^E и избыточные термодинамические свойства (ΔH_m^E , ΔS_m^E , ΔG_m^E) смеси вода-ацетон были изучены более подробно при 298.15 и 323.15 К, чем при 308.15 К [3–9]. Образование смеси вода-ацетон при атмосферном давлении происходит со сжатием, наблюдается положительное отклонение величин $\Delta G_{m(p_0)}^E$ от идеальности во всем интервале состава и с увеличением температуры в интервале 273.15–323.15 К значения $\Delta G_{m(p_0)}^E$ возрастают. Согласно данным [3, 4], при всех температурах зависимость $\Delta G_{m(p_0)}^E = f(x)$ проходит через максимум при $x = 0.5$. Расчеты, приводящие к утверждению авторов [5], что величины $\Delta G_{m(p_0)}^E < 0$ и зависимость $\Delta G_{m(p_0)}^E = f(x)$ проходит через минимум при $x = 0.8$, ошибочны. Зависимость $\Delta H_{m(p_0)}^E = f(x)$ имеет S-образную форму, минимум при $x = 0.2$ и максимум при $x = 0.8$. В области

малых концентраций ацетона величины $\Delta H_{m(p_0)}^E$ имеют отрицательные значения, а в концентрированной – положительные значения. Увеличение температуры смещает экстремумы в область концентраций, более бедную ацетоном. Величины избыточной энтропии во всей области состава отрицательны, концентрационная зависимость величин $\Delta S_{m(p_0)}^E$ проходит через минимум в область $x = 0.3$, увеличение температуры приводит к увеличению значений $\Delta S_{m(p_0)}^E$ во всей области состава.

При высоком давлении ранее только авторы [10] исследовали систему вода-ацетон, а именно: до 2500 бар (100, 500, 1000, 1500, 2000, 2500) и при $T = 273.15, 298.15, 323.15, 348.15$ К. Были измерены прямым путем величины V_m^E только при одном составе $x = 0.5$ и затем методом графического интегрирования были рассчитаны величины ΔG_m^E и ΔH_m^E , которые для сравнения с нашими результатами приводим в табл. 5.

Как показано в табл. 1, значения избыточного мольного объема смеси V_m^E во всей области состава отрицательны, это свидетельствует о том, что образование смеси воды с ацетоном при всех исследованных давлениях и температурах происходит со сжатием. Зависимость $V_m^E = f(x)$ проходит через минимум при $x = 0.30$ – 0.35 . С увеличением давления объем чистых компонентов уменьшается, что приводит к увеличению значений V_m^E смеси во всей области состава. Зависимость изменения избыточной мольной энергии Гиббса при высоком давлении от соответствующих значений при атмосферном давлении при различных температурах показано на рис. 1. Величины ΔG_m^E имеют минимальные значения при составе $x = 0.30$ – 0.35 , при этом составе наиболее сильно влияет температура, особенно в интервале 298–308 К. С повышением давления величины ΔG_m^E уменьшаются во всем интервале состава. Оценка значений ΔH_m^E и $-T\Delta S_m^E$ показывает преобладание энтропийного фактора в величине ΔG_m^E .

Таблица 5. Величины V_m^E (см³/моль), ΔG_m^E (Дж/моль) и ΔH_m^E (Дж/моль), определенные в работе [10]

p , бар	$-V_m^E$	ΔG_m^E	$-\Delta H_m^E$	$-V_m^E$	ΔG_m^E	$-\Delta H_m^E$
	298.15 К			323.15 К		
100	1.285	–	–	1.305	–	–
500	0.948	–57.5	73	0.899	–57.1	64
1000	0.720	98.9	152	0.659	–95.7	147

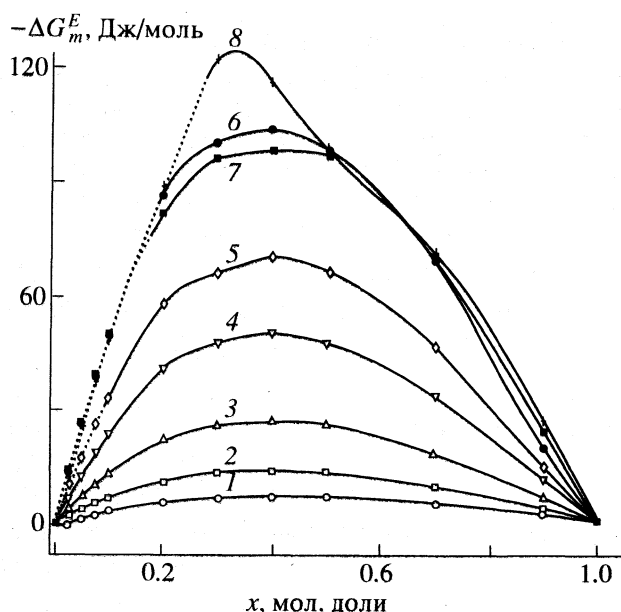


Рис. 1. Изменения избыточных мольных энергий Гиббса ΔG_m^E в смеси $\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ при изменении давления от $p = 1$ бар до значений p : 1 – 50, 2 – 100, 3 – 200, 4 – 400, 5 – 600, 6–8 – 1000 бар; 1–6 – 308.15, 7 – 323.15, 8 – 298.15 К.

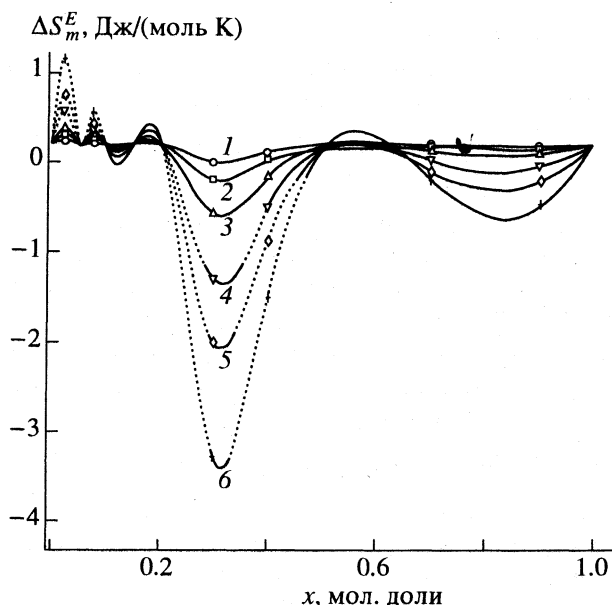


Рис. 2. Изменения избыточных мольных энтропий ΔS_m^E в смеси $\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ при изменении давления от $p = 1$ бар до значений p при постоянной температуре (298.15 К): 1–6 см. рис. 1.

Зависимости $\Delta H_m^E = f(x)$ и $\Delta S_m^E = f(x)$, приведенные на рис. 2–4, характеризуются следующими особенностями.

1) При $x = 0.33$ и $T = 298.15$ и 308.15 К величины ΔS_m^E и ΔH_m^E имеют минимальные значения. Рост давления при этом составе приводит к уменьшению величин ΔH_m^E и ΔS_m^E , рост температуры – к их увеличению. Аналогичный характер изменений наблюдается и при составе $x = 0.8-0.9$.

2) При $x = 0.33$ и $T = 323.15$ К величины ΔH_m^E и ΔS_m^E имеют максимальные значения. Рост давления приводит к увеличению величин ΔH_m^E и ΔS_m^E . аналогичные изменения происходят и при составе $x = 0.8-0.9$.

3) При всех температурах и давлениях величины ΔS_m^E при $x \sim 0.5$ изменяются мало. При этом же составе наблюдается одинаковая зависимость $\Delta H_m^E = f(p)$ при всех температурах – величины ΔH_m^E монотонно уменьшаются с ростом давления.

Приведенные выше особенности позволяют выделить три области составов. Первая – это область концентраций ацетона $0 < x < 0.2$, характеризующаяся относительно малым изменением величин ΔH_m^E и ΔS_m^E . Именно в этой области образуются клатратные гидраты типа $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, их концентрация при $x = 0.05$ достигает максиму-

ма. Именно этот состав характеризуется малым (в пределах ошибки) изменением величин ΔH_m^E и ΔS_m^E . Вторая – это область составов $0.2 < x < 1.0$, внутри которой находится третья область составов, равная $x = 0.5$. Малое изменение энтропии

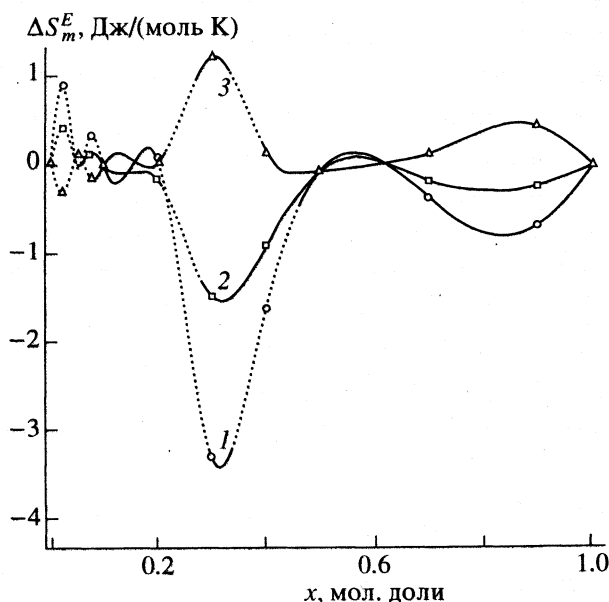


Рис. 3. Изменения избыточных мольных энтропий ΔS_m^E в смеси $\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ при изменении давления от $p = 1$ бар до $p = 1000$ бар при различных температурах: 1 – 298.15, 2 – 308.15, 3 – 323.15 К.

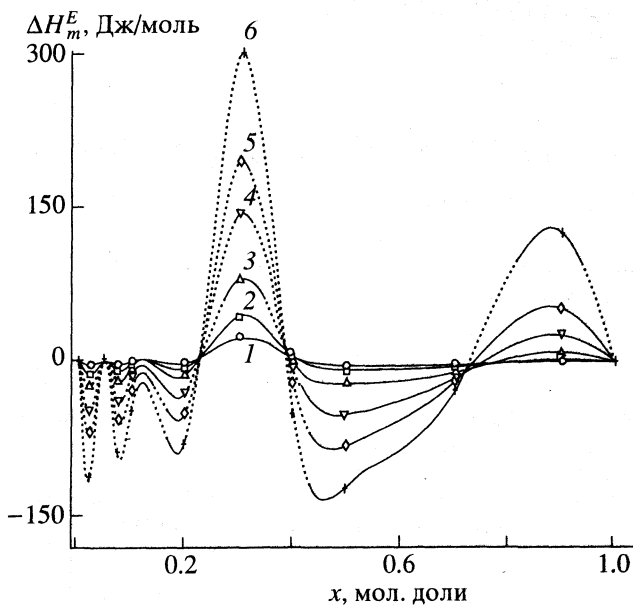


Рис. 4. Изменения избыточных молярных энтальпий ΔH_m^E в смеси H_2O - $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ при изменении давления от $p = 1$ бар до значений p при постоянной температуре (323.15 K): 1-6 см. рис. 1.

при $x = 0.5$ (рис. 3) с изменением параметров p и T показывает, что при этом составе в растворе находится стабильная структура смешанного растворителя, а именно структура с постоянным контактом неполярной группы неэлектролита с водой, так как площадь контакта неполярной группы молекул ацетона с молекулами воды в основном влияет на величину ΔS_m^E [11]. Увеличение отрицательного вклада в величину ΔH_m^E при $x = 0.5$ с ростом давления (рис. 4) связано с усилением и образованием связей в ассоциатах типа вода-ацетон и ацетон-ацетон, а не связей вода-вода без каких-либо структурных перестроек, т.е. изменения числа молекул во вновь образующихся ассоциатах.

Известно [11], что экзотермический эффект растворения ацетона в воде объясняется только гидрофобной гидратацией молекул ацетона, так

как энергия Н-связи воды с ацетоном ниже [12, 13], чем Н-связь в чистой воде. В работах [14, 15] показано, что молекулы неэлектролита небольшого размера в водном растворе при атмосферном давлении могут выступать в роли клатратообразователя, если их диаметр не превышает 6.6 Å. Однако при высоком давлении соотношение размеров молекул неэлектролита и пустот в растворителе существенно изменятся.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 17.
2. Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Там же. 1996. Т. 70. № 2. С. 191.
3. Lieberwirth L.L., Schubert H. // Z. phys. Chem. (Leipzig). 1979. В. 260. № 4. S. 669.
4. Соколова Е.П., Морачевский А.Г. // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1967. № 16. Вып. 3. С. 110.
5. Benedetti A.V., Cilense M., Vollet D.R., Montone R.C. Thermochimica Acta. 1983. V. 66. P. 219.
6. Белоусов В.П., Соколова Е.П. // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1966. № 16. С. 90.
7. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.
8. Handa Y.P., Benson G. // Fluid Phase Equil. 1979. V. 3. P. 185.
9. Boje L., Hvidt A. // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. P. 663.
10. Götze G., Schneider G. // Ibid. 1980. V. 12. P. 661.
11. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. М.: Химия, 1983. 264 с.
12. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.
13. Молекулярная физика и биофизика водных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. Вып. 2. 204 с.
14. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
15. Water: Water in Crystalline Hydrates / Ed. by F. Franks. N.Y.: Plenum, 1972. P. 115-234.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

К ПРОБЛЕМЕ ОБОСНОВАНИЯ ПРАВИЛА ПЛАНКА–ГИББСА

© 1996 г. М. В. Мажаров

*Национальная академия наук, Украины,
Институт проблем природопользования и экологии, Днепропетровск*

Поступила в редакцию 17.06.94 г.

Рассмотрен один из важнейших вопросов термодинамики критического состояния – обоснование правила Планка–Гиббса. Показано, что это правило может быть корректно обосновано только с привлечением свойств линии фазового равновесия в окрестности критической точки и является прямым следствием свойств предшествующего двухфазного состояния. Обсуждены связь исследуемой проблемы с основными определениями критического состояния и примеры реализации правила Планка–Гиббса. Установлено, что для типичных систем жидкость–газ термодинамические характеристики $(\partial T/\partial S)_V$, $(-\partial p/\partial V)_S$ и $(\partial T/\partial V)_S$ имеют одинаковую асимптотическую сходимость в окрестности критической точки.

В термодинамике критического состояния существует ряд вопросов, которые до сих пор не получили своего однозначного решения. Одним из таких вопросов является проблема обоснования правила Планка–Гиббса [1]. Основное соотношение этого правила имеет вид

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_Z^{(c)} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^{(c)}, \quad (1)$$

где $dp/dT|_Z^{(c)}$ – наклон линии фазового равновесия на диаграмме p – T и $(\partial p/\partial T)_V^{(c)}$ – величина соответствующей производной, взятые в критической точке. Зачастую этим правилом охватывается целый ряд однотипных соотношений, среди которых особо принято выделять следующие:

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_Z^{(c)} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^{(c)} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S^{(c)}. \quad (2)$$

К вопросу обоснования соотношений (2) обращались многие авторы [1–4]. При более широком охвате литературных источников, где в той или иной степени затрагивается этот вопрос, обращает на себя внимание большое разнообразие способов как обоснования, так и опровержения соотношений (2). В работе [1] представлен наиболее удачный пример обоснования. Рассмотрено обычное дифференциальное уравнение термодинамики

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{dp}{dT} \Big|_Z = \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Big/ \frac{dT}{dV} \Big|_Z, \quad (3)$$

где $dp/dT|_Z$ – наклон линии фазового равновесия, $dT/dV|_Z$ – производная, взятая по бинодали. При переходе к критической точке в правой части ра-

венства (3) возникает неопределенность 0/0. Раскрытая методом Лопитала, она обеспечивает необходимый результат

$$\left(-\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{(c)} \Big/ \frac{dT}{dV} \Big|_Z^{(c)} = 0 \quad (4)$$

при выполнении дополнительных условий

$$(\partial^2 p/\partial T \partial V)^{(c)} \neq \infty \text{ и } d^2 T/dV^2 \Big|_Z^{(c)} \neq 0.$$

Следует обратить внимание на наличие дополнительных условий. Равенство (4), с точки зрения термодинамики критического состояния, не обязательно, т.е. не является прямым следствием общих определений критического состояния [5]. Поэтому любое “фундаментальное” доказательство, равно как опровержение, соотношений (2) для общего случая ошибочно. Характерно само установившееся название этих соотношений – правило Планка–Гиббса [1]. Речь идет о соотношениях, которые подтверждаются на большом объеме фактического экспериментального материала: при том, что аналитическое доказательство их сталкивается с рядом известных трудностей. В работе [1] справедливо отмечено, что условие

$$\frac{d^2 T}{dV^2} \Big|_Z^{(c)} \neq 0$$

вызывает наибольшее затруднение и по сути требует самостоятельного исследования. В частности, для термодинамических систем с критическим индексом $\beta \approx 1/3$ оно не выполняется.

Действительно, согласно [6] на линии фазового равновесия имеем

$$V - V_c \sim (T - T_c)^\beta,$$

откуда непосредственно следует

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \frac{d^2 T}{dV^2} \Big|_Z \sim \lim_{V \rightarrow V_c} (V - V_c)^{1/\beta - 2} = 0.$$

Очевидно, что правило Планка–Гиббса корректно обосновано, если оно не изменяет самого статуса соотношений (2) как правила и базируется на строгих методах дифференциальных уравнений с использованием четко определенных специфических допущений, имеющих высокую степень достоверности и подкрепленных известными экспериментальными данными. Кроме того, для полноты анализа необходимо рассмотреть как наиболее важные следствия этого правила, так и случаи, когда оно не выполняется. Ниже мы попытаемся последовательно реализовать указанную программу.

Рассмотрим типичное поведение системы жидкость–газ в окрестности критической точки. На диаграмме T – V имеет место характерное возрастание жидкостной (1) ветви бинодали вплоть до самой критической точки $dT/dV|_Z^{(1)} \geq 0$, с последующим переходом на газовую (g) ветвь бинодали, где выполняется условие: $dT/dV|_Z^{(g)} \leq 0$. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что равенство $dT/dV|_Z = 0$ наблюдается только в критической точке [7]. Если принять во внимание требования термодинамической устойчивости $(-\partial p/\partial V)_T \geq 0$, то из (3) следует, что величина

$$\left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{dp}{dT} \right\} \Big|_Z,$$

взятая на бинодали, изменяет свой знак на противоположный вместе с величиной $dT/dV|_Z$ при прохождении критической точки.

Указанное изменение может происходить двумя способами: либо непрерывно, с обязательным обращением в нуль величины

$$\left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{dp}{dT} \right\} \Big|_Z^{(c)},$$

либо скачком. В последнем случае в критической точке будут наблюдаться два (или более) значенных величин $(\partial p/\partial T)_V^{(c)}$ или $dp/dT|_Z^{(c)}$. Если в первом случае из критической точки в критическую область выходило бы несколько критических изохор, то в другом случае в критической точке заканчивалось бы несколько различных линий фазового перехода с различными наклонами на p – T -диаграмме. Существование подобных систем с указанными свойствами можно обсуждать пока только на теоретическом уровне.

Таким образом, для типичных систем жидкость–газ необходимо признать выполнимость соотношения (1). Отметим, что узловые требования

$$\frac{dT}{dV} \Big|_Z^{(1)} \geq 0 \text{ и } \frac{dT}{dV} \Big|_Z^{(g)} \leq 0$$

связаны с известными на диаграмме p – V условиями

$$\frac{dp}{dV} \Big|_Z^{(1)} \geq 0, \quad \frac{dp}{dV} \Big|_Z^{(g)} \leq 0$$

с помощью величины наклона линии фазового равновесия

$$\frac{dp}{dV} \Big|_Z = \frac{dp}{dT} \Big|_Z \frac{dT}{dV} \Big|_Z.$$

Относительно величины $dp/dT|_Z$ известно, что для большинства реальных систем жидкость–газ она положительна, отлична от нуля и бесконечности [7].

Аналогичным образом, используя известные свойства бинодали в окрестности критической точки

$$\frac{dT}{dS} \Big|_Z^{(b)} \geq 0, \quad \frac{dT}{dS} \Big|_Z^{(g)} \leq 0, \quad \frac{dp}{dS} \Big|_Z^{(1)} \geq 0, \quad \frac{dp}{dS} \Big|_Z^{(g)} \leq 0,$$

которые также имеют место для большинства систем жидкость–газ, а также условия термодинамической устойчивости $(dT/dS)_p \geq 0$. Нетрудно получить вторую часть соотношений (2)

$$\frac{dp}{dT} \Big|_Z^{(c)} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S.$$

Приведенное доказательство основано на свойствах бинодальной линии, которая является границей, разделяющей гомогенные и гетерогенные состояния. В этой связи представляет интерес существование доказательства соотношений (2), основанное на свойствах гетерогенной фазы. Действительно, для каждой из сосуществующих фаз мы можем записать первое начало термодинамики:

$$\begin{aligned} dU_1 &= TdS_1 - pdV_1 + \mu dN_1, \\ dU_g &= TdS_g - pdV_g + \mu dN_g, \end{aligned} \quad (5)$$

где мы учитываем известные требования устойчивости сосуществующих фаз:

$$T_1 = T_g = T, \quad p_1 = p_g = p, \quad \mu_1 = \mu_g = \mu.$$

Сложив уравнения (5), получаем

$$dU = TdS - pdV, \quad (6)$$

где $U = U_1 + U_g$, $S = S_1 + S_g$, $V = V_1 + V_g$ и $N_1 + N_g = \text{const}$ ($dN = 0$) – соответственно полная внутренняя энергия, полная энтропия, полный объем и

общее число частиц гетерогенной системы. При получении полных термодинамических величин мы используем их свойства экстенсивности.

Из уравнения (6) следует

$$T = T(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = p(S, V) = \left(-\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S.$$

С другой стороны, для типичной системы жидкость–газ на линии фазового равновесия температура T является функцией давления p :

$$T(S_1, V) = T(p(S_1, V)).$$

Отсюда следует

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{dT}{dp} \Big|_Z \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S,$$

$$\left(-\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left(-\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) = \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = \frac{dp}{dT} \Big|_Z \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V, \quad (7)$$

$$\frac{dT}{dp} \Big|_Z \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \left(-\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{dp}{dT} \Big|_Z \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V.$$

Нетрудно убедиться, что соотношения (2) и (7) связаны между собой посредством термодинамических тождеств

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(-\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S / \left(\frac{\partial S}{\partial S} \right)_V,$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S / \left(-\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S.$$

Представленные доказательства соотношений (2) основаны прежде всего на свойствах линии фазового равновесия (бинодали) и не используют обычного определения критического состояния: $(\partial p / \partial V)_T = 0$, $(\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0$. Очевидно, что последнее определение носит настолько общий характер (включает большое разнообразие реальных и возможных типов критического состояния), что всякая попытка получить обоснование соотношений (2), исходя только из этого определения, неминуемо приводит к нераскрывающейся неопределенности $0/0$ в правой части уравнения (3). Не любое теоретически возможное критическое состояние обладает свойствами, согласующимися с (2). Выше мы уже приводили пример двух линий фазового равновесия или двух критических изо-хор (изоэнтроп).

Указанные трудности в значительной степени преодолеваются определением критического со-

стояния, предложенным в работе [5]

$$\begin{bmatrix} dT \\ d(-p) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S & \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dS \\ dV \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (8)$$

$$\begin{bmatrix} dS \\ dV \end{bmatrix} \neq \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Это определение получено на основе свойств скачков термодинамических величин вдоль конод: $[\Delta T, \Delta(-p)] = [0, 0]$ при $[\Delta S, \Delta V] \neq [0, 0]$, в пределе критического состояния, когда конодные линии вырождаются в критическую точку ($\Delta \rightarrow d$). По своей структуре определение (8) является системой линейных однородных уравнений. Условие существования нетривиального решения системы (8) задается гиббсовским равенством:

$$D = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S^2 = 0.$$

При этом решение системы (8), представляющее собой отношение неизвестных dS/dV , дает наклон линии фазового равновесия в критической точке

$$\frac{dp}{dT} \Big|_Z^{(c)} = \frac{dS}{dV},$$

согласно уравнения Клапейрона–Клаузиуса в пределе критического состояния

$$\frac{dp}{dT} \Big|_Z^{(c)} = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\Delta S}{\Delta V}.$$

Определение (8) позволяет провести термодинамическую классификацию критических состояний, выделив четыре основных типа:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \neq 0, \quad \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \neq 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \neq 0,$$

$$\frac{dp}{dT} \Big|_Z^{(c)} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \neq \{0, \infty\},$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \neq 0, \quad \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = 0,$$

$$\frac{dp}{dT} \Big|_Z^{(c)} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = 0, \quad \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \neq 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = 0,$$

$$\frac{dp}{dT} \Big|_Z^{(c)} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = \infty,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_s = 0, \quad \left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = 0,$$

$$\left.\frac{dp}{dT}\right|_z^{(c)} = ?$$

Здесь мы указали на те части соотношений (2), выполнение которых обеспечено выполнением (8), без привлечения свойств бинадальных линий. В общем же случае, согласно определению критического состояния (8), критический наклон линии фазового равновесия определяется адиабатическими коэффициентами устойчивости:

$$\left.\frac{dp}{dT}\right|_z^{(c)} = \left[\left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v\right]^{1/2}$$

Естественно, что для четвертого типа критического состояния, когда оба адиабатических коэффициента равны нулю, величина критического наклона становится неопределенной, и возникает необходимость опереться на свойства бинадальной линии или повысить степень дифференциалов температуры и давления $[d^n T, d^n p] = [0, 0]$ в определении критического состояния с учетом термодинамических условий устойчивости. Такое исследование было выполнено автором в работе [5]. В частности, впервые удалось описать критические состояния, в которых заканчиваются две различных линии фазового равновесия, изолированные критические точки и описать их основные термодинамические свойства.

Таким образом, определение критического состояния посредством соответствующей системы однородных уравнений типа (8), в отличие от традиционного: $(\partial p/\partial V)_T = 0, (\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$, позволяет раскрыть многообразие реальных и теоретически возможных критических состояний, сопоставив их свойства с требованиями правила Планка–Гиббса.

Остановимся на примере классической термодинамической системы, где реализуется критическая точка, а соотношения (2) выполняются лишь частично. Такой системой является магнетик, где в качестве термосилы выступает напряженность магнитного поля H , а в качестве термокоординаты – намагниченность M . Критическая точка Кюри является концом линии фазового перехода, который можно описать как переход I рода

$$\begin{bmatrix} \Delta T \\ \Delta H \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{при} \quad \begin{bmatrix} \Delta S \\ \Delta M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2M(T) \end{bmatrix} \neq \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix},$$

где $M(T)$ – величина самопроизвольной намагниченности ниже температуры Кюри. Естественно, что для такого перехода, в полном соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса, линия фазового равновесия везде имеет нулевой наклон, а на

продолжении этой линии в закритическую область ($H = 0, T > T_c$) выполняется равенство $(\partial T/\partial M)_H = \infty, (\partial T/\partial M)_S = 0$. Здесь наблюдается ситуация, аналогичная для воды, при $t = 4^\circ\text{C}$, в частности выполняются условия:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_M \neq \{0, \infty\},$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S = \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T \neq \{0, \infty\}.$$

Из этих условий непосредственно следует

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M = \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_M = 0,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_S = \infty,$$

$$\left.\frac{dH}{dT}\right|_z^{(c)} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M^{(c)} = 0 \neq \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_S^{(c)} = \infty.$$

Последнее соотношение означает, что правило Планка–Гиббса выполняется не в полном объеме. Отметим, что рассмотренный нами пример, где $dH/dT|_z^{(c)} = 0$, согласно определению критического состояния (8), относится ко второму типу критических состояний с ограниченной реализацией правила Планка–Гиббса. Физической причиной такого поведения является отсутствие соответствующего калорического эффекта предшествующего фазового перехода ($\Delta S = 0$), определяющего ход бинадальной линии на диаграмме T – S .

Для критических состояний, для которых в полном объеме реализуются соотношения (2) (прежде всего, для систем жидкость–газ), это обстоятельство приводит к некоторым практически значимым последствиям. Согласно соотношениям (2) и (7), в тех случаях, когда можно утверждать, что

$$\left.\frac{dp}{dT}\right|_z^{(c)} \neq \{0, \infty\},$$

поведение термодинамических характеристик $(\partial T/\partial S)_v, (-\partial p/\partial V)_s, (\partial T/\partial V)_s$ в окрестности критической точки подчиняется одному и тому же закону стремления к нулю

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v \sim \left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s \sim \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s \sim (T - T_c)^\alpha, \quad V = V_c,$$

либо все они отличны от нуля. Аналогичным образом с обязательным обращением в нуль ведут себя изодинамические характеристики

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \sim \left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \sim \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \sim (T - T_c)^\gamma, \quad V = V_c.$$

Это свойство позволяет, по крайней мере, качественно связать поведение первой группы величин с флуктуациями энергии через величину

$$(\partial T / \partial S)_V = T / C_V,$$

а поведение второй группы величин – с флуктуациями плотности через величину $(-\partial p / \partial V)_T$. При этом количественное описание поведения основных термодинамических характеристик системы в асимптотическом приближении в окрестности критической точки осуществляется посредством основных критических индексов α и γ .

Таким образом, точное представление об условиях реализации правила Планка–Гиббса и о возможных ограничениях позволяет не только избежать ошибочных утверждений, которые не столь редки в проблематике термодинамики критического состояния, но и оценить поведение термодинамических характеристик системы в окрестности критической точки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. М.: Высш. шк., 1991. С. 224.
2. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. С. 312.
3. Новиков И.И. Термодинамика. М.: Машиностроение, 1984. С. 590.
4. Хайрутдинов К.А. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 3. С. 758.
5. Мажаров М.В. Термодинамическая устойчивость и критические явления. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1989. С. 101.
6. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. С. 419.
7. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона / Под ред. В.А. Рабиновича. М.: Изд-во стандартов, 1976. С. 636.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 519.1+541.6

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ ГРАФОВ ДЛЯ РАСЧЕТОВ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕВОДОРОДОВ¹**

© 1996 г. В. М. Смоляков, Ю. Г. Папулов, М. Н. Поляков, М. Г. Виноградова,
И. В. Талызин, М. Н. Салтыкова, О. В. Ланцева

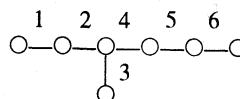
Тверской государственный университет

Поступила в редакцию 08.12.94 г.

Обсуждены принципы построения топологических индексов (инвариантов графа) и их использование в количественных корреляциях структура–свойство. Дана теоретико-графовая интерпретация схемы Платта и предложены новые расчетные формулы для оценки термодинамических свойств алканов. Приведены результаты расчета энтальпий образования в разных приближениях.

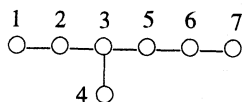
Теоретико-графовой подход все шире применяется при изучении количественных корреляций структура–свойство (ККСС) [1–7]. Обычно это делается через топологические индексы (ТИ) – инварианты графа, получаемые из матрицы смежности, матрицы расстояний и др. Цель настоящей работы – обсудить формирование ТИ (в терминах степеней вершин, расстояний и т.д.), показать их использование в построении аддитивных схем, продемонстрировать возможности таких схем для расчета и прогнозирования термодинамических свойств углеводородов на примере алканов.

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad D = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 3 & 4 & 5 \\ 1 & 0 & 1 & 2 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 & 0 & 2 & 3 & 4 \\ 3 & 2 & 1 & 2 & 0 & 1 & 2 \\ 4 & 3 & 2 & 3 & 1 & 0 & 1 \\ 5 & 4 & 3 & 4 & 2 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$



Структурная формула молекулы может быть представлена с помощью молекулярного графа (МГ), элементами которого являются вершины (атомы) и ребра (связи). Графы допускают матричное представление. Из матриц графа мы рассмотрим матрицы смежности и матрицы расстояний по вершинам (соответственно A и D) и по ребрам (A^e , D^e), что поясним на примере 3-метилгексана:

$$A^e = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad D^e = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 1 & 0 & 1 & 2 \\ 3 & 2 & 2 & 1 & 0 & 1 \\ 4 & 3 & 3 & 2 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$



Вид матриц A и D (A^e , D^e) зависит от нумерации вершин (или ребер). Поэтому для характеристики графа нужны инварианты (не зависящие от нумерации), т.е. топологические индексы, простейшими из которых являются число вершин (n) и число ребер ($n - 1$).

¹ Содержание работы докладывалось на II Семинаре по методам расчета термодинамических свойств органических соединений (г. Тверь, 30 июня 1993 г.).

Введем k_i – число вершин степени i ($i = 1, 2, 3, 4$),

n_{ij} – число фрагментов $\overset{i}{\text{O}}-\overset{j}{\text{O}}$ (число ребер,

соединяющих смежные вершины со степенями i и j), n_{ijm} – число фрагментов $\text{O}-\overset{i}{\text{O}}-\overset{j}{\text{O}}-\overset{m}{\text{O}}$, n_{ijml} – число фрагментов $\text{O}-\overset{i}{\text{O}}-\overset{j}{\text{O}}-\overset{m}{\text{O}}-\overset{l}{\text{O}}$ и т.д.

Пусть p_h – числа путей длины $h = 1, 2, 3, 4, \dots$ (иначе, числа пар вершин, разделенных h ребрами). Эти числа выражаются через числа введенных фрагментов (в алканах) следующим образом [6, 8–10]:

$$\begin{aligned}
 p_1 &= n - 1 = (1/2) \sum_{i=1}^4 ik_i = \sum_{i,j=1; i \leq j}^4 n_{ij} = \\
 &= A'/2, \quad p_2 = (1/2) \sum_{i=1}^4 i(i-1)k_i = \\
 &= (1/2) \sum_{i,j=1; i \leq j}^4 (i+j-2)n_{ij} = \\
 &= \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1; i \leq m}^4 n_{ijm} = f/2 = S, \\
 p_3 &= \sum_{i,j=1; i \leq j}^4 (i-1)(j-1)n_{ij} = \\
 &= (1/2) \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1; i \leq m}^4 (i+m-2)n_{ijm} = \\
 &= (1/2) \sum_{j,m=2}^4 \sum_{i,l=1; i \leq l \text{ при } j=m}^4 n_{ijml} = p', \\
 p_4 &= \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1; i \leq m}^4 (i-1)(m-1)n_{ijm} = \\
 &= (1/2) \sum_{j,m=2}^4 \sum_{i,l=1; i \leq l}^4 (i+l-2)n_{ijml}, \\
 p_5 &= \sum_{j,m=2}^4 \sum_{i,l=1; i \leq l}^4 (i-1)(l-1)n_{ijml}
 \end{aligned} \quad (1)$$

и т.д. Имеются также связи

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^4 i^2 k_i &= M_1 = \sum_{i,j=1; i \leq j}^4 (i+j)n_{ij} = \\
 &= 2p_1 + 2p_2 = A' + f = A'';
 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^4 i^3 k_i &= \sum_{i,j=1; i \leq j}^4 (i^2 + j^2)n_{ij} = \\
 &= 2p_1 + 6p_2 + 6R = A' + 3f + 6R, \\
 R &= (1/6) \sum_{i=1}^4 i(i-1)(i-2)k_i = \\
 &= (1/6) \sum_{i=1}^4 i(i^2 - 1)k_i - p_2, \\
 (1/6) \sum_{i=1}^4 i(i^2 - 1)k_i &= (1/6) \times \\
 &\times \sum_{i,j=1; i \leq j}^4 (i^2 + j^2 - 2)n_{ij} = p_2 + R = S + R;
 \end{aligned} \quad (3)$$

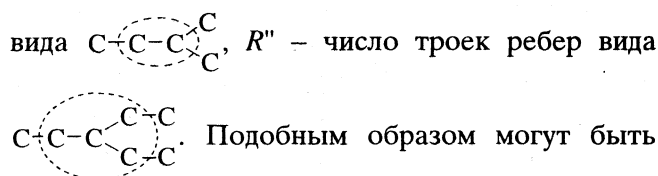
$$\begin{aligned}
 T &= (1/24) \sum_{i=1}^4 i(i-1)(i-2)(i-3)k_i, \\
 \sum_{i=1}^4 i^4 k_i &= \sum_{i,j=1; i \leq j}^4 (i^3 + j^3)n_{ij} = \\
 &= 2(p_1 + 7p_2 + 18R + 12T);
 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{i,j=1; i \leq j}^4 (ij)n_{ij} &= M_2 = p_1 + 2p_2 + p_3 = \\
 &= (1/2)A' + f + p' = (1/2)A'', \\
 \sum_{i,j=1; i \leq j}^4 (i-1)(j-1)(i+j-4)n_{ij} &= (1/2) \times \\
 \times \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1; i \leq m}^4 [(i^2 + m^2) - 3(i+m) + 4]n_{ijm} &= R';
 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1; i \leq m}^4 (im)n_{ijm} &= p_2 + 2p_3 + p_4 = \\
 &= S + 2p' + p_4, \\
 \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1; i \leq m}^4 (i+m)n_{ijm} &= 2p_2 + 2p_3 = f + 2p', \\
 \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1; i \leq m}^4 (i+m)^2 n_{ijm} &= \\
 &= 2(2p_2 + 5p_3 + R' + p_4), \\
 \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1; i \leq m}^4 (i-1)(m-1)(j-2)n_{ijm} &= R'';
 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\sum_{j,m=2}^4 \sum_{i,l=1; i \leq l, \text{ если } j=m}^4 (il)n_{ijml} = p_3 + 2p_4 + p_5. \quad (7)$$

В этих выражениях (см. [1, 4, 6]): A' – индекс Бартона (сумма всех элементов матрицы A), M_1 и M_2 – индексы загребской группы ($M_1 = A''$ – сумма всех элементов квадрата матрицы A , $2M_2 = A'''$ – сумма всех элементов куба матрицы A), $f = M_2 - A'$ – индекс Платта (сумма всех элементов матрицы A^e), S – индекс Зана–Гордона–Скантлбери ($f = 2S$), $p' = M_2 - M_1 + A'/2$ – число полярности; R – число троек, а T – число четверок смежных ребер, имеющих общую вершину; R' – число троек ребер



введены другие индексы, связанные с матрицами A, D, A^e, D^e , например число Винера и его аналог по ребрам [6].

Топологические индексы участвуют как число параметров в построении аддитивных схем расчета и прогнозирования [2, 6, 7, 9, 10], причем важно использовать в корреляциях структура–свойство не отдельные ТИ, а их определенные совокупности, достаточно полно отражающие структурные особенности исследуемых соединений. На этом пути могут быть интерпретированы с позиций теории графов известные расчетные схемы, например схема Платта (см. ниже) и предложены новые.

Схема Платта [11, 12] имеет вид

$$P_{C_nH_{2n+2}} = a + b(n-1) + a_1 \sum f_{\alpha_1} + a_2 \sum f_{\alpha_2} + a_3 \sum f_{\alpha_3} + a_{11} \sum f_{\alpha_1}^2 + a_{12} \sum f_{\alpha_1} f_{\alpha_2} + a_{22} \sum f_{\alpha_2}^2. \quad (8)$$

Здесь f_{α_i} – число связей С–С, расположенных через i связей С–С от данной связи; a, b, a_1, \dots – не-

которые вклады в свойство P алкана. Нетрудно установить, что

$$\left. \begin{aligned} n-1 &= p_1, \quad \sum f_{\alpha_1} = 2p_2, \quad \sum f_{\alpha_2} = 2p_3, \\ \sum f_{\alpha_3} &= 2p_4, \quad \sum f_{\alpha_1}^2 = \sum_{i,j=1; i \leq j}^4 (i+j-2)^2 n_{ij} = \\ &= 2(p_2 + 3R + p_3), \\ \sum f_{\alpha_1} f_{\alpha_2} &= \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1; i \leq m}^4 (i+m-2)^2 n_{ijm} = \\ &= 2(p_3 + R' + p_4), \\ \sum f_{\alpha_2}^2 &= (1/2) \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1; i \leq m}^4 [(i+m-2)^2 + \\ &+ 2(i-1)(m-1)(j-3)] n_{ijm} + \\ &+ \sum_{j,m=2}^4 \sum_{i,l=1; i \leq l, \text{ если } j=m}^4 (i-1)(l-1) n_{ijml} = \\ &= 2(p_3 + R' + R'' + p_5), \end{aligned} \right\} (9)$$

т.е. параметры схемы Платта (в том числе и ее “загадочные” квадратичные члены) получают ясное теоретико-графовое истолкование (в терминах $p_1, p_2, p_3, p_4, R, R', R''$, см. выше).

Проведенный анализ схемы Платта свидетельствует о важности учета вкладов троек атомов (или связей), в частности тройных 1,1,2-взаимодействий [7]. Здесь нами выбрана формула (ср. [6, 10])

$$\begin{aligned} P_{C_nH_{2n+2}} &= a + b(n-1) + \gamma \sum_{i=1}^4 \frac{i(i-1)}{2} k_i + \\ &+ \Delta^* \sum_{i=1}^4 \frac{i(i^2-1)}{6} k_i + \tau^* \sum_{i,j=1; i \leq j}^4 (ij) n_{ij} + \\ &+ \omega^+ \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1; i \leq m}^4 \frac{(i+m)^2}{2} n_{ijm} + \\ &+ \omega \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1; i \leq m} (i-1)(m-1) n_{ijm} + \\ &+ \nu^* \sum_{j,m=2}^4 \sum_{i,l=1; i \leq l, \text{ если } j=m}^4 (il) n_{ijml} + \\ &+ \mu^* \sum_{j,m,l=2}^4 \sum_{i,k=1; i \leq k, \text{ если } j=m=l}^4 (ik) n_{ijmlk} + \dots, \end{aligned} \quad (10)$$

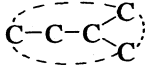
коэффициенты в которой выражаются через характеристики МГ согласно (1), (3), (5)–(7) и т.п. Коэффициент перед ω^+ в (10) “перекликается” с

Таблица 1. Результаты расчета величин $\Delta_f H^\circ$ (г, 298 К) алканов по формулам (8), (10), (11), кДж/моль

Параметры	$ \bar{\epsilon} $	ϵ_{\max}	D	σ
формула (8)				
a, b, a_1, a_{11}	1.58	-4.67	4.71	2.17
a, b, a_1, a_{11}, a_2	1.36	5.61	3.36	1.83
$a, b, a_1, a_{11}, a_2, a_3$	1.39	4.60	3.25	1.80
$a, b, a_1, a_{11}, a_2, a_3, a_{12}$	1.05	3.86	1.65	1.28
$a, b, a_1, a_{11}, a_2, a_3, a_{12}, a_{22}$	1.05	3.94	1.65	1.28
формула (10)				
a, b	5.17	-14.72	36.48	6.04
a, b, Γ	2.93	-7.95	13.33	3.65
a, b, Γ, Δ^*	2.91	-8.21	13.26	3.64
$a, b, \Gamma, \Delta^*, \tau^*$	1.36	5.61	3.36	1.83
$a, b, \Gamma, \Delta^*, \tau^*, \omega$	1.39	4.60	3.25	1.80
$a, b, \Gamma, \Delta^*, \tau^*, \omega^+$	1.15	2.92	1.82	1.35
$a, b, \Gamma, \Delta^*, \tau^*, \omega^+, \omega$	1.05	3.83	1.65	1.28
$a, b, \Gamma, \Delta^*, \tau^*, \omega^+, v^*$	0.98	3.64	1.54	1.24
$a, b, \Gamma, \Delta^*, \tau^*, \omega^+, \omega, v^*$	0.99	3.27	1.52	1.23
$a, b, \Gamma, \Delta^*, \tau^*, \omega^+, v^*, \mu^*$	0.97	3.43	1.53	1.24
$a, b, \Gamma, \Delta^*, \tau^*, \omega^+, \omega, v^*, \mu^*$	0.94	3.12	1.48	1.22
формула (11)				
$b, \Gamma, \Delta, \square$	2.98	-8.24	13.60	3.69
$b, \Gamma, \Delta, \square, \tau^*$	1.33	5.82	3.07	1.75
$b, \Gamma, \Delta, \square, \tau^*, \omega^+$	1.06	3.22	1.64	1.28
$b, \Gamma, \Delta, \square, \tau^*, \omega^+, \omega$	1.02	3.70	1.59	1.26
$b, \Gamma, \Delta, \square, \tau^*, \omega^+, \omega, v^*$	0.97	3.33	1.53	1.24
$b, \Gamma, \Delta, \square, \tau^*, \omega^+, \omega, v^*, \mu^*$	0.96	3.20	1.48	1.21

коэффициентом $\sum f_{\alpha_1} f_{\alpha_2}$ схемы Платта (оба учитывают R').

В формулах (8) и (10) параметры a и b (вносящие основной вклад в свойство P) отражают влияние валентно связанных атомов, параметры a_1 и Γ – влияние пар, a_{11} и Δ^* – влияние троек несвязанных атомов около одного и того же скелетного атома; параметры a_2 и τ^* , a_3 и ω , v^* , μ^* – влияние несвязанных пар атомов, удаленных соответственно через два, три, четыре, пять атомов скелета и т.д. Параметры a_{12} и ω^+ “включают” в

себя тройки атомов вида  (1,1,2-взаимодействия), а a_{22} – тройки атомов вида

. С первыми двумя параметрами

схемы (8) и (10) эквивалентны простой аддитивной схеме Фаянса [13, 14] (не различающей структурных изомеров алканов), с первыми тремя па-

раметрами – схеме Зана [15], с четырьмя параметрами (a, b, a_1, a_{11} или a, b, Γ^*, Δ^*) – схеме Аллена [16] и т.д. Вместо упомянутых четырех параметров можно взять другие четыре (см. [9, 10, 17–19]), например

$$P_{C_n H_{2n+2}} = b p_1 + \Gamma p_2 + \Delta R + \square T + \dots \quad (11)$$

Здесь p_1, p_2, R, T даны в (1), (3), (4); параметр \square отражает влияние четверок несвязанных атомов около одного и того же скелетного атома.

Неизвестные параметры можно найти методом наименьших квадратов (МНК) из экспериментальных данных по свойству P ; тогда формулы (8), (10), (11) могут быть использованы как рабочие для расчета (и прогнозирования свойств высших алканов). Нами проведены расчеты энтальпий образования в газовой фазе $\Delta_f H^\circ$ (г, 298 К) первых 40 алканов по этим формулам с тем, чтобы оценить влияние отдельных взаимодействий и сопоставить разные расчетные схемы между собой. В табл. 1 показаны результаты такого расчета –

Таблица 2. Значения параметров формул (8), (10) и (11) для оценки $\Delta_f H^\circ$ (г, 298 К) алканов (кДж/моль) при различном числе параметров

Параметр	2	3	4	5	6	7	8	9
формула (8)								
$-a$	69.053	73.770	76.024	72.324	71.907	73.559	73.573	
$-b$	21.180	15.909	8.509	12.487	12.323	10.238	10.219	
$-a_1$	—	1.928	8.090	5.891	6.242	6.288	6.274	
a_{11}	—	—	1.145	0.685	0.770	0.558	0.554	
a_2	—	—	—	0.682	0.618	-1.348	-1.398	
a_3	—	—	—	—	0.167	-0.246	-0.234	
a_{12}	—	—	—	—	—	0.870	0.857	
a_{22}	—	—	—	—	—	—	0.027	
формула (10)								
$-a$	69.053	73.770	74.581	72.327	72.929	73.672	74.281	74.112
$-b$	21.180	15.909	14.848	15.217	4.060	1.838	2.012	2.995
$-\Gamma$	—	3.857	5.721	20.006	5.971	1.292	2.030	3.485
Δ^*	—	—	0.802	4.116	4.057	3.293	3.190	3.125
τ^*	—	—	—	2.736	-6.385	-8.410	-7.971	-7.149
ω^+	—	—	—	—	1.411	1.714	1.700	1.703
ω	—	—	—	—	—	-0.493	0.459	1.772
ν^*	—	—	—	—	—	—	-0.450	-1.292
μ^*	—	—	—	—	—	—	—	0.386
формула (11)								
$-b$	33.373	69.060	89.332	86.578	76.747	75.916	76.367	77.727
Γ	0.907	42.405	69.532	54.789	69.033	72.310	73.412	69.670
$-\Delta$	—	32.947	73.586	66.211	67.291	68.575	69.810	69.020
\square	—	—	74.228	68.930	70.276	71.349	72.710	71.667
τ^*	—	—	—	2.826	-5.876	-7.213	-7.331	-5.683
ω^+	—	—	—	—	1.343	1.542	1.595	1.553
ω	—	—	—	—	—	-0.300	0.347	2.461
ν^*	—	—	—	—	—	—	-0.340	-1.681
μ^*	—	—	—	—	—	—	—	0.639

приведены средние абсолютные ошибки ($|\bar{\epsilon}|$), максимальные отклонения (ϵ_{\max}), дисперсии (D) и среднеквадратичные отклонения (σ). Экспериментальные данные по $\Delta_f H^\circ$ (г, 298 К), при помощи которых МНК определялись численные значения параметров (см. табл. 2), взяты из [20].

Анализ данных табл. 1 и 2 позволяет сделать следующие выводы.

1. Проведенные расчеты подтверждают общую тенденцию, отмеченную ранее [6, 7, 9, 10, 21]: по мере учета влияния валентно не связанных атомов, удаленных по цепи молекулы через один, два, три и т.д. атомов, согласие расчета с экспериментом (для данной выборки), вообще говоря,

улучшается, причем показатели $|\bar{\epsilon}|$, ϵ_{\max} , D , σ стремятся к некоторому пределу.

2. Расчет по двухконстантной схеме Фаянса дает грубые результаты, которые в значительной мере улучшаются при добавлении параметра Γ^* (схема Зана), а затем Δ^* (аналог схемы Аллена). Схема Платта с четырьмя параметрами a , b , a_1 , a_{11} точнее схемы Аллена (поскольку a_{11} отражает и влияние пар несвязанных атомов через два). Четырехконстантная схема (11) эквивалентна схемам Аллена (см. табл. 1), Франклина–Бенсона [17, 18] и Лайдлера [19].

3. Существенное улучшение согласия расчета с экспериментом наблюдается при введении в четырехконстантные схемы (10) и (11) параметра τ^* (табл. 1); получаемые при этом схемы

эквивалентны схеме Платта с пятью параметрами a , b , a_1 , a_{11} , a_2 (однако добавление последнего параметра к первым четырем не дает резкого улучшения). Некоторые улучшения наблюдаются далее при последующем введении $\omega(a_3)$, ν^* , μ^* , ...

4. Заметное повышение точности расчетов происходит при введении параметра ω^+ (после τ^* , вместо ω и наряду с ω и т.п.) или параметра a_{12} в схеме Платта (см. табл. 1). Параметр a_{22} в последней схеме не вносит улучшения.

Изложенные представления открывают новые возможности для получения эффективных расчетных схем и реализации исходных алгоритмов на ЭВМ при проведении массовых расчетов [6, 7, 22–24].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-05147).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химические приложения топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинга. М.: Мир, 1987. 560 с.
2. Применение теории графов в химии / Под ред. Н.С. Зефирова, С.И. Кучанова. Новосибирск: Наука, 1988. 306 с.
3. *Seybold P.G., May M., Bagal U.A.* // J. Chem. Educ. 1987. V. 64. P. 575.
4. *Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефиров Н.С.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 337.
5. *Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменова Т.Г.* Молекулярные графы. Тверь: Изд-во ТГУ, 1990. 88 с.
6. *Папулов Ю.Г., Чернова Т.И., Смоляков В.М., Поляков М.Н.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 203.
7. *Смоляков В.М., Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г. и др.* // Там же, 1995. Т. 69. № 1. С. 162.
8. *Папулов Ю.Г.* Статическая стереохимия и конформационный анализ. Калинин: Изд-во КГУ, 1978. 80 с.
9. *Папулов Ю.Г., Смоляков В.М.* Физические свойства и химическое строение: Калинин: Изд-во КГУ, 1981. 88 с.
10. *Папулов Ю.Г., Смоляков В.М., Филиппов В.А. и др.* // Свойства веществ и строение молекул. Калинин: Изд-во КГУ, 1975. С. 3–32.
11. *Platt R.* // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 419.
12. *Platt R.* // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. P. 328.
13. *Fajans K.* // Ber. Deut. Chem. Ges. 1920. B. 53B. S. 643.
14. *Fajans K.* // Z. Phys. Chem. 1921. B. 99. S. 395.
15. *Zahn C.T.* // J. Chem. Phys. 1934. V. 2. P. 671.
16. *Allen T.L.* // Ibid. 1959. V. 31. P. 1039.
17. *Franklin J.L.* // Ind. Eng. Chem. 1949. V. 41. P. 1070.
18. *Benson S.W., Buss J.H.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 546.
19. *Laidler K.J.* // Canad. J. Chem. 1956. V. 34. P. 626.
20. *Cox J.D., Pilcher G.* Thermochemistry of organic and organometallic compounds. L., N.Y.: Acad. Press, 1970.
21. *Смоляков В.М.* // Расчетные методы в физической химии. Калинин: Изд-во КГУ, 1988. С. 39–68.
22. *Папулов Ю.Г., Смоляков В.М., Сысоева Л.В.* // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. "Термодинамика органических соединений". Минск, 1990. С. 7.
23. *Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Поляков М.Н., Талызин И.В.* // Тез. докл. I Всесоюз. конф. по теоретической органической химии. Волгоград, 1991, А-10. С. 86.
24. *Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Левин В.П.* Термохимические расчеты. Тверь: Изд-во ТГУ, 1991. 78 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.124

**ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ С–Н-СВЯЗЕЙ
В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ В РАМКАХ МОДЕЛИ
ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ КАК РЕЗУЛЬТАТА
ДВУХ ПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ КРИВЫХ МОРЗЕ**

© 1996 г. В. Е. Туманов, Е. Т. Денисов

Российская академия наук, Институт химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 11.10.94 г.

По константам скорости радикальных реакций в рамках модели переходного состояния как результата пересечения двух потенциальных кривых Морзе рассчитаны энергии диссоциации С–Н-связей для 80 кислородсодержащих соединений. Проведено сравнение полученных значений энергий диссоциации с литературными данными; в большинстве случаев найдено удовлетворительное согласие.

Оценка энергий диссоциации С–Н-связей для ряда кислородсодержащих соединений была выполнена в работе [1] на основе параболической модели переходного состояния. В работе [2] нами предложен новый метод оценки энергии диссоциации связей, основанный на модели переходного состояния как результата пересечения двух потенциальных кривых Морзе, одна из которых описывает разрываемую, а другая – образующуюся связи. В настоящей работе на основе предложенной методики проведен расчет энергий диссоциации С–Н-связей в разнообразных кислородсодержащих соединениях. Сопоставление результатов расчета с литературными данными и величинами, полученными в [1], показывает в большинстве случаев хорошее согласие вычисленных значений энергий диссоциации С–Н-связей.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В рамках рассматриваемой модели переходного состояния [3] каждая реакция радикального отрыва характеризуется следующими параметрами.

1. Энергиями диссоциации разрываемой (D_{ei}) и образующейся (D_{ef}) связей. Величина $D_{ei}(D_{ef})$ включает энергию нулевого колебания связи и равна

$$D_{ei(f)} = D_{i(f)} + 0.5hLv_{i(f)}, \quad (1)$$

где v_i и v_f – частоты валентных колебаний связей, h – постоянная Планка, L – число Авогадро, D_i – энергия диссоциации соответствующей связи.

2. Энергией активации E_{ei} , которая связана с экспериментальной энергией активации E_i соотношением

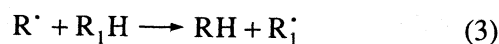
$$E_{ei} = E_i + 0.5(hLv_i - RT), \quad (2)$$

где T – абсолютная температура, а R – газовая постоянная.

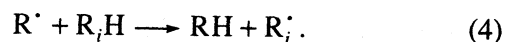
3. Расстоянием r_e , на которое перемещается в ходе реакции отрываемый атом Н.

4. Параметром $b = \pi v_i \mu_i^{1/2}$ (μ_i – приведенная масса атомов, образующих i -ю связь).

Метод расчета энергии диссоциации разрываемой связи подробно описан в [2]. Согласно этому методу, рассматривается совокупность однотипных реакций (реакционная серия), в которой выделяется опорная реакция:



и однотипные (i) реакции



Реакционная серия характеризуется одним значением параметра br_e и значением энергии диссоциации образующейся связи D_{ef} . Если константы скорости для рассматриваемого ряда реакций измерены для одной и той же температуры $T = \text{const}$, то разность энергий активации двух реакций $\Delta E_i = E_{ei} - E_{e1}$ можно определить по формуле

$$\Delta E_i = -RT \ln(k_i n_1 / k_1 n_i), \quad (5)$$

где n_1 и n_i – число равноценных атакуемых связей, а k_1 и k_i – константы скорости опорной и i -й реакции соответственно. Значения br_e , D_{ef} и ΔE_i используются для вычисления величины D_{ei} .

Расчет энергии диссоциации рвущейся связи состоит в численном решении (относительно D_{ei})

системы уравнений для каждой пары (опорной и *i*-й) реакций:

$$br_e + D_{e1}^{1/2} \ln \left[1 - \left(\frac{E_{e1}}{D_{e1}} \right)^{1/2} \right] + \alpha D_{ef}^{1/2} \ln \left[1 - \left(\frac{E_{e1} - D_{e1} + D_{ef}}{D_{ef}} \right)^{1/2} \right] = 0, \quad (6)$$

$$br_e + D_{ei}^{1/2} \ln \left[1 - \left(\frac{E_{e1} + \Delta E_i}{D_{ei}} \right)^{1/2} \right] + \alpha D_{ef}^{1/2} \ln \left[1 - \left(\frac{E_{e1} + \Delta E_i - D_{ei} + D_{ef}}{D_{ef}} \right)^{1/2} \right] = 0, \quad (7)$$

где $\alpha = (v_i/v_f)(\mu_i/\mu_f)^{1/2}$, μ_i и μ_f – приведенные массы атомов, образующих разрываемую и образующую связи соответственно.

Из уравнения (6) вычисляется значение E_{e1} , а затем из уравнения (7) с учетом соотношения (5) определяется значение энергии диссоциации связи D_{ei} . Такой порядок расчета – использование расчетной, а не экспериментальной энергии активации E_{e1} , позволяет уменьшить погрешность в определении D_{ei} .

При выполнении расчетов использованы следующие значения br_e , выраженные в (кДж/моль)^{1/2}: 21.55 – для спиртов, 20.44 – для кетонов, 23.50 – для альдегидов, 21.66 – для простых эфиров, 22.62 – для сложных эфиров, 20.64 – для кислот. Энергии диссоциации связей опорных соединений D_1 , кДж/моль, взяты из [2]: *n*-C₁₀H₂₂ – 403.3, *цикло*-C₆H₁₂ – 399.6, CH₃OH – 395.8, CH₂=CH(CH₂)₅CH₃ – 340.4, CH₃(CH₂)₃CHO – 365.3, *цикло*-C₆H₁₀O – 385.3, *n*-C₆H₁₄ – 403.3, C₆H₅CH₃ – 368.2, CH₃CH₂C(O)OH – 390.2.

При расчете энергий диссоциации C–H-связей сложных эфиров с CH₃O-группой использовалось правило аддитивности реакционной способности групп в таких соединениях. Константа скорости реакции для молекулы, имеющей *n* групп CH₃O и *n*₁ групп CH₂OCOR, рассматривалась как сумма: $k = 3nk' + 2n_1k''$. Отношение констант k'/k_1 находилось по экспериментальным данным для диметилового эфира щавелевой кислоты, а k''/k_1 – по разности k и $3nk'$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Исходные данные и результаты расчетов по формулам (5)–(7) представлены в табл. 1–4. Результаты расчетов по данным разных авторов,

Таблица 1. Результаты расчета энергий диссоциации α-C–H-связей (D_i) спиртов по константам скорости реакций с алкильными и фенильными радикалами

R ₁ H	R [•]	R ₁ H	T, К	$\frac{n_1 k_i}{n_i k_1}$	$-\Delta E$	D_i	Литература
					кДж/моль		
CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ [•]	CH ₃ OH	298	4.00	3.43	388.6	[4]
CH ₃ CH ₂ OH	~CH ₂ C [•] HC ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	333	15.80	7.64	389.6	[5]
(CH ₃) ₂ CHOH	CH ₃ [•]	CH ₃ OH	298	45.00	9.43	375.7	[4]
(CH ₃) ₂ CHOH	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ [•]	CH ₃ OH	347	22.91	9.03	377.4	[6]
(CH ₃)CH(OH)CH ₂ CH ₃	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ [•]	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₂	347	51.27	11.36	376.5	[6]
(CH ₃) ₃ COH	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ [•]	CH ₃ OH	347	0.08	-7.81	411.2	[6]
(CH ₃) ₃ COH	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₂	347	0.27	-3.78	407.1	[7]
(CH ₃) ₃ COH	C ₆ H ₅ [•]	CH ₃ OH	300	0.10	-5.77	408.4	[8]
(CH ₃) ₃ C(CH ₂) ₇ CH ₂ OH	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	383	6.07	5.74	391.9	[7]
(CH ₃) ₃ C(CH ₂) ₈ CH ₂ OH	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	383	7.17	6.27	390.8	[7]
(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	~CH ₂ C [•] HC ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	333	19.08	8.16	388.7	[5]
RCH ₂ OH	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	373	9.50	6.98	389.4	[9]
<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ OH	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	383	40.83	11.81	379.5	[7]
<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ OH	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	373	58.40	12.61	377.8	[9]
CH ₂ =CHCH ₂ OH	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ [•]	октен-1	387	0.36	-2.94	351.7	[6]
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	C ₆ H ₅ [•]	C ₆ H ₅ CH ₃	333	6.67	5.25	355.3	[10]
C ₆ H ₅ (CH ₃)CHOH	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	C ₆ H ₅ CH ₃	373	8.91	6.78	353.7	[11]

Таблица 2. Результаты расчета энергий диссоциации α -С-Н-связей кетонов и альдегидов по константам скорости реакций с алкильными и фенильными радикалами

R _i H	R [•]	R ₁ H	T, К	$\frac{k_i n_1}{k_1 n_i}$	$-\Delta E$	D_i	Литература
					кДж/моль		
CH ₃ C(O)CH ₃	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	373	4.45	4.83	396.6	[9]
CH ₃ C(O)CH ₃	~CH ₂ CH ₂ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	473	2.77	4.01	395.2	[5]
CH ₃ C(O)CH ₂ CH ₃	~CH ₂ C [•] HC ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	333	59.50	11.31	383.3	[5]
(CH ₃ CH ₂) ₂ C(O)	~CH ₂ C [•] HC ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	333	15.5	7.59	389.8	[5]
[(CH ₃) ₂ CH] ₂ C(O)	CH ₃ [•]	цикло-C ₆ H ₁₀ O	373	8.45	6.32	369.4	[12]
[CH ₃ (CH ₂) ₃] ₂ C(O)	CH ₃ [•]	цикло-C ₆ H ₁₀ O	353	1.13	0.35	384.6	[12]
цикло-C ₅ H ₈ O	~CH ₂ C [•] HC ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	333	19.75	8.26	388.8	[5]
цикло-C ₅ H ₈ O	CH ₃ [•]	цикло-C ₆ H ₁₀ O	353	1.34	0.85	383.4	[12]
цикло-C ₆ H ₁₀ O	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	373	20.20	8.32	386.4	[12]
цикло-C ₆ H ₁₀ O	~CH ₂ C [•] HC ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	333	47.25	10.68	384.2	[5]
C ₆ H ₅ C(O)CH ₃	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	C ₆ H ₅ CH ₃	373	0.50	-2.15	372.8	[7]
C ₆ H ₅ C(O)CH ₂ CH ₃	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	C ₆ H ₅ CH ₃	373	1.13	0.38	367.4	[7]
C ₆ H ₅ C(O)CH(CH ₃) ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	C ₆ H ₅ CH ₃	373	4.20	4.45	358.2	[7]
C ₆ H ₅ C(O)(CH ₂) ₂ CH ₃	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	C ₆ H ₅ CH ₃	373	1.15	0.43	367.3	[7]
C ₆ H ₅ C(O)(CH ₂) ₈ CH ₃	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	C ₆ H ₅ CH ₃	373	1.16	0.46	367.2	[7]
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ C(O)	C ₆ H ₅ [•]	C ₆ H ₅ CH ₃	333	4.44	4.13	357.7	[10]
H ₂ CO	~CH ₂ CH ₂ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	403	35.00	11.91	379.7	[5]
CH ₃ CHO	~CH ₂ C [•] HC ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	333	203.0	14.71	376.7	[5]
CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	~CH ₂ CH ₂ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	403	40.50	12.40	378.7	[5]
CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	~CH ₂ C [•] HC ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	333	136.0	13.60	378.7	[5]
Фурфурол	~CH ₂ CH ₂ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	403	32.00	11.61	379.6	[5]

Таблица 3. Результаты расчета энергий диссоциации α -С-Н-связей сложных эфиров по константам скорости реакций с алкильными и фенильными радикалами

R _i H	R [•]	R ₁ H	$\frac{n_1 k_i}{n_i k_1}$	$-\Delta E$	D_i	Литература
				кДж/моль		
CH ₃ C(O)OCH ₃	CH ₃ [•]	цикло-C ₆ H ₁₂	8.76	6.73	385.7	[13]
CH ₃ C(O)OCH ₃	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	9.40	6.95	389.5	[9]
CH ₃ C(O)OCH ₂ CH ₃	~CH ₂ C [•] HC ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	68.00	11.68	382.2	[5]
CH ₃ C(O)OCH ₂ CH ₃	~CH ₂ CH ₂ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	5.54	5.74	392.0	[5]
CH ₃ (CH ₂) ₂ C(O)OCH ₃	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	9.45	6.97	389.5	[7]
CH ₃ (CH ₂) ₃ C(O)OCH ₃	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	9.61	7.02	389.4	[7]
CH ₃ (CH ₂) ₄ C(O)OCH ₃	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	10.55	7.31	388.8	[7]
CH ₃ (CH ₂) ₃ C(O)OCH ₂ CH ₃	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ [•]	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	22.73	9.69	384.0	[7]

Таблица 3. Окончание

R _i H	R'	R ₁ H	$\frac{n_1 k_i}{n_i k_1}$	-ΔE	D _i	Литература
				кДж/моль		
CH ₃ (CH ₂) ₃ C(O)O(CH ₂) ₂ CH ₃	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	23.28	9.76	383.9	[7]
CH ₃ (CH ₂) ₃ C(O)OCH(CH ₃) ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	42.65	11.65	380.1	[7]
(CH ₃) ₃ CC(O)OC(CH ₃) ₃	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	0.73	0.98	405.2	[7]
RC(O)OCH ₃	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	3.60	4.00	395.5	[9]
RC(O)OCH(CH ₃) ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	17.30	8.84	385.7	[9]
RC(O)OCH ₂ R	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	11.20	7.50	388.4	[9]
(CH ₃ OC(O)) ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	4.00	4.30	394.8	[9]
(CH ₃ OC(O)) ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	4.03	4.32	394.8	[7]
(CH ₃ CH ₂ OC(O)) ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	11.70	7.63	388.2	[9]
CH ₂ [C(O)OCH ₃] ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	24.97	9.98	383.4	[7]
[C(O)OCH ₂ CH ₃] ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	12.79	7.90	387.6	[7]
[CH ₃ OC(O)CH ₂] ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	3.60	3.97	395.5	[7]
[CH ₃ OC(O)CH ₂] ₂ CH ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	10.14	7.18	389.1	[7]
[(CH ₃) ₂ CHOC(O)] ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	24.83	9.96	383.5	[7]
[CH ₃ OC(O)CH ₂] ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	14.35	8.26	386.9	[7]
[CH ₃ OC(O)CH ₂] ₂ CH ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	10.01	7.14	389.2	[7]
[(CH ₃) ₂ CHOC(O)CH ₂] ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	26.29	10.14	383.1	[7]
Диизопропилглутарат	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	36.69	11.17	381.0	[7]
[CH ₃ OC(O)CH ₂] ₃ CH ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	10.97	7.43	388.6	[7]
[CH ₃ OC(O)CH ₂] ₄	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	10.41	7.27	388.9	[7]
[(CH ₃) ₂ CHOC(O)CH ₂] ₂	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	30.34	10.58	382.2	[7]
Диизопропилпимелат	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	38.62	11.93	380.7	[7]
[(CH ₃) ₂ CHOC(O)CH ₂] ₄	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	39.17	11.38	380.6	[7]
C ₆ H ₅ C(O)OCH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₃	0.08	-7.83	394.9	[13]
CH ₃ OC(O)CH ₂ C(O)OH	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	7.04	6.05	391.3	[7]
CH ₃ OC(O)CH ₂ C(O)OH	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	10.51	7.30	388.8	[7]
CH ₃ OC(O)CH ₂ C(O)OH	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	9.79	7.08	389.3	[7]
CH ₃ OC(O)CH ₂ C(O)OH	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	10.14	7.18	389.1	[7]
CH ₃ OC(O)CH ₂ C(O)OH	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	10.14	7.18	389.1	[7]

Примечание. Данные [5] для R' = ~CH₂C'HC₆H₅ и ~CH₂CH₂ получены при 333 и 403 К соответственно, остальные – при 373 К. Подчеркнуты группы, для которых в соединении оценивалась энергия диссоциации связи.

Таблица 4. Результаты расчета D_i энергий диссоциации α -С–Н-связей простых эфиров и карбоксильных соединений по константам скорости реакций с алкильными и фенильными радикалами

R_iH	R^\cdot	R_1H	T, K	$\frac{k_i n_1}{k_1 n_i}$	$-\Delta E$	D_i	Литература
					кДж/моль		
$[(CH_3)_2CH]_2O$	$n-C_6H_{13}^\cdot$	цикло- C_6H_{12}	347	196.4	15.23	368.5	[6]
$[CH_3(CH_2)_3]_2O$	$n-C_{11}H_{23}^\cdot$	$n-C_{10}H_{22}$	373	6.39	5.75	391.8	[7]
цикло- $[O(CH_2)_2O(CH_2)_2]$	$n-C_6H_{13}^\cdot$	цикло- C_6H_{12}	347	2.32	2.43	394.8	[6]
$C_6H_5OCH_3$	$C_6H_5^\cdot$	$C_6H_5CH_3$	333	0.35	-2.93	375.1	[14]
$CH_3C(O)OH$	CH_3^\cdot	$CH_3CH_2C(O)OH$	298	0.04	-7.71	393.3	[15]
$CH_3C(O)OH$	$n-C_{11}H_{23}^\cdot$	$n-C_{10}H_{22}$	373	6.20	5.66	390.1	[9]
$CH_3C(O)OH$	$n-C_{11}H_{23}^\cdot$	$n-C_{10}H_{22}$	373	6.13	5.64	391.9	[6]
$CD_3C(O)OD$	$n-C_{11}H_{23}^\cdot$	$n-C_{10}H_{22}$	373	1.31	0.83	401.6	[6]
$CH_2ClC(O)OH$	CH_3^\cdot	$CH_3CH_2C(O)OH$	298	1.00	0.00	389.0	[15]
$CH_3CH_2C(O)OH$	CH_3^\cdot	$n-C_{10}H_{22}$	353	8.25	6.19	390.2	[16]
$CH_2(OH)C(O)OH$	CH_3^\cdot	$CH_3CH_2C(O)OH$	298	8.00	5.15	377.8	[15]
$(CH_3)_2CHC(O)OH$	$n-C_{11}H_{23}^\cdot$	$n-C_{10}H_{22}$	373	37.52	11.24	380.4	[7]
$(CH_3)_2CHC(O)OH$	CH_3^\cdot	$CH_3CH_2C(O)OH$	298	6.00	4.44	379.4	[15]
$(CH_3)_2CHC(O)OH$	$n-C_{11}H_{23}^\cdot$	$n-C_{10}H_{22}$	373	33.60	10.82	381.2	[9]
$(CH_3)_2CHC(O)OH$	CH_3^\cdot	$n-C_{10}H_{22}$	353	36.71	10.57	380.8	[16]
$CH_3(CH_2)_2C(O)OH$	$n-C_{11}H_{23}^\cdot$	$n-C_{10}H_{22}$	373	10.21	7.20	388.8	[7]
$(CH_3)_3CC(O)OH$	$n-C_{11}H_{23}^\cdot$	$n-C_{10}H_{22}$	373	0.71	-1.06	405.4	[7]
$CH_3(CH_2)_4C(O)OH$	$n-C_{11}H_{23}^\cdot$	$n-C_{10}H_{22}$	373	11.20	7.49	388.2	[7]
$RCH_2C(O)OH$	$n-C_{11}H_{23}^\cdot$	$n-C_{10}H_{22}$	373	8.40	6.60	390.1	[9]
цикло- $C_6H_{11}C(O)OH$	CH_3^\cdot	$n-C_{10}H_{22}$	373	38.60	10.72	380.4	[16]
$C_6H_5CH_2C(O)OH$	$n-C_{11}H_{23}^\cdot$	$C_6H_5CH_3$	373	2.70	3.08	361.6	[6]
$C_6H_5CH_2C(O)OH$	$C_6H_5^\cdot$	$C_6H_5CH_3$	333	3.00	3.04	360.5	[10]

Таблица 5. Сопоставление энергий диссоциации С–Н-связей D_i , рассчитанных в настоящей работе (N – число измерений), с полученными по параболической модели [1], кДж/моль

RH	D_i	N	D_i [1]	RH	D_i	N	D_i [1]
CH_3CH_2OH	389.1 ± 0.5	2	391.7	$CH_3C(O)CH_3$	395.9 ± 0.7	2	394.1
RCH_2OH	390.2 ± 1.2	4	388.2	$RC(O)CH_2CH_3$	384.6 ± 3.8	4	388.1
$(CH_3)_2CHOH$	376.6 ± 0.8	2	382.2	$[(CH_3)_2CH]_2C(O)$	369.4	1	381.8
R_2CHOH	376.5 ± 0.7	3	–	цикло- C_5H_8O	383.4	1	377.7
$(CH_3)_3COH$	408.9 ± 1.7	3	–	цикло- $C_6H_{10}O$	385.3 ± 1.1	2	382.6
цикло- $C_6H_{11}OH$	378.6 ± 0.8	2	375.4	$C_6H_5C(O)CH_3$	372.8	1	–
$CH_2=CHCH_2OH$	351.7	1	–	$C_6H_5C(O)CH_2R$	367.3 ± 0.1	3	–
$C_6H_5CH_2OH$	355.3	1	363.8	$C_6H_5C(O)CHR_2$	358.2	1	–
$C_6H_5CH(OH)CH_3$	353.7	1	353.8	$(C_6H_5CH_2)_2C(O)$	357.7	1	356.1

Таблица 5. Окончание

RH	D_i	N	D_i [1]	RH	D_i	N	D_i [1]
H ₂ C(O)	379.7	1	377.1	CH ₂ ClC(O)OH	389.0	1	—
CH ₃ CH(O)	376.7	1	377.9	(CH ₃) ₃ C(O)OH	405.4	1	—
RCH(O)	378.7	2	375.9	цикло-C ₅ H ₁₁ C(O)OH	380.4	1	377.8
Фурфурол	379.6	1	377.8	C ₆ H ₅ CH ₂ C(O)OH	361.0 ± 0.6	2	—
(RCH ₂) ₂ O	391.8	1	386.8	RC(O)OCH ₃	395.0 ± 0.3	4	394.8
[(CH ₃) ₂ CH] ₂ O	368.5	1	—	RC(O)OCH ₂ R	388.4	1	388.3
цикло- [O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂]	394.8	1	394.4	RC(O)OCH(CH ₃) ₂	381.1 ± 0.6	4	384.1
CH ₃ C(O)OH	391.8 ± 1.3	3	390.7	ROC(O)CH ₂ C(O)OR	383.4	1	—
RCH ₂ C(O)OH	389.3 ± 0.8	4	389.0	ROC(O)CH ₂ R'	388.5 ± 0.8	5	—
(CH ₃) ₂ CHC(O)OH	380.4 ± 0.7	4	378.7	C ₆ H ₅ C(O)CH ₃	394.9	1	—
CH ₂ (OH)C(O)OH	377.8	1	—				

как правило, согласуются, расхождение между ними составляет в среднем 1.0 ± 0.8 кДж/моль (по результатам 48 измерений). В табл. 5 проведено сопоставление полученных данных с результатами расчетов D_i по параболической модели [1]. Видно, что в большинстве случаев величины D_i достаточно близки. Как показал статистический анализ, различие значений, определенных по D_i , предлагаемой методике и по параболической модели, составляет 0.86 ± 2.6 кДж/моль по результатам сравнения для 23 соединений. Таким образом, оба метода позволяют получать согласованные значения энергий диссоциации C–H-связей, подвергающихся радикальной атаке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Денисов Е.Т. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 29.
- Туманов В.Е., Денисов Е.Т. // Там же. 1995. Т. 69. № 9. С. 1572.
- Денисов Е.Т., Туманов В.Е. // Там же. 1994. Т. 68. № 4. С. 719.
- Thomas J.K. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 6. P. 1919.
- Comprehensive Chemical Kinetics. V. 14A. Amsterdam: Elsevier Publ. Co., 1976. 594 p.
- De Tar D.F., Wells D.V. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 22. P. 5839.
- Будейко Н.Л. Реакционная способность ундецильных радикалов в жидкофазном окислении органических соединений: Дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1978.
- Landolt-Bornstein Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series. V. 13. S/V. b. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- Агабеков В.Е. Реакционная способность и пути превращения кислородосодержащих соединений в радикальных реакциях окисления: Дис. ... докт. хим. наук. Черноголовка: ИХФ, 1980. 260 с.
- Free Radicals / Ed. by J. Kochi. V. 1. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1973. P. 275.
- Жавнерко Г.К. Реакционная способность первичных и вторичных алкильных радикалов при их взаимодействии с органическими соединениями: Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ИХФ, 1987. 189 с.
- Березин И.В., Иванов В.Л., Казанская М.Ф., Угарова Н.Н. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 12. С. 3011.
- Edwards F.G., Mayo F.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 3. P. 1265.
- Bridger R.F., Russell G.A. // Ibid. 1963. V. 85. № 23. P. 3754.
- Gilbert B.C., Norman R.O., Placucci B., Sealy R.C. // J. Chem. Soc. Perkin II. 1975. № 9. P. 885.
- Добиш О., Немеш Н., Керенеш П. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 1. С. 328.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 547.979.733

КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ
ОКТАФЕНИЛТЕТРААЗАПОРФИНА С Fe(III)
В ПРОТОНОДОНОРНЫХ СРЕДАХ

© 1996 г. П. А. Стужин, М. Хамдуш, Б. Д. Березин

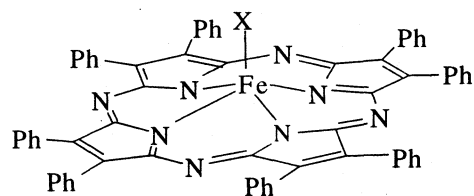
Ивановская государственная химико-технологическая академия

Поступила в редакцию 22.11.94 г.

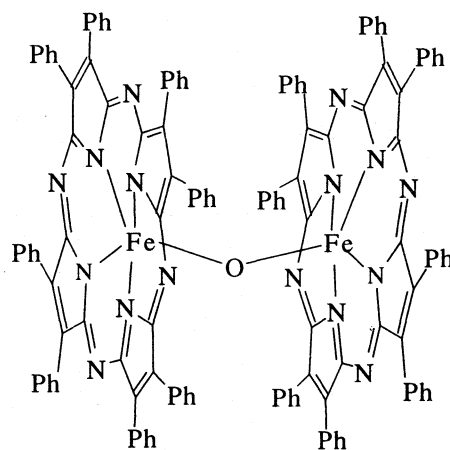
Исследована кинетическая устойчивость комплексов октафенилтетраазпорфина (ОФТАП) с железом в кислых средах. Установлено, что μ -оксодимер $O(Fe^{III}OФТАП)_2$ легко диссоциирует в бензольном растворе уже в присутствии карбоновых кислот с образованием пентакоординационного комплекса $XFe^{III}OФТАП$, обладающего уникальной устойчивостью среди комплексов железа с порфиринами и фталоцианинами и разрушающегося лишь в концентрированной H_2SO_4 при высокой температуре. Определены кинетические параметры и обсуждены возможные механизмы диссоциации комплексов $O(Fe^{III}OФТАП)_2$ и $(HSO_4)Fe^{III}OФТАП$.

Интерес к исследованию свойств комплексов железа с тетраазпорфинами во многом связан с перспективами их практического использования. В реакциях окисления олефинов [1] и циклоалканов [2] они проявляют более высокую каталитическую активность, чем структурно родственные комплексы фталоцианинов (тетрабензотетраазпорфиринов). Ряд производных Fe-тетраазпорфиринов обнаружил способность к обратимому связыванию кислорода [3]. Перспективы практического применения во многом определяются устойчивостью комплексов и их каталитически активных форм. Ранее нами сообщалось о состоянии комплексов железа с октафенилтетраазпорфином ($FeOФТАП$) в растворах серной кислоты [4]. Было установлено, что μ -оксодимер $O(Fe^{III}OФТАП)_2$ уже при небольшой добавке кислоты HX разрушается с образованием мономерного пятикоординационного комплекса $XFe^{III}OФТАП$ (рис. 1), образующего в кислых средах последовательный ряд кислотно-основных форм – от симметричного кислого сольвата в уксусной кислоте до двукратно-протонированной по мезо-атомам азота формы в концентрированной серной кислоте. В данной работе представлены результаты исследования кинетической устойчивости комплексов $O(Fe^{III}OФТАП)_2$ и $XFe^{III}OФТАП$ в кислых средах.

Для синтеза μ -оксодимера, $O(Fe^{III}OФТАП)_2$, полученный гидросульфат растворяли в бензоле и обрабатывали 10%-ным водным раствором $NaOH$. После осушки сульфатом натрия полученный бензольный раствор хроматографировали на



$X = CH_3COO, CCl_3COO, HSO_4,$
 $XFe^{III}OФТАП$



μ -оксодимер $O(Fe^{III}OФТАП)_2$

Рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидросульфат октафенилтетраазпорфирина-та железа(III), $(HSO_4)Fe^{III}OФТАП$, получали пересаживанием из концентрированной серной кислоты продукта конденсации дифенилфумародинитрила с $Fe(CO)_5$ в кипящем 1-бромнафталине [4, 5].

Таблица 1. Кинетические параметры диссоциации комплекса $O(Fe^{III}OФТАП)_2$ в бензоле в присутствии уксусной и трихлоруксусной кислот (c_k – концентрация кислоты)

c_k, M		$k_{эф} \times 10^3, c^{-1}$			$E_a,$ кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger,$ Дж/(моль К)
общая	мономера	298 К	308 К	318 К		
CH ₃ COOH						
0.176	0.014	0.30	0.86	1.63	43	176
0.349	0.020	0.62	1.70	3.21	42	173
0.698	0.028	1.16	3.32	6.27	43	165
1.04	0.035	1.73	5.15	9.88	45	155
1.50	0.042	2.71	7.18	13.71	41	165
CCl ₃ COOH						
0.000193		0.46	0.97	1.81	56	128
0.000386		0.98	1.96	3.62	54	129
0.000551		1.40	1.94	5.43	55	123
0.000943		2.41	4.82	9.15	55	118
0.00135		3.40	6.35	12.48	54	119
0.00192		4.80	9.60	18.24	56	110

Примечание. Погрешность в определении $k_{эф}$ составляла $\pm 5\%$, $E_a - \pm 10\%$, $\Delta S^\ddagger - \pm 10$ Дж/(моль К).

окси алюминия (I степени активности по Брокману). Идентичность и степень очистки продуктов контролировали по электронным спектрам поглощения и ИК-спектрам [4, 5].

Для кинетических измерений использовали бензол марки “ч”, который с целью дополнительной осушки перегоняли и пропускали через колонку с окисью алюминия I степени активности. Уксусную кислоту марки “х. ч.” дважды вымораживали и осушали путем кипячения с расчетным количеством уксусного ангидрида. Трихлоруксусную кислоту марки “ч” дважды перекристаллизовывали из бензола. Для приготовления водных растворов серной кислоты использовали 96%-ную кислоту и 60%-ный олеум марки “х. ч.” с титриметрическим контролем концентрации полученных растворов.

Изменение концентрации комплексов в ходе реакции определяли или спектрофотометрическим методом (“СФ-46” и “Specord M-40”) путем непосредственного наблюдения за ходом процесса по изменению электронного спектра поглощения (ЭСП) или оптической плотности A на аналитической длине волны, или методом отбора проб с последующим определением спектральных характеристик для быстро охлажденного раствора. Диссоциацию μ -оксодимера исследовали при температурах 25–45°C. В кювете спектрофотометра смешивали предварительно термостатированные бензольные растворы $O(Fe^{III}OФТАП)_2$ ($c^0 = 5.1 \times 10^{-5}$ М) и расчетные количества кислоты. Колебания температуры не превышали ± 0.05 К. За ходом реакции наблюда-

ли по изменению ЭСП и возрастанию оптической плотности при 723 нм. Устойчивость комплекса Fe(III) с октафенилтетраазпорфином изучали методом отбора проб из раствора $(HSO_4)Fe^{III}OФТАП$ ($c^0 = 1.9 \times 10^{-5}$ М) в концентрированной серной кислоте известной концентрации, который термостатировали (± 0.1 К) при 90–135°C. Изменение концентрации комплекса в пробах определяли по величине уменьшения оптической плотности при 619 нм. Поскольку во всех случаях использовался большой избыток кислоты и был обнаружен первый порядок по концентрации c исходного комплекса $(O(Fe^{III}OФТАП)_2$ или $(HSO_4)Fe^{III}OФТАП$), к изучаемым процессам было применено кинетическое уравнение реакции псевдопервого порядка

$$-dc/d\tau = k_{эф}c. \quad (1)$$

Эффективные константы скорости $k_{эф}$ были рассчитаны по наблюдаемому в ходе реакции изменению оптической плотности A_t по уравнению

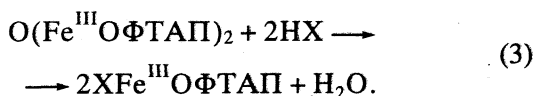
$$k_{эф} = \frac{1}{t} \ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty}. \quad (2)$$

Из температурной зависимости константы $k_{эф}$ по уравнению Аррениуса была определена энергия активации E_a и рассчитана энтропия активации ΔS^\ddagger . Кинетические параметры приведены в табл. 1.

Инфракрасные спектры снимали на ИК-спектрометре “Specord M-80” в КВг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диссоциация μ -оксодимера $O(Fe^{III}OФТАП)_2$. При добавлении уксусной или трихлоруксусной кислоты к раствору $O(Fe^{III}OФТАП)_2$ в бензоле его цвет постепенно изменяется от зеленого до красно-коричневого. В ЭСП (рис. 2) при этом исчезает полоса поглощения μ -оксодимера при 638 нм и появляются полосы около 720 и 550 нм, характерные для мономерных пятикоординатных комплексов $XFe^{III}OФТАП$ [5]. Наблюдаемые спектральные изменения характеризуются наличием изобестических точек. Инфракрасный спектр продукта реакции, выделенного из бензольного раствора после полного отмывания от избытка кислоты водой, помимо полос поглощения макроциклического лиганда содержит характеристические частоты координированного ацетата или трихлорацетата. Таким образом, под действием кислоты μ -оксодимер необратимо диссоциирует с образованием мономерного комплекса (в данном случае $(CH_3COO)Fe^{III}OФТАП$ или $(CCl_3COO)Fe^{III}OФТАП$) в соответствии с уравнением



Если в присутствии даже небольших добавок сильных минеральных кислот (HF, HCl, HBr, HI, H_2SO_4 , HNO_3 и др.) реакция (3) протекает практически мгновенно [5], то в случае карбоновых кислот она протекает медленнее и может быть изучена обычными кинетическими методами, наиболее удобным из которых является спектрофотометрический. Реакция имеет строго первый порядок по концентрации μ -оксодимера, что подтверждается линейным характером зависимости $\ln(c^0/c)$ от времени (рис. 3). Эффективные константы скорости $k_{эф}$, определенные в условиях реакции псевдопервого порядка по уравнению (2), оказались зависимыми от природы кислоты (табл. 1). Как видно из рис. 4а, значения $k_{эф}$ линейно возрастают с ростом общей концентрации кислоты c_{HX} . Однако необходимо заметить, что карбоновые кислоты в неполярных растворителях (таких как бензол) склонны к димеризации [6]. И если в случае CCl_3COOH диссоциация μ -оксодимера проходит уже при низких концентрациях кислоты (10^{-4} – 10^{-3} М), когда большая часть ее молекул находится в мономерной форме, то для диссоциации под действием CH_3COOH необходима гораздо более высокая концентрация кислоты (0.1–2 М), когда она димеризована более, чем на 90% [6]. Поэтому наблюдаемая линейная зависимость величины $k_{эф}$ от общей концентрации уксусной кислоты относится по сути к ее димеру.

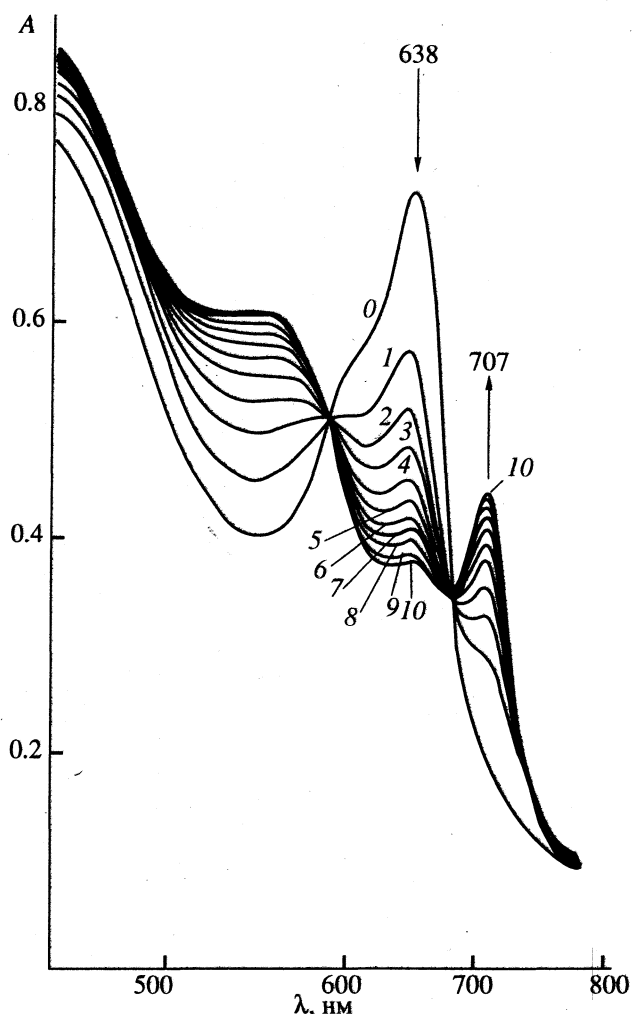


Рис. 2. ЭСП комплекса $O(Fe^{III}OФТАП)_2$ в бензоле (0) при $c^0 = 5 \times 10^{-5}$ М и его изменение через 8, 11, 14, 17, 20, 23, 27, 30 и 33 мин после добавления уксусной кислоты (1 М) при 298 К (1–9); 10 – ЭСП комплекса $(CH_3COO)Fe^{III}OФТАП$ (через 2 ч).

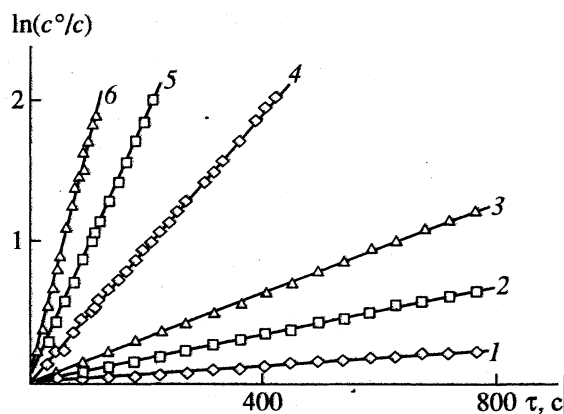


Рис. 3. Зависимости $\ln(c^0/c)$ от времени τ для реакции диссоциации комплекса $O(Fe^{III}OФТАП)$ ($c^0 = 5 \times 10^{-5}$ М) в присутствии уксусной (0.176 М) (1–3) и трихлоруксусной кислот (1.93×10^{-3} М) (4–6) в бензоле при 298 (1, 4), 308 (2, 5) и 318 К (3, 6).

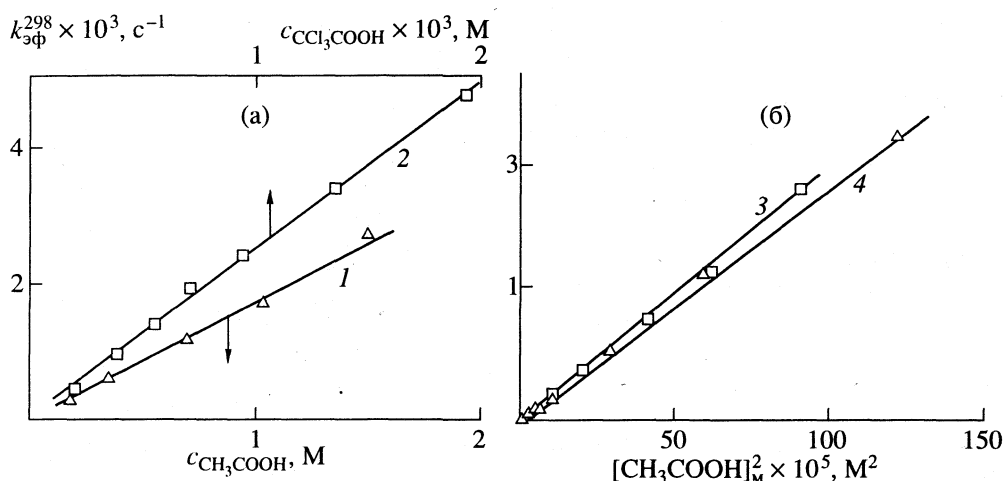


Рис. 4. Зависимости эффективной константы скорости $k_{\text{эф}}^{298}$ реакции диссоциации комплексов $\text{O}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{ОФТАП})_2$ (1–3) и $\text{O}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{ТФП})_2$ [6] (4) в присутствии уксусной (1, 3, 4) и трихлоруксусной кислот (2) в бензоле от общей концентрации кислоты (а) и от квадрата концентрации мономера уксусной кислоты (б).

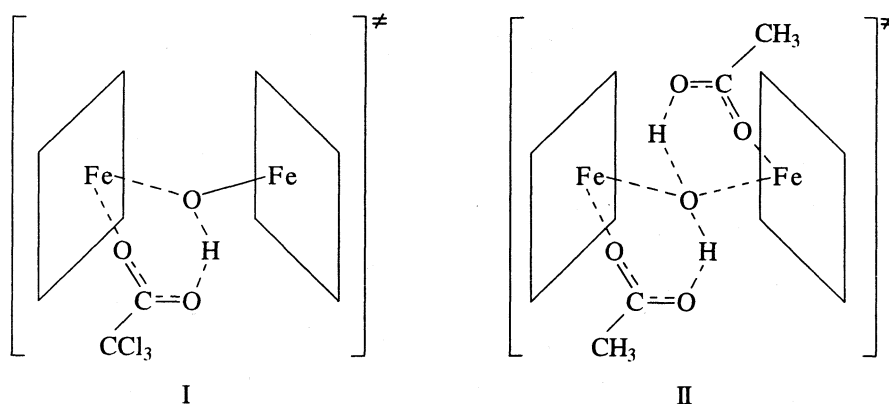


Рис. 5.

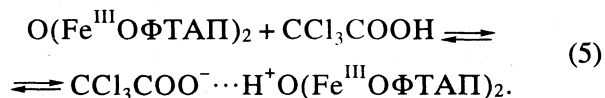
Зависимость же $k_{\text{эф}}$ от концентрации мономера должна быть, следовательно, квадратичной. И на самом деле, как видно из рис. 4б, значения $k_{\text{эф}}$ линейно зависят от квадрата концентрации мономера уксусной кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{M}}$. Концентрация мономерной формы была рассчитана по константе димеризации уксусной кислоты в бензоле $K_{\text{D}}^{298} = 800 \text{ M}^{-1}$ [6].

В присутствии трихлоруксусной кислоты скорость диссоциации прямо пропорциональна как концентрации самого μ -оксодимера, так и концентрации CCl_3COOH , и кинетическое уравнение имеет вид

$$-dc/d\tau = k[\text{CCl}_3\text{COOH}][\text{O}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{ОФТАП})_2]. \quad (4)$$

Константа скорости k является истинной константой, если расщепление μ -оксодимера идет

как одностадийный процесс через переходное состояние типа I (см. рис. 5). В качестве альтернативы может быть также рассмотрен двухстадийный процесс, при котором сначала происходит протонирование мостикового атома кислорода, а затем расщепление димера на медленной стадии. При этом в среде слабополярного бензола на первой равновесной стадии (константа равновесия K) можно ожидать образования ионной пары

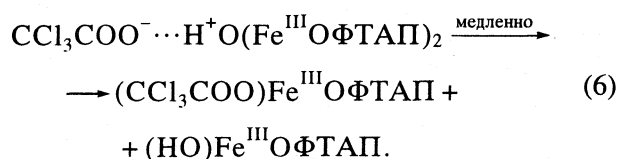


Далее на следующей лимитирующей стадии происходит расщепление μ -оксостика в результате нуклеофильного замещения у атома Fe

Таблица 2. Сравнение кинетических параметров диссоциации μ -оксодимеров комплексов Fe(III) с октафенилтетраазапорфином и тетрафенилпорфином в бензоле

Соединение	$k_m^{298}, c^{-1} M^{-1}$	$k_d^{298}, c^{-1} M^{-1}$	$E_a, кДж/моль$	$-\Delta S^\ddagger, Дж/(моль К)$
CCl₃COOH				
O(Fe ^{III} ОФТАП) ₂	2.51		55	121
O(Fe ^{III} ТФП) ₂ [7]	40		—	—
CH₃COOH				
O(Fe ^{III} ОФТАП) ₂	—	0.00357	43	167
O(Fe ^{III} ТФП) ₂ [7]	0.00019	0.0034	56	120

и образование пентакоординированных трихлорацетат- и гидроксидкомплексов:



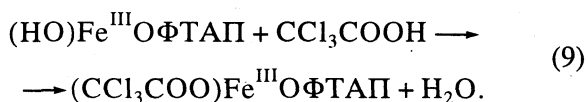
На этой стадии ассоциированный трихлорацетат-ион ионной пары играет роль нуклеофила. Предполагая относительно невысокую основность мостикового атома кислорода, можно допустить, что лишь небольшая часть молекул μ -оксодимера протонирована и равновесие (5) (константа равновесия K) смещено влево. С учетом этого кинетическое уравнение примет вид

$$-dc/d\tau = (k_v/K)[CCl_3COOH][O(Fe^{III}OФТАП)_2]. \quad (7)$$

Поскольку величина K неизвестна, из экспериментально найденных величин $k_{эф}$ может быть определена лишь условная константа k

$$k = k_v/K = k_{эф}/[CCl_3COOH]. \quad (8)$$

В обоих рассматриваемых случаях одним из продуктов реакции является гидроксид-комплекс, который неустойчив в кислой среде и быстро взаимодействует со второй молекулой кислоты



Вследствие спектрального сходства пентакоординированных комплексов [5] реакция (9) не оказывает влияния на определяемую спектрофотометрическим методом эффективную константу $k_{эф}$, а в картине спектральных изменений наблюдаются четкие изобестические точки.

Сходные механизмы диссоциации рассматривались в работах [7, 8] для μ -оксодимеров Fe(III)-тетрафенилпорфина (O(Fe^{III}ТФП)₂) и Fe(III)-дейтеропорфина (O(Fe^{III}ДП)₂). На наш взгляд, в зависимо-

сти от силы кислоты, электронных эффектов в макроциклическом лиганде и свойств среды может реализовываться одно- или двухстадийный механизм диссоциации. В случае сильных кислот, к которым можно отнести и трихлоруксусную, двухстадийный механизм является более предпочтительным. Поскольку константа основности μ -оксомостика K входит в этом случае в кинетическое уравнение (7), следует ожидать, что экспериментально определяемая условная константа k должна быть ниже для макроциклического лиганда с более выраженными акцепторными свойствами. На самом деле, как показывает сравнение с данными работы [7] (табл. 2), в трихлоруксусной кислоте устойчивость μ -оксодимера Fe(III)-тетрафенилпорфина в 15 раз ниже, чем для Fe(III)-октафенилтетраазапорфина, в котором мезо-атомы азота проявляют сильное электронно-акцепторное действие.

Реакция диссоциации в уксусной кислоте проходит значительно медленнее, чем в трихлоруксусной, и имеет особенности. В работе [7] было предположено, что в реакции диссоциации μ -оксодимера Fe(III)-тетрафенилпорфина O(Fe^{III}ТФП)₂ активны как молекулы мономера, так и молекулы димера уксусной кислоты, а величина $k_{эф}$ связана с соответствующими истинными константами скорости k_m и k_d соотношением:

$$k_{эф} = k_m[CH_3COOH]_m + k_d[(CH_3COOH)_2]. \quad (10)$$

Причем, на основе уравнения (10) из экспериментальных значений $k_{эф}$ по методу наименьших квадратов были рассчитаны значения k_m и k_d (1.9×10^{-4} и $3.4 \times 10^{-3} c^{-1} M^{-1}$ соответственно). Для реакции диссоциации комплекса O(Fe^{III}ОФТАП)₂ в уксусной кислоте данное предположение оказалось неприменимым. Использование уравнения (10) дает величины k_m и k_d противоположного знака (3.8×10^{-3} и $-4.3 \times 10^{-3} c^{-1} M^{-1}$ соответственно). По всей вероятности, диссоциация комплекса O(Fe^{III}ОФТАП)₂ проходит лишь под действием

Таблица 3. Кинетические параметры гидропротолитической диссоциации комплекса Fe(III)-октафенилтетраазапорфина в водных растворах концентрированной серной кислоты

$c_{\text{к}}, \%$	$c_{\text{H}_3\text{O}^+}, \text{M}$	$k_{\text{эф}} \times 10^4, \text{с}^{-1}$				$k_{\text{v}}^{298} \times 10^8, \text{с}^{-1} \text{M}^{-2}$
		363 К	383 К	408 К	298 К*	
93.58	5.73	0.88	2.64	8.57	0.00901	2.74
94.75	5.03	0.67	2.08	7.29	0.00686	2.71
95.21	4.67	0.59	1.78	5.82	0.00604	2.77
96.64	3.43	0.35	1.07	3.41	0.00358	3.05
97.68	2.41	0.266	0.79	2.79	0.00272	4.69

Примечание. Погрешность в определении величин $k_{\text{эф}}$ составляет $\pm 6\%$; средние значения: $E_a = 63 \pm 5$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = -161 \pm 10$ Дж/(моль К). Значения $k_{\text{эф}}$ при температуре, отмеченной звездочкой, рассчитаны по уравнению Аррениуса.

димера уксусной кислоты. Кинетическое уравнение в этом случае имеет вид

$$-dc/d\tau = k_d[(\text{CH}_3\text{COOH})_2][\text{O}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{ОФТАП})] \quad (11)$$

Линейная зависимость величины $k_{\text{эф}}$ от квадрата концентрации мономера уксусной кислоты, наблюдаемая как для $\text{O}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{ОФТАП})_2$, так и для $\text{O}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{ТФП})_2$ (рис. 4б), связана с равновесием димер-мономер (константа диссоциации K_D)

$$k_{\text{эф}} = k_d[(\text{CH}_3\text{COOH})_2] = k_d/K_D[\text{CH}_3\text{COOH}]^2_m \quad (12)$$

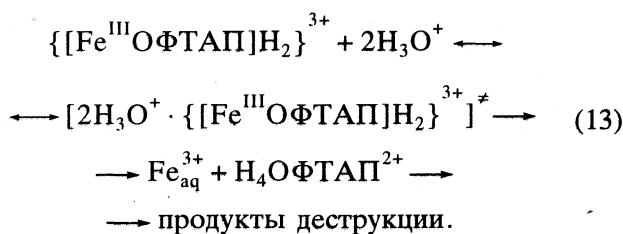
На наш взгляд, при взаимодействии с димерной формой уксусной кислоты, учитывая ее меньшие кислотные свойства и большую нуклеофильность по сравнению с трихлоруксусной кислотой, стадии (5), (6) и (9) сливаются в одну и реакция диссоциации μ -оксодимера проходит через переходное состояние типа II (рис. 5).

Рассчитанные из уравнения (12) значения истинных констант скорости k_d для диссоциации комплексов $\text{O}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{ОФТАП})_2$ и $\text{O}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{ТФП})_2$ (по данным [7]) приведены в табл. 2. Как видно из данных этой таблицы, реакция диссоциации в присутствии уксусной кислоты, являясь по сути одностадийной (переходное состояние II), проходит с более низкими значениями энергии и энтропии активации, чем многостадийная реакция в присутствии трихлоруксусной кислоты (реакции (5), (6), (9)). Скорость диссоциации в уксусной кислоте в сравнимых концентрационных условиях на несколько порядков ниже, чем в трихлоруксусной кислоте. Интересно, что в уксусной кислоте устойчивость μ -оксомостика к диссоциации практически не зависит от строения макроциклического лиганда. Это, возможно, связано с тем, что в переходном состоянии типа II происходит одновременное взаимодействие молекулы уксусной кислоты с основным центром – атомом кислорода и электрофильным –

атомом Fe, на которые свойства макроциклического лиганда оказывают противоположное взаимно компенсирующее действие.

Диссоциация $(\text{HSO}_4)\text{Fe}^{\text{III}}\text{ОФТАП}$. Образующиеся в результате диссоциации μ -оксодимера $\text{O}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{ОФТАП})_2$ мономерные пентакоординационные комплексы $\text{XFe}^{\text{III}}\text{ОФТАП}$ оказались очень устойчивыми. Как нами было показано ранее [4], ни в 100%-ной уксусной кислоте, ни в ее смесях с серной кислотой вплоть до 100%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре они не диссоциируют на макроциклический лиганд и ион Fe^{3+} , наблюдается лишь диссоциация аксиального ацидо-лиганда X^- и усиление степени кислотно-основного взаимодействия с мезо-атомами азота. При концентрации серной кислоты более 90%, как в уксуснокислых, так и в водных растворах существует двукратно-протонированная по мезо-атомам азота форма $\{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{ОФТАП})\text{H}_2]^{3+}$, которая может стабилизироваться за счет аксиальной ассоциации двух гидросульфат-анионов – $\{[(\text{HSO}_4)_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{ОФТАП})\text{H}_2]^+$. Нагревание раствора комплекса в моногидрате при 70°C в течение двух часов приводит, как и в случае других комплексов октафенилтетраазапорфина [9, 10], к сульфированию фенильных групп и образованию растворимого в воде октасульфопроизводного. Добавка воды к моногидрату ингибирует процесс сульфирования (при нагревании в 96%-ной H_2SO_4 образования сульфопроизводного не наблюдается), одновременно ускоряя процесс диссоциации самого комплекса, который оказался тем не менее очень устойчивым. Удаление атома железа из его состава происходит с заметной скоростью лишь при температуре более 90°C. В этих условиях образующийся при диссоциации макроциклический тетраазапорфиновый лиганд подвергается мгновенной деструкции [9, 11]. Изучение кинетики диссоциации в 90–98%-ной водной серной кислоте при 90–135°C показало, что реакция имеет первый порядок по концентрации протонированного комплекса и

второй по иону гидроксония H_3O^+ (табл. 3). В 90–97%-ной H_2SO_4 (7–3 М H_3O^+) зависимость $\lg c_{H_3O^+} - \lg k_{эф}^{298}$ имеет прямолинейный характер с тангенсом угла наклона 1.8 (рис. 6). При больших концентрациях вследствие сульфирования наблюдается отклонение от прямолинейности. Диссоциация подчиняется, таким образом, тримолекулярному гидропротолитическому механизму S_{NE}^3 диссоциации, обоснованному для комплексов порфиринов и фталоцианинов [12] и наблюдавшемуся для наиболее стабильного Со-комплекса незамещенного тетраазапорфина (СоТАП) [13] и Al-комплекса октафенилтетраазапорфина $((HSO_4)AlOFTAП)$ [9]



Комплекс Fe-октафенилтетраазапорфина оказался гораздо устойчивее Fe-комплексов порфиринов. Так, время его полураспада ($\tau_{1/2}$), оцененное из значения $k_{эф}$ при 25°C в 94.7%-ной H_2SO_4 ($c_{H_3O^+} = 5$ М) составляет около двух недель, а для Fe-тетрафенилпорфина даже в 5 М растворе серной кислоты в уксусной составляет всего 2 ч [14]. В водной же серной кислоте Fe-порфирины диссоциируют мгновенно [12]. Стабилизирующее влияние азазамещения в порфириновом лиганде на устойчивость металлокомплексов в серной кислоте отмечалось и ранее [13, 15]. Это связано с уменьшением размера центральной координационной полости в результате азазамещения (расстояние Fe–N уменьшается с 2.07 до 1.93 Å [16]) и упрочением связи Fe–N вследствие усиления координационного взаимодействия и макроциклического эффекта [17]. Данные мессбауэровской спектроскопии подтверждают усиление участия в σ -связывании орбитали $d_{x^2-y^2}$ в Fe-октафенилтетраазапорфирине по сравнению с Fe-порфиринами [18].

Более удивительным оказался факт большей устойчивости изученного комплекса по сравнению с Fe-фталоцианином. По данным [12, с. 139], $(HSO_4)FeФц$ относится к группе лабильных комплексов фталоцианина и время его полураспада в 17.65 М серной кислоте ($c_{H_3O^+} = 6.2$ М) составляет всего 3.5 ч при 25°C. Обычно комплексы тетраазапорфиринов с другими металлами хоть и приближаются по прочности к комплексам фталоцианинов, но все же уступают им [13, 15]. Возможно,

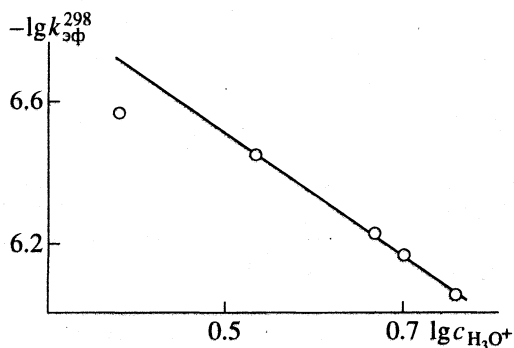
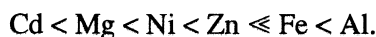


Рис. 6. Зависимость $\lg k_{эф}^{298}$ от $\lg c_{H_3O^+}$ для реакции протолитической диссоциации комплекса $(HSO_4)Fe^{III}OFTAП$ в водной серной кислоте.

причина этого связана с тем, что для комплексов Fe(III)-тетраазапорфиринов [16] (и в том числе для $(HSO_4)Fe^{III}OFTAП$ [5]) более характерно промежуточное спиновое состояние атома Fe, при котором $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь вакантна и способна к σ -связыванию, в то время как ион $[(SO_4)Fe^{III}Фц]^-$ является высокоспиновым комплексом [19]. Таким образом, октафенилтетраазапорфин образует наиболее стабильный комплекс с Fe(III)



По своей устойчивости в серной кислоте комплекс $(HSO_4)Fe^{III}OFTAП$ ($k_v^{298} = 2.7 \times 10^{-8} \text{ c}^{-1} \text{ M}^{-2}$) несколько уступает Al-комплексу $((HSO_4)Al^{III}OFTAП, k_v^{298} = 7.64 \times 10^{-11} \text{ c}^{-1} \text{ M}^{-2}$ [9]), который среди фталоцианинов относится к ряду стабильных $((HSO_4)Al^{III}Фц, k_v^{298} = 3.94 \times 10^{-10} \text{ c}^{-1} \text{ M}^{-2}$ [12, с. 143]). Учитывая данные по лабильным комплексам Mg, Zn, Cd и Ni [20], комплексы октафенилтетраазапорфина можно расположить в следующий ряд по возрастанию устойчивости в кислых средах:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cook A.H. // J. Chem. Soc. 1938. P. 1761.
2. Барканова С.В., Деркачева В.М., Желтухин И.А. и др. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. № 9. С. 2018.
3. Stuzhin P.A., Latos-Grazinski L., Ezierski A. // Trans. Met. Chem. 1989. V. 14. № 1. P. 341.
4. Стужин П.А., Хамдуш М., Березин Б.Д. // Координац. химия. 1995. Т. 21. № 5. С. 379.
5. Stuzhin P.A., Hamdush M., Ziener U. // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 236. № 1–2. P. 131.
6. Davis M.M., Paabo M. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. № 6. P. 1804.

7. Голубчиков О.А., Березин Б.Д., Казакова И.М., Березин М.Б. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 1. С. 83.
8. Березин Б.Д., Трофименко Г.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 11. С. 3133.
9. Стужин П.А. Кислотно-основные и донорно-акцепторные свойства тетраазпорфина, его функциональных производных и их комплексных соединений: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1985. 216 с.
10. Чижова Н.В. Реакции электрофильного замещения в ароматических макроциклах азапорфиринов: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1990. 164 с.
11. Хелевина О.Г., Стужин П.А., Свинова С.В., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 6. С. 1409.
12. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
13. Березин Б.Д., Хелевина О.Г., Стужин П.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 9. С. 2189.
14. Березин Б.Д., Дробышева А.Н., Венедиктов Е.А. // Координац. химия. 1976. Т. 2. № 3. С. 346.
15. Хелевина О.Г., Березин Б.Д., Стужин П.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 8. С. 1881.
16. Fitzgerald J.P., Haggerty B.S., Rheingold A.L. et al. // Inorg. Chem. 1992. V. 31. № 11. P. 2006.
17. Березин Б.Д., Ениколопан Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988.
18. Стужин П.А., Мигалова И.С., Березин Б.Д. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 12. С. 2004.
19. Kennedy V.J., Murray K.S., Zwack P.R. et al. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 15. P. 2539.
20. Березин Б.Д., Хелевина О.Г. // Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Н.С. Ениколопана. М.: Наука, 1985. С. 83.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.49:546.48+546.815

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ Cd^{2+} И Pb^{2+} С ИМИНОДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

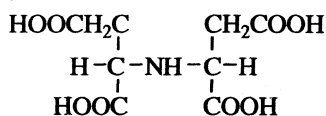
© 1996 г. В. П. Васильев, Г. А. Зайцева, Н. В. Тукумова

Ивановская государственная химико-технологическая академия

Поступила в редакцию 22.11.94 г.

Потенциометрическим методом изучено комплексообразование ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} с иминодиантарной кислотой при $I = 0.1$ (KNO_3) и $25^\circ C$. Установлено образование комплексных частиц состава CdH_2L , $CdHL^-$, CdL^{2-} , PbL^{2-} , PbL_2^{6-} , рассчитаны их константы устойчивости.

Иминодиантарная кислота (H_4L) относится к классу комплексонов производных дикарбоновых кислот, у которых два остатка янтарной кислоты связаны между собой посредством иминного атома азота:



В литературе имеются данные по константам устойчивости комплексов H_4L с ионами щелочноземельных металлов и Mg^{2+} ($\lg \beta_{MgL^{2-}} = 5.50 \pm 0.05$) [1], а также с Zn ($\lg \beta_{ZnL^{2-}} = 10.20 \pm 0.1$), Cu^{2+} и Ni^{2+} [2, 3]. Однако соответствующие значения для комплексов Cd^{2+} и Pb^{2+} отсутствуют.

Цель настоящей работы – исследование процессов комплексообразования H_4L с ионами $Cd(II)$ и $Pb(II)$ в водном растворе при $I = 0.1$ (KNO_3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кислота H_4L синтезирована в Тверском государственном университете. Чистоту кристаллического препарата контролировали потенциометрическим методом. Соль $Cd(NO_3)_2$ марки “ч” перекристаллизовывали из воды, $Pb(NO_3)_2$ марки “х. ч.” использовали без очистки. Концентрацию растворов этих солей определяли комплексонометрически. Для создания ионной силы использовали KNO_3 марки “ч. д. а.”, перекристаллизованный из воды. Титрантом служил KOH , не содержащий карбонатов. Раствор соли кадмия смешивали с водным раствором H_4L , а раствор соли свинца – с нейтрализованным до K_2H_2L раствором комплексона, поскольку кислота H_4L не растворялась в водном растворе соли свинца. В том и другом случаях к раствору добавляли нитрат калия для поддержания заданной ионной силы. Аликвоту раствора помещали в термостатиру-

ванную ячейку, раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки. Величину ЭДС цепи, состоящей из стеклянного и хлорсеребряного электродов, измеряли каждый раз после добавления очередной порции титранта (0.05–0.2 мл) с помощью милливольтметра $pH-150$. Равновесие считали установившимся, если значение ЭДС не изменялось в пределах 0.001В в течение 5 мин. Калибровку стеклянного электрода проводили по растворам HCl пяти различных концентраций при $I = 0.1$ (KNO_3). Полученные при обработке по методу наименьших квадратов значения $E_{\text{каж}}^0 = 0.2269V$ и $\text{tg} \alpha = 0.0588$ использовали для расчета pH растворов.

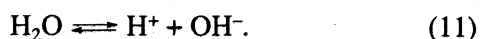
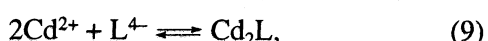
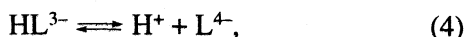
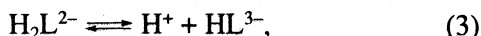
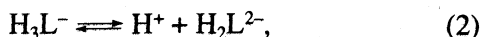
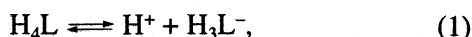
Соотношения $Cd : H_4L$ в исследуемом растворе составляли 1 : 1, 1 : 2, 1 : 5, 2 : 1. Концентрацию металла изменяли в интервале от 1×10^{-3} до 2×10^{-2} моль/л. При соотношении $Cd : H_4L = 2 : 1$ в ходе титрования при $pH 7.4$ выпал осадок, который не растворялся при дальнейшем добавлении титранта.

Соотношения $Pb : H_4L$ составляли 1 : 5, 1 : 7, $Cd_{Pb(NO_3)_2}^0 = 2 \times 10^{-3}$ и 4×10^{-3} моль/л. Меньшие соотношения $Pb : H_4L$ (1 : 1, 1 : 2, 1 : 4) не могли быть использованы ввиду выпадения в начале титрования ($pH 3.5$) осадков, которые не растворялись при добавлении раствора KOH .

Экспериментальные данные обрабатывали на ЭВМ ЕС-1050 по универсальной программе $pH-METR$, предназначенной для расчета равновесий с произвольным числом реакций в растворе, алгоритм которой описан в [4]. Программа позволяет сделать также выбор схемы, состоящей из набора уравнений, наиболее точно описывающих равновесия в системе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исследуемой системе Cd^{2+} - H_4L возможно протекание следующих реакций:



Аналогичные равновесия реализуются в системе Pb^{2+} - H_4L .

Константы ступенчатой диссоциации иминодиянтарной кислоты, приведенные в работе [1] при $I = 0.1$ (KNO_3), 25°C и при $I = 0.5, 1.0, 1.5$ (KNO_3), 25°C в работе [5] существенно различаются. Значения pK из работы [5] были пересчитаны нами на $I = 0.1$ по уравнению Девис. В табл. 1 приведены значения констант диссоциации H_4L , полученные в работах [1, 5] и в нашей лаборатории.

Значения трех первых констант, приведенные в [1], намного выше полученных в [5] и нами. Од-

нако отсутствие экспериментальных данных в работе [1] не позволяет оценить точность полученных констант диссоциации. Значение pK_4 в работе [5], по-видимому, завышено. Для расчетов были использованы значения констант диссоциации, полученные нами. Значения констант гидролиза ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} ($pK_{\text{CdOH}^+} = 7.62$, $pK_{\text{PbOH}^+} = 7.0$) взяты из [6].

Обработку экспериментальных данных для системы Cd^{2+} - H_4L в интервале pH 3–5 проводили с учетом протекания в растворе реакций (1)–(11). Математическая обработка экспериментальных данных показала, что система Cd^{2+} - H_4L при соотношении $\text{Cd}^{2+} : \text{H}_4\text{L} = 1 : 1$, а также при избытке катионов металла наилучшим образом описывается, если допустить существование в растворе частиц CdH_2L , CdHL^- и CdL^{2-} . При избытке лиганда в растворе одновременно присутствуют частицы CdHL^- и CdL^{2-} . Величины $\lg\beta$ для CdH_2L , CdHL^- , CdL^{2-} приведены в табл. 2. Значения $\lg\beta$ определены как средние из результатов 3–4 опытов, погрешность дана как вероятное отклонение среднего арифметического с учетом критерия Стьюдента при коэффициенте надежности 0.95. Удовлетворительное постоянство значений $\lg\beta$, полученных при двух начальных концентрациях металла (2×10^{-3} и 1×10^{-2} моль/л) свидетельствует о надежности полученных результатов. Как видно из данных табл. 2, при разных соотношениях $\text{Cd} : \text{H}_4\text{L}$ получаются совпадающие между собой значения $\lg\beta$ для частиц одного состава.

Рассчитанная по приведенным данным диаграмма распределения (рисунок) показывает, что

Таблица 1. Значения pK диссоциации иминодиянтарной кислоты при $I = 0.1$ (KNO_3) и 25°C

pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	Ссылка
2.96 ± 0.05	3.84 ± 0.02	4.83 ± 0.05	10.12 ± 0.04	[1]
1.95 ± 0.08	3.16 ± 0.03	4.43 ± 0.04	10.43 ± 0.06	[5]
1.97 ± 0.09	3.24 ± 0.02	4.24 ± 0.08	10.00 ± 0.05	наши данные

Таблица 2. Логарифмы констант устойчивости $\lg\beta$ комплексов Cd(II) с иминодиянтарной кислотой при различных отношениях $\text{Cd} : \text{H}_4\text{L}$ и начальных концентрациях Cd^{2+}

CdL	CdHL	CdH_2L	CdL	CdHL
	1 : 1, 1×10^{-2} моль/л		1 : 2, 2×10^{-3} моль/л	
8.30 ± 0.02	3.11 ± 0.02	2.14 ± 0.04	8.24 ± 0.03	2.98 ± 0.04
8.28 ± 0.03	3.05 ± 0.03	2.08 ± 0.06	8.27 ± 0.03	3.10 ± 0.04
8.27 ± 0.02	3.07 ± 0.02	2.13 ± 0.03	8.28 ± 0.03	2.93 ± 0.03
	1 : 1, 2×10^{-3} моль/л		1 : 5, 1×10^{-3} моль/л	
8.37 ± 0.02	3.14 ± 0.02		8.35 ± 0.03	2.94 ± 0.04
8.39 ± 0.02	3.09 ± 0.02		8.31 ± 0.04	2.93 ± 0.05
	2 : 1, 2×10^{-2} моль/л		8.35 ± 0.02	2.93 ± 0.03
8.33 ± 0.01	2.97 ± 0.01	2.00 ± 0.01		
8.37 ± 0.01	2.99 ± 0.01	1.99 ± 0.01		
8.37 ± 0.01	2.98 ± 0.01	1.96 ± 0.02		

Таблица 3. Логарифмы констант устойчивости (lgβ) комплексов Pd(II) с иминодиянтарной кислотой при различных отношениях Pb²⁺ : H₄L и начальных концентрациях Pb²⁺

PbL ²⁻	PbL ₂ ⁶⁻	PbL ²⁻	PbL ₂ ⁶⁻	PbL ²⁻	PbL ₂ ⁶⁻
1 : 5, 2 × 10 ⁻³ моль/л		1 : 5, 4 × 10 ⁻³ моль/л		1 : 7, 4 × 10 ⁻³ моль/л	
9.77 ± 0.10	16.27 ± 0.10	9.75 ± 0.06	16.23 ± 0.15	9.64 ± 0.06	16.27 ± 0.10
9.88 ± 0.10	16.28 ± 0.10	9.88 ± 0.05	16.20 ± 0.15	9.62 ± 0.06	16.29 ± 0.12
9.82 ± 0.10	16.25 ± 0.10	9.83 ± 0.05	16.34 ± 0.15	9.59 ± 0.07	16.14 ± 0.14
9.82 ± 0.10	16.34 ± 0.10			9.60 ± 0.06	16.43 ± 0.15

молекулярная форма CdHL⁻ в заметных количествах присутствует в растворе в интервале pH 2.45–4.80. Максимальное количество этой формы составляет 50% от исходной концентрации металла при pH 4.30, тогда как форма CdL²⁻ регистрируется в растворе при pH 3.25, а при pH 4.80 ее количество достигает 60%.

Предполагалось, что при соотношениях Pb : H₄L = 1 : 5 и 1 : 7 возможно образование комплексов состава PbH₂L, PbHL⁻, PbL²⁻, PbL₂⁶⁻. Расчеты показали, что частица PbH₂L в растворе отсутствует, а доля комплекса PbHL⁻ мала (~10%).

Математическая обработка экспериментальных данных показала, что при выбранных соотношениях Pb : H₄L система наиболее точно описывается схемой, включающей образование комплексных частиц PbL²⁻ и PbL₂⁶⁻. Величины lgβ для них, приведенные в табл. 3, показывают, что получены

хорошо сходящиеся результаты для частиц одного вида при различных соотношения Pb : H₄L. Надежность значений lgβ подтверждается также и тем, что при Pb : H₄L = 1 : 5, и начальных концентрациях Pb²⁺ 2 × 10⁻³ и 4 × 10⁻³ моль/л получены удовлетворительно совпадающие результаты.

Образование комплексов PbL²⁻ и PbL₂⁶⁻ наблюдается в интервале pH 3.5–4.90. Максимальное количество формы PbL²⁻ составляет 96% при pH 4.20, а PbL₂⁶⁻ – 16% при pH 4.90

Ниже приведены величины констант устойчивости комплексов Mg²⁺ [1], Zn²⁺ [3], а также Cd²⁺ и Pb²⁺ с иминодиянтарной кислотой при 298 К и I = 0.1:

Комплекс	MgL ²⁻	CdL ²⁻	PdL ²⁻	ZnL ²⁻
lgβ	5.50 ± 0.05	8.33 ± 0.08	9.75 ± 0.09	10.20 ± 0.1

Видно, что ионы Pb²⁺ образуют более устойчивые комплексы с иминодиянтарной кислотой, чем ионы Cd²⁺ и Mg²⁺, и менее устойчивые, чем ионы Zn²⁺.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малахаев Е.Д., Никольская В.М., Горелов И.П. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 11. С. 2601.
2. Горелов И.П., Ноер Х.Ф., Феофанова М.А. // Тез. докл. XVII Всесоюз. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Минск, 1990. Ч. 2. С. 248.
3. Костромина Н.А., Тананаева Н.Н., Гороховатская М.Я. // Изучение комплексообразования иминодиянтарной кислоты с цинком методом ПМР / Под ред. Н.В. Григорьева. Тверь, 1990. С. 31.
4. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
5. Черников В.В. Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиянтарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N'-диметилфосфоновой кислот: дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
6. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979.

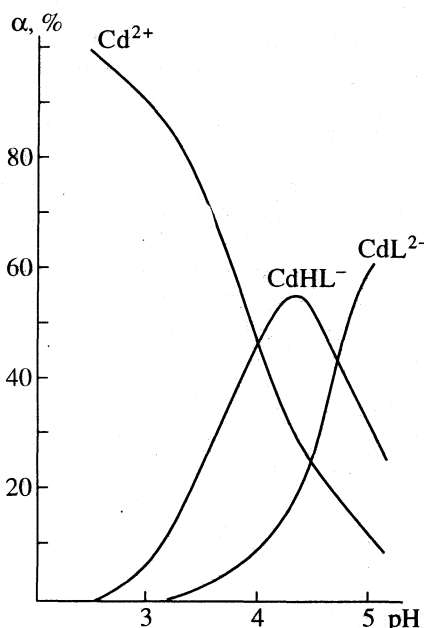


Диаграмма долевого распределения в системе Cd²⁺-H₄L; c_{Cd²⁺}⁰ = 1 × 10⁻³ моль/л, [H₄L]₀ = 5 × 10⁻³ моль/л.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8,541.67,539.171

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД–ТРИХЛОРМЕТАН

© 1996 г. В. А. Дуров, И. Ю. Шилов

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

Поступила в редакцию 23.11.94 г.

Проведено изучение надмолекулярной организации в растворах диметилсульфоксид–трихлорметан. Приведены выражения для расчета избыточных термодинамических функций (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия), коэффициентов активности компонентов и статической диэлектрической проницаемости (дипольного фактора корреляции) растворов. Обоснована модель, включающая самоассоциацию диметилсульфоксида и образование молекулярных комплексов диметилсульфоксида и трихлорметана состава 1 : 1 и 1 : 2. Получены значения термодинамических и структурных параметров ассоциативных процессов. Показана возможность единого описания и анализа молекулярной природы термодинамических и диэлектрических свойств растворов диметилсульфоксид–трихлорметан в рамках квазихимических моделей.

Одно из перспективных направлений в теоретических исследованиях жидких систем связано с разработкой и применением квазихимических моделей [1–3]. В настоящее время основное внимание в квазихимическом рассмотрении уделяется изучению типичных фрагментов надмолекулярной структуры жидкостей, характеризующихся дальними трансляционно-ориентационными корреляциями молекул [1–3], и их проявлениям в физико-химических свойствах жидких систем.

При исследовании свойств растворов в рамках квазихимического подхода существенным является обоснование модели ассоциации, отвечающей наиболее характерным для данной системы надмолекулярным образованиям. Выбор модели ассоциации осуществляется как исходя из качественного анализа экспериментального материала, так и путем решения обратной задачи [1–3]. Один из путей решения этой проблемы заключается в едином описании ряда физико-химических свойств одной системы в широком интервале параметров состояния. Исследование такого рода было проведено, в частности, для растворов диметилкетон–трихлорметан, обладающих большими отрицательными (в термодинамическом смысле) отклонениями от идеальности, обусловленными в первую очередь образованием комплексов между разнородными молекулами компонентов раствора [4]. Другая возможность открывается при изучении жидких систем, обладающих сходными физико-химическими свойствами и, как можно полагать, близкими типами надмолекулярной упорядоченности.

В этом смысле аналогом системы диметилкетон–трихлорметан представляются растворы диметилсульфоксида (ДМСО) в трихлорметане.

Анализ функций смешения данных растворов показывает, что эта система обладает еще более ярко выраженными отрицательными отклонениями от идеальности. Избыточные энергия Гиббса G^E , энтальпия H^E , энтропия S^E превышают по абсолютной величине соответствующие функции раствора диметилкетон–трихлорметан примерно в полтора раза (при $T = 293$ К) [5–8]. Зависимости этих функций от состава обладают характерной асимметрией для обеих систем: их минимум отвечает составу с содержанием ацетона (ДМСО) $x_A^0 = 0.4$ мол. доли. Избыточный объем смешения растворов диметилсульфоксид–трихлорметан V^E [9] также больше по абсолютной величине и обладает характерной S-образной зависимостью от состава.

Исходя из общехимических соображений и основываясь на результатах изучения растворов диметилкетон–трихлорметан [4], разумно предположить существование в системе ДМСО–трихлорметан молекулярных комплексов типа АВ и АВ₂ (здесь и далее А обозначает ДМСО, а В – трихлорметан).

Это предположение подтверждается анализом экспериментальных данных. Существование комплекса АВ₂ проявляется на диаграмме плавкости системы ДМСО–трихлорметан [10, 11], имеющей две эвтектические точки и максимум, отвечающий составу $x_A^0 = 0.33$ мол. доли. Образование водородной связи между молекулами ДМСО и трихлорметана приводит к смещению полосы поглощения валентных колебаний связи SO в сторону низких частот при увеличении концентрации трихлорметана в растворе, причем удается провести

отнесение полос поглощения, отвечающих как комплексу АВ, так и комплексу АВ₂ [6]. В данной системе была обнаружена также дополнительная полоса с частотой в области около 100 см⁻¹, отвечающая, по мнению авторов работы [12], колебаниям водородной связи. На образование комплексов указывают также результаты, полученные методами ЯМР [13–15] и ЯКР ³⁵Сl [16]. Однако в двух последних работах при интерпретации экспериментальных результатов авторы ограничились рассмотрением только равновесия $A + B \rightleftharpoons AB$. При этом были получены следующие оценки для энтальпии образования комплекса АВ: $\Delta H_1 = -6.7$ кДж/моль [15] и -19.7 кДж/моль [16]. Такое разительное несовпадение результатов свидетельствует о неадекватности модельных и расчетных приближений, использованных при обработке опытных данных.

На основе модели идеального ассоциированного раствора (ИАР) [1] с учетом образования комплексов АВ и АВ₂ были довольно успешно описаны избыточные функции G^E , H^E , S^E растворов ДМСО–трихлорметан [6]. Из данных о зависимости констант равновесия процессов последовательного комплексообразования от температуры были получены следующие значения энтальпий реакций комплексообразования: $\Delta H_1 = -9.8$ кДж/моль, $\Delta H_2 = -6.5$ кДж/моль (ΔH_2 относится к равновесию $A + AB \rightleftharpoons AB_2$). Используя те же самые уравнения модели ИАР, но на основе более ранних данных по равновесию жидкость–пар [5], авторы работы [17] получили значения $\Delta H_1 = -11$ кДж/моль, $\Delta H_2 = -5$ кДж/моль. В работе [18] энтальпии реакций были вычислены на основании значения констант равновесия, полученных ранее в работе [17], и экспериментально измеренных парциальных мольных энтальпий смешения; в итоге были получены значения $\Delta H_1 = -10.4$ кДж/моль, $\Delta H_2 = -6.3$ кДж/моль.

Сказанное позволяет констатировать, что модель ИАР в рамках ассоциативной схемы $A + B + AB + AB_2$ вполне удачно описывает термодинамические свойства системы. Однако, как отмечалось в работе [6], согласие теории с экспериментом могло быть случайным и обусловленным взаимной компенсацией ряда неучтенных факторов. Наряду с общими приближениями модели ИАР [1] неисследованным остается вопрос о проявлении универсальных межмолекулярных взаимодействий в термодинамических свойствах растворов ДМСО–трихлорметан, в частности, неясна роль высокой полярности молекулы ДМСО ($\mu = 3.96$ D [19]). Поэтому представляет интерес анализ термодинамических свойств растворов ДМСО–трихлорметан в рамках модели неидеального ассоциированного раствора

(НАР) [1, 20], позволяющей учесть роль указанных факторов. Данная работа посвящена анализу как избыточных термодинамических функций растворов ДМСО–трихлорметан, так и, впервые, значений статической диэлектрической проницаемости этих растворов в рамках квазихимического подхода [1–3].

При выборе модели ассоциации растворов ДМСО–трихлорметан необходимо учитывать способность молекул ДМСО к самоассоциации. Об этом, помимо “аномально” высоких значений температур плавления и кипения, и энтальпии испарения чистого ДМСО [21], свидетельствуют также и криоскопические исследования разбавленных растворов ДМСО в бензоле [22], ИК-спектры разбавленных растворов ДМСО в тетрахлорметане [23], а также зависимости от температуры средней статистической анизотропии поляризуемости [24] и дипольного фактора корреляции чистого диметилсульфоксида [25]. Это обстоятельство делает указанную аналогию между растворами диметилкетона и ДМСО в трихлорметане несколько ограниченной. Впрочем, систематической и закономерное отклонение диэлектрической проницаемости чистого ДМСО от уравнения Онсагера было подвергнуто сомнению в работе [26]. Однако выводы автора этой работы об отсутствии ассоциации в жидком ДМСО базировались на не слишком точных данных по диэлектрической проницаемости, полученных в работе [27], в чем можно убедиться при их сравнении с многочисленными результатами более поздних измерений [28–30].

Имеющиеся данные позволяют высказать лишь весьма общие суждения о составе и структуре ассоциатов ДМСО. Учитывая, что дипольный фактор корреляции чистого ДМСО меньше единицы [25], можно утверждать, что для молекул в ассоциатах характерна в среднем тенденция к антипараллельной ориентации дипольных моментов молекул в ассоциатах (угол между диполями меньше 90°). В литературе обсуждалось вероятное образование как циклических димеров, так и цепочечных образований [21, 23, 25]. В данной работе, из соображений простоты модели, учитывается лишь образование димеров с нулевым дипольным моментом. Таким образом, для описания свойств растворов ДМСО–хлороформ предлагается ассоциативная схема: $A + B + A_2 + AB + AB_2$.

Другое интересное, хотя и менее существенное отличие ДМСО от диметилкетона, заключается в том, что молекула ДМСО имеет не плоское, а пирамидальное строение [21], и поэтому направление дипольного момента молекулы ДМСО не совпадает с направлением связи OS. Необходимую для анализа структуры ассоциативных

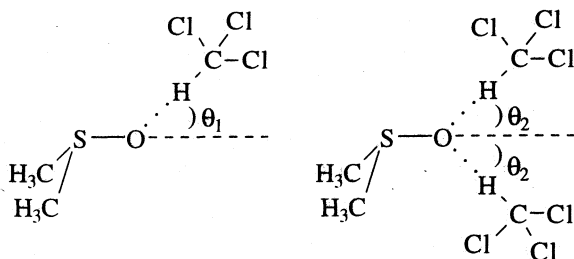


Рис. 1. Структура комплексов диметилсульфоксида с трихлорметаном.

образований систему координат, связанную с молекулой ДМСО, введем следующим образом: направим ось x вдоль связи OS , а ось y направим так, чтобы биссектриса угла CSC лежала в плоскости xy и составляла с осью y острый угол. Используя геометрические параметры молекулы ДМСО [21] и принимая, что дипольный момент фрагмента $(CH_3)_2S$ совпадает с дипольным моментом диметилсульфида ($\mu = 1.5$ D [19]), можно вычислить величины проекций дипольного момента молекул ДМСО на координатные оси: $\mu_{a(x)} = 3.703$ D, $\mu_{a(y)} = 1.404$ D. Предполагая sp^3 -гибридизацию атома кислорода в молекуле ДМСО, принимаем, что углы θ_1, θ_2 в комплексах AB, AB_2 (рис. 1) равны $180^\circ - 109^\circ = 71^\circ$.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Согласно модели НАР [1, 20], коэффициенты активности компонентов и избыточные функции раствора выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} \gamma_{A(B)} &= \gamma_{A(B)}^{ass} \gamma_{A(B)}^{dip} \gamma_{A(B)}^{dis}, \\ H^E &= H^{E, ass} + H^{E, dip} + H^{E, dis}, \end{aligned} \quad (1)$$

где отдельные сомножители (слагаемые) отражают вклады в неидеальность раствора, обусловленные соответственно специфическими и отталкивательными (индекс *ass*), дисперсионными (индекс *dis*) и дипольными (индекс *dip*) взаимодействиями.

Имеем [1]

$$\begin{aligned} \gamma_A^{ass} &= \frac{c_{A_1}}{x_A c_{A_1}} \exp\left(\frac{1}{n_A} - \frac{V_{m,A}}{n_{AB} V_m}\right), \\ \gamma_B^{ass} &= \frac{c_{B_1} V_{m,B}}{x_B} \exp\left(1 - \frac{V_{m,B}}{n_{AB} V_m}\right), \end{aligned} \quad (2)$$

где c – мольно-объемная концентрация, V_m – мольный объем, x – мольная доля; здесь и далее нижние индексы A, B вместе с верхним значком “0” означают, что величина относится к брутто-ком-

поненту, индексы A_1, B_1, A_2, AB, AB_2 соответствуют мономерам и ассоциативным комплексам, n_{AB} – средняя степень ассоциации

$$n_{AB} = (c_A^0 + c_B^0) / (c_{A_1} + c_{B_1} + c_{A_2} + c_{AB} + c_{AB_2}), \quad (3)$$

а \bar{n}_A – средняя степень ассоциации в чистом ДМСО.

Вклады дипольных взаимодействий в коэффициенты активности компонентов даются соотношениями [20, 31]

$$\begin{aligned} \gamma_{A(B)}^{dip} &= \\ &= \exp((Q_{A_1(B_1)} - \bar{Q}_{A_1(B_1)}^{A(B)} \pm x_{B(A)}^0 S) / RT), \end{aligned} \quad (4)$$

где величины Q_k , ($k = A, B$), S определяются уравнениями

$$Q_k = \frac{4\pi N_A^2 (\epsilon_s - 1)(\epsilon_{\infty, k} + 2) \mu_k^2}{9 (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty, k}) V_{m, k}}, \quad (5)$$

$$S = -\frac{4\pi N_A^2 V_m}{9} \left(\frac{\partial \epsilon_s}{\partial x_A^0} \right) \frac{(\epsilon_{\infty} + 2)^2}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty})^2} \sum_{i, j} c_{A_i B_j} \frac{M_{A_i B_j}^2}{V_{m, A_i B_j}}. \quad (6)$$

В соотношениях (4)–(6) ϵ_s и ϵ_{∞} – статическая и деформационная диэлектрические проницаемости раствора (последняя оценивается по аддитивной формуле $\epsilon_{\infty} = \epsilon_{\infty, A} \Phi_A^0 + \epsilon_{\infty, B} \Phi_B^0$, где Φ_A, Φ_B – объемные доли брутто-компонентов), N_A – число Авогадро, μ_a, μ_b – дипольные моменты молекул A и B , $M_{A_i B_j}$ – дипольные моменты ассоциативных образований; черта сверху вместе с верхним индексом $A(B)$ обозначает величины, относящиеся к чистым брутто-компонентам – $A(B)$. Суммирование в формуле (6) выполняется по мономерным молекулам и молекулярным комплексам.

Сомножители в уравнениях (3), описывающие вклад дисперсионных сил, имеют следующий вид [20]:

$$\gamma_A^{dis} = \exp\left(\frac{\beta V_{m,A} \Phi_B^{02}}{RT}\right), \quad \gamma_B^{dis} = \exp\left(\frac{\beta V_{m,B} \Phi_A^{02}}{RT}\right), \quad (7)$$

где $\beta = (\lambda_A - \lambda_B)^2$. Параметры λ_A, λ_B рассчитывались по формуле

$$\lambda_i^2 = (\Delta H_{исп, i} - RT - |P_i| - |H_i^{ass}|) / V_{m, i}, \quad (8)$$

в которой $P_i = \partial(Q_i V_{m, i} c_i / T) / \partial(1/T)$ – полярный вклад в энтальпию жидкости, $H_A^{ass} = \Delta H_3 V_{m, A} c_{A_2}$ – ассоциативный вклад в энтальпию жидкости, ΔH_3 – энтальпия димеризации ДМСО.

Параметрами модели являются константы равновесия K_1, K_2 и K_3 , описывающие ассоциативные процессы $A + B \rightleftharpoons AB, AB + B \rightleftharpoons AB_2$ и $2A \rightleftharpoons A_2$ соответственно. В модели НАР термодинамическая константа равновесия K представляется в виде

$$K = K^c K^{\text{dip}} K^{\text{dis}}, \quad (9)$$

где K^c – “концентрационная константа”, определяемая через мольно-объемные концентрации, а множители $K^{\text{dip}}, K^{\text{dis}}$ учитывают дипольные и дисперсионные взаимодействия соответственно. Соответствующие соотношения для множителей $K^{\text{dip}}, K^{\text{dis}}$ получены в работах [1, 20, 31].

Теоретическим соотношением, связывающим диэлектрическую проницаемость раствора с характером надмолекулярной упорядоченности, является выражение для дипольного фактора корреляции раствора [1]

$$g_p = \frac{9k_B T}{4\pi N_A \epsilon_s} \times \frac{\sum_{i=1}^k x_i^\circ V_{m,i} [(\epsilon_s - \epsilon_{\infty,i}) / (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})]}{\sum_{i=1}^k x_i^\circ \mu_i^2 (\epsilon_{\infty,i} + 2)^2 / (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})^2} = \quad (10)$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^k g_i x_i^\circ \mu_i^2 (\epsilon_{\infty,i} + 2)^2 / (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})^2}{\sum_{i=1}^k x_i^\circ \mu_i^2 (\epsilon_{\infty,i} + 2)^2 / (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})^2},$$

где k_B – константа Больцмана, а g_i – фактор корреляции компонента i , определяемый соотношением

$$g_i = \frac{\langle \mu_i \mu_i^* \rangle}{\mu_i^2}, \quad (11)$$

в котором μ_i – дипольный момент изолированной i -ой молекулы, μ_i^* – дипольный момент сферической области в жидкости, окружающей молекулу i , при условии, что положение и ориентация молекулы фиксированы [1].

Соотношение (11) позволяет выразить дипольные факторы корреляции компонентов через структурные характеристики молекул и ассо-

циатов и их концентрации. Для рассматриваемой модели ассоциации имеем

$$g_A = [\mu_a^2 c_{A_1} + (\mu_a^2 + \mu_b \mu_{a(x)} \cos \theta_1) c_{AB} + (\mu_a^2 + 2\mu_b \mu_{a(x)} \cos \theta_2) c_{AB_2}] / (\mu_a^2 c_A^\circ),$$

$$g_B = [\mu_b^2 c_{B_1} + (\mu_b^2 + \mu_b \mu_{a(x)} \cos \theta_1) c_{AB} + 2(\mu_b^2 + \mu_b \mu_{a(x)} \cos \theta_2 + \mu_b^2 (1 - 1.5 \sin^2 \theta_2)) c_{AB_2}] / (\mu_b^2 c_B^\circ). \quad (12)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При анализе свойств растворов ДМСО–трихлорметан использовались экспериментальные значения коэффициентов активности компонентов γ_A, γ_B , вычисленные нами для температур 293, 298, 308, 318, 323 К из данных по равновесию жидкость–пар [6], значения энтальпии смешения H^E при $T = 298$ и 308 К [7–8], статической диэлектрической проницаемости ϵ_s -растворов [30] для $T = 298$ К и чистых компонентов для $T = 293$ – 328 К [28, 29, 32]. Дипольные моменты молекул принимались равными: $\mu_a = 3.96$ D [19], $\mu_b = 1.2$ D [33], энтальпии испарения чистых компонентов $\Delta H_{\text{исп},A} = 52.9$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{исп},B} = 31.8$ кДж/моль [34].

Описание физико-химических свойств растворов включало последовательное нахождение параметров модели. Константа димеризации диметилсульфоксида K_3 определена в результате минимизации отклонений рассчитанного дипольного фактора корреляции чистого ДМСО от опытных значений. Зависимость константы равновесия от температуры приводит, в соответствии с уравнением Вант-Гоффа, к значению энтальпии димеризации диметилсульфоксида $\Delta H_3 = 9$ кДж/моль. Константы равновесия процессов комплексообразования между молекулами ДМСО и трихлорметана K_1 и K_2 определялись путем минимизации отклонения расчетных и опытных значений избыточной энергии Гиббса растворов G^E в области минимума этой функции ($x_A^\circ = 0.2$ – 0.6 мол. доли). Энтальпии образования комплексов найдены равными $\Delta H_1 = -9$ кДж/моль, $\Delta H_2 = -8$ кДж/моль. Энтальпия смешения растворов была рассчитана численным дифференцированием избыточной энергии Гиббса в соответствии с термодинамическим соотношением $H^E = \partial(G^E/T) / \partial(1/T)$ [35]. Результаты расчетов термодинамических функций приведены на рис. 2, 3.

Из полученных данных (рис. 2, 3) следует, что основной вклад в коэффициенты активности компонентов и избыточные функции вносят

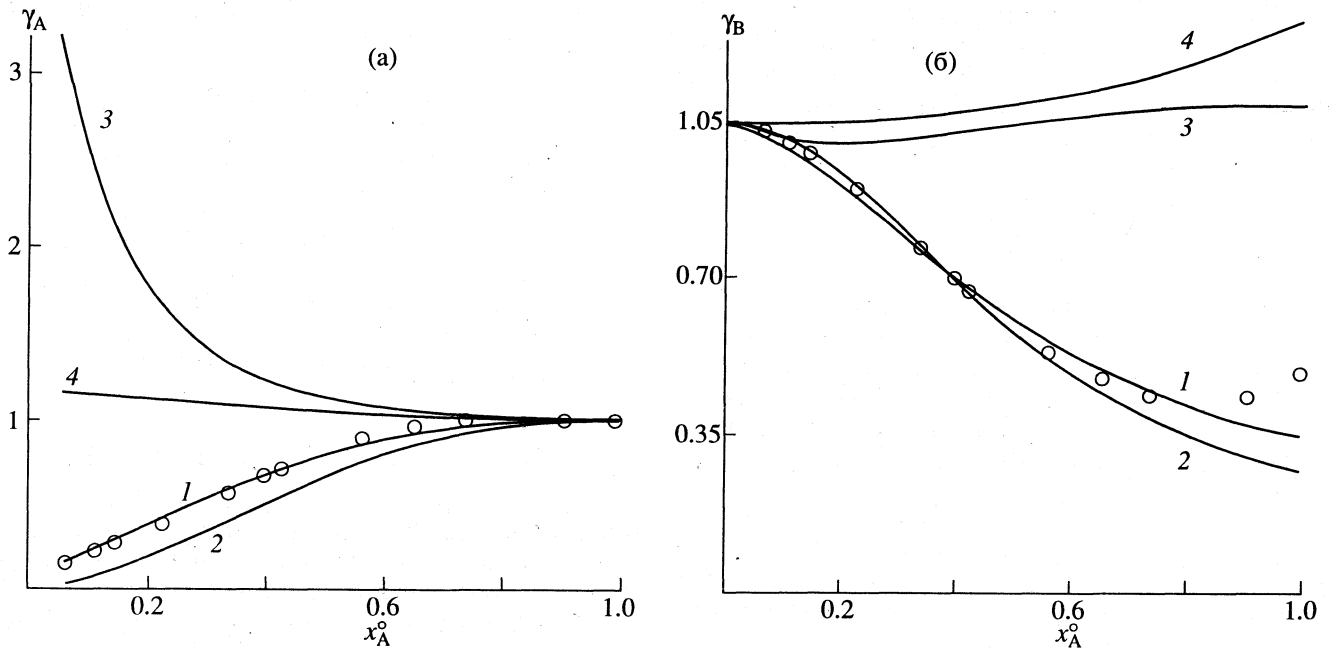


Рис. 2. Коэффициенты активности диметилсульфоксида γ_A (а) и трихлорметана γ_B (б) в растворах диметилсульфоксид–трихлорметан при 298 К: точки – эксперимент, 1 – расчет, 2 – ассоциативный вклад, 3 – вклад дипольных взаимодействий, 4 – вклад дисперсионных сил.

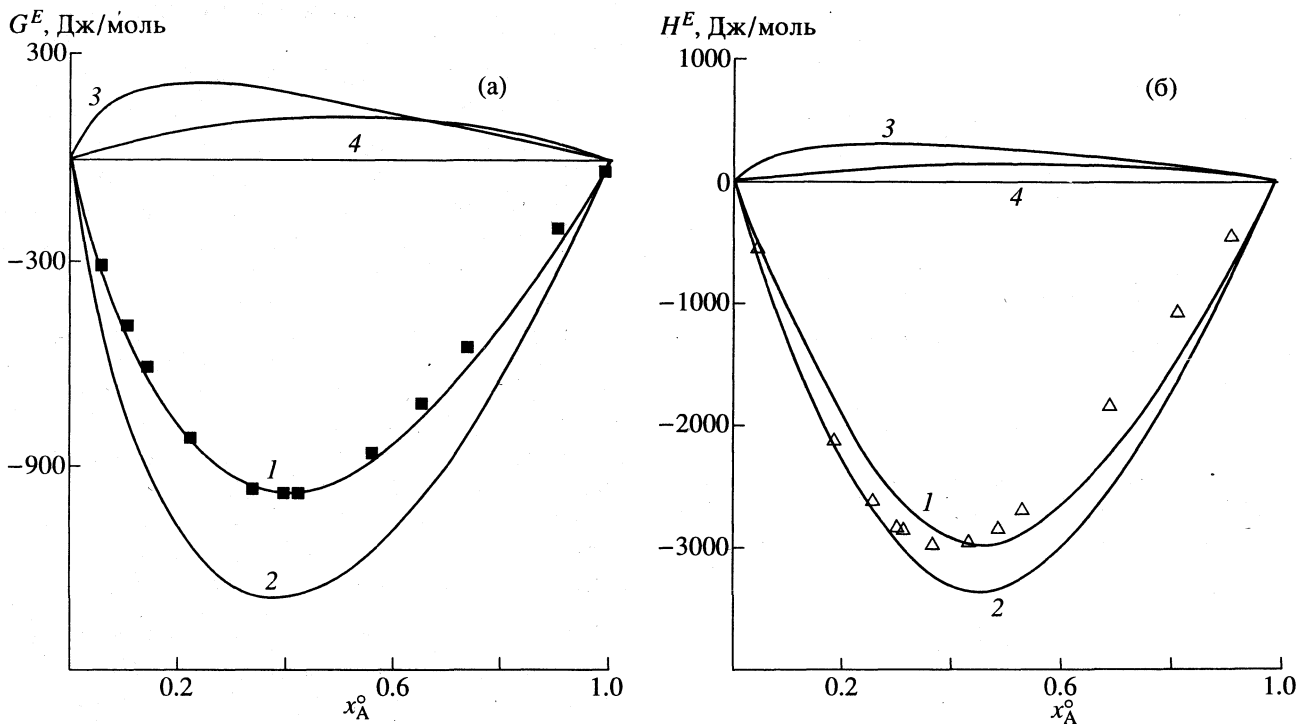


Рис. 3. Избыточные энергия Гиббса G^E (а), энтальпия H^E (б) растворов диметилсульфоксид–трихлорметан при 298 К: точки – эксперимент, 1 – расчет, 2 – ассоциативный вклад, 3 – вклад дипольных взаимодействий, 4 – вклад дисперсионных сил.

специфические взаимодействия. Роль дипольного и дисперсионного вкладов сводится к частичной компенсации ассоциативного вклада, поэтому определение констант равновесия без учета универсальных взаимодействий (например, в рамках мо-

дели ИАР, использованной в упомянутых работах [6, 17, 18]) привело бы к заниженным значениям.

Поскольку термодинамические константы K_1 , K_2 и K_3 определяются уравнением (9) с точностью до постоянного множителя, их абсолютные

Константы равновесия ассоциативных процессов в растворах диметилсульфоксид–трихлорметан (K_i^c , M^{-1}) при различных температурах и концентрациях ДМСО, равных 0.061 (I), 0.561 (II), 0.900 (III), 1.000 мол. доли (IV)

T, K	I	II	III	I	II	III	I	II	III	IV
	$K_1^c \times 10^3$			$K_2^c \times 10^3$			$K_3^c \times 10^3$			
293	1263	355	309	131	88	85	1755	22	14	12.4
298	1200	343	300	122	83	81	1518	21	13	11.6
308	992	294	258	109	75	73	1143	17	11	10.0
318	847	258	228	98	68	66	884	15	9	8.7
328	724	228	201	88	62	60	686	13	8	7.6

значения не представляют непосредственного интереса. Поэтому в таблице приведены численные значения “концентрационных” констант равновесия для пяти температур и составов, отвечающих содержанию диметилсульфоксида $x_A^o = 0.061, 0.561, 0.900, 1.000$ мол. доли.

Параметры модели, определенные с помощью описанной процедуры, позволяют осуществить расчет дипольного фактора корреляции и диэлектрической проницаемости чистых жидкостей и растворов ДМСО–трихлорметан для всего диапазона концентраций (рис. 4, 5). Наблюдается неплохое совпадение теоретической кривой для дипольного фактора корреляции раствора с опытными значениями с учетом погрешности по-

следних. Видно, что в области малых концентраций ДМСО преобладает роль параллельной ориентации диполей, обусловленной комплексобразованием молекул ДМСО и трихлорметана, а при приближении к чистому ДМСО начинает доминировать роль антипараллельной ориентации диполей молекул ДМСО. Отсюда можно сделать вывод, что комплексобразование между молекулами ДМСО и трихлорметана, с одной стороны, и димеризация молекул ДМСО, с другой, вносят приблизительно одинаковый по абсолютной величине вклад в отклонения фактора корреляции раствора от единицы, тогда как значения избыточных термодинамических функций практически целиком определяются образованием комплексов между молекулами ДМСО и трихлорметана.

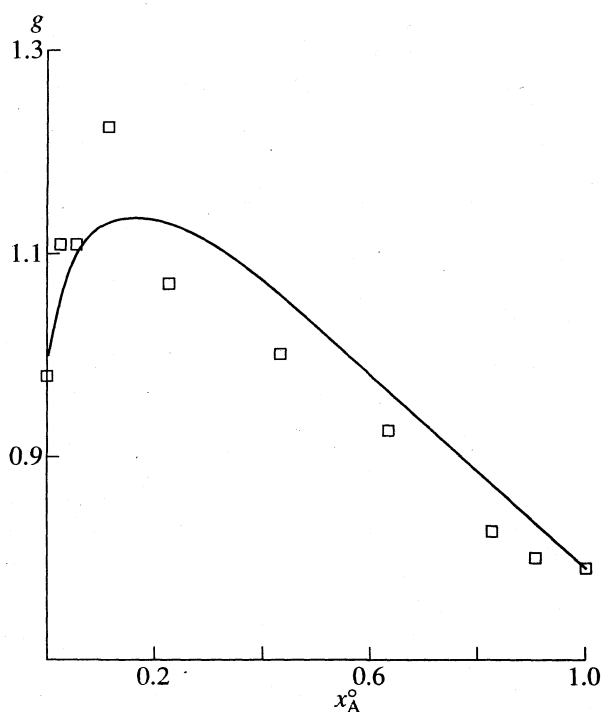


Рис. 4. Дипольный фактор корреляции в растворах диметилсульфоксид–трихлорметан при 298 К: точки – эксперимент, сплошная линия – расчет.

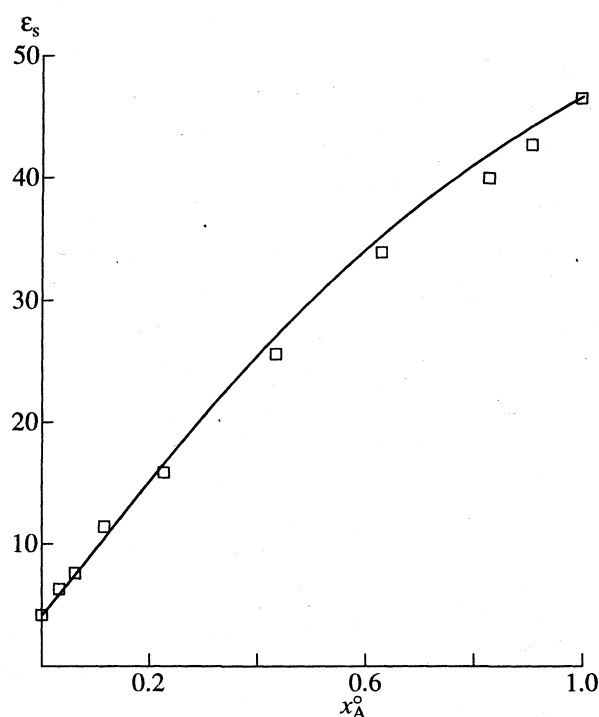


Рис. 5. Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s растворов диметилсульфоксид–трихлорметан при 298 К: точки – эксперимент, сплошная линия – расчет.

Таким образом, анализ термодинамических и диэлектрических свойств растворов ДМСО–хлороформ в рамках квазихимических моделей позволяет описать характер надмолекулярной организации в этой системе, изучить ее макроскопические проявления и оценить параметры ассоциативных процессов.

В заключение рассмотрим применимость модели к описанию анизотропного рэлеевского рассеяния света в чистом ДМСО [24] (данные по рассеянию света в растворах ДМСО–трихлорметан в литературе, по-видимому, отсутствуют). Образование циклических димеров в чистом ДМСО приводит к следующему выражению для среднестатистической анизотропии поляризуемости молекул ДМСО $\langle \gamma_A^2 \rangle$, определяющей интегральную интенсивность анизотропного рэлеевского рассеяния света [1]:

$$\begin{aligned} \langle \gamma_A^2 \rangle &= (\gamma_A^2 c_{A_1} + 4\gamma_A^2 c_{A_2}) / c_A^\circ = \\ &= \gamma_A^2 (1 + 2(c_{A_2} / c_A^\circ)), \end{aligned} \quad (13)$$

где γ_A^2 – анизотропия тензора поляризуемости молекулы ДМСО. Модель предсказывает уменьшение среднестатистической анизотропии поляризуемости жидкости с повышением температуры, и действительно, опытные величины $\langle \gamma_A^2 \rangle$ уменьшаются с 2.95×10^{-48} см⁶ при $T = 303$ К до 2.47×10^{-48} см⁶ при $T = 321$ К [24]. Однако ее зависимость от величины c_{A_2} / c_A° имеет нелинейный характер даже в этом довольно узком температурном интервале. Следовательно, процессы ассоциации в жидком ДМСО не сводятся только к димеризации рассмотренного типа, а имеют, вероятно, более сложную природу, изучение которой могло бы стать предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (95-03-09053).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуров В.А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36–102.
2. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 211.
3. Дуров В.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 2. С. 290.
4. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Там же. 1994. Т. 68. № 3. С. 483.
5. Philippe R., Jose J., Clechet P. // Bull. Soc. Chim. France. 1971. № 8. P. 2866.
6. Philippe R., Jambon C., Clechet P. // J. Chem. Therm. 1973. V. 5. № 3. P. 431.
7. Fenby D.V., Billing G.J., Smythe D.B. // Ibid. 1973. V. 5. № 1. P. 49.
8. Joly R.D., Philippe R. // J. Chim. Phys. 1972. V. 69. № 5. P. 783.
9. Chareyron R., Clechet P. // Bull. Soc. Chim. France. 1971. № 8. P. 2853.
10. Philippe R., Clechet P. // J. Chem. Therm. 1973. V. 5. № 3. P. 421.
11. Goates J.R., Ott J.B., Reeder J., Lamb J.D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1972. V. 68. № 11. P. 2171.
12. Ярков А.В., Белкин М.А., Раевский О.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 10. С. 2431.
13. McClellan A.L., Nicksic S.W., Guffy J.C. // J. Mol. Spectr. 1963. V. 11. № 5. P. 340.
14. Lin W., Tsay S. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 5. P. 1037.
15. Gramstad T., Vikane O. // Spectrochim. Acta. 1972. V. 28A. № 11. P. 2131.
16. Азизов Э.О., Гречишкина С.В., Гречишкин В.С., Баличева Т.Г. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 12. С. 3075.
17. Fenby D.V., Hepler L.G. // J. Chem. Therm. 1974. V. 6. № 2. P. 185.
18. Matsui T., Hepler L.G., Fenby D.V. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 20. P. 2397.
19. Cumper C.W.N. // Tetrahedron. 1969. V. 25. № 15. P. 3131.
20. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1766.
21. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Там же. 1994. Т. 68. № 1. С. 184.
22. Martin D., Hauthal H. Dimethylsulfoxid. Berlin: Akademie-Verlag, 1971. 494 S.
23. Lindberg J.J., Kenttamaa J., Nissema A. // Suom. Kemist. 1961. V. 34B. № 9. P. 98.
24. Figueroa R.H., Roig E., Szmant H.H. // Spectrochim. Acta. 1966. V. 22. № 4. P. 587.
25. Haynes L.L., Schmidt R.L., Clever H.L. // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. № 4. P. 534.
26. Галиярова Н.М., Шахпаронов М.И. // Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1980. Вып. 4. С. 57–74.
27. Amey R.L. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 9. P. 3358.
28. Schlafer H.L., Schaffernicht W. // Angew. Chem. 1960. V. 72. № 17. S. 618.
29. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Справочник. Л.: Химия, 1988. 688 с.
30. Castel J.F., Sears P.G. // J. Chem. Eng. Data. 1974. V. 19. № 3. P. 196.
31. Боровиков Ю.Я., Сергучев Ю.А. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 4. С. 439.
32. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972. 412 с.
33. Осипов О.А., Минкин В.А., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 414 с.
34. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара. М.: Наука, 1981. 216 с.
35. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987. 246 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.8+541.45+532.7

**РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 1–1-ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ПО ЗНАЧЕНИЯМ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ**

© 1996 г. А. А. Пендин, А. П. Белоусов, Т. И. Львова

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 14.12.94 г.

Рассчитаны сольватационные избытки для водных растворов сильных 1–1-электролитов в широкой области составов растворов. Расчет избытков проведен на основании данных о средних коэффициентах активности электролита при 25°C. Путем сопоставления полученных сольватационных избытков по широкому кругу водных солевых систем с общим ионом определены те ионные подсистемы, взаимодействие которых с частицами воды определяет степень регулярности структуры раствора. Для ряда бинарных систем полученные результаты сопоставлены с результатами исследования структуры этих растворов иными методами.

Теория Кирквуда–Баффа при описании термодинамических свойств растворов, как один из результатов, предполагает получение некоторой информации о структуре раствора, поскольку интегралы Кирквуда–Баффа

$$G_{ki} = \int_0^{\infty} (\rho_{ki} - 1) 4\pi r^2 dr,$$

где ρ_{ki} – радиальная функция распределения частиц i в окрестности центральной частицы k ; r – расстояние от центра массы частицы k (открытая система, независимые переменные $T, V, \mu_1, \mu_2, \dots$), являясь аналогом абсолютного поверхностного избытка Гиббса, связаны с локальным избытком плотности частиц i в ближайшей окрестности частиц k . Использование этого подхода для выявления структурных особенностей растворов, в том числе и растворов электролитов, на основании их термодинамических свойств можно найти в работах [1–4].

Разность интегралов ($G_{ki} - G_{kj}$) связана с понятием сольватационных избытков ($\Gamma_{i(j)}^k$), который является аналогом относительного поверхностного избытка Гиббса. В работе [5] сольватационные избытки (СИ) определены следующим образом:

$$\Gamma_{i(j)}^k \equiv \frac{N_i}{V} \int_0^{r_c} (\rho_{ki} - \rho_{kj}) 4\pi r^2 dr,$$

r_c – радиус молекулярных корреляций (закрытая система, независимые переменные T, V, N_1, N_2, \dots); N_i – число частиц в системе; V – объем системы, и

тогда $\Gamma_{i(j)}^k = -(x_i/x_j)\Gamma_{j(i)}^k$, где x – мольная доля, что и указывает на аналогию с относительным поверхностным избытком.

Полезность величины СИ как характеристики структуры раствора состоит в том, что эта характеристика раствора простым способом связана с его термодинамическими свойствами [5, 6]

$$-\left(\frac{\partial \ln y_k}{\partial \ln a_i}\right)_{T, p, \mu_p, \dots} = \Gamma_{i(j)}^k, \quad (1)$$

y_k – рациональный коэффициент активности; a – активность, $l \neq i, l \neq j$; μ_l – химический потенциал частиц сорта l .

Распространение соотношения (1) на системы, содержащее в качестве структурных единиц ионы, требует дополнительного обоснования в силу того, что, с одной стороны, левая часть соотношения (1) перестает быть экспериментально определяемой величиной, а с другой, радиус межчастичных корреляций в случае заряженных частиц существенно больше, чем для электронейтральных. В качестве обоснования расширения применения соотношения (1) на растворы электролитов следует считать внутреннюю согласованность результатов при описании систем, которые можно представить и как состоящие только из заряженных, так и состоящие только из незаряженных структурных элементов. Моделью таких систем может служить раствор слабого электролита в области составов, где степень диссоциации электролита незначительна.

Действительно, растворы вода–уксусная кислота могут трактоваться как растворы, в которых структурными элементами являются частицы H_2O

и HAc ($x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{HAc}} = 1$). Ограниченность такого способа представления состава становится очевидной лишь в концентрационной области, где $x_{\text{HAc}} < 10^{-6}$ ($t = 25^\circ\text{C}$), т.е. уксусная кислота в заметной степени диссоциирует.

Существование равновесий реакций электролитической диссоциации воды и уксусной кислоты позволяет рассматривать водный раствор уксусной кислоты как систему, для которой наибольшая корректность описания состава, при любых концентрациях компонентов, достигается, если структурными элементами выбраны ионы: H^+ , OH^- и Ac^- ($x_{\text{H}^+} + x_{\text{Ac}^-} + x_{\text{OH}^-} \equiv 1$, $x_{\text{H}^+} = x_{\text{OH}^-} + x_{\text{Ac}^-}$, $x_{\text{H}^+} = 0.5$). Очевидно, что взаимодействие между ионными составляющими раствора сопровождается перераспределением заряда между ними. В работе [7] для расплавов электролитов с общим ионом получены соотношения, в которых измеряемые термодинамические величины представлены через СИ.

Рассмотрим и сопоставим с точки зрения концепции СИ свойства раствора вода–уксусная кислота, когда структурными элементами для задания его состава в одном случае выбраны нейтральные частицы H_2O и HAc , а в другом – ионы H^+ , OH^- и Ac^- .

Применяя соотношение (1) к системе H_2O – HAc , представленной как двухкомпонентный раствор неэлектролитов H_2O и HAc , получим четыре СИ, которые служат характеристикой неоднородности раствора по составу. Лишь один СИ является независимым, а остальные связаны с ним следующими уравнениями связи [5]:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial \ln y_{\text{HAc}}}{\partial \ln a_{\text{HAc}}}\right)_{T,p} &= \Gamma_{\text{HAc}(\text{H}_2\text{O})}^{\text{HAc}} = \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{HAc})}^{\text{H}_2\text{O}} = \\ &= -\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{HAc}}} \Gamma_{\text{HAc}(\text{H}_2\text{O})}^{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{x_{\text{HAc}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{HAc})}^{\text{HAc}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Соотношения (2) легко сводятся к соотношениям теории Кирквуда–Баффа [6].

Если состав раствора H_2O – HAc задается через ионные структурные элементы: H^+ , OH^- и Ac^- , то число СИ, определяемых соотношением (1), равно 18. При этом, если ограничиться лишь феноменологическими уравнениями связи между избытками, то число независимых СИ должно равняться четырем. Однако существование трех уравнений “локальной” электронейтральности [7]

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Ac}^-(\text{H}^+)}^{\text{H}^+} + \Gamma_{\text{OH}^-(\text{H}^+)}^{\text{H}^+} &= 1, \quad \Gamma_{\text{H}^+(\text{Ac}^-)}^{\text{Ac}^-} - \Gamma_{\text{OH}^-(\text{Ac}^-)}^{\text{Ac}^-} = 1, \\ \Gamma_{\text{H}^+(\text{OH}^-)}^{\text{OH}^-} - \Gamma_{\text{Ac}^-(\text{OH}^-)}^{\text{OH}^-} &= 1 \end{aligned}$$

уменьшает число независимых СИ до единицы.

Условия устойчивости, выраженные в терминах СИ ($x_i \Gamma_{j(i)}^i < x_j$) [8], приводят к полной определенности тех значений СИ, для которых центральной частицей является общий ион – H^+ :

$\Gamma_{\text{Ac}^-(\text{H}^+)}^{\text{H}^+} \equiv x_{\text{Ac}^-}/x_{\text{H}^+}$, $\Gamma_{\text{OH}^-(\text{H}^+)}^{\text{H}^+} \equiv x_{\text{OH}^-}/x_{\text{H}^+}$, $\Gamma_{\text{Ac}^-(\text{OH}^-)}^{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-(\text{Ac}^-)}^{\text{H}^+} = 0$, $\Gamma_{\text{H}^+(\text{Ac}^-)}^{\text{H}^+} \equiv \Gamma_{\text{H}^+(\text{OH}^-)}^{\text{H}^+} \equiv -1$. Ряд СИ, имеющих центральными частицами OH^- и Ac^- и не содержащий индекса общего иона, определяется отклонениями от идеальности смеси двух электролитов с общим ионом в соответствии с выражением [7]

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial \ln y_{\pm}(\text{H}^+, \text{Ac}^-)}{\partial \ln a_{\pm}(\text{H}^+, \text{Ac}^-)}\right)_{T,p} &= \Gamma_{\text{Ac}^-(\text{OH}^-)}^{\text{Ac}^-} = \Gamma_{\text{OH}^-(\text{Ac}^-)}^{\text{OH}^-} = \\ &= -\frac{x_{\text{OH}^-}}{x_{\text{Ac}^-}} \Gamma_{\text{Ac}^-(\text{OH}^-)}^{\text{OH}^-} = -\frac{x_{\text{Ac}^-}}{x_{\text{OH}^-}} \Gamma_{\text{OH}^-(\text{Ac}^-)}^{\text{Ac}^-}. \end{aligned} \quad (3)$$

В силу того, что мольные доли структурных элементов раствора при сопоставляемых способах выражения состава системы связаны соотношениями: $x_{\text{HAc}} = 2x_{\text{Ac}^-}$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 2x_{\text{OH}^-}$, нетрудно показать, что

$$\left(\frac{\partial \ln y_{\text{HAc}}}{\partial \ln a_{\text{HAc}}}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \ln y_{\pm}(\text{H}^+, \text{Ac}^-)}{\partial \ln a_{\pm}(\text{H}^+, \text{Ac}^-)}\right)_{T,p}, \quad (4)$$

если производные отнесены к одному и тому же раствору. Равенство (4) обуславливает равенство соответствующих друг другу СИ в отношениях (2) и (3). Очевидно, что оба подхода взаимосогласованы, поскольку для каждой электронейтральной частицы HAc и H_2O существует соответствующий ионный фрагмент OH^- , Ac^- , который взаимодействует с протоном и имеет практически те же координаты центра массы и, следовательно, $\Gamma_{\text{HAc}(\text{H}_2\text{O})}^{\text{HAc}} \equiv \Gamma_{\text{Ac}^-(\text{OH}^-)}^{\text{Ac}^-}$.

Существует большое число водных растворов негидролизующихся электролитов, для которых в качестве подвижных структурных элементов во всем диапазоне составов следует выбирать частицы воды (1), катиона (+) и аниона (–) электролита. Структурные особенности таких растворов могут быть эквивалентно охарактеризованы через разные СИ, из которых наиболее удобны следующие:

$$\frac{1}{2}(\Gamma_{+(1)}^+ + \Gamma_{-(1)}^-) = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left[\frac{d \ln y_{\pm}}{d \ln x_{+}} \right] / \left[1 + \frac{d \ln y_{\pm}}{d \ln x_{+}} \right], \quad (5)$$

$$\begin{aligned} (\Gamma_{+(1)}^+ + \Gamma_{+(1)}^-) &= \Gamma_{1(+)}^1 = \Gamma_{1(-)}^1 = \\ &= -\frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln x_{\pm}} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln x_{\pm}} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Всю область значений выражений (5) и (6), определяемую допустимыми по условиям устойчивости значениями СИ ($\Gamma_{+(1)}^+ > -1$, $\Gamma_{1(-)}^1 > -1$, $\Gamma_{+(1)}^- > 0$), можно разбить на интервалы, в границах которых раствор характеризуется определенной степенью "упорядоченности или микрорасслаивания. Нижнее граничное значение, как для соотношения (5), так и для соотношения (6), равное -1 , соответствует максимально возможной регулярности в отношении распределения частиц растворителя по отношению к каждой из ионных подсистем. Это утверждение вытекает из того, что для выполнения равенств $x_+ \Gamma_{1(+)}^+ \cong x_1$ и $x_- \Gamma_{1(-)}^- \cong x_1$ необходимо, чтобы катионы (анионы) располагались друг по отношению к другу на максимально больших расстояниях, возможных при данной концентрации электролита, т.е. вероятность обнаружения пар одноименно заряженных ионов на расстояниях, меньших, чем это максимальное, практически равнялась нулю. Описанная модель раствора вполне соответствует известной модели Гоша, состоящей в том, что раствор можно рассматривать как две кубические подрешетки катионов и анионов, пространство междоузлий которых заполнено частицами растворителя.

Верхней границей первого интервала можно определить значения $\frac{1}{2}(\Gamma_{+(1)}^+ + \Gamma_{-(1)}^-) = -0.5$, $\Gamma_{+(1)}^+ = -\Gamma_{+(1)}^-$ и $\Gamma_{1(+)}^1 = \Gamma_{1(-)}^1 = 0$. На первом интервале основной тенденцией, отличающей данный раствор от идеальной смеси практически тождественных частиц, является тенденция к регулярности в распределении попарно всех трех подсистем, причем, если тенденция к регулярности во взаимном распределении катионов и анионов остается неизменно высокой, то тенденция к регулярности в распределении растворителя по отношению к ионным подсистемам при достижении верхней границы практически не проявляется. Легко заметить, что дебаевская модель разбавленного раствора сильного электролита соответствует верхней границе первого интервала. Второй интервал содержит те значения соотношений (5) и (6), которые удовлетворяют соответственно следующим неравенствам:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(\Gamma_{+(1)}^+ + \Gamma_{-(1)}^-) &> -0.5, \quad \Gamma_{1(+)}^1 > 0, \\ (\Gamma_{+(1)}^+ + \Gamma_{+(1)}^-) &> 0. \end{aligned} \quad (7)$$

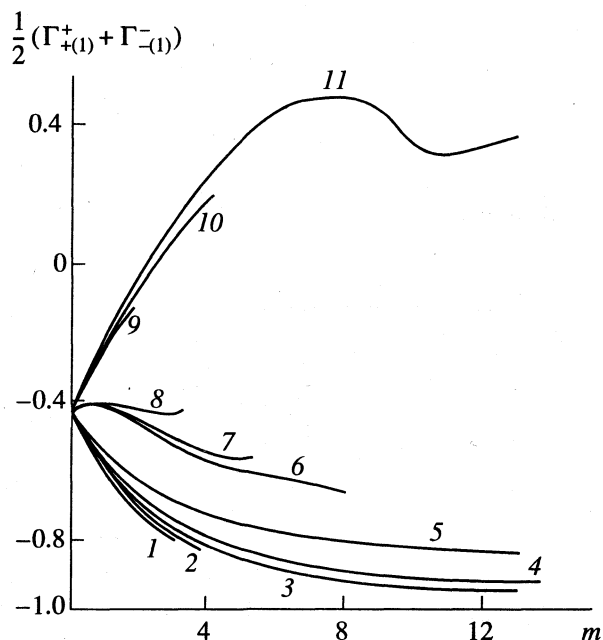


Рис. 1. Зависимости среднего значения ионных СИ ($\frac{1}{2}(\Gamma_{+(1)}^+ + \Gamma_{-(1)}^-)$) от концентрации (моляльности m) раствора LiI (1), LiClO₄ (2), LiBr (3), LiCl (4), LiNO₃ (5), CsCl (6), CsBr (7), CsI (8), CsNO₃ (9), RbNO₃ (10), AgNO₃ (11).

Основной особенностью структуры раствора в этом случае становится тенденция к микрорасслаиванию системы на области, обогащенные (обедненные) электролитом и соответственно обедненные (обогащенные) растворителем, по отношению к среднему составу раствора. Электронейтральность этих областей удерживается на столь же высоком уровне, как и на первом интервале. Чем сильнее неравенство (7), тем значительнее средний размер неоднородностей и значительнее расхождения в локальных моляльных концентрациях электролита в этих областях.

В формулах (5) и (6) СИ определены через рациональные коэффициенты активности и молярные доли, в то время как справочные данные по коэффициентам активности электролита представлены, как правило, в моляльной шкале. Соотношение

$$\left(\frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln x_{\pm}} \right) = \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln m_{\pm}} + 2 \frac{m_{\pm}}{55.5} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln m_{\pm}} \right),$$

где γ_{\pm} – средний моляльный коэффициент активности электролита, m – моляльность, позволяет в качестве базы данных при проведении расчетов СИ использовать моляльности и средние моляльные коэффициенты активности электролитов [9].

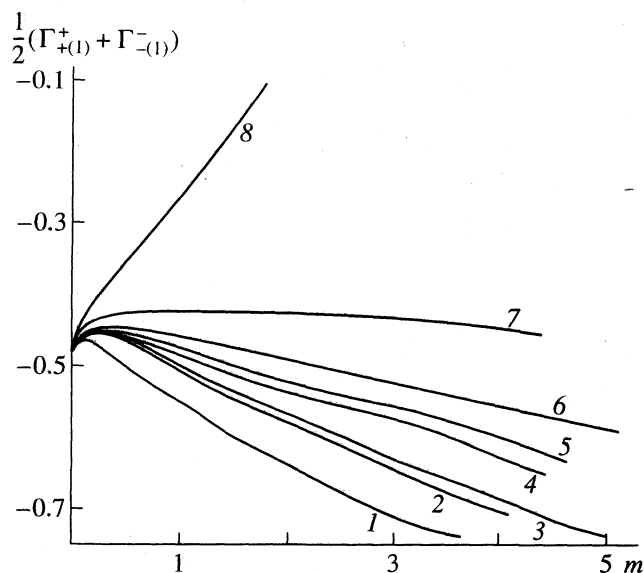


Рис. 2. Зависимости среднего значения ионных СИ ($\frac{1}{2}(\Gamma_{+(1)}^+ + \Gamma_{-(1)}^-)$) от концентрации (моляльности m) раствора NaI (1), KF (2), NaCl (3), KI (4), KCl (5), KCNS (6), NaNO₃ (7), KNO₃ (8).

Определение значений производных проводилось путем аналитического дифференцирования полинома второй (третьей) степени, коэффициенты которого определялись по пяти соседним значениям $\ln \gamma_{\pm}$ ($\ln m_{\pm}$). Коэффициент корреляции аппроксимирующей зависимости был не ниже 0.95. Значение производной определялось для третьего значения $\ln m_{\pm}$. На рис. 1 и 2 приводятся зависимости среднего значения двух симметричных СИ, определяемых выражением (5) и характеризующих распределение растворителя по отношению к ионным подсистемам, от концентрации электролита (моляльности).

Для всех литиевых электролитов (рис. 1, кривые 1–5) доминирующей является тенденция к регулярности, которая, очевидно, связана с характером гидратации иона Li⁺. Полученные результаты позволяют считать, что частицы воды заполняют как первую, так и вторую координационную сферу иона Li⁺; ионная подрешетка лития пространственно наиболее регулярна, и поэтому различия между разными по аниону солями Li⁺ относительно невелики (исключение составляет LiNO₃). Заметим, что для солей Li⁺ представление о границе полной гидратации (ГПГ) электролита, введенное К.П. Мищенко и А.М. Сухотиным [10], в рамках развиваемого подхода выглядит вполне обоснованным. Действительно, при экстраполяции линейных участков зависимости полусуммы СИ функция достигает своего предельного значения, равного -1, когда моляльность растворов солей Li⁺ (кроме нитрата) равна 4.0–4.5, что соответствует

ГПГ [10]. При этом значения ГПГ для LiI оказываются меньше, чем для LiCl, что соответствует большему числу координационных позиций у иона I⁻, чем у иона Cl⁻.

Однако для солей с другими катионами, например, катионом Cs⁺, представление о ГПГ не находит обоснования в развиваемом подходе, поскольку тенденция к регулярности в распределении растворителя по отношению к ионным подсистемам либо очень слабо выражена (рис. 1, кривые 6–8), либо преобладает тенденция к микрорасслаиванию системы (рис. 1, кривая 9).

Наиболее выраженную склонность к микрорасслаиванию демонстрируют нитраты (рис. 1, кривые 9–11; рис. 2, кривые 7, 8). Это, очевидно, связано с тем, что ион NO₃⁻ оказывается для многих катионов (Ag⁺, Cs⁺, Rb⁺, K⁺) вполне конкурентноспособным по отношению к воде за место в первой координационной сфере катиона, что приводит к ионной ассоциации. Фактически такая интерпретация зависимости коэффициентов активности электролитов от моляльности была приведена Гуггенгеймом [11] еще в 1955 году. В рамках развиваемой концепции можно добавить, что прямым следствием парной ионной ассоциации становится возможность образовывать в концентрированных растворах лабильные ионные агрегаты, включающие большое число ионов. В таких агрегатах доля воды, занимающей координационные позиции у катионов и анионов, оказывается заметно меньшей, чем в среднем по всему раствору, и, следовательно, должны существовать микроробласти, в которых локальное содержание воды заметно выше среднего по раствору.

Наиболее сильно тенденция к микрорасслаиванию проявляется для AgNO₃ (рис. 1, кривая 11). Это заключение находится в качественном соответствии с результатами, полученными структурно-чувствительными методами исследования: спектроскопией комбинационного рассеивания [12] и рентгеновской абсорбционной спектроскопией [13] концентрированных растворов AgNO₃.

В связи с задачей разделения термодинамических свойств электролитов на ионные составляющие, особого внимания заслуживают электролиты CsI и NaNO₃ (рис. 1, кривая 8 и рис. 2, кривая 7), для которых с увеличением моляльности растворов не проявляется ни тенденция к регулярности, ни тенденция к микрорасслаиванию. Поэтому именно для этих солей наиболее обосновано применение принципа Мак-Иннеса ($\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm}$) для деления избыточной свободной энергии на ионные составляющие в концентрированных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы "Университеты России".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ben-Naim A.* // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. P. 4884.
2. *Hall D.G.* // *Trans. Faraday Soc.* 1971. V. 67. P. 2516.
3. *Marcus Y.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1988. V. 84(5). P. 1465.
4. *Covington A.K., Newman K.E.* // *Ibid.* 1988. V. 84(5). P. 1393.
5. *Пендин А.А.* // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 7: С. 1793.
6. *Пендин А.А.* // Там же. 1985. Т. 59. № 1. С. 67.
7. *Пендин А.А., Львова Т.И.* // Там же. 1995. Т. 69. № 7. С. 1206.
8. *Пендин А.А.* // Там же. 1994. Т. 68. № 12. С. 2152.
9. *Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского.* М.: Химия, 1964. Т. 3. С. 580.
10. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. С. 382.
11. *Guggenheim E.A., Turgeon J.C.* // *Trans. Faraday Soc.* 1955. V. 51. P. 747.
12. *Janz G.J., Balasubrahmanyam K., Oliver B.G.* // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. P. 5723.
13. *Ohtaki H., Radnai T.* // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 1157.

УДК 532.72

РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА
В САМОСОГЛАСОВАННОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

© 1996 г. А. Г. Вомпе, Г. А. Мартынов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 05.12.94 г.

Методом интегральных уравнений проведен расчет химического потенциала, использующий новое замыкание уравнения Орнштейна–Цернике. Рассчитано уравнение состояния для химического потенциала и свободной энергии модельной жидкости Леннарда–Джонса. Приводится подробный анализ внутренней согласованности приближения, основанный на сравнении вторых производных свободной энергии по плотности и температуре. Показано, что полученные решения обладают высокой термодинамической самосогласованностью; результаты расчетов находятся в прекрасном согласии с данными численного эксперимента.

Химический потенциал является важнейшей термодинамической характеристикой компонента фазы, и его расчет представляет несомненный интерес для разнообразных теоретических и прикладных задач физической химии. Тем не менее, до недавнего времени теория жидкости не располагала выражениями, позволяющими достаточно просто и точно вычислять эту величину.

Природа химического потенциала частицы жидкости такова, что в значительной степени определяемый многочастичными корреляциями, он не может быть получен в результате усреднения какой-либо микроскопической величины, определяемой чисто парными конфигурациями. Поэтому не существует простого соотношения, связывающего бинарные корреляционные функции (КФ) с химическим потенциалом, как в случае внутренней энергии, давления или сжимаемости [1].

В основе выражений, связывающих бинарные КФ с химическим потенциалом, лежит определение Кирквуда [2], содержащее интегрирование по параметру взаимодействия. При численной реализации это интегрирование оказывается трудоемким процессом, накапливающим ошибку расчета. В дальнейшем был предложен ряд более совершенных формул.

Сингер и Чандлер [3] распространили замкнутые выражения для химического потенциала в гиперцепном приближении для молекулярных жидкостей. Чен и Форстманн [4] получили выражение, содержащее производные бридж-функции по плотности, но не зависящее от конкретного вида уравнения замыкания. Киселев и Мартынов [5] предложили способ вычисления химического потенциала, использующий только обычную функцию радикального распределения (ФРР), но опирающийся на конкретный вид замыкания уравнения Орнштейна–Цернике (ОЦ). Шеландер и

Сарман [6] произвели интегрирование по параметру взаимодействия в формуле Кирквуда для некоторого класса приближенных замыканий и получили явное замкнутое выражение для химического потенциала. Ли [7] получил формулу, аналогичную результатам [6], диаграммным методом.

В данной работе проведен расчет химического потенциала, основанный на выражении Шеландера–Сармана и самосогласованном замыкании уравнения ОЦ. Использование более точных самосогласованных интегральных уравнений позволяет расширить область применимости метода на истинно жидкую область – низкотемпературную часть фазовой диаграммы, где многие приближенные теории дают неадекватные результаты.

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ
И БИНАРНЫЕ КФ

Воспользуемся предложенным в работе Сармана и Шеландера [6] выражением

$$\beta\mu^{\text{ex}}(\rho, \Theta) = \rho \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{2} h^2(r) - C(r) - \frac{1}{2} h(r) C(r) + B[\gamma(r)] - \frac{h(r)}{\gamma(r)} \int_0^{\gamma(r)} \gamma' \delta B[\gamma'] \right) 4\pi r^2 dr. \quad (1)$$

Здесь $\beta = 1/\Theta$ – обратная температура, выраженная в единицах глубины ямы потенциала межмолекулярного взаимодействия $u(r)$; $\rho = N/V$ – плотность; $h(r)$ – полная КФ, связанная с ФРР $g(r) = h(r) + 1 = \exp[-\beta u(r) + \omega(r)]$, где $\omega(r)$ – термический потенциал; $C(r)$ – прямая, а $\gamma(r) = h(r) - C(r)$ – непрякая КФ; $B[\gamma(r)] = h(r) - C(r) - \omega(r)$ –

бридж-функционал, который выражается через бесконечные ряды неприводимых диаграмм [8].

Выражение (1) не содержит приближений и является точным в том смысле, что подстановка точных значений КФ и бридж-функционала дает точное значение $\beta\mu^{\text{ex}}$. Однако выражение (1) не замкнуто, поскольку оно содержит бридж-функционал, вычисление которого составляет одну из задач теории жидкости. В предыдущих работах [9, 10] предлагалась самосогласованная аппроксимация квадратом потенциала средней силы $\psi(r) = \omega(r) - \beta u(r)$

$$B(r) = -\frac{1}{2}\psi^2(r). \quad (2)$$

Это приближение вытекает из численного исследования зависимости $B(r)$ на средних расстояниях [11, 12], исследования асимптотики [13] и термодинамической самосогласованности выражений для давления и сжимаемости [14].

Приближение (2) позволяет упростить исходное выражение

$$\beta\mu^{\text{ex}}(\rho, \Theta) = \rho \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{2}h^2(r) - C(r) - \frac{1}{2}h(r)C(r) + B(r) - \frac{1}{3}h(r)\psi^2 \right) 4\pi r^2 dr. \quad (3)$$

Теперь мы можем рассчитать $\mu^{\text{ex}}(\rho, \Theta)$, если известны бинарные КФ в состоянии (ρ, Θ) .

ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ

Химический потенциал рассчитывался по формуле (3) на основе КФ, полученных в результате решения интегрального уравнения ОЦ

$$h(r) = C(r) + \rho \int ds C(r-s)h(s),$$

которое решалось методом Лабика–Малиевского [15]. В качестве потенциала парного взаимодействия частиц использовался модельный потенциал Леннард-Джонса: $u(r) = 4(r^{-12} - r^{-6})$. Давление p , избыточная внутренняя энергия E^{ex} и изотермическая сжимаемость κ получены по известным формулам теории жидкости, например, [16].

Интегральное уравнение решали для нескольких изотерм однофазной области в интервале температур $\Theta = 0.7-5.0$ и плотностей $\rho = 0.6-1.1$. Для каждого состояния рассчитывались термодинамические функции в приближении Перкуса–Иевики (ПИ), гиперцепном (ГПЦ) и Мартынова–Саркисова (МаС). Полученные решения сравнивали с термодинамическими функциями, рассчитанными по уравнению состояния Николаса–Габбинса [17], обозначенными в таблицах как МК.

Термодинамическая самосогласованность решений контролировалась путем сравнения зна-

чений производных давления $-p(\rho, \Theta)$, внутренней энергии $-E(\rho, \Theta)$ и химического потенциала $\mu(\rho, \Theta)$ по параметрам ρ и Θ , которые должны удовлетворять перекрестным соотношениям Максвелла [18]. Необходимые при этом производные корреляционные функции $h(r)$, $C(r)$ находились из соответствующих уравнений ОЦ, продифференцированных по плотности и температуре, как это описано в [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчета характеристик самосогласованности рассмотренных приближений приведены в табл. 1, 2 и 3. Во всем интервале температур и плотностей приближение (2) обладало наилучшей самосогласованностью по сравнению с остальными приближениями: ГПЦ, ПИ, и МаС. Сравнение абсолютных значений производных $\partial[p, E, \mu]/\partial[V, \Theta, N]$ с результатами расчета по уравнению состояния [17] обнаруживает расхождения, не превышающие нескольких десятков процентов, в то время как для приближений ГПЦ, МаС и ПИ эти расхождения составляют более, чем несколько раз. Пустые графы в таблицах означают, что для данных значений ρ и Θ действительного решения уравнения ОЦ не существует. Из таблиц видно, что приближения МаС и ПИ непригодны вблизи температуры тройной точки, так как при $\Theta < 0.7$ и $\rho = 0.7-0.9$ они теряют действительное решение. Сравнение самосогласованного (СС) приближения с ГПЦ показывает, что у последнего очень низкая согласованность давления и сжимаемости в области надкритических температур.

В табл. 4, 5, 6 и 7 приведено сравнение таких важнейших термодинамических параметров жидкости как давление, внутренняя энергия, химический потенциал и свободная энергия с точными значениями, полученными методами численного эксперимента – МК. Видно, что и с этой точки зрения приближение СС более точно. Если выражение для внутренней энергии менее критичное к использованному приближению дает более или менее одинаковые результаты для всех приближений (ГПЦ, МаС, ПИ), то при расчете давления преимущества СС-приближения налицо. Виримальное уравнение, использованное для расчетов давления, представленных в табл. 4, известно особенной чувствительностью к погрешности определения КФ, и тем не менее значения, полученные в СС-приближении, наилучшим образом соответствуют результатам численного эксперимента.

Ошибка расчета избыточного химического потенциала и свободной энергии в СС-приближении растет с увеличением плотности и понижением температуры, но не превышает 20% в наиболее сложных случаях. Функции радиального распределения, рассчитанные в предлагаемом приближении, находятся в хорошем согласии с результатами

Таблица 1. Самосогласованность “давление–химический потенциал–сжимаемость”

ρ	МК	ГПЦ				ПЙ			СС		
	$\rho\Theta\kappa_{МК}^{-1}$	$\rho\Theta\kappa_v^{-1}$	$\rho\Theta\kappa_c^{-1}$	$\rho\Theta\kappa_\mu^{-1}$	$\rho\Theta\kappa_v^{-1}$	$\rho\Theta\kappa_c^{-1}$	$\rho\Theta\kappa_\mu^{-1}$	$\rho\Theta\kappa_v^{-1}$	$\rho\Theta\kappa_c^{-1}$	$\rho\Theta\kappa_\mu^{-1}$	
Θ = 3.0											
0.6	5.25	6.73	4.28	6.73	5.35	4.88	5.08	5.27	5.67	5.31	
0.7	8.55	10.90	6.34	10.90	8.23	7.69	8.25	8.40	8.86	8.52	
0.8	13.53	17.09	9.25	17.09	12.37	12.11	13.46	13.03	13.70	13.42	
0.9	20.78	25.86	13.22	25.88	18.13	18.94	21.94	19.60	20.84	20.69	
1.0	30.82	37.92	18.52	37.95	25.98	29.46	35.74	28.63	31.20	31.24	
1.1	44.40	54.00	25.41	54.09	36.45	45.58	58.20	40.67	45.97	46.19	
Θ = 2.0											
0.6	4.55	6.48	3.44	6.47	5.03	3.95	4.32	4.69	5.15	4.74	
0.7	8.49	11.60	5.70	11.60	8.55	6.90	7.90	8.47	8.86	8.58	
0.8	14.76	19.57	9.10	19.57	13.82	11.80	14.17	14.37	14.79	14.80	
0.9	24.35	31.24	13.97	31.25	21.41	19.79	24.93	23.03	23.96	24.43	
1.0		47.70	20.69	47.73	31.99	32.65	43.27				
Θ = 1.0											
0.6	1.05	3.39	.11	3.38	3.30	.67	.77	-3.34	-3.34	-2.85	
0.7	6.10	11.01	2.34	11.00	8.51	3.19	4.50	6.79	6.78	6.75	
0.8	14.75	23.52	6.58	23.51	16.85	8.11	11.98	15.85	14.93	16.05	
0.9	31.18	43.10	13.44	43.09	29.35	17.00	26.08	30.04	28.81	31.68	
Θ = 0.7											
0.7	3.01	5.56	-1.14	5.66				4.15	3.88	3.92	
0.8	12.12	24.50	3.28	24.49				15.59	13.19	15.32	
0.9	35.09	50.60	11.39	50.58				34.06	30.22	35.30	

Таблица 2. Самосогласованность “энергия–давление”

ρ	МК	ГПЦ		МаС		ПЙ		СС	
	$e_{МК}$	e_p	e_Θ	e_p	e_Θ	e_p	e_Θ	e_p	e_Θ
Θ = 3.0									
0.6	0.768	0.603	0.607	0.610	0.741	0.606	0.765	0.766	0.767
0.7	0.591	0.349	0.354	0.416	0.586	0.418	0.634	0.573	0.610
0.8	0.313	-0.025	-0.017	0.142	0.350	0.158	0.437	0.292	0.367
0.9	-0.090	-0.543	-0.530	-0.227	0.017	-0.183	0.158	-0.095	0.021
1.0	-0.641	-1.227	-1.207	-0.702	-0.430	-0.623	-0.219	-0.603	-0.446
1.1	-1.351	-2.106	-2.068			-1.176	-0.715	-1.247	-1.049
Θ = 2.0									
0.6	0.938	0.803	0.805	0.739	0.901	0.727	0.914	0.943	0.936
0.7	0.815	0.608	0.611	0.581	0.791	0.565	0.822	0.789	0.824
0.8	0.600	0.293	0.297	0.349	0.604	0.332	0.664	0.548	0.626
0.9	0.260	-0.168	-0.159	0.029	0.322	0.019	0.424	0.201	0.324
1.0	-0.240	-0.796	-0.783			-0.389	0.086		
Θ = 1.0									
0.6	1.094	0.847	0.849	0.706	0.990	0.736	0.981	0.958	0.801
0.7	1.041	0.897	0.899	0.609	1.004	0.631	1.002	1.052	1.074
0.8	0.938	0.693	0.695			0.430	0.913	0.871	0.951
0.9	0.699	0.322	0.323			0.147	0.735	0.580	0.716
Θ = 0.7									
0.7	-1.137	0.719	0.728					1.143	1.142
0.8	1.066	0.829	0.831					0.992	1.072
0.9	0.889	0.510	0.512					0.732	0.872

Обозначения: $e_p = -\frac{1}{2\pi} \frac{\partial E/N}{\partial \rho} = \int_0^\infty u(r) \left(g(r) + \rho \frac{\partial g}{\partial \rho} \right) r^2 dr$, $e_\Theta = \frac{1}{2\pi\rho^2} \left(\Theta \left(\frac{\partial P_v}{\partial \Theta} \right)_v - P_v \right) = \frac{1}{3} \int_0^\infty \left(\frac{du}{dr} r \right) \left(g(r) - \Theta \frac{\partial g}{\partial \Theta} \right) r^2 dr$.

Таблица 3. Самосогласованность “энергия–химический потенциал”

ρ	МК	ГПЦ		МаС		ПЙ		СС	
	$\frac{\partial E_{МК}^{ex}}{\partial N}$	$\frac{\partial \beta \mu^{ex}}{\partial \beta}$	$\frac{\partial E^{ex}}{\partial N}$	$\frac{\partial \beta \mu^{ex}}{\partial \beta}$	$\frac{\partial E^{ex}}{\partial N}$	$\frac{\partial \beta \mu^{ex}}{\partial \beta}$	$\frac{\partial E^{ex}}{\partial N}$	$\frac{\partial \beta \mu^{ex}}{\partial \beta}$	$\frac{\partial E^{ex}}{\partial N}$
Θ = 3.0									
0.6	-6.27	-5.52	-5.52	-6.17	-6.14	-6.19	-6.25	-6.14	-6.27
0.7	-6.41	-5.10	-5.10	-6.48	-6.34	-6.48	-6.59	-6.20	-6.49
0.8	-5.67	-3.56	-3.57	-6.13	-5.83	-6.02	-6.34	-5.40	-5.97
0.9	-3.66	-0.48	-0.49	-4.80	-4.28	-4.25	-5.23	-3.33	-4.37
1.0	0.07	4.64	4.62	-2.07	-1.36	-0.30	-2.95	0.54	-1.32
1.1	5.99	12.39	12.34			7.33	0.90	6.96	3.58
Θ = 2.0									
0.6	-7.27	-6.69	-6.68	-7.15	-7.11	-7.1	-7.17	-7.15	-7.27
0.7	-7.87	-6.79	-6.79	-7.91	-7.73	-7.9	-7.89	-7.62	-7.92
0.8	-7.75	-5.89	-5.88	-8.20	-7.73	-8.1	-8.09	-7.35	-7.91
0.9	-6.49	-3.53	-3.54	-7.76	-6.81	-7.4	-7.50	-5.92	-6.90
1.0	-3.53	0.76	0.75			-5.0	-5.80		
Θ = 1.0									
0.6	-8.36	-7.40	-7.40	-8.11	-7.93	-8.0	-7.89	-7.18	-6.37
0.7	-9.49	-8.72	-8.72	-9.48	-9.24	-9.3	-9.23	-9.33	-9.59
0.8	-10.25	-8.77	-8.77			-10.5	10.02	-9.78	-10.29
0.9	-10.02	-7.44	-7.44			-11.3	10.11	-9.22	-10.09
Θ = 0.7									
0.7	-10.12	-8.25	-8.25					-9.92	-10.09
0.8	-11.17	-9.78	-9.79					-10.67	-11.16
0.9	-11.47	-8.94	-8.94					-10.55	-11.32

Таблица 4. Давление βr/ρ жидкости Леннард-Джонса

ρ	МК	ГПЦ	МаС	ПЙ	СС	ρ	МК	ГПЦ	МаС	ПЙ	СС
Θ = 3.0						Θ = 2.0					
0.6	1.950	2.316	2.086	2.052	1.952	1.0	7.624	9.941		7.128	7.334
0.7	2.639	3.224	2.791	2.715	2.634	Θ = 1.0					
0.8	3.669	4.546	3.798	3.648	3.626	0.6	-0.552	0.165	0.218	0.187	-1.371
0.9	5.144	6.400	5.190	4.920	5.015	0.7	0.008	1.130	1.020	0.972	0.045
1.0	7.184	8.918	7.064	6.614	6.902	0.8	1.254	3.084		2.399	1.407
1.1	9.918	12.250		8.829	9.400	0.9	3.578	6.367		4.656	3.746
Θ = 2.0						Θ = 0.7					
0.6	1.407	1.866	1.655	1.627	1.408	0.7	-2.034	-0.617			-2.033
0.7	2.115	2.861	2.415	2.347	2.125	0.8	-0.912	1.423			-0.609
0.8	3.275	4.417	3.579	3.431	3.261	0.9	1.637	5.337			2.143
0.9	5.048	6.710	5.266	4.984	4.948						

расчета методом МК [17]. Единственным различием является небольшое занижение микроплотности жидкости в области первой координационной сферы, не превышающее 4% даже в непосредственной близости от тройной точки.

Таким образом, приближение (2) обладает наибольшей степенью термодинамической самосо-

гласованности, причем одновременно, как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной областях фазовой диаграммы. Оно позволяет с хорошей точностью рассчитывать основные термодинамические функции, такие как p , E , μ , a , κ . Наконец, граница области существования его действительных решений [10] практически совпадает

Таблица 5. Избыточная внутренняя энергия E^{ex}/N жидкости Леннард-Джонса

ρ	МК	ГПЦ	МаС	ПЙ	СС	ρ	МК	ГПЦ	МаС	ПЙ	СС
$\Theta = 3.0$						$\Theta = 2.0$					
0.6	-3.379	-3.239	-3.349	-3.366	-3.380	1.0	-5.037	-4.162		-5.265	-5.146
0.7	-3.811	-3.547	-3.770	-3.809	-3.817	$\Theta = 1.0$					
0.8	-4.101	-3.660	-4.069	-4.150	-4.129	0.6	-4.242	-4.202	-4.196	-4.198	-3.350
0.9	-4.178	-3.495	-4.189	-4.342	-4.257	0.7	-4.916	-4.776	-4.830	-4.829	-4.868
1.0	-3.956	-2.959	-4.066	-4.328	-4.130	0.8	-5.541	-5.285		-5.436	-5.510
1.1	-3.339	-1.942		-4.041	-3.668	0.9	-6.067	-5.614		-5.959	-6.040
$\Theta = 2.0$						$\Theta = 0.7$					
0.6	-3.739	-3.655	-3.723	-3.732	-3.747	0.7	-5.126	-5.047			-5.074
0.7	-4.294	-4.105	-4.258	-4.281	-4.303	0.8	-5.816	-5.615			-5.777
0.8	-4.744	-4.397	-4.701	-4.751	-4.764	0.9	-6.445	-6.048			-6.394
0.9	-5.022	-4.448	-4.997	-5.098	-5.068						

Таблица 6. Избыточный химический потенциал $\beta\mu^{ex}$ жидкости Леннард-Джонса

ρ	МК	ГПЦ	МаС	ПЙ	СС	ρ	МК	ГПЦ	МаС	ПЙ	СС
$\Theta = 3.0$						$\Theta = 2.0$					
0.6	1.21	1.69	1.24	1.22	1.24	1.0	7.53	10.57		7.65	7.66
0.7	2.09	2.87	2.07	2.07	2.13	$\Theta = 1.0$					
0.8	3.41	4.57	3.28	3.35	3.43	0.6	-3.90	-3.02	-3.76	-3.77	-4.65
0.9	5.28	6.94	4.99	5.26	5.29	0.7	-3.54	-2.12	-3.58	-3.56	-3.36
1.0	7.85	10.15	7.36	8.13	7.87	0.8	-2.36	-0.04		-2.66	-2.04
1.1	11.30	14.40		12.40	11.42	0.9	0.12	3.66		-0.64	0.56
$\Theta = 2.0$						$\Theta = 0.7$					
0.6	0.07	0.66	0.12	0.10	0.13	0.7	-7.75	-5.98			-7.50
0.7	0.89	1.86	0.86	0.85	0.97	0.8	-6.97	-4.05			-6.44
0.8	2.27	3.76	2.07	2.15	2.35	0.9	-4.51	0.12			-3.70
0.9	4.41	6.58	3.92	4.26	4.49						

Таблица 7. Избыточная свободная энергия βa^{ex} жидкости Леннард-Джонса

ρ	МК	ГПЦ	МаС	ПЙ	СС	ρ	МК	ГПЦ	МаС	ПЙ	СС
$\Theta = 3.0$						$\Theta = 2.0$					
0.6	0.261	0.378	0.154	0.167	0.293	1.0	0.909	1.631		1.521	1.327
0.7	0.455	0.644	0.283	0.351	0.497	$\Theta = 1.0$					
0.8	0.737	1.022	0.485	0.699	0.807	0.6	-2.347	-2.185	-2.981	-2.959	-2.278
0.9	1.132	1.542	0.803	1.345	1.272	0.7	-2.552	-2.254	-3.598	-3.535	-2.401
1.0	1.669	2.237	1.301	2.513	1.972	0.8	-2.612	-2.123		-4.060	-2.447
1.1	2.380	3.146		4.577	3.018	0.9	-2.461	-1.705		-4.293	-2.186
$\Theta = 2.0$						$\Theta = 0.7$					
0.6	-0.336	-0.202	-0.536	-0.530	-0.282	0.7	-4.711	-4.368			-4.463
0.7	-0.225	0.000	-0.555	-0.495	-0.159	0.8	-5.053	-4.468			-4.830
0.8	-0.006	0.342	-0.509	-0.286	0.091	0.9	-5.152	-4.216			-4.844
0.9	0.357	0.870	-0.343	0.279	0.546						

с результатами расчетов границы кристаллизации методами численного эксперимента. По-видимому, данное приближение является одним из наиболее удачных из класса беспараметрических приближений.

Авторы выражают признательность Международному научному фонду (грант MFL000) и Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта 94-02-05366), благодаря поддержке которых была выполнена эта работа. А.Г. Вомпе благодарит В.М. Муллера за внимательное чтение рукописи и ряд полезных замечаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хилл Т. Статистическая механика: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
2. Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 300.
3. Singer S.J., Chandler D. // Mol. Phys. 1985. V. 55. № 3. P. 621.
4. Chen X.S., Forstmann F., Kasch M. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 4. P. 2832.
5. Kiselyov O.E., Martynov G.A. // Ibid. 1990. V. 93. № 3. P. 1942.
6. Kjellander R., Sarman S. // Ibid. 1989. V. 90. № 5. P. 2768.
7. Lee L.L. // Ibid. 1992. V. 97. № 11. P. 8606.
8. Martynov G.A. Fundamental theory of liquids. Method of Distribution Functions. Philadelphia, Bristol; N.Y.: Adam Hilger, 1992.
9. Vompe A.G., Martynov G.A. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 5. P. 5249.
10. Вомпе А.Г., Саркисов Г.Н., Мартынов Г.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 197.
11. Llano-Restrepo M., Chapman W.G. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 3. P. 2046.
12. Llano-Restrepo M., Chapman W.G. // Ibid. 1994. V. 100. № 7. P. 5139.
13. Martynov G.A., Sarkisov G.N. // Ibid. 1990. V. 93. № 5. P. 3445.
14. Вомпе А.Г., Мартынов Г.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 433.
15. Labik S., Malijevsky A., Vonka P. // Mol. Phys. 1985. V. 56. № 3. P. 709.
16. Крокстон К. Физика жидкого состояния: Пер. с англ. М.: Мир, 1978.
17. Nicolas J.J., Gubbins K.E., Streett W.B., Tildesley D.J. // Mol. Phys. 1979. V. 37. № 5. P. 1429.
18. Кубо Р. Термодинамика: Пер. с англ. М.: Мир, 1970.

УДК 541.8

ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ
В ДИПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 1996 г. А. И. Мишустин

Московская государственная академия химического машиностроения

Поступила в редакцию 19.12.94 г.

В рамках электростатических теорий ионной ассоциации проанализированы экспериментальные данные по константам ассоциации литиевых солей в диполярных апротонных растворителях.

В работе [1] нами показано, что на основе электростатических теорий ионной ассоциации в растворах электролитов, основанных на примитивной модели раствора электролита (жесткие заряженные сферы в диэлектрическом континууме) можно рассчитать константы равновесия образования ионных пар в растворах солей натрия, калия, рубидия и цезия в диполярных апротонных растворителях с ошибкой, не превышающей одного порядка величины. В данной работе рассмотрены растворы литиевых солей в указанных растворителях, представляющие особый интерес для развития химических источников тока нового поколения с литиевым анодом. Благодаря этому обстоятельству, экспериментальных данных по константам ионной ассоциации в литиевых растворах опубликовано больше, чем для других щелочных металлов.

Экспериментальные данные по константам образования ионных пар в растворах различных солей лития представлены в табл. 1, где они сопоставлены с теоретически рассчитанными по уравнениям (1), (5) и (6) работы [1]. При расчетах радиус катиона лития взят равным 0.06 нм, остальные параметры аналогичны использованным в [1].

Как видно из табл. 1, полученные разными авторами значения констант зачастую заметно расходятся, причем в ряде случаев даже на порядок. Это может быть обусловлено неточностью кондуктометрического метода (с помощью которого получено подавляющее большинство данных), основанного на измерении электропроводности очень разбавленных растворов; необходимостью тщательной очистки солей и растворителей и выбора адекватного уравнения, описывающего зависимость электропроводности от концентрации. В то же время сравнение рассчитанных констант, полученных по теориям Бьеррума, Фуосса и Эбелинга–Июкояма–Яматера, показывает, что они различаются между собой не более чем на порядок. Это расхождение можно считать относительно небольшим, учитывая, что диапазон изменения констант достигает 30 порядков.

Экспериментальные значения констант ассоциации увеличиваются по мере уменьшения диэлектрической проницаемости растворителей, в соответствии с предсказаниями теорий. Более того, для растворителей с $\epsilon > 13$ теоретические значения совпадают с экспериментальными в преде-

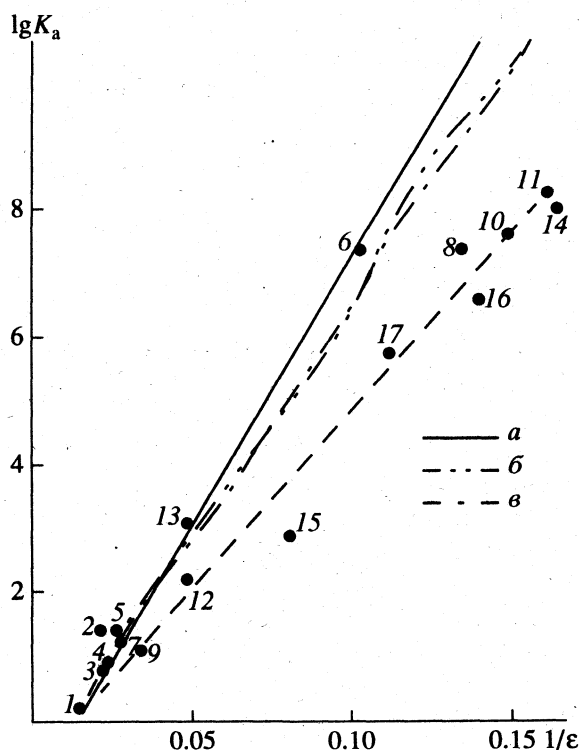


Рис. 1. Рассчитанные и экспериментальные значения $\lg K_a$ в растворах перхлората лития в зависимости от обратной диэлектрической проницаемости растворителя; а — расчет по теории Фуосса, б — по теории Бьеррума, в — по теории Эбелинга–Июкояма–Яматера. Экспериментальные точки: 1 — пропиленкарбонат, 2 — ДМСО, 3 — сульфолан, 4 — 4-бутиролактон, 5 — ДМФ, 6 — 1,3-диоксолан, 7 — ацетонитрил, 8 — ТГФ, 9 — ГМФТ, 10 — метилацетат, 11 — 2-метил ТГФ, 12 — диметилсульфит, 13 — ацетон, 14 — этилацетат, 15 — пиридин, 16 — 1,2-диметоксиэтан, 17 — метилформиат.

лах порядка величины, тогда как для менее полярных растворителей ($\epsilon < 13$) теории предсказывают заметно завышенные значения констант.

Рассмотрим предсказанную теорией Фуосса линейную зависимость $\lg K_a$ от $1/\epsilon$ (уравнение (5) работы [1]):

$$\lg K_a = \lg \left(\frac{4\pi N a^3}{3000} \right) + \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{2.3kT a \epsilon} \quad (1)$$

где a – расстояние наибольшего сближения катиона и аниона. На рис. 1 представлены рассчитанные и экспериментальные значения констант ассоциации в этих координатах для растворов перхлората лития, а на рис. 2 – для растворов гексафторарсената лития. Как видно из рисунков, все три теории предсказывают сравнительно близкие к линейным зависимости. Из рис. 1 видно, что экспериментальные точки лежат вблизи теоретических для $\epsilon > 13$ и отклоняются в сторону меньших значений для $\epsilon < 13$. Если провести прямую через большинство экспериментальных точек (пунктирная линия на рис. 1), то ее наклон в 1.5 раз меньше предсказанного уравнением (1). Это расхождение можно объяснить либо неадекватностью теории Фуосса для растворителей с $\epsilon < 13$, либо неточностью использованного нами при расчетах значения a , взятого равным сумме кристаллографических ионных радиусов. Из наклона пунктирной линии получается эмпирическое значение $a = 0.44$ нм, что на 0.144 нм выше принятого нами. Известные литературные данные по кристаллографическим ионным радиусам предсказывают величины, в сумме значительно

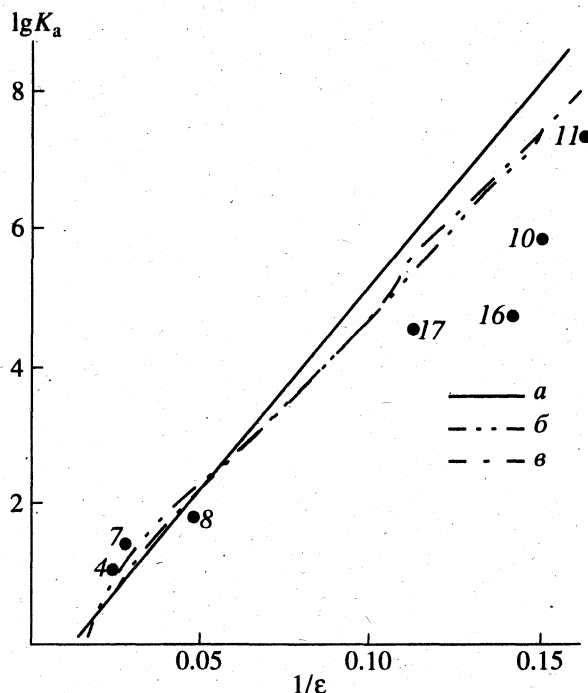


Рис. 2. Рассчитанные и экспериментальные значения $\lg K_a$ в растворах гексафторарсената лития в зависимости от обратной диэлектрической проницаемости растворителя. Обозначения см. рис. 1.

меньшие, чем 0.44 нм. Если считать, что расхождение возникает вследствие образования сольватно-разделенных ионных пар, то 0.44 нм значительно меньше суммы ионных радиусов и диаметра молекулы растворителя. Можно считать

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные по уравнениям Бьеррума (K_B), Фуосса (K_F) и Эбелинга–Иокояма–Яматера (K_{EYY}) значения K_a , дм³/моль (25°C)

Растворитель	ϵ	K_a (опыт)	Ссылка	K_B	K_F	K_{EYY}
LiClO₄						
Пропиленкарбонат	65	1.5	[2]	1.4	1.2	1.2
		2.0	[3]			
		24	[4]			
Диметилсульфоксид	46.5	28	[4]	7.4	3.8	5.3
Сульфолан (30°C)	43.6	6.5	[5]	10.4	5.2	7.1
4-Бутиролактон	41.6	3.8	[3]	11.8	6.1	8.4
		13.1	[6]			
Диметилформамид	36.7	34	[7]	20.8	11.3	15.6
		19.5	[8]			
Ацетонитрил	36.0	19.55	[9]	23.7	12.6	17.9
		21.8	[10]			
Гексаметилфосфортриамид	29.7	13.5	[11]	38.3	38.0	49.4
Диэтилформамид	28.4	24.1	[12]	50.7	72.6	61.6
Диметилсульфит	20.8	360	[13]	370	467	312

Таблица 1. Продолжение

Растворитель	ϵ	K_a (опыт)	Ссылка	K_B	K_F	K_{EYU}
$LiClO_4$						
Ацетон	20.6	1323	[8]	489	643	392
		1570	[13]			
		1680	[14]			
Метилэтилкетон	18.0	700	[15]	1883	2375	1240
1,3-Диоксолан	9.8	2.36×10^7	[16]	2.8×10^6	1.6×10^7	3×10^6
Метилформиат	8.9	6.5×10^5	[17]	5.3×10^7	3×10^8	4.9×10^7
Тetraгидрофуран	7.4	2.29×10^7	[6]	7.2×10^8	8.2×10^9	1.2×10^9
		4.84×10^7	[18]			
		1×10^7	[19]			
		9×10^6	[20]			
1,2-Диметоксиэтан	7.1	3.5×10^6	[6]	5.7×10^9	2.6×10^{10}	3.9×10^9
		4.1×10^6	[16]			
Метилацетат	6.7	8.25×10^7	[21]	1.4×10^{10}	1.4×10^{11}	1.2×10^{10}
		7.75×10^7	[22]			
2-Метилтетрагидрофуран	6.2	1.8×10^8	[23]	1.1×10^{11}	1.1×10^{12}	1.2×10^{11}
Этилацетат	6.1	10^8	[20]	1.2×10^{11}	1.9×10^{12}	2×10^{11}
Диметилкарбонат	3.1	8.6×10^{12}	[24]	1.1×10^{24}	2×10^{25}	6.2×10^{23}
Диметоксиметан	2.7	5.2×10^{14}	[25]	1.8×10^{29}	1.7×10^{28}	1.5×10^{28}
$LiAl_3F_6$						
Пропиленкарбонат	65	0	[2, 3]	0.3	1.4	0.9
4-Бутиролактон	41.6	0	[3]	7.8	4.7	6.0
		12	[26]			
Ацетонитрил	36.0	31	[27]	15.3	8.0	11.1
Диметилсульфит	20.8	75	[13]	169	118	119
Метилформиат	8.9	4.38×10^4	[17]	5.4×10^5	2.5×10^6	6×10^5
1,2-Диметоксиэтан	7.1	7×10^4	[3]	1.2×10^7	7.2×10^7	1.5×10^7
		10^5	[28]			
Метилацетат	6.7	10^6	[28, 21]	4.4×10^7	2.5×10^8	3.8×10^7
2-Метилтетрагидрофуран	6.2	3.25×10^7	[29]	1.7×10^8	1.2×10^9	1.9×10^8
Диметилкарбонат	3.1	8.9×10^{11}	[24]	7.1×10^{17}	8.9×10^{18}	9.5×10^{17}
$LiSCN$						
Пропиленкарбонат	65	180	[30]	1.7	1.2	1.4
Диметилацетамид	37.8	75	[31]	8.2	4.5	5.7
Диметилформаид	36.7	8.5	[32]	23.6	13	17.9
Нитрометан	36.7	441	[30]	23.6	13	17.9
Ацетонитрил	36.0	1990	[30]	25.6	17.5	19.6
		1730	[33]			
Нитробензол	34.8	9.82×10^3	[30]	30.6	17.5	23
Бензонитрил	25.2	2690	[30]	170	166	159
Диметоксиметан	2.7	6.1×10^{15}	[25]	2.7×10^{29}	9.4×10^{30}	3.2×10^{29}
$LiNO_3$						
Диметилсульфоксид	46.5	4.118	[34]	9.7	4.8	6.9
Диметилацетамид	37.8	0.65	[31]	24.7	15.0	16.6
Ацетонитрил	36.0	76	[35]	30.4	19.7	24
Гексаметилфосфортриамид	29.7	15.2	[11]	85	73	74

Таблица 1. Окончание

Растворитель	ϵ	K_a (опыт)	Ссылка	K_B	K_F	$K_{БУУ}$
LiNO₃						
Ацетон	20.6	4×10^4	[36]	1200	2090	940
		40338	[8]			
Пиридин	12.4	2.3×10^5	[15]	5.5×10^5	2.7×10^6	5.9×10^5
Тetraгидрофуран	7.4	5.9×10^7	[37]	6.5×10^{10}	5.4×10^{11}	5.9×10^{10}
LiBF₄						
Пропиленкарбонат	65	10.09	[38]	1.8	1.2	1.4
4-Бутиролактон	41.6	28.33	[39]	14	7.4	10.3
1,2-Диметоксиэтан	7.1	1.2×10^7	[40]	3.8×10^{10}	3.3×10^{11}	3.7×10^{10}
2-Метилтетрагидрофуран	6.2	9.5×10^9	[29]	1.6×10^{12}	2.1×10^{12}	1.8×10^{12}
LiBPh₄						
Метилэтилкетон	18.0	107	[41]	276	185	211
Тetraгидрофуран	7.4	3.37×10^3	[19]	4.1×10^5	2×10^6	4.2×10^5
2-Метилтетрагидрофуран	6.2	4.57×10^4	[19]	8.9×10^6	4.5×10^7	6.7×10^6
пикрат лития (LiPi)						
4-Бутиролактон	41.6	73	[42]	24	16.6	19.5
Ацетон	20.6	971	[43]	5200	1.5×10^4	6200
Метилэтилкетон	18.0	6770	[43]	2.9×10^4	1×10^4	3.1×10^4
Тetraгидрофуран	7.4	10^8	[44]	3.2×10^{13}	4.8×10^{14}	3.9×10^{13}
LiCl						
Пропиленкарбонат	65	195	[4]	2.3	1.25	1.7
Диметилсульфоксид	46.5	26	[4]	10.2	5.2	7.7
Сульфолан (30°C)	41.6	13800	[5]	13.8	7.5	9.9
Диметилформамид	36.7	34	[7]	30	19.6	21.2
		42	[45]			
Ацетонитрил	36.0	3500	[33]	33.5	22.4	26.6
Тетраметилмочевина	23.4	84	[46]	452	700	422
Ацетон	20.6	3.1×10^5	[7]	1500	2800	1300
		3.57×10^5	[14]			
Метилэтилкетон	18.0	1.7×10^5	[36]	5200	13000	5300
Пиридин	12.4	2.9×10^6	[15]	8.7×10^5	4.7×10^6	8.4×10^5
LiBr						
Сульфолан (30°C)	41.6	278	[5]	13	6.7	9.6
Ацетонитрил	36.0	150	[33]	30	18.5	25.4
		78	[35]			
Гексаметилфосфортриамид	29.7	13.6	[11]	81	67	63.5
Тетраметилмочевина	23.4	242	[46]	354	267	319
Ацетон	20.6	4910	[7]	1067	1700	805
		4600	[47]			
Пиридин	12.4	3.7×10^5	[15]	9.4×10^5	2.1×10^6	4×10^5
LiI						
Пропиленкарбонат	65	0	[4]	1.6	1.2	1.4
Диметилсульфоксид	46.5	25	[4]	8.2	4.1	5.9
Сульфолан (30°C)	43.6	5.6	[5]	11	5.5	8.0
Ацетонитрил	36.0	30	[48]	25.6	14.2	19.6
Гексаметилфосфортриамид	29.7	12.9	[11]	66	45	52.7
Ацетон	20.6	40338	[8]	593	904	530
		4×10^4	[36]			
Метилэтилкетон	18.0	367	[49]	2050	3670	1670
Пиридин	12.4	770	[15]	1.1×10^5	5.4×10^5	1.3×10^5

Таблица 2. Значения a для исследованных солей лития

Соль	a , нм	Соль	a , нм	Соль	a , нм
LiCl	0.241	LiBF ₄	0.268	LiClO ₄	0.296
LiNO ₃	0.249	LiSCN	0.276	LiPi	0.201
LiBr	0.256	LiI	0.280	LiAsF ₆	0.397

полученное эмпирическое значение a некоторым свидетельством в пользу теории Бьеррума, которая допускает распределение значений межионных расстояний в ионных парах, в отличие от простой теории Фуосса.

Рассмотрим зависимость констант ассоциации от типа аниона. Теории Бьеррума и Эбелинга-Июкояма-Яматера предсказывают уменьшение K_a при увеличении радиуса аниона, тогда как теория Фуосса предсказывает минимум K_a при $a = |Z_1 Z_2| e^2 / 3 \epsilon k T$. Это соответствует 0.287 нм для пропиленкарбоната, 0.401 для диметилсульфоксида и еще больше для менее полярных растворителей. Следовательно, в рассмотренных системах минимум мог бы наблюдаться лишь для пропиленкарбоната, но реально не наблюдался из-за отсутствия достаточного числа экспериментальных данных и их неточности. Это не позволяет делать выводы в пользу какой-либо из рассмотренных теорий. На рис. 3 представлены теоретические и экспериментальные значения логарифмов

констант ассоциации в зависимости от величины a для растворов солей лития в пропиленкарбонате, ацетонитриле, ацетоне и пиридине (значения a для экспериментально исследованных солей лития приведены в табл. 2). Как видно из рис. 3, в общем экспериментальные точки лежат выше теоретических кривых, но качественно согласуются с предсказанным уменьшением с ростом a .

Таким образом, анализ имеющихся экспериментальных данных по константам ионной ассоциации литиевых солей в диполярных апротонных растворителях показал, что простые электростатические теории удовлетворительно предсказывают значения констант для растворителей с $\epsilon > 13$ (в пределах порядка величины). В менее полярных растворителях теории предсказывают завышенные значения констант.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мишустин А.И. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6.
2. Jansen M.L., Ledger H.L. // J. Phys. Chem. 1973. V. 26. P. 3089.
3. Salomon M., Plichta E. // Electrochimica Acta. 1985. V. 30. № 1. P. 113.
4. Wawrzyniak G. // Polish J. Chem. 1991. V. 65. P. 1667.
5. Fernandez-Prini R., Prue J.E. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. № 5. P. 1257.
6. Werblan L., Balkowska A., Lesinski J. et al. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 250. P. 165.
7. Gill D.S., Sharma A.N. // Indian J. Chem. 1982. V. 21A. P. 1060.
8. Schmelzer N., Einfeldt J., Grigo M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988. V. 84. № 4. P. 931.
9. D'Aprano A., Triolo R. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 11. P. 3474.
10. Barthel J., Iberl L., Rossmeier J. et al. // J. Solution Chem. 1990. V. 19. № 4. P. 321.
11. Hanna E.M., Pethybridge A.D., Prue J.E. et al. // J. Solution Chem. 1974. V. 3. № 8. P. 563.
12. Jauhar S.P., Guraya P.S., Narula S.P. // Indian J. Chem. 1988. V. 27A. P. 629.
13. Plichta E., Salomon M., Slane S. et al. // J. Solution Chem. 1986. V. 15. № 8. P. 663.
14. Brooks H.C., Hotz M.C., Spong A.H. // J. Chem. Soc. (A). 1971. № 15. P. 2410.
15. Миркин В.А., Костынюк Л.А., Смирнова Л.А. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. № 11. С. 2384.

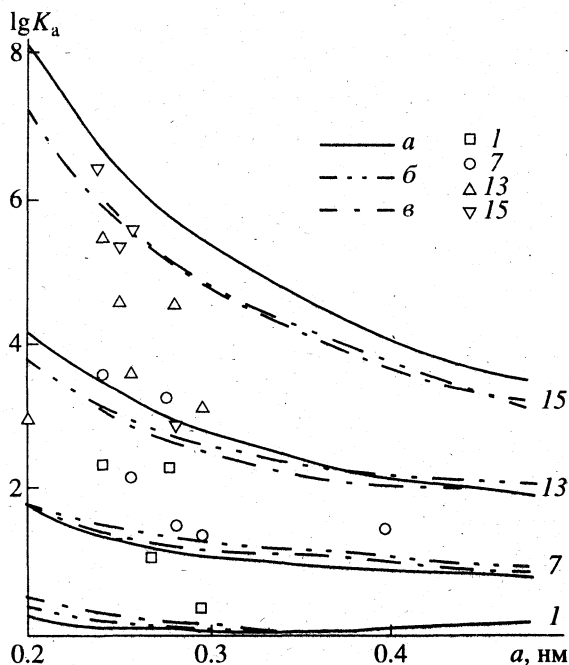


Рис. 3. Рассчитанные и экспериментальные значения $\lg K_a$ в растворах солей лития в зависимости от расстояния наибольшего сближения ионов в ионной паре. Обозначения см. рис. 1.

16. Onishi S., Petrucci S. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. № 22. P. 2922.
17. Plichta E., Salomon M., Slane S. et al. // J. Solution Chem. 1987. V. 16. № 3. P. 225.
18. Jagodzinski P., Petrucci S. // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 9. P. 917.
19. Blomgren G.E. // J. Power Sources. 1985. V. 14. № 1/3. P. 39.
20. Nicolas M., Reich R. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 6. P. 749.
21. Salomon M., Uchiyama M., Xu M., Petrucci S. // Ibid. 1989. V. 93. № 10. P. 4374.
22. Salomon M., Slane S., Plichta E. et al. // J. Solution Chem. 1989. V. 18. № 10. P. 977.
23. Maaser H., Xu M., Hemmes P., Petrucci S. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 11. P. 3047.
24. Delsignore M., Farber H., Petrucci S. // Ibid. 1985. V. 89. № 23. P. 4968.
25. Saar D., Brauner J., Farber H., Petrucci S. // Ibid. 1980. V. 84. № 4. P. 341.
26. Piekarska A. // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 316. P. 49.
27. Bottomley G.A., Bremers M.T. // Austral. J. Chem. 1986. V. 39. P. 1959.
28. Farber H., Irish D.E., Petrucci S. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 18. P. 3515.
29. Delsignore M., Maaser H.E., Petrucci S. // Ibid. 1984. V. 88. № 11. P. 2405.
30. Hojo M., Miyandri Y., Tanio A. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 24. P. 3847.
31. Irish D.E., Tang S.Y., Talts H., Petrucci S. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 25. P. 3268.
32. Gans P., Gill J.B., Longdon P.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 2. P. 315.
33. Hopkins H.P., Jahagirdar D.V., Norman A.B. // J. Solution Chem. 1979. V. 8. № 2. P. 147.
34. Menon V.K.C., Unni A.K.R. // J. Indian Chem. Soc. 1980. V. 57. № 12. P. 1216.
35. Syal K.Y., Chauhan S., Chauhan M.S. // Z. Phys. Chem. NF. 1988. B. 159. S. 49.
36. Niazi M.S.K., Fisher O., Fisherova E. // J. Solution Chem. 1986. V. 15. № 11. P. 957.
37. Wang H., Hemmes P. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 16. P. 5119.
38. Muhiri P.K., Harra D.K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 21. P. 3511.
39. Серебренникова Г.М., Алешина М.А., Васеккина Т.Ф. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 11. С. 2843.
40. Nishikawa S., Morinaga S., Yoshio M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1993. V. 66. № 12. P. 3627.
41. Jackson M.D., Gilkerson W.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 2. P. 328.
42. D'Aprano A., Donato D.I., Carrubba A. // J. Solution Chem. 1983. V. 12. № 3. P. 209.
43. Feng-Chun H., Gilkerson W.R. // Ibid. 1983. V. 12. № 5. P. 161.
44. Gilkerson W.R., Jackson M.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 15. P. 4096.
45. Prue J.E., Sherrington P.J. // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. № 10. P. 1795.
46. Hanna E.M., Tossonian A.A. // Canad. J. Chem. 1988. V. 66. P. 1605.
47. Savedoff L.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 4. P. 664.
48. Binder D.A., Kreevoy M.M. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 40. P. 10008.
49. Hughes S.R.C. // J. Chem. Soc. 1957. № 2. P. 634.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ
С *o*-СЕМИХИНОНАМИ В ВЫСОКОСПИНОВОМ
(КВАРТЕТНОМ И ТРИПЛЕТНОМ) ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ

© 1996 г. А. И. Александров*, А. И. Прокофьев**, И. Ю. Метленкова*,
Н. Н. Бубнов**, Д. С. Типикин***, С. Д. Чемерисов***,
Г. Д. Переходцев***, Я. С. Лебедев***

Российская академия наук

*Институт синтетических и полимерных материалов

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

***Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 01.11.94 г.

Показана возможность механохимического синтеза металлсодержащих би- и трирадикалов путем прямого взаимодействия металла и органического соединения. Возможности синтеза продемонстрированы для металлов из разных групп периодической системы элементов (Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi). По спектрам ЭПР оценены количественные выходы образования комплексов. Установлено, что степень связывания хинона в металлсодержащих соединениях достигает в ряде случаев 40–70% после однократного воздействия импульса упругих волн.

Механохимический синтез органических соединений широко исследуется в последнее время в силу его высокой экологической чистоты. В данной работе изучены возможности механохимического синтеза металлсодержащих радикальных комплексов.

В работах [1–3] комплексы *o*-семихинолятов металлов ПБ–VB групп получали в толуольном растворе 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-хинона (Q), находящегося в контакте с амальгамой одного из металлов (Zn, Cd, Al, Ga, In, Sn). Позже было показано, что комплексы *o*-семихинолятов Zn и Al можно получать в условиях высокого давления и деформации сдвига [4], а комплексы *o*-семихинолята Al – при одноосном сжатии в открытом объеме [5]. Все эксперименты в [4, 5] проводились на порошкообразных образцах (порошки Al, Zn + порошок Q), помещенных между наковальнями Бриджмена. В работе [6] показано, что твердофазные реакции могут протекать при воздействии импульсов упругих волн (ИУВ) на спрессованный порошок реагента, который находится в замкнутом объеме под давлением. В таком варианте реализуется “чистый” эксперимент, исключаящий тепловое инициирование механохимических реакций, поскольку исходные реагенты отделены от источника ИУВ стальной оболочкой. В [7] нами показано, что можно проводить механохимический синтез радикальных пар в смесях органических веществ под воздействием ИУВ.

Представляло интерес осуществить механохимический синтез *o*-семихинонных комплексов металлов при воздействии ИУВ на спрессованные

пластинки Q, которые находятся в контакте с пластинками металлов изоэлектронных серий из ПБ–VB групп в замкнутом объеме под давлением. Такой достаточно “чистый” механохимический эксперимент позволил бы дальше продвинуться в понимании начальных стадий механохимических реакций. При этом интересно сопоставить данные подобных экспериментов с результатами, полученными в процессах механического измельчения исходных порошкообразных компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растирание порошков металлов и органического вещества проводили в агатовой ступке при комнатной температуре на воздухе. Для исследования воздействия импульса упругих волн использовали установку, показанную на рис. 1. Спрессованный порошок 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-хинона помещали между двумя пластинками металла (сэндвич 4 на рис. 1). Импульс упругой волны возникал при реологическом взрыве пластинки 2 полипропилена (ПП), на которую воздействовало высокое давление в устройстве типа модифицированных наковален Бриджмена (верхняя наковальня 1). Сэндвичевый образец подвергали одновременному воздействию высокого давления и упругого импульса, подводимого к образцу через систему механических волноводов 3. Параметры импульса упругой волны – длительность и изменение давления $\Delta p_{\text{имп}}$ – определяли по показаниям тензодатчика 5, сигналы с которого поступали на

запоминающий осциллограф С9-8 и связанный с ним персональный компьютер.

Специальная программа обработки сигнала с помощью фурье-анализа позволяла определить частотные характеристики УВ, прошедшей через "сэндвичевый образец". Геометрические параметры пластинки полипропилена оставались неизменными от опыта к опыту (диаметр 18 мм, высота 2 мм), что позволяло достаточно точно повторять характеристики воздействующего на сжатый образец импульса УВ. Как правило, время нарастания фронта УВ составляло 5 мкс, а скачок давления $\Delta p_{\text{имп}} = 4 \pm 1$ кбар; длительность всего импульса составляла ~ 100 мкс (в течение этого времени амплитудно-временные параметры УВ имеют сложный колебательный характер). Фурье-анализ показывает, что основные частотные составляющие УВ лежат в области 100 кГц. Таким образом, на образцы, находящиеся под статическим давлением порядка $p_{\text{ст}} = 10$ кбар, действовали импульсы УВ с амплитудой $\Delta p_{\text{имп}} \approx 4$ кбар. Отметим, что только совмещение двух воздействий – статического давления и УВ – инициировало протекание химических реакций (как и в работе [6]). Приложение к образцам соответствующего по величине статического давления химических превращений не вызывало.

Выход химических реакций оценивали по количеству образовавшегося продукта на 100 эВ поглощенной энергии

$$G = N/E, \quad (1)$$

где N – число возникающих молекул продукта, которое определяли по спектрам ЭПР, E – поглощенная в исследуемой навеске энергия, которую рассчитывали по формуле [8]:

$$E = V p_{\text{ст}}^2 / 2E_0, \quad (2)$$

где V – объем исследуемого образца, E_0 – модуль Юнга спрессованной пластинки, $p_{\text{ст}}$ – статическое давление, при котором находился образец при вводе в него УВ. Специально проведенные эксперименты показали, что импульсный скачок давления $|\Delta p_{\text{имп}}| = \alpha p_{\text{ст}}$, где $\alpha < 1$. Значение $\Delta p_{\text{имп}}$ характеризует импульс разгрузки, так как в результате реологического взрыва пластинка ПП как бы выдергивается из установки, показанной на рис. 1, за ~ 10 мкс, и давление $p_{\text{ст}}$ является максимально возможной амплитудой импульса, а оцениваемая описанным выше способом энергия – верхним пределом поглощенной энергии (мы используем максимально возможную амплитуду импульса разгрузки и пренебрегаем рассеянием энергии вне образца). Соответственно рассчитанные значения G служат нижней границей выхода механохимической реакции.

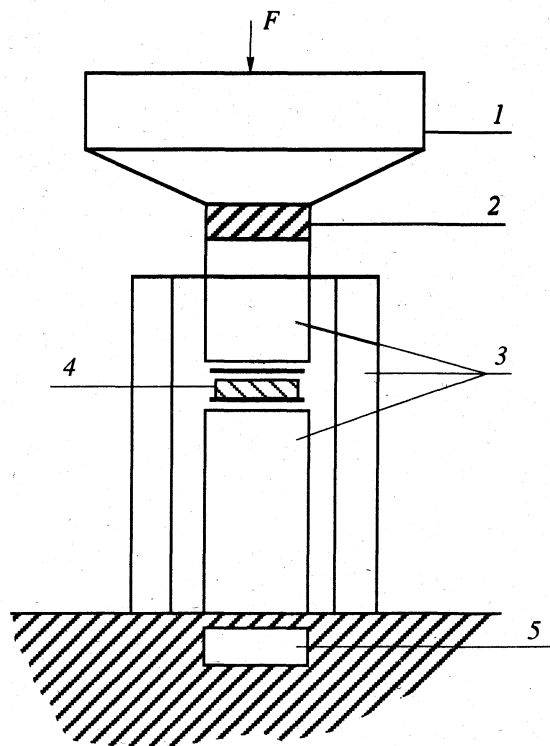


Рис. 1. Экспериментальная установка для получения семихиновых комплексов металлов: 1 – модифицированные наковальни Бриджмена, 2 – пластинка полипропилена, 3 – стальные оболочки, 4 – сэндвичевый образец (порошок семихинона между пластинками металлической фольги), 5 – пьезодатчик.

После обработки сэндвичевого образца упругим импульсом в описанной выше установке металлические пластинки механически отделяли от обработанного порошка, который помещали в стеклянную ампулу и в дальнейшем исследовали методом ЭПР при 77 и 300 К. Поскольку при проведении механохимической реакции в ступке отделить металл от органического соединения не представлялось возможным, смесь непрореагировавшего металла вместе с органическими соединениями помещали в ампулу. В дальнейшем все данные по выходам парамагнитных центров и степеням превращения и их обсуждение приводятся для образцов, полученных воздействием импульсов упругих волн.

Для определения числа центров (или их концентрации) по интенсивности спектра ЭПР, записанного в виде первой производной линии поглощения (как показано на рис. 2), необходимо провести двойное интегрирование экспериментального сигнала и определить площадь s под кривой поглощения. Для сигналов, имеющих гауссову или лоренцеву форму линии, удобнее использовать аналитическое выражение для площади под кривой A через амплитуду сигнала I_m и

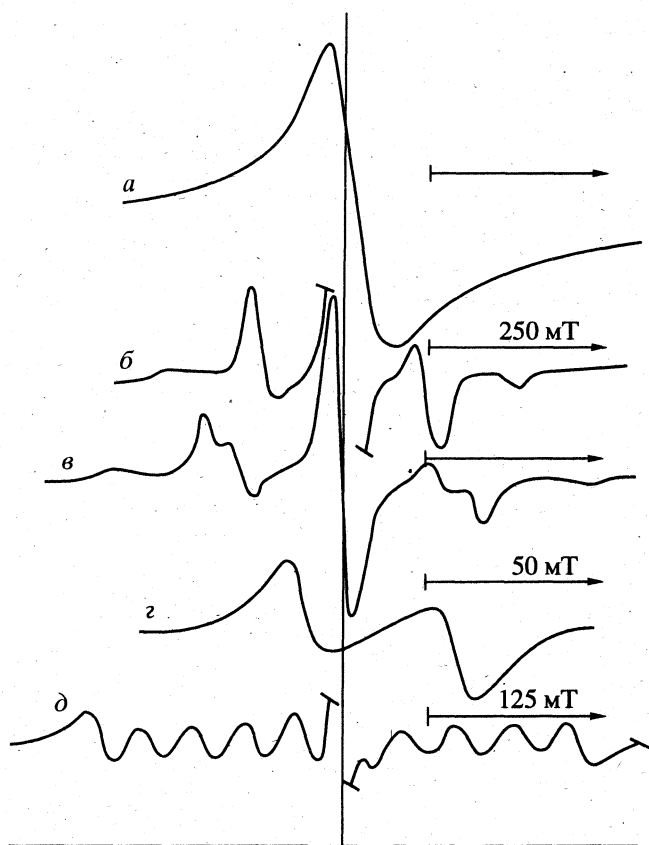


Рис. 2. Спектр ЭПР 3 см-диапазона; а – порошок семихинона + свинец после обработки импульсом упругой волны (300 К); б, в – замороженный раствор в толуоле (77 К) после растворения порошка семихинона + галлий (б), цинк (в), таллий (з), висмут (д).

ширину линии между точками максимального наклона ΔH_m :

$$A = k\Delta H_m^2 I_m, \quad (3)$$

где k – численный коэффициент, равный 0.52 для гауссовой и 1.81 для лоренцевой формы линии. В нашем случае анализ формы линии ЭПР для порошков показал, что она близка к гауссовой.

Для широких многокомпонентных спектров частиц со спином $S = 1$ типа приведенных на рис. 2 возможно использование приближенного соотношения [9]

$$A = k\Delta H_m^{3/2} ((3/2)D)^{1/2} I_m, \quad (4)$$

где D – расщепление между перпендикулярными компонентами (параметр диполь-дипольного взаимодействия), k – численный коэффициент, равный 1.2 для гауссовой и 2.0 для лоренцевой формы индивидуальной линии.

Определенная одним из этих способов интегральная интенсивность A сравнивалась с тем же параметром для эталона $A_{\text{эт}}$ с известным числом

спинов $N_{\text{эт}}$; число парамагнитных центров в образце определялось далее по формуле

$$N_x = N_{\text{эт}} (A_x/A_{\text{эт}}) \gamma. \quad (5)$$

Дополнительный множитель $\gamma = 1$, если эталон и образец содержат центры с одинаковым спином s . Однако в случае систем с $S > 1/2$ обычно появляется дополнительное осложнение, поскольку интенсивность сигнала ЭПР определяется не только числом центров, но и полным спином. Интегральная интенсивность сигнала в высокотемпературном приближении может быть представлена в виде

$$A_x = \frac{N_x (g\beta)^2}{4kT} S(S+1). \quad (6)$$

Поскольку для эталона $S = 1/2$, то для образцов с $S > 1/2$ необходимо ввести поправку в соотношение (5). Кроме того, если рассматриваются кластеры свободнорадикальных частиц, следует учесть, что в каждом центре с $S > 1/2$ содержится $2S$ парамагнитных молекул, а в системах с четным S одно из $2S + 1$ состояний является синглетным, что при условии равной заселенности уровней уменьшает сигнал в $1 + (2S)^{-1}$ раз. Учет всех указанных факторов приводит к тому, что при $S = 1$ в соотношении (5) поправка отсутствует, а при $S = 3/2$ необходимо ввести множитель $\gamma = 3/5$. Приводимые ниже выходы парамагнитных центров были рассчитаны с учетом этого коэффициента. Абсолютные концентрации определяются методом ЭПР с невысокой точностью [10], обычно не лучше 20%. С учетом дополнительных осложнений в нашем случае точность еще ниже, и мы далее будем обсуждать различие в концентрациях только в том случае, если она превышает 50–100%.

Знания массы образца и соотношения исходных компонентов недостаточно для прямого вычисления выхода, так как неизвестно, какое количество металла осталось в образце после механического разделения сэндвича. Для определения массы образца, к которой следует относить найденную концентрацию спинов (и соответственно для определения количественного выхода радикального продукта в ходе механохимической реакции), использовали оптическую спектроскопию. Запись спектров производили в растворе толуола при комнатной температуре на спектрометре "Specord UV-VIS".

Оптические спектры поглощения как исходного, так и связанного в комплекс хинона имеют характерную для хинона линию поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 450$ нм. Используя предварительно снятую калибровочную кривую для оптического спектра раствора полученного порошка в толуоле, определяли общую концентрацию связанного в комплекс и непрореагировавшего хинона в растворе. Знание концентрации хинона в сочетании с объемом взятого раствора позволяло вычислить общую массу

Спектроскопические параметры и значения выходов G парамагнитных комплексов после воздействия импульса упругих волн

Элемент	S	ΔH , Гс	g	D , Гс	G_1	G_2	G_3	η , %
Tl(I)	1/2	14 (16)	2.0039 (2.0040)	—	0.6	0.5	0.3	0.35
Zn(II)	1	9 (10)	2.0027 (2.0036)	-170	2.25	1.5	0.96	4.2
Cd(II)	1	13 (13)	2.0028 (2.0028)	—	5.1	3.9	2.5	10
Sn(II)	1	23 (23)	2.0039 (2.0039)	—	13	—	1.2	0.7
Pb(II)	1	20 (20)	1.9998 (1.9998)	—	1.8	1.5	1.4	0.9
Al(III)	3/2	17 (18)	2.0046 (2.0029)	140	3.8	2.2	0.67	3.6
Ga(III)	3/2	10 (12)	2.0046 (2.0039)	132	12.0	9.0	0.83	3.0
In(III)	3/2	19 (22)	2.0028 (2.0028)	118	50.4	17.4	11.8	40
Bi(III)	1/2	45 (35)	1.9974 (1.9968)	—	48.0	20.0	7.0	25

Примечание. Значения ΔH и g — для исходного порошка, в скобках — для порошка после откочки; D и G_3 — в замороженном растворе; G_1 и G_2 — для исходного порошка и после откочки соответственно (77 К), η — степень превращения в растворе. Знак D для In(III) не определен.

хинона в навеске (эта масса всегда получалась ниже массы, определенной простым взвешиванием, вследствие неизбежного присутствия остатков частичек металла в порошке).

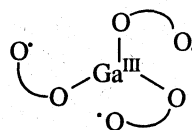
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектр ЭПР твердого порошка, полученного при воздействии импульсом упругой волны на систему Pb + 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинон, показан на рис. 2, а. Аналогичные одиночные линии наблюдались и для других систем, подвергавшихся воздействию импульса УВ. Значения ширины линии ΔH и g -факторов всех сигналов в твердом состоянии после воздействия импульса упругих волн приведены в таблице.

Знание общей массы хинона в системе и количества ЭПР-центров позволяло вычислить выход соединения как в процентах к исходному количеству вещества (глубина превращения η), так и в количестве связанных молекул хинона на 100 эВ подведенной в УВ энергии (G). Поскольку параметры однократного импульса УВ определялись с помощью описанного выше устройства, то можно было проводить количественное сопоставление реакционной способности различных металлов. Для различных систем глубина превращения 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинона достигала от единиц до десятков процентов от исходного вещества (таблица).

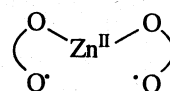
Зависимости выходов G от степени окисления металлов в различных комплексах металлов одного периода периодической системы элементов приведены на рис. 3. Мы рассчитывали значения выходов как для парамагнитных продуктов в сухом порошке (после извлечения из "сэндвича"), так и для парамагнитных продуктов в толуольном растворе (таблица).

При записи спектров замороженных растворов в толуоле при 77 К разрешается тонкая структура спектра и удается измерить спектроскопические параметры радикальных комплексов (значения D и E для би- и трирадикалов, константы СТС для монорадикалов). Для определения знака D эксперименты проводили при низких температурах (5–10 К) на спектрометре ЭПР миллиметрового диапазона, как описано в [11]. На рис. 2 показаны спектры ЭПР замороженных растворов для некоторых веществ, подвергавшихся воздействию импульса УВ. Когда в состав "сэндвича" входят металлы Al, Ga, In, то наблюдаются известные из работ по химическому синтезу [1–3] спектры ЭПР (на рис. 2, б показан спектр только для Ga). Этот спектр принадлежит трирадикалам в четвертном состоянии:



Аналогичные трирадикальные комплексы наблюдались для Al(III) и In(III).

Когда в состав сэндвича входят металлы Zn, Sn, Pb, то образуются радикальные продукты, представляющие собой бирадикалы в триплетном состоянии:



(рис. 2, в для системы на основе Zn). Аналогичные бирадикальные комплексы наблюдались для Sn(II) и Pb(II). Когда в состав "сэндвича" входят

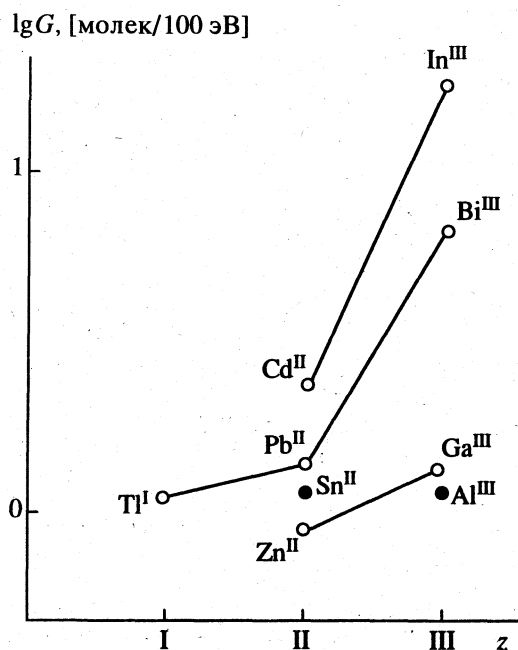
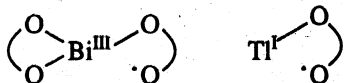


Рис. 3. Зависимость выхода семихиноновых комплексов от степени окисления металла z (по спектрам ЭПР замороженных растворов типа показанных на рис. 2, б-з).

металлы Tl, Bi, то в растворах возникают монорадикальные комплексы:



Спектры ЭПР радикалов Tl и Bi показаны на рис. 2, з, д. В случае висмута к атому металла присоединяются две молекулы хинона [2]. Этот факт учитывали при расчете степени превращения.

В спектрах комплексов с $S = 1/2$ расщепление в нулевом поле, характеризующее параметром D , отсутствует. Для некоторых комплексов с $S = 1$ и $3/2$ в таблице также отсутствует значение или знак D , поскольку сложная форма линии не позволила провести надежные измерения.

Для проверки того факта, что именно воздействие импульса УВ приводит к синтезу наблюдаемых радикальных комплексов, мы проводили удаление толуола из ЭПР-ампул путем вакуумирования. Установлено, что спектры ЭПР сухого остатка представляют собой также синглетные линии, по g -факторам и ширине ΔH примерно соответствующие полученным механическим воздействием (таблица). Небольшие расхождения в ширине линий можно объяснить наличием следовых количеств толуола. Из таблицы видно, что после растворения и удаления растворителя концентрация комплексов никогда не увеличивается, т.е. реакция присоединения проходит целиком в твердой фазе.

Так как механохимический синтез металл-хиноновых комплексов удается провести для металлов с очень разными температурами плавления за время воздействия ~ 10 мкс, то это свидетельствует о том, что исходные вещества вступают в реакцию непосредственно в твердой фазе.

При взаимодействии металла с хиноном радикальные комплексы получают, скорее всего, в виде обменных кластеров, поскольку только близкорасположенные радикальные продукты могут давать узкую синглетную линию в результате межмолекулярного спинового обмена. Вследствие этого не удается получить информацию о тонкой структуре спектров для порошкообразных образцов. На образование обменных кластеров с большим эффективным спином ($S > 3/2$) указывает также и различие в значениях выходов G для парамагнитных продуктов в порошке и в растворе толуола (таблица), так как значения выходов G_3 , рассчитанные по спектрам ЭПР для толуольных растворов, в некоторых случаях значительно меньше, чем G_1 , рассчитанные для порошка после воздействия упругой волны.

При удалении толуола (вакуумированием образцов) спектры ЭПР опять приобретают форму синглетных линий с параметрами, близкими к исходным синглетам для порошков после воздействия УВ (таблица). Однако интенсивность сигналов становится, как правило, существенно меньше. Можно предположить, что, возникнув под воздействием УВ, обменные кластеры распадаются в растворе на отдельные радикальные комплексы и не восстанавливаются полностью после удаления растворителя.

Приведенные выше результаты свидетельствуют в пользу конвекционного характера механохимических реакций, в ходе которых за счет мощного перемешивания атом металла внедряется в матрицу хинона (или молекулы хинона внедряются в металл). Основную роль в таком химическом акте может играть только "свежая" поверхность металла. Поскольку на поверхности металла находятся адсорбированные газы или оксидные пленки, то простой контакт металла с хиноном не может приводить к локальному химическому взаимодействию. На "свежей" поверхности происходит быстрая реакция с образованием продукта, который непрерывно удаляется в результате мощного перемешивания (конвекции).

Поскольку в полученных комплексах лиганд заряжен отрицательно, а атом металла положительно (оба исходных соединения ионов не содержат), то на первых стадиях реакции, по-видимому, происходит перенос электрона от поверхности металла к хинону. Подтверждением служит то, что выходы механохимических реакций в большинстве случаев коррелируют с максимальной степенью окисления (рис. 3). Зависимости

выходов от степени окисления атома металла и от первого потенциала ионизации ведут себя в большинстве случаев антибатно. Можно предполагать, что после отрыва атома металла он начинает реагировать с хиноном в соответствии со своей химической природой, как в жидкой фазе. Нельзя исключить и другой модели: перенос электрона происходит между "свежей" поверхностью металлической пленки и акцепторными молекулами, а выход атома металла – на последующей стадии. Однако в любом случае скорость образования металл-радикальных комплексов, по-видимому, контролируется молекулярной подвижностью и химической реакционной способностью, а не механическими свойствами исходных порошков.

Приведенные данные указывают на возможность проведения достаточно сложных реакций органического синтеза при воздействии механической энергии на смесь твердых веществ. Наряду с вероятным использованием такого рода реакций в экологически чистых производствах, их наблюдение ставит ряд новых фундаментальных вопросов о влиянии окислительно-восстановительных свойств пары "металл-органическая молекула" на скорость и механизм твердофазных реакций.

Настоящее исследование было выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 93-03-4372 и 94-03-09632) и Международного научного фонда (грант МЕС000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прокофьев А.И., Мальшева Н.А., Бубнов Н.Н. и др. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. № 2. С. 370.
2. Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И. // Там же. 1979. Т. 245. № 5. С. 1123.
3. Прокофьев А.И., Прокофьева Т.И., Бубнов Н.Н. и др. // Там же. 1979. Т. 245. № 6. С. 1393.
4. Вольева В.Б., Прокофьев А.И., Прокофьева Т.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. Т. 12. С. 2800.
5. Ениколопян М.С., Вольева В.Б., Хаарджян А.А., Ершов В.В. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 5. С. 1165.
6. Ениколопян Н.С., Александров А.И., Гаспарян Э.Э. и др. // Там же. 1991. Т. 319. № 6. С. 1384.
7. Александров А.И., Прокофьев А.И., Метленкова И.Ю. и др. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 743.
8. Попов Ю.А., Колотыркин Я.М., Алексеев Ю.В. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 6. С. 1411.
9. Добряков С.Н., Лазарев Г.Г., Сердобов М.В., Лебедев Я.С. // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. № 3. С. 442.
10. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир, 1970. Гл. 12.
11. Chemerisov S.D., Tipikin D.S., Grinberg O.Ya. et al. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 218. P. 353.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

АНОМАЛЬНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В МАТРИЦЕ АММИАКА

© 1996 г. Л. П. Суханов, Ш. Ш. Набиев

Российский научный центр "Курчатовский институт", Москва

Поступила в редакцию 28.12.94 г.

На основе анализа спектров комбинационного рассеяния и неэмпирических квантово-химических расчетов объяснена природа аномального (свыше 200 см^{-1}) коротковолнового сдвига полосы колебания радикала NH в условиях изоляции в матрице аммиака при 77 К . Установлено, что величину аномального частотного сдвига колебательной полосы $\nu(\text{NH})$ в матрице аммиака не следует связывать только со спектроскопическим проявлением структурной нежесткости в слабосвязанном комплексе $\text{N-H}\dots\text{NH}_3$ с линейной водородной связью. Показано, что вклад ферми-резонансов в молекулярном комплексе $\text{N-H}\dots\text{NH}_3$ в наблюдаемый частотный сдвиг не превышает $\sim 10\text{ см}^{-1}$. Сделан вывод, что основной вклад в формирование аномального высокочастотного сдвига вносят колебательные взаимодействия радикала NH с материалом матрицы.

По данным спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) было установлено [1, 2], что при облучении низкотемпературной матрицы аммиака ($T = 77\text{ К}$) потоками атомарного алюминия в матрице образуются радикалы NH , NH_2 и молекулы AlH . В КР-спектрах аммиачной матрицы колебательные полосы $\nu(\text{NH})$, $\nu_3(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{AlH})$ сдвинуты в коротковолновую область соответственно на 202 , 56 и 54 см^{-1} по сравнению с их положениями в спектрах матриц инертных газов [3–6]. Интерпретация этих результатов с точки зрения теории водородной связи не согласуется с ее общепризнанным проявлением: полоса валентного колебания мономера, вступившего в водородную связь, в отличие от наблюдаемого в работах [1, 2] "синего" сдвига испытывает обычно "красный" сдвиг. Кроме отмеченной аномалии обнаруженные радикалы NH_2 и NH обладают в матрице аммиака еще одной особенностью: они стабильны на протяжении длительного времени. Проведенные эксперименты [1, 7] показали, что выдерживание этих радикалов в аммиачной матрице в течение нескольких часов не приводит к заметному снижению их концентрации.

Для объяснения аномального поведения радикалов $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ в матрице аммиака нами были выполнены [1, 8] в приближении неограниченно-го метода Хартри–Фока (НХФ) расчеты различных моделей межмолекулярных взаимодействий радикала NH с молекулой NH_3 . Проведенные расчеты позволили дать лишь качественное объяснение наблюдаемой стабилизации радикалов NH в аммиачной матрице за счет образования ими с молекулами матрицы слабосвязанных комплексов $\text{N-H}\dots\text{NH}_3$ (C_{3v} -симметрия) с аномальной (по знаку частотного сдвига в спектре радикала) линейной водородной связью.

Тем не менее для полуколичественного теоретического описания необычного случая системы с

водородной связью необходимо использовать более высокий уровень неэмпирической теории, учитывающий молекулярную динамику внутри комплекса. В настоящей работе на основе рассчитанных *ab initio* потенциальных поверхностей (ПП) решается двумерная динамическая задача сдвига колебательной полосы радикала NH внутри комплекса $\text{N-H}\dots\text{NH}_3$ с линейной водородной связью. Изучается роль колебательных взаимодействий радикала NH как внутри комплекса (включая взаимодействие с мягкой межмолекулярной модой колебаний NH_3 относительно NH , резонансы Ферми), так и с остальными молекулами матрицы аммиака в формировании наблюдаемого "синего" сдвига колебательной полосы $\nu(\text{NH})$ в 202 см^{-1} .

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчеты ПП колебательных движений в молекулярном комплексе $\text{N-H}\dots\text{NH}_3$ проводились в приближении ограниченного метода Хартри–Фока (ОХФ) по программе MICROMOL [9], адаптированной нами для персонального компьютера IBM AT/486. Как и в предыдущих расчетах [1, 8], выполненных в НХФ-приближении, использовался двухэкспонентный базис Хузинаги–Даннинга $(9s5p/4s2p)_\text{N} + (4s/2s)_\text{H}$ [10, 11], дополненный поляризационной d -функцией на атоме N с экспонентой $\alpha_d(\text{N}) = 0.85$ [12]. Применение ОХФ-приближения в расчетах систем с открытыми оболочками теоретически более обосновано, чем применение НХФ-приближения. В ОХФ-приближении электронная волновая функция является собственной функцией оператора квадрата полного электронного спина \hat{S}^2 и его проекции \hat{S}_z , тогда как для низшего триплетного состояния комплекса $\text{N-H}\dots\text{NH}_3$ (C_{3v} -симметрия) с линейной водородной связью расчет значения \hat{S}^2 с волновой функцией [1, 8] НХФ-приближения дает 2.014 вместо

Таблица 1. Энергетические и геометрические характеристики мономеров NH, NH₃ и их комплекса NH...NH₃ в основном электронном состоянии, рассчитанные ab initio в разных приближениях

Молекула	Симметрия	Метод	-E _{полн} , а. е.	ΔE	R _e , Å		
					H'-N'	N-H	N-H'
NH	C _{∞v}	ОХФ	54.9618		1.03		
		НХФ [1, 8]	54.9690		1.03		
		ХФ-предел [13]	54.9784		1.02		
		опыт [14]			1.04		
NH ₃	C _{3v}	ОХФ, НХФ	56.1886		1.01		
		ХФ-предел [15]	56.2219		1.00		
		опыт [16]			1.01		
NH...NH ₃	C _{3v}	ОХФ	111.1566	3.9	1.03	1.01	2.35
		НХФ	111.1637	3.8	1.03	1.01	2.26

Примечание. Обозначения атомов в комплексе приведены на рис. 1; ΔE – энергия связи мономеров в комплексе, ккал/моль; значение ∠HNN в молекуле NH₃ и комплексе равно 107°.

2.000. С другой стороны, только проведение сопоставимых однотипных расчетов ab initio позволяет учесть чувствительность вычисляемого частотного сдвига радикала NH(X³Σ⁻) внутри комплекса к выбору расчетной схемы электронной задачи.

В табл. 1 представлены результаты расчетов ab initio энергетических и геометрических характеристик основного электронного состояния гидридов NH, NH₃, а также их комплекса N-H...NH₃ (C_{3v}-симметрия). Как следует из табл. 1, геометрические параметры простых гидридов, рассчитанные в ОХФ- и НХФ-приближениях, совпадают и находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Равновесные геометрические параметры комплексной молекулы и ее энергия связи, рассчитанные в рамках отмеченных приближений, также близки друг к другу.

Для последующего решения двумерной динамической задачи рассчитанная ПП описывалась полиномиальной функцией

$$U(X, x) = \frac{1}{2}F_{20}X^2 + \frac{1}{2}F_{02}x^2 + F_{11}Xx + F_{30}X^3 + F_{03}x^3 + F_{21}X^2x + F_{12}Xx^2, \quad (1)$$

где x – колебательная координата радикала NH, X – координата, связанная с колебаниями молекулы NH₃ в составе комплекса. Коэффициенты разложения (1) находились по методу наименьших квадратов (МНК) по программе [17].

Модельное двумерное уравнение, описывающее колебательные движения внутри комплекса, имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2}G_1\frac{\partial^2}{\partial X^2}\Psi - \frac{\hbar^2}{2}G_2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi + U(X, x)\Psi = E(v_1, v_2)\Psi. \quad (2)$$

Здесь G₂⁻¹ = m_Nm_H/m_{NH}, G₁⁻¹ – приведенные массы соответствующих осцилляторов. Согласно теории возмущений до второго порядка включитель-

но (ТВ2), колебательный спектр задачи (2) определяется как

$$E(v_1, v_2) = \hbar\omega_1^{ef}\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_2^{ef}\left(v_2 + \frac{1}{2}\right) + x_{12}\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)\left(v_2 + \frac{1}{2}\right) + x_{11}\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)^2 + x_{22}\left(v_2 + \frac{1}{2}\right)^2 + C, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} \hbar\omega_1 &= (F_{20}G_1)^{1/2}, \quad \hbar\omega_2 = (F_{02}G_2)^{1/2}; \\ \hbar\omega_1^{ef} &= \hbar\omega_1 - \frac{1}{2}F_{11}^2X_0^2x_0^2\omega_2/(\hbar(\omega_2^2 - \omega_1^2)), \\ X_0 &= (\hbar G_1/\omega_1)^{1/2}, \quad x_0 = (\hbar G_2/\omega_2)^{1/2}; \\ \hbar\omega_2^{ef} &= \hbar\omega_2 + \frac{1}{2}F_{11}^2X_0^2x_0^2\omega_1/(\hbar(\omega_2^2 - \omega_1^2)); \\ x_{12} &= \{2(F_{21}^2X_0^2\omega_1/(\hbar(\omega_2^2 - 4\omega_1^2)) + F_{12}^2x_0^2\omega_2/(\hbar(\omega_1^2 - 4\omega_2^2))) - \\ &\quad - 3(F_{30}F_{12}X_0^2/\hbar\omega_1 + F_{03}F_{21}x_0^2/\hbar\omega_2)\}X_0^2x_0^2; \\ x_{11} &= -\frac{1}{4}\{15F_{30}^2X_0^2/\hbar\omega_1 + F_{21}^2x_0^2(3\omega_2^2 - 8\omega_1^2)/\hbar\omega_2(\omega_2^2 - 4\omega_1^2)\}X_0^4; \\ x_{22} &= -\frac{1}{4}\{15F_{03}^2x_0^2/\hbar\omega_2 + F_{12}^2X_0^2(3\omega_1^2 - 8\omega_2^2)/(\hbar\omega_1(\omega_1^2 - 4\omega_2^2))\}x_0^4; \\ C &= -\frac{7}{16}(F_{30}^2X_0^6/\hbar\omega_1 + F_{03}^2x_0^6/\hbar\omega_2) - \\ &\quad - \frac{3}{16}\{F_{21}^2X_0^4x_0^2\omega_2/(\hbar(\omega_2^2 - 4\omega_1^2)) + F_{12}^2X_0^2x_0^4\omega_1/(\hbar(\omega_1^2 - 4\omega_2^2))\}. \end{aligned} \quad (4)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Колебательное взаимодействие радикала NH с мягкой межмолекулярной модой

Рассмотрим, как наблюдаемый “синий” частотный сдвиг в 202 см^{-1} колебательной полосы $\nu(\text{NH})$ связан со структурной нежесткостью слабосвязанного комплекса $\text{N}-\text{H}\dots\text{NH}_3$ (C_{3v} -симметрия) с линейной водородной связью. В качестве координаты X в уравнении (2) выберем смещение центров масс молекул NH_3 и NH относительно равновесно-

го расстояния между ними $R_e = 6.39 \text{ а. е.}$ (по данным наших ОХФ-расчетов) в комплексе, т.е. $X = R - R_e$, а в качестве координаты x для радикала NH примем отклонение атомов от их равновесного относительного положения, т.е. $x = r - r_e$ (см. рис. 1). При этом в 60 точках ПП $U(X, x)$, рассчитанных при $-0.4 \text{ а. е.} \leq X \leq 0.6 \text{ а. е.}$ и $-0.20 \text{ а. е.} \leq x \leq 0.25 \text{ а. е.}$ с шагом 0.2 а. е. по X и с шагом 0.05 а. е. по x , декартовы координаты атомов комплекса удовлетворяют условиям Эккарта–Сейвица (комплекс как целое не вращается и не перемещается в пространстве). Изображенная на рис. 1 рассчитанная ab initio ПП приближалась по МНК двумерной функции (1) со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 13 \text{ см}^{-1}$ и максимальным отклонением 24 см^{-1} . В процедуре МНК коэффициенты функции (1) составили (а. е.): $F_{20} = 5.34092 \times 10^{-3}$, $F_{02} = 0.459264$, $F_{11} = -1.86517 \times 10^{-3}$, $F_{30} = -1.87341 \times 10^{-3}$, $F_{03} = -0.242476$, $F_{21} = 1.51418 \times 10^{-3}$ и $F_{12} = 1.25070 \times 10^{-3}$.

С учетом этих коэффициентов, а также конкретного значения для $G_1 = M/(m_{\text{NH}_3}m_{\text{NH}}) = 6.88414 \times 10^{-5} \text{ а. е.}$ ($M = m_{\text{NH}_3} + m_{\text{NH}}$ – масса комплекса) по формулам (4) были найдены следующие постоянные (см^{-1}) в выражении (3) для колебательных термов: $\hbar\omega_1 = 133.1$, $\hbar\omega_1^{\text{ef}} = 133.0$, $\hbar\omega_2 = 3605.9$, $\hbar\omega_2^{\text{ef}} = 3605.9$, $x_{12} = 3.3$, $x_{11} = -7.0$, $x_{22} = -134.9$ и $C = -16.5$. Здесь амплитуды нулевых колебаний равны $X_0 = 0.34 \text{ а. е.}$ и $x_0 = 0.19 \text{ а. е.}$ Найденные значения колебательных постоянных позволяют определить в двумерной динамической модели частоты фундаментальных колебательных переходов

$$\begin{aligned} \nu_1 &= E(1, 0) - E(0, 0) = \\ &= \hbar\omega_1^{\text{ef}} + 2x_{11} + \frac{1}{2}x_{12} = 120.7 \text{ см}^{-1}, \\ \nu_2(\text{NH}) &= E(0, 1) - E(0, 0) = \\ &= \hbar\omega_2^{\text{ef}} + 2x_{22} + \frac{1}{2}x_{12} = 3337.8 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Частота основного колебательного перехода ν_2 для радикала NH в составе комплекса сравнивается в табл. 2 с ее различными значениями, полученными нами в рамках одномерной модели ранее [1, 8] и в данной работе. Анализ табл. 2 приводит к следующим заключениям. Знак колебательного частотного сдвига $\Delta\nu_2$ радикала зависит от способа решения электронной задачи при построении ПП. Незначительное отклонение от условий Эккарта–Сейвица в двумерной модели [18, 19] линейной водородной связи при ее обоснованной нами в [1] модификации к одномерному виду лишь несущественно влияет на значение вычисляемого сдвига $\Delta\nu_2$.

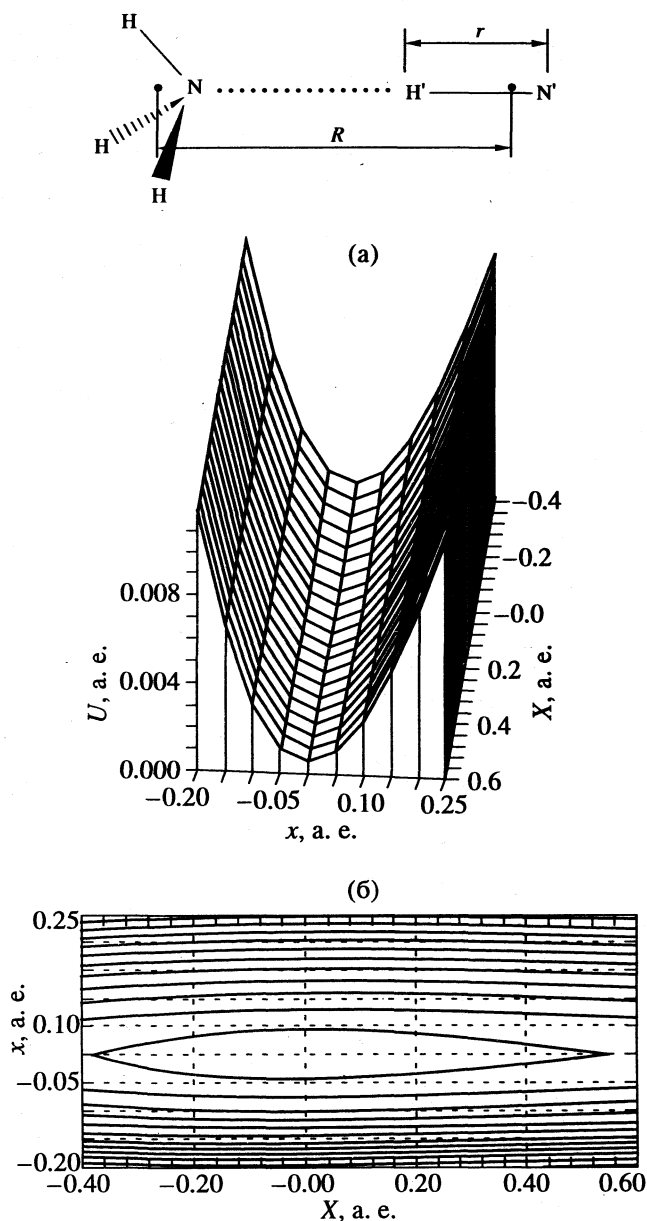


Рис. 1. Рассчитанная ab initio двумерная потенциальная поверхность линейных движений мостикового водорода внутри комплекса $\text{N}-\text{H}\dots\text{NH}_3$ (а) и ее топологическая карта (б). Изоэнергетические линии изображены с интервалами 0.001 а. е. , начиная с 0.0005 а. е.

Включение второго измерения вносит небольшой положительный вклад в Δv_2 . Тем не менее в ОХФ-приближении о знаке частотного сдвига Δv_2 нельзя с определенностью судить с учетом статистических ошибок в МНК-определении коэффициентов функции (1) в силу малости самого значения $\Delta v_2 = -1 \text{ см}^{-1}$. Между тем вопрос о знаке Δv_2 не является столь принципиальным, если принять во внимание порядок самой величины Δv_2 , полученной в расчетах как в НХФ-, так и ОХФ-приближениях, по сравнению с ее экспериментально наблюдаемым [1] значением (+202 см^{-1}).

Таким образом, величину аномального частотного сдвига колебательной полосы $\nu(\text{NH})$ в матрице аммиака не следует связывать только со спектроскопическим проявлением структурной нежесткости в слабосвязанном комплексе $\text{N}-\text{H}\dots\text{NH}_3$ с линейной водородной связью.

Роль ферми-резонансов

Попытаемся теперь найти объяснение наблюдаемого частотного сдвига, принимая во внимание наличие в комплексе $\text{N}-\text{H}\dots\text{NH}_3$ ферми-резонансных колебательных состояний. Дело в том, что для свободного состояния радикала $\nu(\text{NH}) = 3126 \text{ см}^{-1}$ [14], а для молекулы NH_3 значение $\nu_1(A_1) = 3337 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4(E) = 1628 \text{ см}^{-1}$ [4], тогда как в аммиачной матрице по данным КР-спектров [1, 2] $\nu(\text{NH}) = 3328 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1(A_1) = 3206 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4(E) = 1638 \text{ см}^{-1}$. Так что имеет смысл поставить вопрос о вкладе ферми-резонансов $\nu(\text{NH}) \sim 2\nu_4(\text{NH}_3)$ и $\nu(\text{NH}) \sim \nu_1(\text{NH}_3)$ в молекулярном комплексе $\text{N}-\text{H}\dots\text{NH}_3$ в наблюдаемый частотный сдвиг.

В соответствии с известной теорией ферми-резонансов [20, 21] уровни энергии E резонансных состояний находятся как корни определителя

$$\begin{vmatrix} E_I^{(0)} + V_{I,I} - E & V_{I,II} \\ V_{II,I} & E_{II}^{(0)} + V_{II,II} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (5)$$

В базисе функций гармонического осциллятора для ферми-резонанса $\nu(\text{NH}) \sim 2\nu_4(\text{NH}_3)$ в двумерной модели (1-2) имеем

$$|I\rangle = |20\rangle, \quad |II\rangle = |01\rangle, \quad V_{I,I} = V_{II,II} = 0,$$

$$V_{I,II} = V_{II,I} = \frac{1}{2} F_{21} X_0^2 x_0, \quad (6)$$

$$\Delta v_{II} = E_{II} - E_{II}^{(0)} = \frac{1}{2} (\delta^2 + 4|V_{I,II}|^2)^{1/2} - \frac{1}{2} \delta,$$

где $\delta = E_{II}^{(0)} - E_I^{(0)}$. Причем из симметричных соображений колебание $\nu(\text{NH})$ взаимодействует с полносимметричной компонентой первого обер-

Таблица 2. Колебательные постоянные (см^{-1}) мономера $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ в свободном состоянии (I) и в составе комплекса $\text{N}-\text{H}\dots\text{NH}_3$ (II), рассчитанные в различных приближениях

Приближение	ω_2		ν_2	
	I	II	I	II
1М-ПП				
НХФ* [1, 8]	3569	3568	3277	3316
ОХФ*	3608	3605	3339	3332
ОХФ	3608	3604	3339	3331
2М-ПП				
ОХФ	3608	3606	3339	3338
Опыт [1, 14]	3282		3126	3328

* При выполнении условий модели [18, 19], т.е. при равновесном расстоянии $R(\text{N}\dots\text{N})$ в комплексе (рис. 1).

тона деформационных колебаний E -типа молекулы NH_3 .

Для оценки матричного элемента $V_{I,II}$ строилась двумерная ПП колебательных движений внутри комплекса $\text{N}-\text{H}\dots\text{NH}_3$ в координатах $X = \Delta S_1 = (R_e/\sqrt{6})(2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)$ [22] (R_e – равновесное расстояние $\text{N}-\text{H}$ в молекуле NH_3 , $R_e = 1.01 \text{ \AA}$ (табл. 1); α_i – изменения валентных углов HNN в пирамидальной молекуле NH_3) и $x = \Delta S_2 = r - r_e$ (см. выше). ПП, рассчитанная ab initio с выполнением условий Экарта–Сейвица в 50 точках при $-0.4 \text{ а. е.} \leq \Delta S_1 \leq 0.4 \text{ а. е.}$ с шагом 0.2 а. е. и при $-0.20 \text{ а. е.} \leq \Delta S_2 \leq 0.25 \text{ а. е.}$ с шагом 0.05 а. е. , изображена на рис. 2. Как и в предыдущем разделе, рассчитанная ПП приближалась по МНК двумерной функцией (1) со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 12 \text{ см}^{-1}$ и максимальным отклонением 24 см^{-1} . Коэффициенты силового поля функции (1) составили (а. е.): $F_{20} = 4.82553 \times 10^{-2}$, $F_{02} = 0.459718$, $F_{11} = 8.66584 \times 10^{-7}$, $F_{30} = -1.73362 \times 10^{-3}$, $F_{03} = -0.242860$, $F_{21} = -7.97692 \times 10^{-4}$ и $F_{12} = -2.61757 \times 10^{-6}$.

С учетом конкретных значений F_{20} , F_{02} , F_{21} , а также $G_1 = 2 \sin^2 \alpha / m_N + (1 + \frac{1}{2} \cos^2 \alpha) / m_H = 1.40631 \times 10^{-3} \text{ а. е.}$ ($\alpha = \frac{1}{2} \angle (\text{HNN}) = 53.5^\circ$ (табл. 1)) были найдены $\hbar\omega_1 = 1808.0 \text{ см}^{-1}$, $\hbar\omega_2 = 3607.6 \text{ см}^{-1}$, $X_0 = 0.41 \text{ а. е.}$, $x_0 = 0.19 \text{ а. е.}$ и $|V_{I,II}| = \frac{1}{2} |F_{21}| X_0^2 x_0 = 2.8 \text{ см}^{-1}$. Заметим, что $|V_{I,II}| \sim |\delta| = |E_I^{(0)} - E_{II}^{(0)}| = 2\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 = +8.4 \text{ см}^{-1}$, т.е. в случае ферми-резонанса $\nu(\text{NH}) \sim 2\nu_4(\text{NH}_3)$ не применима

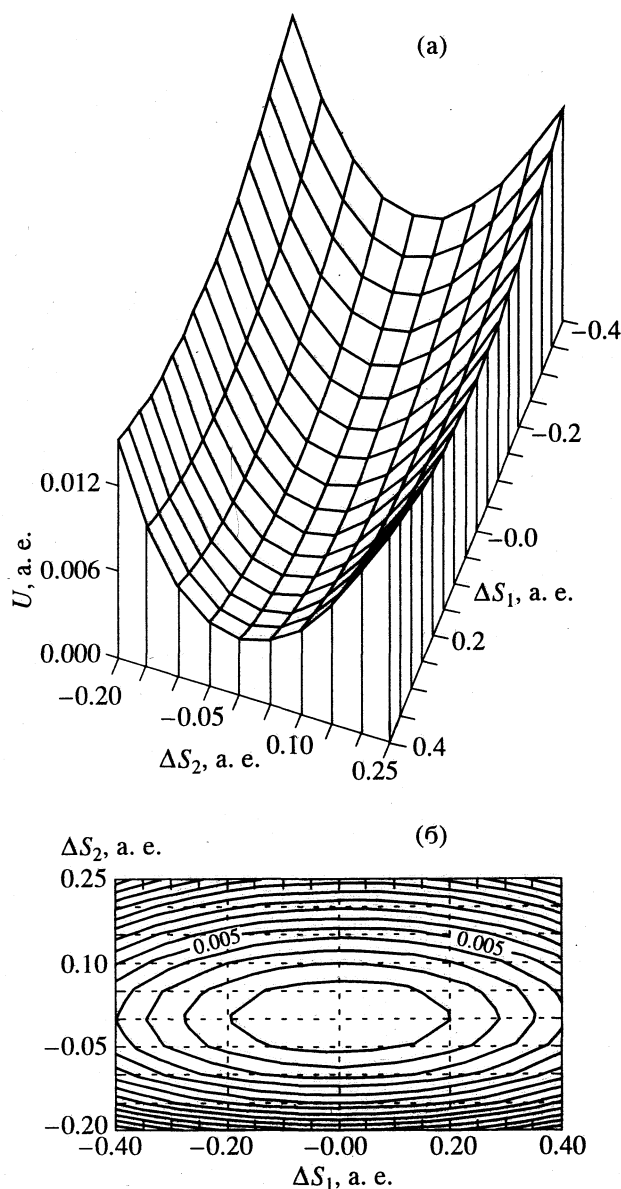


Рис. 2. Рассчитанная *ab initio* поверхность потенциальной энергии колебательных движений в условиях ферми-резонанса $\nu(\text{NH}) \sim 2\nu_4(\text{NH}_3)$ в молекулярном комплексе $\text{N-H}\dots\text{NH}_3$ (а) и ее топологическая карта (б). Изоэнергетические линии проведены с интервалами 0.001 а. е.

ТВ для невырожденных состояний, и для определения относительного положения уровней $|20\rangle$ и $|01\rangle$ уже не годятся соотношения (3), (4).

Обращаясь к выражению (6), отметим, что максимальный “синий” сдвиг колебательного уровня $|01\rangle$ радикала NH достигается при $\delta = 0$ и составляет $|V_{1,II}|$. Принимая условие точного резонанса и статистическую погрешность в 96% при определении по МНК малого параметра F_{21} , находим, что вклад ферми-резонанса $\nu(\text{NH}) \sim 2\nu_4(\text{NH}_3)$ от молекулярного комплекса $\text{N-H}\dots\text{NH}_3$ в “синий” частотный сдвиг не превышает 6 см^{-1} . Что касается

другого упомянутого выше резонанса $\nu(\text{NH}) \sim \nu_1(\text{NH}_3)$, то как показывает анализ, выполненный в представлении нормальных колебательных координат, он проявляется лишь в следующих (квартичных) членах разложения для функции потенциальной энергии, и его вклад должен быть еще меньше, чем 6 см^{-1} . Так что в целом вклад от ферми-резонансов, имеющих место внутри комплекса $\text{N-H}\dots\text{NH}_3$, не превышает $\sim 10 \text{ см}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из изложенного, для объяснения в матрице аммиака наблюдаемого коротковолнового сдвига полосы колебания радикала NH даже по порядку величины оказывается недостаточным рассмотрение колебательных взаимодействий радикала внутри комплекса $\text{N-H}\dots\text{NH}_3$ с линейной водородной связью (будь то взаимодействие с мягкой межмолекулярной модой или взаимодействия в условиях ферми-резонансов). Однако если все же допустить внутри комплекса затравочный “синий” сдвиг $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ вследствие наличия ферми-резонансных колебательных состояний, то наблюдаемой величине в 202 см^{-1} в принципе можно найти разумное объяснение за счет многократного усиления материалом полярной матрицы постоянной взаимодействия $|V_{1,II}|$, например при поджатии друг к другу внутри комплекса молекул NH и NH_3 .

Авторы благодарны В.Ф. Синянскому за помощь в проведении расчетов по методу наименьших квадратов на персональном компьютере.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 94-03-08586) и Международного научного фонда (грант № MOA000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Климов В.Д., Мамченко А.В., Набиев Ш.Ш., Суханов Л.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1819.
2. Klimov V.D., Mamchenko A.V., Nabiev Sh.Sh., Sukhanov L.P. // Proc. 13th Intern. Conf. on Raman Spectroscopy. Wurzburg, Germany, 1992. P. 718–719.
3. Milligan D.E., Jacox M.E. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 12. P. 4487.
4. Молекулярные постоянные неорганических соединений // Спр. под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
5. Milligan D.E., Jacox M.E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 9. P. 2838.
6. Rosengren K., Pimentel G.C. // Ibid. 1965. V. 43. № 2. P. 507.
7. Донцов Ю.П., Климов В.Д., Мамченко А.В. и др. // Препринт ИАЭ-5036/13, 1990. 28 с.
8. Sukhanov L.P. // Abstr. 9th European Conf. on Dynamics of Molecular Collisions. Prague, Czechoslovakia, August 30–September 4, 1992. P. 173–174.

9. Colwell S.M. MICROMOL Tutor, Cambridge: University of Cambridge, 1987.
10. Huzinaga S. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 4. P. 1293.
11. Dunning T.H. // Ibid. 1970. V. 53. № 7. P. 2823.
12. Kellö V., Hubac I., Boldyrev A.I., Spirko V. // Croatica Chemica Acta. 1984. V. 57. № 6. P. 1661.
13. Cade P.E., Huo W.M. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 2. P. 614.
14. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. В 2-х ч. Ч. 2. М.: Мир, 1984. С. 50.
15. Rauk A., Allen L.C., Clementi E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 8. P. 4133.
16. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983. С. 309.
17. Безмельницын В.Н., Синянский В.Ф., Васильев А.А. // Тез. докл. VIII Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1987. С. 58.
18. Соколов Н.Д. // Теоретические проблемы химической физики. М.: Наука, 1982. С. 159.
19. Sokolov N.D., Savel'ev V.A. // Chem. Phys. 1977. V. 22. № 3. P. 383.
20. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962. С. 697.
21. Вильсон Е., Дешиус Д., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 183.
22. Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир, 1971. С. 143.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.135.6

АДДИТИВНАЯ СХЕМА РАСЧЕТА ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 1996 г. С. Г. Гагарин

Институт горючих ископаемых, Москва

Поступила в редакцию 28.12.94 г.

Предложена аддитивная схема расчета средних молекулярных поляризуемостей полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), основанная на подразделении атомов углерода ароматических колец на шесть типов по локальному окружению. В качестве аддитивной величины использован структурный параметр τ , характеризующий гибридную конфигурацию валентных орбиталей углерода. Суммарная величина τ_{Σ} для молекулы связана с поляризуемостью α соотношением $\alpha = 4\tau_{\Sigma}^2/N$, где N – число электронов в молекуле, включая остовные. Установлено, что определенные методом наименьших квадратов по данным о поляризуемости 42 соединений численные значения вкладов в параметр τ для структурных групп молекул ПАУ воспроизводят поляризуемость со среднеквадратичной ошибкой $\pm 0.58 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ при среднем и максимальном отклонениях расчетных значений α от экспериментальных соответственно на 2.5 и 7%.

Молекулярная поляризуемость наряду с дипольным моментом является важной электрической характеристикой соединений, определяющей меру легкости искажения электронного облака молекул под действием внешних электростатических полей [1–3]. Данные о поляризуемости широко используются при решении различных проблем физической [4], неорганической [5] и органической химии [6]. Традиционно считают [3], что средняя молекулярная поляризуемость ($\bar{\alpha}$), обычно определяемая в опытах по молекулярной рефракции, представляет собой аддитивную величину (поскольку приближенно аддитивна молекулярная рефракция – сумма атомных рефракций и рефракций химических связей [7]). Предложено несколько наборов аддитивных параметров [7–10], отличающихся различной степенью аппроксимации. В отношении количественного описания $\bar{\alpha}$ эти наборы не универсальны, поскольку каждая из аддитивных схем дополнительно включает систему правил, учитывающих специфику рассмотренных типов соединений. В частности, при использовании схем [7–10] не удается адекватно прогнозировать поляризуемость полициклических ароматических углеводов (ПАУ). Например, параметры [7] систематически занижают величину $\bar{\alpha}$ для соединений этого класса, причем абсолютные отклонения значений поляризуемости от экспериментальных увеличиваются при повышении молекулярной массы ПАУ.

В настоящей работе проведена детализация аддитивного подхода к расчету $\bar{\alpha}$ полициклических ароматических углеводов произвольного

строения, включая алкилзамещенные соединения. Данные о поляризуемости ПАУ необходимы для решения различных физико-химических задач, связанных с характеристикой ПАУ в качестве лазерных сред, разработкой процессов экстракционного выделения ПАУ из каменноугольных и других смол и пеков, их очистки путем фракционирования, использованием ПАУ как растворителей, например, при создании сред для нанесения металлических покрытий, применением смесей ПАУ для производства углеродистого волокна.

В основу аддитивной схемы расчета $\bar{\alpha}$ положен подход [11], в котором определяются только атомные вклады, характеризующие гибридное состояние атомов в молекуле. По теории возмущений второго порядка [12] величина $\bar{\alpha}$ представляется в виде

$$\bar{\alpha} = \frac{4}{N} \left\{ \frac{1}{3a_0} \sum_r \left[\sum_i \sum_j (r_i - \bar{r}_i)(r_j - \bar{r}_j) \right]^2 \right\}, \quad (1)$$

где N – общее число электронов в молекуле, включая остовные; a_0 – борковский радиус; r_i и r_j – декартовы координаты электронов i и j ($r = x, y, z$), черта сверху означает усреднение. Замена содержимого фигурных скобок в (1) эмпирическим параметром τ_{Σ} и представление его суммой аддитивных вкладов атомов τ_m приводит к выражению

$$\bar{\alpha} = \frac{4}{N} \tau_{\Sigma}^2 = \frac{4}{N} \left(\sum_m n_m \tau_m \right)^2, \quad (2)$$

Таблица 1. Аддитивные вклады в параметр τ , $\text{Å}^{3/2}$, для различного типа атомов C_{ap} ароматических углеводородов и характеристики аддитивной схемы

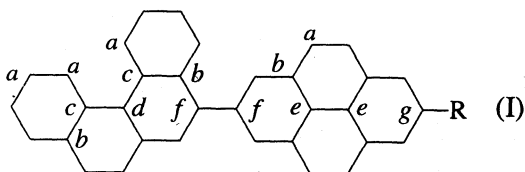
C_{ap}	Набор аддитивных вкладов			
	I	II	III	IV
<i>a</i>	1.407 ± 0.040 (11)	1.434 ± 0.061 (18)	1.452 ± 0.053 (22)	1.431 ± 0.048 (42)
<i>b</i>	1.808 ± 0.096 (10)	1.830 ± 0.146 (16)	1.764 ± 0.1113 (19)	1.787 ± 0.100 (37)
<i>c</i>	1.784 ± 0.089 (5)	1.663 ± 0.109 (12)	1.642 ± 0.096 (15)	1.669 ± 0.089 (21)
<i>d</i>	–	–	–	-0.813 ± 0.244 (5)
<i>e</i>	1.548 ± 0.062 (3)	1.429 ± 0.090 (7)	1.472 ± 0.069 (9)	1.506 ± 0.073 (14)
<i>f</i>	–	–	–	1.123 ± 0.154 (3)
<i>g</i>	–	–	–	1.290 ± 0.095 (13)
Характеристики аддитивной схемы				
$s \times 10^{24}$	0.66	1.18	1.08	1.20
δ	1.7	2.4	2.3	2.5
<i>r</i>	0.998	0.995	0.995	0.996

Примечание. Со знаком \pm указаны среднеквадратичные отклонения вкладов, в скобках – число соединений, включающих данный тип атома. Величины, характеризующие математико-статистическое описание поляризуемости: s – среднеквадратичное отклонение, см^3 , δ – относительная ошибка расчета, %, r – множественный коэффициент корреляции.

где n_m – число атомов типа m ; M – число типов атомов. Соотношение (2) может служить в качестве основного уравнения при разработке аддитивной схемы расчета поляризуемости различных классов органических соединений [11].

ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ АДДИТИВНОЙ СХЕМЫ РАСЧЕТА ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ПАУ

Структура общего класса ката- и периконденсированных бензеноидных ПАУ, включая углеводороды с бифенильными связями, может быть описана в терминах шести типов атомов углерода, что иллюстрируется структурой 1.



Такой подход используется, в частности при разработке аддитивных методов расчета термодинамических параметров ПАУ [13]. Для включения в схему алкилзамещенных производных ПАУ необходимо ввести дополнительный тип (g) ароматического углерода, связанного с алкильной группой: $C_{ap}(R)$. Таким образом, в общем случае индекс m в (2) принимает $M = 7$ значений из множества $A = \{a, b, c, d, e, f, g\}$.

В соответствии с правилом аддитивности,

$$\tau_{\Sigma} = \sum_{m \in A} n_m \tau_m = \left(\frac{N\bar{\alpha}}{4} \right)^{1/2} - (n_H \tau_H + n_{C_{al}} \tau_{C_{al}}), \quad (3)$$

и значения вкладов τ_m атомов углерода могут быть определены методом наименьших квадратов (МНК) по известной структуре соединений (числах n_m атомов C определенного типа) и опытных значениях средней молекулярной поляризуемости $\bar{\alpha}$. В уравнении (3) величины n_H и $n_{C_{al}}$ – соответственно общее число атомов водорода и число атомов углерода в алкильных заместителях, τ_H и $\tau_{C_{al}}$ – вклады этих атомов в параметр τ_{Σ} , принимаемые по данным [11] согласно поляризуемостям молекул водорода и метана (соответственно 0.314 и $1.294 \text{ Å}^{3/2}$).

Имеющиеся экспериментальные данные о средних поляризуемостях ПАУ [11, 14, 15] позволяют определить вклады атомов C типов a, b, c, e и g . Рассмотрим вначале результаты расчетов для незамещенных ПАУ (подмножество атомов a, b, c и e). Набор I аддитивных параметров τ (табл. 1) получен по данным для 11 углеводородов, включая бензол как соединение с одним ароматическим кольцом. Этот набор не только вполне удовлетворительно описывает данные по $\bar{\alpha}$ (среднеквадратичное отклонение $s = 0.66 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ при статистически значимом множественном коэффициенте корреляции $r = 0.998$), но и пригоден для прогнозирования поляризуемости, о чем свидетельствует (табл. 2) согласование расчетных и опытных значений $\bar{\alpha}$ для трифенилена, бензо[e]пирена, перилена, бензо[a]пирена и пирена. В табл. 2 приведены также данные для молекулы виолантрена А (динафто[1,2,3- cd :3',2',1',- lm]перилена), структура которого образована девятью конденсированными бензольными кольцами.

Таблица 2. Потенциалы ионизации (эВ) в газообразном (I_g) и твердом (I_s) состояниях [17] и поляризуемости (α) ряда полициклических ароматических углеводородов, содержащих атомы С типа a, b, c и e

Соединение	I_g	I_s	Опыт [14, 15]	$\alpha \times 10^{24}, \text{см}^3$	
				I	II
Бензол	9.17	7.58	10.39	10.15	10.48
Нафталин	8.12	6.40	17.48	17.77	18.32
Фенантрен	6.41	5.30	24.70	25.32	25.48
Антрацен	7.36	5.70	25.93	25.41	26.18
Флуорантен	—	—	28.35	28.95	28.32
Пирен	7.37	5.80	29.34	28.61	28.88
Нафтацен	6.89	5.10	32.27	33.06	34.06
Бенз[a]антрацен	7.38	5.64	32.86	32.97	33.34
Хризен	7.51	5.80	33.06	32.87	32.64
Дибенз[a, c]антрацен	—	—	41.31	40.52	40.50
Коронен	7.25	5.52	42.50	42.64	42.14
Трифенилен	7.81	6.20	31.07	32.77	31.94
Бензо[e]пирен	—	—	34.94	36.06	35.34
Перилен	6.90	5.20	36.81	36.06	35.34
Бензо[a]пирен	—	—	37.44	36.16	36.04
Пицен	7.50	5.70	40.49	40.42	39.80
Дибенз[a, h]антрацен	7.35	5.55	42.49	40.52	40.50
Виолантрен А	6.42	4.86	58.00	62.02	60.22

Примечание. I и II – результаты расчета при использовании данных соответственно для первых 11 (включая коронен) и всех соединений.

Видно, что “опытное” значение $\bar{\alpha}$ для виолантрена А, рекомендованное в [16] на основе эмпирической формулы $P = 6.99e^2\bar{\alpha}d^{4/3}$ (где P – энергия поляризации, e – заряд электрона, d – число молекул в единичном объеме кристалла), близко к прогнозируемому значению $\bar{\alpha}$. Это свидетельствует о достаточной надежности схемы параметризации и возможности экстраполяции при ее применении. Включение в обработку данных для всех ПАУ, указанных в табл. 2, дает набор II (табл. 1), хорошо согласующийся с набором I.

С целью расширения массива исходных данных и для оценки вкладов в τ_Σ атомов С типов d и f представляет интерес работа [17] по определению методом фотоэлектронной спектроскопии

Таблица 3. Результаты расчета $\bar{\alpha} \times 10^{24}, \text{см}^3$, по (4) и по наборам вкладов (I и II)

Соединение	(4)	I	II
Пентацен	40.47	40.72	41.93
Нафто[2,1- a]антрацен	40.59	40.52	40.50
Дибензо[fg, op]нафтацен	42.10	43.52	41.81
Бензо[ghi]перилен	39.49	39.35	38.74

потенциалов ионизации ПАУ в газообразном и твердом состояниях. Для 17 углеводородов с известными из эксперимента [14, 15] значениями $\bar{\alpha}$ (часть данных приведена в табл. 2) получено уравнение регрессии:

$$\tau_{cp} = 1.5812 - 0.4539x_1 + 0.5336x_2 - 1.9717x_1x_2 + 0.6445x_1^2 + 1.1638x_2^2, \quad (4)$$

где τ_{cp} – среднее значение параметра τ для атомов углерода, определяемое по формуле $\tau_{cp} = \tau_\Sigma/M_C$, в которой M_C – общее число ароматических атомов углерода в молекуле. Переменные x_1 и x_2 в (4) связаны с первыми потенциалами ионизации (эВ) соответственно в газовом I_g и твердом состоянии I_s соотношениями:

$$x_1 = (I_g - 7.5)/1.5, \quad x_2 = (I_s - 6.2)/1.3. \quad (5)$$

Сопоставление заданных и определенных по (4) значений τ_{cp} приведено на рис. 1а. Сравнение опытных и расчетных значений поляризуемости с использованием величины τ_{cp} дано на рис. 1б. Статистические параметры корреляции $\bar{\alpha}$ составили: $s = 1.80 \times 10^{-24} \text{см}^3$, $r = 0.993$, $\delta = 2.7\%$. В табл. 3 приведено сопоставление расчета $\bar{\alpha}$ для четырех

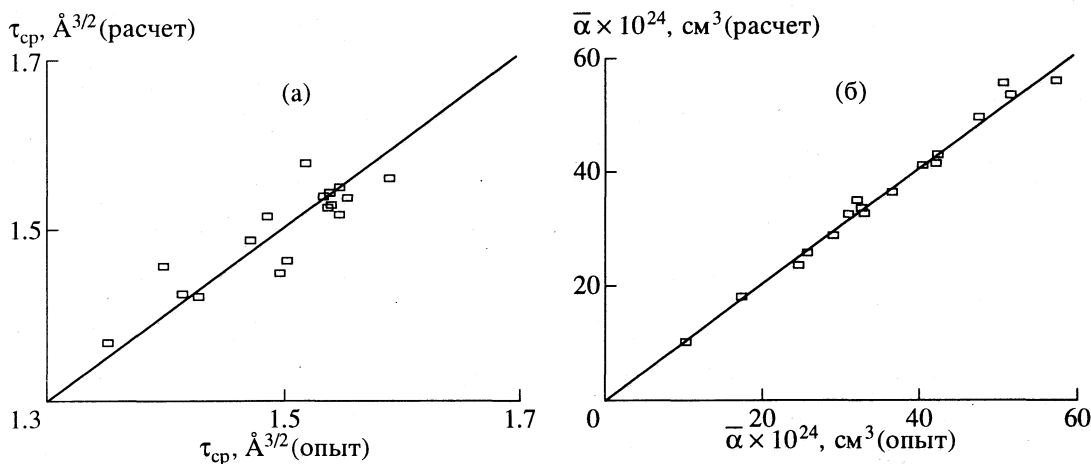


Рис. 1. Сопоставление опытных и расчетных значений параметра τ_{cp} (а) и поляризуемости $\bar{\alpha}$ (б) при использовании данных по потенциалам ионизации соединений в газообразном и твердом состояниях.

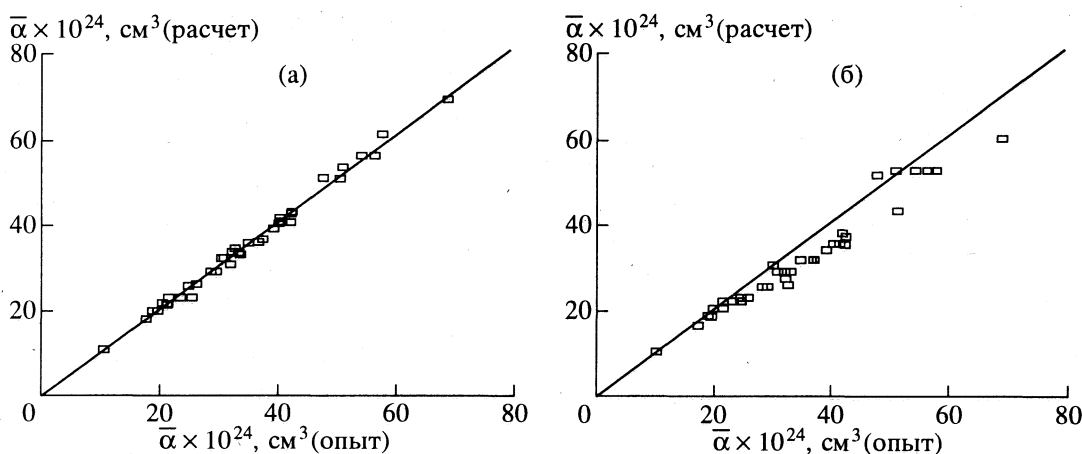


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных данных о поляризуемости ПАУ с результатами расчета по предлагаемой методике (а) и по схеме аддитивности рефракций (б).

ПАУ (включающих атомы *a, b, c* и *e*) по данным о потенциалах ионизации и по структурным параметрам.

Результаты, приведенные в табл. 3, указывают на возможность, с одной стороны, аппроксимации поляризуемости ПАУ по данным о потенциалах ионизации и уточнения набора аддитивных параметров за счет расширения массива данных, с другой стороны. При учете $\bar{\alpha}$ для 22 соединений по МНК получен набор III (табл. 1), использованный далее при оценке параметров атомов С типа *d, f* и *g*. В частности, значение $\tau_d = -0.887 \pm 0.259$ найдено по МНК для молекул виолантрена В (дибензо[*a, rst*]нафто[8,1,2-*cde*]пентафена), изовиолантрена В (бензо[*rst*]фенантро[1,10,9-*cde*]пентафена), тетрабензо[*de, hi, op, st*]пентацена и тетрабензо[*a, cd, j, lm*]перилена. Для этих соединений

взяты прогнозируемые по (4), (5) величины τ_{cp} и поляризуемость определена по формуле

$$\bar{\alpha} = 4(M_C \tau_{\text{cp}})^2 / N. \quad (6)$$

По аналогично полученным данным для терфенила, 9,9'-биантрила и рубрена (5,6,11,12-тетрафенилнафтацена) вклад атомов С типа *f* в параметр $\tau_{\text{с}}$ составил соответственно 1.723, 1.513 и 1.920 с оценкой МНК $\tau_f = 1.863 \pm 0.078$. Наконец, параметр τ_g для атомов С, соединенных с алкильной группой, определен по экспериментальным значениям $\bar{\alpha}$ [15] для 11 алкилнафталинов, 1-метилпирена и 1-метил-7-изопропилфенантрена. По МНК получено $\tau_g = 1.243 \pm 0.071$ при $s = 1.01 \text{\AA}^{3/2}$, $r = 0.951$, $\delta = 3.0\%$. Количественное описание данных можно несколько улучшить ($s = 0.98 \text{\AA}^{3/2}$, $r = 0.968$, $\delta = 2.8\%$), учитывая отдельные значения τ_g для моно- (0.949 ± 0.245),

ди- (1.177 ± 0.110) и тризамещенных ПАУ (1.335 ± 0.094) .

Окончательные результаты (набор IV), полученные обработкой по МНК всего массива данных для 42 углеводородов, суммированы в табл. 1. Аддитивная схема воспроизводит поляризуемость ПАУ со среднеквадратичной ошибкой $\pm 1.2 \times 10^{-24}$ см³ при среднем отклонении 2.5 и максимальном 7%. Сопоставление опытных и расчетных поляризуемостей ПАУ приведено на рис. 2а. Для сравнения на рис. 2б дана аналогичная зависимость для $\bar{\alpha}$ при расчете через рефракции атомов и связей. Для этой схемы характерны существенные, как правило, систематические отклонения вычисляемых $\bar{\alpha}$ от экспериментальных данных ($\bar{\delta} = 9.7\%$, $\delta_{\max} = 21.4\%$, $s = 5 \times 10^{-24}$ см³).

Таким образом, принятая в литературе при термодинамическом анализе ПАУ процедура подразделения атомов C_{ар} в зависимости от окружения и эмпирический учет теории возмущений приводят к количественному описанию поляризуемости полициклических ароматических углеводородов произвольного строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жуховицкий Л.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1964. 676 с.
2. Эткинс П. Кванты. Справочник концепций. М.: Мир, 1977. 496 с.
3. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высш. школа, 1984. 295 с.
4. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. М.: ГХИ, 1963. Т. 1. 624 с.
5. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. М.: Мир, 1967. 464 с.
6. Базилевский М.В. Метод молекулярных орбиталей и реакционная способность органических молекул. М.: Химия, 1969. 303 с.
7. Бродский А.И. Физическая химия. М.; Л.: ГХИ, 1948. Т. 1. 488 с.
8. Denbigh K.G. // Trans. Farad. Soc. 1940. V. 36. P. 936.
9. Vogel A. // J. Chem. Soc. 1952. P. 514.
10. Batsanov S.S. Refractometry and Chemical Structure. N.Y.: Consultants Bureau, 1961.
11. Miller K.J., Savchik J.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 24. P. 7206.
12. Гиришфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 930 с.
13. Herndon W.C., Connor D.A., Lin P. // Pure and Appl. Chem. 1990. V. 62. № 3. P. 435.
14. Schuyer J., Blom L., Van Krevelen D.W. // Trans. Farad. Soc. 1953. V. 49. № 12. P. 1391.
15. White C.M., Schmidt C.E. // Fuel. 1987. V. 66. № 8. P. 1030.
16. Sato N., Inokuchi H., Seki K. et al. // J. Chem. Soc., Farad. Trans. II. 1982. V. 78. № 11. P. 1929.
17. Sato N., Seki K., Inokuchi H. // Ibid. 1981. V. 77. № 9. P. 1621.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192+543.42

МЕДЛЕННАЯ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННАЯ КОНВЕРСИЯ $^1\pi\pi^* \sim ^3n\pi^*$
В ПЛОСКИХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ
ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

© 1996 г. Н. В. Королькова, С. А. Серов, Е. А. Гаспилович

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 26.12.94 г.

Установлены факторы, уменьшающие величины матричных элементов оператора спин-орбитальных взаимодействий, соответствующих аномально малым величинам константы скорости k_{isc} синглет-триплетной (ST) конверсии между состояниями разного орбитального типа ($S_1(\pi\pi^*)$ и $T_1(n\pi^*)$) в плоских несимметричных молекулах. Рассмотрение проведено на примере молекулы 4Н-циклопента[k, l, m]фенантридин-5,9-дион, содержащей несколько гетероатомов: азот и кислород во флуореновом и лактамном фрагментах молекулы.

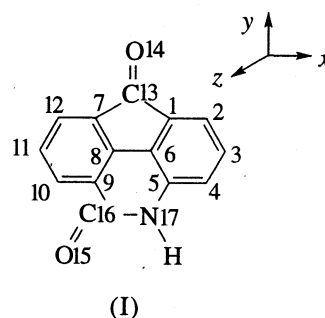
Известно, что константа скорости интеркомбинационной конверсии, обусловленная спин-орбитальными взаимодействиями (СОВ), существенно зависит от относительного положения уровней энергии электронных состояний разного орбитального типа ($\pi\pi^*$ и $n\pi^*$) и мультиплетности (S и T). При этом для азот- и кислородсодержащих молекул константа скорости интеркомбинационной конверсии между электронными состояниями разных орбитальных типов ($k_{isc}^{(1)} = 10^{10} - 10^{11} \text{ c}^{-1}$) на четыре порядка превышает соответствующую величину для конверсии между состояниями одинакового орбитального типа ($k_{isc}^{(2)} = 10^6 - 10^8 \text{ c}^{-1}$) [1].

Большая величина константы $k_{isc}^{(1)}$ приводит к подавлению флуоресценции молекулы [1–3]. СОВ между $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояниями смешивают молекулярные $n\sigma$ - и π -орбитали (МО), при этом в молекулах с одним гетероатомом главный вклад в величину матричного элемента оператора СОВ вносит гетероатом, на котором локализована атомная n -орбиталь (АО) [1]. Типичные значения матричного элемента оператора СОВ в этом случае составляют 10–15 cm^{-1} .

Однако известны случаи, когда величины матричных элементов оператора СОВ между $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояниями имеют существенно меньшие значения, чем 10–15 cm^{-1} . Подобный эффект наблюдается в молекулах симметрии C_{2v} и D_{2h} с гетероатомом на оси симметрии и обусловлен симметричными и структурными характеристиками МО, участвующих в СОВ. Малая величина матричного элемента оператора СОВ в таких молекулах связана с тем, что гетероатом оказывается исключенным из СОВ, смешивающих состояния $^3T_p(n\pi^*)$ и $^1S_m(\pi\pi^*)$, при симметрии последнего $\Gamma(^1S_m) =$

$B_2(C_{2v})$ или $B_{2u}, B_{3g}(D_{2h})$ [4]. При симметрии синглетного состояния $\Gamma(S_m) = A_1$ или B_{1u} , матричный элемент оператора СОВ имеет обычную величину. Подобный эффект исключения (или не исключения) гетероатома из СОВ наблюдается именно в рамках разрешенных правилами отбора взаимодействий. Такой случай был рассмотрен нами для молекул флуоренона и антрахинона (см. ссылки в [4]). В этих молекулах величины матричных элементов оператора СОВ между $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями в зависимости от симметрии последнего могут составлять $\sim 1 - 0.5$ либо $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$. Однако, как будет показано ниже, медленная интеркомбинационная конверсия между $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояниями может наблюдаться и в молекулах более низкой симметрии (C_s).

Нами рассмотрен случай медленной интеркомбинационной конверсии на примере молекулы 4Н-циклопента[k, l, m]фенантридин-5,9-диона(I), относящейся к группе симметрии C_s и содержащей несколько гетероатомов



Для соединения I мы наблюдали слабую флуоресценцию в n -парафинах и спиртах с квантовым выходом $\sim 1 - 2\%$ [5] и константой скорости $\sim 0.6 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$, что соответствует по нашей оценке

величине $k_{isc} < 3 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$. Такое малое значение константы скорости может соответствовать безызлучательному переходу либо между состояниями одинакового орбитального типа ($^1\pi\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$), либо между состояниями разного орбитального типа ($^1\pi\pi^* \rightarrow ^3n\pi^*$), но только в том случае, если гетероатомы с n -АО исключаются из спин-орбитальных взаимодействий (вследствие каких-либо структурных особенностей молекулярных орбиталей).

Согласно результатам расчета электронных состояний [5] и экспериментальным данным [6] (об энергиях E и силах осциллятора переходов f , квантовых выходах Φ_f и времени затухания τ_f флуоресценции), в молекуле I состояние $S_1(\pi\pi^*)$ является аналогом состояния $S_1(\pi\pi^*)$ молекулы флуоренона (II), а состояние $S_4(\pi\pi^*)$ - аналогом состояния $S_1(\pi\pi^*)$ фенантридона [6].

Анализ экспериментальных данных для флуоренона и теоретические оценки величин U_{mp} для этой молекулы позволили заключить [7], что зависимость τ_f и Φ_f от полярности растворителя и температуры обусловлены близостью уровней энергии состояний $S_1(\pi\pi^*)$ и первого $^3n\pi^*$ -состояния. В этом случае безызлучательной конверсии $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3n\pi^*$ в молекуле II соответствует малая величина k_{isc} . Приняв во внимание сходство спектральных характеристик молекул I и II, можно предположить, что в молекуле I уровень энергии состояния $^3n\pi^*$ располагается ниже, чем уровень $S_1(\pi\pi^*)$. Далее в тексте использована следующая нумерация уровней энергии электронных возбужденных состояний молекулы I, полученных в

результате расчета [5]: S_0 , $T_1(\pi\pi^*)$, $T_2(n\pi^*)$, $T_3(n\pi^*)$, $S_1(\pi\pi^*)$, $S_2(n\pi^*)$, $S_3(n\pi^*)$, $S_4(\pi\pi^*)$.

Малые значения матричных элементов U_{mp} СОВ, связывающих $S_1(\pi\pi^*)$ с первыми двумя триплетными состояниями $^3n\pi^*$, получены нами в расчете для молекулы I (см. ниже). В связи с этим целью настоящей работы является выяснение причины малых значений СОВ, смешивающих в несимметричной молекуле I с тремя гетероатомами состояния разных орбитальных типов: синглетное состояние $S_1(\pi\pi^*)$ с триплетными $n\pi^*$ -состояниями (T_2 и T_3).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА СОВ

Значения энергии E электронных возбужденных состояний, основные электронные конфигурации и величины U_{mp} представлены в табл. 1. (Обычное для методов расчета некоторое расхождение (в пределах 10–15%) в расчетных и экспериментальных значениях энергии электронных состояний не играет существенной роли при расчетах U_{mp} .) Проведенные квантово-химические расчеты (методом INDO/S в одноцентровом приближении, при этом учитывалось до 110 однократно возбужденных конфигураций) показали, что для соединения I матричные элементы оператора СОВ между низшими синглетными $\pi\pi^*$ -состояниями S_1 или S_4 и триплетными состояниями $n\pi^*$ -типа T_2 и T_3 имеют малые значения $U_{mp} = \langle S_m | \hat{H}_{so} | T_p \rangle \approx 1-3 \text{ см}^{-1}$, что и приводит к медленной интеркомбинационной конверсии между рассматриваемыми электронными состояниями

Таблица 1. Структура некоторых возбужденных синглетных S и триплетных T состояний соединения I и величины матричных элементов U_{mp} оператора СОВ между $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояниями

Состояние	$E, \text{ см}^{-1}$	$C_k^{(\kappa)}$	$j(\Gamma) \rightarrow j'(\Gamma)$	$U_{m2}, \text{ см}^{-1}$	$U_{m3}, \text{ см}^{-1}$
$S_4(\pi\pi^*)$	31 193	0.69	$38(a_2) \rightarrow 41(b_1)$	3.20	1.40
		-0.57	$40(a_2) \rightarrow 43(b_1)$		
$S_1(\pi\pi^*)$	26 568	-0.91	$40(a_2) \rightarrow 41(b_1)$	2.25	3.45
		0.76	$39(b_2) \rightarrow 42(b_1)$		
$T_3(n\pi^*)$	25 190	-0.22	$39(b_2) \rightarrow 43(b_1)$	-	-
		0.18	$39(b_2) \rightarrow 41(b_1)$		
		-0.76	$39(b_2) \rightarrow 41(b_1)$		
$T_2(n\pi^*)$	24 921	0.50	$36(b_2) \rightarrow 41(b_1)$	-	-
		-0.86	$40(a_2) \rightarrow 41(b_1)$		
$T_1(\pi\pi^*)$	16 344			-	-

Примечание. $U_{mp} = \langle S_m | \hat{H}_{so} | T_p \rangle$; E - энергии состояний, $C_k^{(\kappa)}$ - коэффициенты конфигурационного смешивания, пронумерованные по мере их убывания ($k = 1, 2, \dots$), где κ - обобщенное обозначение состояний S_m или T_p ; j и j' - номера занятой и вакантной МО соответственно, Γ - неприводимое представление группы симметрии, дано для бензольных фрагментов в приближении группы C_{2v} , см. текст. Представлено ограниченное число конфигураций, приближенно соответствующее критерию $\sum_k (C_k^{(\kappa)})^2 > 0.70$

(данные о U_{mp} для состояний S_2 , S_3 и S_5 $n\pi^*$ -типа с энергиями $E_m > 26600 \text{ см}^{-1}$ см. в тексте).

($k_{isc} \sim U_{mp}^2$). Эти значения близки к известным оцененным величинам матричных элементов ($\approx 0.3 \text{ см}^{-1}$) между состояниями одинакового орбитального типа $n\pi^*$ (для молекул с одной карбонильной группой) или $\pi\pi^*$ [1]. Для молекулы I согласно расчету матричные элементы U_{mp} оператора СОВ между состояниями одинаковых $n\pi^*$ -типов имеют следующие значения (см^{-1}): $U_{22} = 0.49$, $U_{23} = 1.41$, $U_{32} = 1.32$, $U_{33} = 0$.

Рассмотрим СОВ, смешивающие $S_1(\pi\pi^*)$ - и $T_2(n\pi^*)$ -, а также $S_1(\pi\pi^*)$ - и $T_3(n\pi^*)$ -состояния в соединении I, принимая во внимание ограниченное число электронных конфигураций. В этом случае матричный элемент оператора СОВ обозначим U'_{mp} . Согласно расчету (табл. 1), состояние $S_1(\pi\pi^*)$ можно приближенно описать одной конфигурацией, а состояния T_2 и T_3 – двумя и тремя конфигурациями соответственно.

Отметим, что конфигурации с коэффициентами $C_1^{(T_3)}$ и $C_2^{(T_3)}$ не имеют общих орбиталей с главной конфигурацией состояния $S_1(\pi\pi^*)$ и дают нулевой вклад в СОВ в рассматриваемом нами приближении.

Матричные элементы оператора СОВ между состояниями $S_1(\pi\pi^*)$ и $T_2(n\pi^*)$ и $S_1(\pi\pi^*)$ и $T_3(n\pi^*)$

$$U_{mp} = \left(\sum_{\alpha} (U_{mp}^{(\alpha)})^2 \right)^{0.5} \approx U'_{mp}$$

записываются в виде

$$U'_{12} = C_1^{(S_1)} (C_1^{(T_2)} W_{40,39}^{(\alpha)} + C_2^{(T_2)} W_{40,36}^{(\alpha)}), \quad (1a)$$

$$U'_{13} = C_1^{(S_1)} C_3^{(T_3)} W_{40,39}^{(\alpha)}, \quad (16)$$

где $W_{st}^{(\alpha)} = 0.5 \langle \Psi_s | \hat{H}_{so}^{(\alpha)} | \Psi_t \rangle$, индексы s и t принадлежат МО π - и $n\sigma$ -типов, $\hat{H}_{so}^{(\alpha)}$ – орбитальный компонент оператора СОВ, α – специальное для СОВ обозначение координатных осей x, y, z , локализованных на каждом из атомов и определяющих

ось поворота АО. Отметим, что оператор $\hat{H}_{so}^{(\alpha)}$ смешивает состояния одинакового орбитального типа и в нашем рассмотрении не учитывается.

Рассмотрим структуру МО. Для характеристики МО, входящих в выражения (1a) и (16), можно использовать понятие о заселенности их компонентов ρ_i ($i = x, y, z, s$):

$$\rho_i = \sum_{\beta} (d_{i\beta}^{(j)})^2,$$

Таблица 2. Коэффициенты разложения $d_{i\beta}^{(j)}$ -функций МО (Ψ_j) по p_r -АО на флуореноновом и лактамном фрагментах молекулы I

β (атом)	ξ_{β}	Ψ_{40}		Ψ_{39}		Ψ_{36}	
		$d_{\beta z}$	$d_{\beta x}$	$d_{\beta y}$	$d_{\beta x}$	$d_{\beta y}$	
флуореноновый							
14(O)	152	-0.049	-0.228	-0.065	0.659	-0.070	
13(C)	28	0.009	0.130	0.062	-0.272	0.070	
лактамный							
17(N)	76	0.268	0.062	-0.046	0.059	0.103	
16(C)	28	0.074	-0.099	0.299	-0.032	0.093	
15(O)	152	-0.250	0.364	-0.452	0.244	-0.221	

Примечание. β – нумерация атомов молекулы; ξ_{β} – константа спин-орбитальной связи, см^{-1} ; $i = x, y, z$.

где $d_{i\beta}^{(j)}$ – коэффициенты разложения функции МО (Ψ_j) по p_x -, p_y -, p_z - и s -АО, β – индекс ядра, j – номер или индекс МО: так, $j = s$ и $j = t$ для π - и $n\sigma$ -МО соответственно.

МО $n\sigma$ -типа содержат три компонента ($i = x, y, s$; s – компонент, вклад которого в СОВ равен нулю, далее не рассматривается). Коэффициенты $d_{i\beta}$, соответствующие атомам карбонильной ($C=O$) группы флуоренонового фрагмента (далее флуореноновой группы) и лактамной ($O=C-N$) группы приведены в табл. 2. Для МО с индексами $t = 36$ и 39 при заселенностях x - и y -компонентов этих орбиталей, равных $\rho_x + \rho_y = 0.951$ ($t = 36$) и 0.932 ($t = 39$), на долю двух атомов кислорода в каждой Ψ_t -МО приходится 0.548 ($80\% + 20\%$) и 0.398 ($14\% + 86\%$) соответственно, где в скобках указана доля заселенности на атомах кислорода флуоренонового и лактамного фрагментов. Таким образом, в рассматриваемые МО $n\sigma$ -типа большой вклад вносят АО неподеленных пар электронов (n -АО) атомов кислорода флуореноновой ($t = 36$) и лактамной ($t = 39$) групп. Такая структура типична для $n\sigma$ -МО.

Принято, что большая величина U_{mp} , соответствующая константе $k_{isc}^{(1)}$, обусловлена в основном СОВ на гетероатомах, которым сопоставляется значительно большая (по сравнению с углеродом) величина константы спин-орбитальной связи ξ_{β} [1]. Для молекулы I оценим отдельно вклад в СОВ гетероатомов (а точнее, атомов в целом флуореноновой ($C=O$) и лактамной ($O=C-N$) групп) и атомов углерода остова молекулы, введя обозначение (см. формулы (1a) и (16)):

$$W_{st}^{(\alpha)} = [W_{st}^{(\alpha)}]_{\text{ост}} + [W_{st}^{(\alpha)}]_{\text{гет}}.$$

Согласно нашей оценке по формуле из работы [8], величина матричного элемента $[W_{st}^{(\alpha)}]_{\text{гет}}$ (для $s = 40$ и $t = 36$) равна 6.5 (при $\alpha = y$) и 5.6 см^{-1} (при $\alpha = x$), а для значений $s = 40$ и $t = 39$ – равна 5.5 и 8.7 см^{-1} для тех же значений α соответственно.

Оценим вклад в СОВ атомов углерода (12 таких атомов составляют остов молекулы I: два бензольных фрагмента). Для каждого индекса α оператора СОВ с учетом известных правил отбора [9] можно приближенно оценить абсолютную величину матричного элемента $[W_{st}^{(\alpha)}]_{\text{ост}}$, используя такие обобщенные характеристики Ψ_s - и Ψ_t -МО как их покомпонентную заселенность ($\rho_i, i = x, y, z$). Соответствующая формула для оценки наиболее вероятной величины матричного элемента оператора СОВ при заданных ρ_i приведена в [10] для молекул симметрии C_{2v} , поэтому нами сделано разложение компонентом функций Ψ_s, Ψ_t молекулы I по неприводимым представлениям группы симметрии C_{2v} . По симметрии Ψ_{40} -МО относится к типу a'' (группа C_s), однако, если пренебречь лактамной группой, то эту орбиталь можно представить в виде суммы функций $\phi_{40}(\Gamma)$, классифицированных по представлениям групп симметрии C_{2v} :

$$\Psi_{40} = \phi_{40}(a_2)[79\%] + \phi_{40}(b_1)[6\%] + \dots,$$

где в квадратных скобках указана заселенность компонента МО в каждом из слагаемых. Такая же процедура проведена для орбиталей 36 и 39 $\pi\sigma$ -типа; соответствующие им неприводимые представления Γ (см. табл. 2) указаны для одного из компонентов орбитали ($i' = x$ или y), которому соответствует наибольшее значение $[W_{st}^{(\alpha)}]_{\text{ост}}$.

Согласно сделанным нами оценкам по формуле работы [10], вклад углеродного остова молекулы в СОВ действительно мал: $[W_{st}^{(\alpha)}]_{\text{ост}} \ll [W_{st}^{(\alpha)}]_{\text{гет}}$ по абсолютной величине; наибольшие из величин $[W_{st}^{(\alpha)}]_{\text{ост}}$ равны 0.71 и 1 см^{-1} для $t = 36$ и 39 соответственно и относятся к компоненту $\alpha = x$.

Сравним величины U_{mp} и U_{mp}' . Из выражений (1) с учетом только $[W_{st}^{(\alpha)}]_{\text{гет}}$ получаем $U_{13}' = 1.7$ и $U_{12}' = 4.1 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, приближенные значения U_{mp}' находятся в удовлетворительном согласии с точными данными U_{mp} (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Используем выражения (1) с учетом лишь $[W_{st}^{(\alpha)}]_{\text{гет}}$ для выявления факторов, приводящих к малым значениям матричных элементов U_{mp} .

Один из них – многоконфигурационное представление состояний T_2 и T_3 , получаемое вследствие приближенного полуэмпирического расчета электронных состояний. Так, в СОВ, связывающие состояния S_1 и T_3 , включаются электронные конфигурации только с малыми значениями коэффициентов КВ (см. $C_3^{(T_3)} = 0.18$ в табл. 1). В результате, несмотря на значительные величины $[W_{st}^{(\alpha)}]_{\text{гет}}$ ($t = 39$), матричный элемент U_{13}' имеет низкое значение. В спин-орбитальную связь состояний S_1 и T_2 вносят основной вклад две конфигурации, и небольшие значения $U_{12}'^{(x)} \cong 4.0$ и $U_{12}'^{(y)} \cong 0.9 \text{ см}^{-1}$ матричных элементов оператора СОВ (их значения $U_{12}^{(\alpha)} = 2.2$ и 0.4 см^{-1} , соответствующие U_{12} в табл. 1) являются следствием взаимной компенсации слагаемых в выражении (1а).

Рассмотрим далее компенсационные эффекты в СОВ в рамках приближенной симметрии этих взаимодействий. Отметим, что в молекулах гетероароматических соединений симметрии C_s с несколькими гетероатомами (три в случае соединения I) приближенные симметричные характеристики геометрического строения молекул не следует принимать во внимание для выводов о ρ_{i0i} о малой или большой величине U_{mp} . Это обусловлено тем, что величины U_{mp} определяются одноцентровыми взаимодействиями в основном лишь в нескольких "центрах" (гетероатомах молекулы). Поэтому для более детального выявления причин небольшой величины U_{12}' (с привлечением представлений о приближенной симметрии СОВ) преобразуем две $\pi\sigma$ -МО в натуральную [11] и рассмотрим СОВ только на гетероатомах молекулы I.

Учитывая в разложении Ψ_{39} и Ψ_{36} функции $\chi_{\beta\Gamma}$ только атомов кислорода и азота ($\beta = 14, 15$ и 17, табл. 2) флуореноновой и лактамной групп, получаем (заменяя обозначение U_{12}' на U_{12}^0) вместо выражения (1а)

$$U_{12}^{0(\alpha)} = 0.5 \left\langle \{q_{\beta z} \chi_{\beta z}\} \left| \hat{f}_{\beta\beta}^{(\alpha)} \right| \{q_{\beta\Gamma} \chi_{\beta\Gamma}\} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\{ \Psi_{\pi} \left| \hat{H}_{so}^{(\alpha)} \right| \Psi_{\sigma} \right\}, \quad (2)$$

где $\chi_{\beta z}$ и $\chi_{\beta\Gamma}$ – p -АО, центрированные на ядрах, $\hat{f}_{\beta\beta}^{(\alpha)}$ – орбитальный компонент оператора СОВ в одноцентровом приближении.

В выражении (2) элементы строковой матрицы с коэффициентами $q_{\beta z} = C_1^{(S_1)} d_{\beta z}^{(40)}$ соответствуют

фрагменту (обозначаемому как ψ_π) π -функции состояния S_1 , а элементы столбцовой матрицы – фрагменту (обозначаемому как ψ_σ) σ -функции (так называемой натуральной МО [11]) состояния T_2 . Коэффициенты $q_{\beta r}$ имеют следующий вид:

$$q_{\beta r} = C_1^{(T_2)} d_{\beta r}^{(39)} + C_2^{(T_2)} d_{\beta r}^{(36)}$$

Структура функций ψ_π и ψ_σ определяет особенность СОВ в молекуле I.

Оператор $\hat{H}_{so}^{(x)}$ связывает ψ_π с y -компонентой функции ψ_σ . Особенность ψ_π состоит в том, что абсолютное значение $|q_{\beta z}|$ при $\beta = 14$ ($q_{\beta z} = 0.044$) почти на порядок меньше, чем при $\beta = 15$ или 17 ($q_{\beta z} = 0.23$ и -0.24 соответственно), что обусловлено квази- a_2 -характером функции Ψ_{40} (см. выше разложение этой функции). Почти такое же соотношение значений коэффициентов для атомов кислорода с индексами $\beta = 14$ и 15 имеет функция $\psi_{\sigma y}$, что является следствием положения карбонильной группы флуоренонового фрагмента на оси приближенной C_2 симметрии молекулы ($q_{\beta y} = 0.014$ ($\beta = 14$), 0.24 ($\beta = 15$), 0.086 ($\beta = 17$)). Таким образом, существенные для СОВ свойства функции $\psi_{\sigma y}$ определяются главным образом атомами кислорода лактамной группы, и получаемая из выражения (2) величина $U_{12}^{0(x)} = 3.3 \text{ см}^{-1}$ связана с СОВ преимущественно на атоме кислорода лактамной группы молекулы. Малость значения $U_{12}^{0(x)}$ обусловлена небольшой величиной коэффициента $q_{\beta y}$ ($\beta = 15$) функции $\psi_{\sigma y}$.

Оператор $\hat{H}_{so}^{(y)}$ связывает ψ_π с x -компонентой функции ψ_σ . Особенность функции $\psi_{\sigma x}$ состоит в том, что абсолютная величина коэффициента $q_{\beta x}$ при АО кислорода флуореноновой группы ($\beta = 14$) имеет существенно большее значение, чем другие ($q_{\beta x} = 0.50$ ($\beta = 14$), -0.16 ($\beta = 15$) и -0.018 ($\beta = 17$)). Обычно подобная структура $n\sigma$ -МО обеспечивает быструю S - T -конверсию с константой скорости $k_{isc}^{(1)}$. Однако в молекуле I вследствие квази- a_2 -характера функции Ψ_{40} (малости коэффициента $q_{\beta z}$ для $\beta = 14$) атом кислорода ($\beta = 14$) оказывается почти исключенным из СОВ. При этом вклады в СОВ от атомов кислорода флуореноновой и лактамной групп оказываются сравнимыми по величине (одноцентровые матричные элементы оператора СОВ для $\beta = 14, 15$ и 17 равны соответственно $1.67, -2.81$ и 0.17 см^{-1}). Кроме того, видно (с учетом знаков), что СОВ на атомах кислорода взаимно компенсируются. Примером строгой взаимной компенсации одноцентровых СОВ на каждой из пар атомов могут служить молекулы симметрии C_{2h} (плоские, обладающие центром инверсии) при смешивании состояний разной чет-

ности (u, g), что соответствует СОВ, запрещенным правилами отбора.

В результате получаемая для молекулы I из выражения (2) малая величина $U_{12}^{0(y)} = 0.97 \text{ см}^{-1}$ может быть объяснена приближенно высокой симметрией СОВ, смешивающих функции ψ_π и ψ_σ . Отметим, что использование приближенной симметрии ядерной конфигурации молекулы I не может объяснить малости величины U_{12} . Так, Ψ_{40} -МО относится приближенно к g -типу (b_g), что следует из разложения ее по неприводимым представлениям группы C_{2h} : $b_g(86\%) + a_u(7\%)$; при этом учитываются все атомы молекулы, кроме азота (7%). Основной компонент $n\sigma$ -МО, включающей n -АО, приближенно (79%) принадлежит типу g (см. коэффициенты функции $\psi_{\sigma x}$). Из этих данных можно заключить, что СОВ разрешены в рамках более высокой, чем C_s , группы симметрии, и можно ожидать большие значения U_{12} . Противоречие с полученными нами результатами объясняется тем, что указанные выше приближенные симметричные свойства π -функции ($\Gamma(\Psi_{40}) = b_g$), четко проявляющиеся в углеродном скелете молекулы, нарушаются как раз на гетероатомах: коэффициенты d_β на атомах кислорода имеют одинаковые знаки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одноцентровые СОВ на одном (нескольких) гетероатомах в молекулах с локализованным характером $n\sigma$ -МО вносят в общем случае основной вклад в матричный элемент оператора СОВ, соответствующий смешиванию $n\sigma$ - и π -МО, несмотря на преобладающее количество атомов углерода в структуре молекулы. Это обстоятельство позволяет, пренебрегая СОВ на атомах углерода бензольных фрагментов, анализировать СОВ на гетероатомах.

При установлении особых правил отбора (с учетом только гетероатомов) можно принимать во внимание приближенные симметричные характеристики лишь $n\sigma$ -МО, как определяемые гетероатомами. Приближенные симметричные характеристики π -МО определяются главным образом атомами углерода (СОВ на которых можно пренебречь), при этом соотношение знаков коэффициентов $d_{\beta z}^{(j)}$ на гетероатомах может не соответствовать найденной приближенной симметрии π -МО.

В плоской несимметричной молекуле I медленная интеркомбинационная конверсия между состояниями $S_1(\pi\pi^*)$ и триплетными состояниями $n\pi^*$ -орбитального типа T_2 и T_3 (позволяющая наблюдать флуоресценцию S_1-S_0), обусловлена приближенно запрещенным характером СОВ именно на гетероатомах. Рассматриваемые взаимодействия,

обуславливающие S - T -конверсию между состояниями S_1 и T_2 , можно считать приближенно запрещенными: аналогичными СОВ для состояний разной четности (u , g в приближении группы симметрии C_{2h}) и аналогичными СОВ с исключенными из них n -электронами гетероатомов, расположенных на оси C_2 (в приближении группы симметрии C_{2v}).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18628).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плотников В.Г. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 2. С. 327.
2. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971. 216 с.
3. Шигорин Д.Н. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1975. Т. 20. № 1. С. 32.
4. Королькова Н.В., Серов С.А., Гаспилович Е.А., Коноплев Г.Г. // Докл. РАН. 1994. Т. 337. № 1. С. 57.
5. Королькова Н.В., Коноплев Г.Г., Валькова Г.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3273.
6. Королькова Н.В., Валькова Г.А., Шигорин Д.Н. и др. // Там же. 1989. Т. 63. № 8. С. 2120.
7. Гаспилович Е.А., Королькова Н.В., Валькова Г.А. // Там же. 1991. Т. 65. № 11. С. 2881.
8. Мак-Глинн С., Адзими Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.
9. Хохитрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. М.: Мир, 1969. 384 с.
10. Гаспилович Е.А., Королькова Н.В., Валькова Г.А. и др. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2105.
11. Лузанов А.В., Сухоруков А.А., Уманский В.Э. // Теорет. и эксперим. химия. 1974. Т. 10. № 4. С. 456.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.25

КОНФОРМАЦИИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
N-ВИНИЛАМИДОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 1996 г. Ю. Э. Кириш*, К. К. Калнинш**, Д. В. Пестов**,
Г. В. Шаталов***, В. А. Кузнецов***, А. В. Крылов*

* Государственный научный центр Российской Федерации

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

** Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

*** Воронежский государственный университет

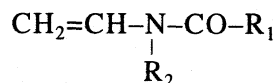
Поступила в редакцию 27.12.94 г.

Методами ЯМР ^1H и ^{13}C определено конформационное состояние N-виниламидов с H- и CH_3 -заместителями у атома азота (N-винилформамид, N-винилацетамид, N-винилметилацетамид и др.) с использованием N-винилпирролидона как N-виниламида со 100%-ной *транс*-формой. Установлено, что все N-метилзамещенные виниламиды состоят из 70% *цис*-формы и 30% *транс*-формы, тогда как исследованные N-виниламиды с H-заместителем имеют другой конформационный состав: N-винилацетамид, как и N-винилпирролидон, состоит из 100% *транс*-формы, а N-винилформамид – из ~70% *транс*-формы и 30% *цис*-формы. На основании результата проведенного расчета геометрии этих молекул и их электронных характеристик с помощью полуэмпирического квантово-механического метода и метода молекулярной динамики сделан вывод о предпочтительном содержании *цис*-изомера для всех изученных N-виниламидов. Установлено, что теоретически рассчитанный состав в случае N-винилметилформамида и N-винил-N-метилацетамида близок к экспериментальному. Значительное различие конформационного состояния, определенного из расчета (газовая фаза) и ЯМР-измерений, обнаружено только в случае N-виниламидов с H-заместителем у атома азота. С учетом водородных связей между группами $-\text{NH}$ и $\text{C}=\text{O}$ этих мономеров объяснена стабилизация *транс*-формы за счет образования межмолекулярных ассоциатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

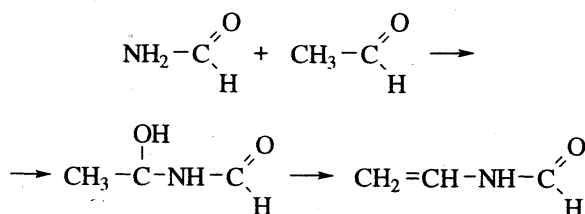
Мономеры

В качестве объектов изучения были использованы N-виниламиды следующего строения:



где $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{H}$ (N-винилформамид, ВФ), $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ (N-винил-N-метилформамид, ВМФ); $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{H}$ (N-винилацетамид, ВАА) и $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ (N-винил-N-метилацетамид, ВМА).

Синтез ВФ (ВМФ или ВАА) осуществляли путем проведения реакции конденсации ацетальдегида с формамидом (метилформамидом или ацетамидом) с образованием N-(α -оксиэтил)амидов с последующим пиролизом продуктов и образованием N-виниламида [3]:



Ранее методами ЯМР ^1H и ^{13}C была сделана оценка конформационного состава низкомолекулярных N-винилзамещенных амидов с алкильным заместителем у атома азота [1, 2]. Было установлено, что все изученные N-виниламиды в ряду от N-винил-N-метилформамида до N-винил-N-пропилацетамида находятся в *транс*- и *цис*-формах в отношении (70 : 30).

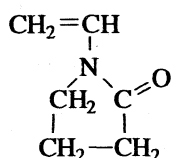
Однако оставались некоторые сомнения в отнесении сигналов ЯМР ^{13}C N-виниламидов к той или иной конформации. При этом состав N-виниламидов с H-заместителем у атома азота (N-винилформамид и N-винилацетамид) не был определен.

В данной работе предпринято изучение с помощью методов ЯМР ^1H и ^{13}C конформационного состояния широкого круга N-виниламидов и проведен расчет геометрии молекул и их электронных характеристик с помощью полуэмпирического квантово-механического метода и метода молекулярной механики. Проведен также расчет комплексов с водородной связью и диполь-дипольных ассоциатов виниламидов.

Таблица 1. Химические сдвиги ЯМР ^1H групп I–V N-виниламидов и процентное содержание конформеров (в скобках)

Амид	I	II	III	IV	V
ВП	6.73	4.40	3.4	2.33	–
ВАА	6.57 (100)	4.45	–	1.8	–
		4.55			
ВФ	6.45 (~30)	5.25	–	–	7.85
	6.67 (~70)				
ВМФ	6.90 (70)	4.37	2.94 (70)	–	8.0(30)
	7.29 (30)	4.52	3.05 (30)		8.15(70)
ВМА	7.04 (70)	4.56	3.07 (70)	2.24	–
	7.40 (30)	4.68	3.17 (30)		

Синтез ВМА проводили, как описано в работе [1]. В качестве мономера с 100%-ной *транс*-формой (*цис*-положение $\text{C}=\text{O}$ к двойной связи) был применен N-винилпирролидон:



Физико-химические константы этих мономеров (n_D^{20} , $T_{\text{кип}}$ и коэффициент экстинкции в этаноле при $\lambda_{\text{max}} = 233$ нм) соответствуют литературным данным.

Методы исследования

Спектры ЯМР ^{13}C и ^1H соединений были измерены с помощью спектрометра "BRUKER WM-250". Использован полуэмпирический квантово-химический метод РМЗ по программе АМРАС и метод молекулярной механики по программе PC Model на IBM-486. Начальная геометрия ассоциатов молекул задавалась с помощью программы PC Model и далее расчет проводился по программе АМРАС. Как показал опыт, метод молекулярной механики недостаточно эффективен при расчете водородной связи и диполь-дипольных ассоциатов. Только квантово-химический метод РМЗ удовлетворительно описывает взаимодействие молекул амидов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ЯМР-исследование структуры

С целью установления конформационного состава N-виниламидов в зависимости от природы заместителя у атома азота были измерены

спектры ЯМР ^1H и ^{13}C мономеров, в которых изменяется как заместитель у атома азота, так и $\text{C}=\text{O}$ -группы. Значения химических сдвигов ЯМР ^1H групп $=\text{CH}-$ (I), $=\text{CH}_2$ (II), $\text{CH}_3-\text{N}<$ или $-\text{CH}_2-\text{N}<$ (III), $\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ или $-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ (IV), $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ (V) представлены в табл. 1. Рассмотрение

спектров ЯМР ^1H ВП и ВАА позволяет сделать заключение, что в спектрах присутствует один сигнал протонов группы $=\text{C}-\text{H}$, состоящий из четырех пиков одинаковой интенсивности. Это характерно для ЯМР ^1H спектров винильной груп-

пы строения $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{R} \end{array}$. Присутствие одного сиг-

нала для циклического ВП и нециклического ВАА указывает на то, что ВАА присутствует в одной форме.

В спектрах ЯМР ^1H ВФ, ВМФ, ВМА присутствуют два разделенных сигнала (по четыре пика) протонов $=\text{C}-\text{H}$ -группы различной интенсивности. Интересно, что в случае ВФ сигнал большей интенсивности находится в слабом поле по сравнению с сигналом меньшей интенсивности, а для ВМФ и ВМА первый располагается в сильном поле, тогда как второй – в слабом. Для второго случая интенсивность сигналов в спектрах ЯМР ^1H как ВМФ, так и ВМА остается одинаковой, что свидетельствует об одинаковом содержании конформеров.

Проявление двух сигналов в ЯМР ^1H протонов $=\text{CH}$ -группы ВФ, ВМФ и ВМА подтверждает существование двух конформаций. Различное соотношение интенсивностей этих сигналов в ВФ, с одной стороны, в ВМФ и ВМА, с другой, указывает на их неодинаковое содержание.

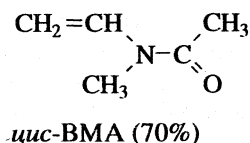
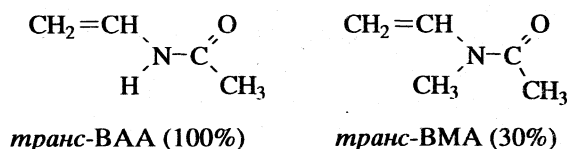
Значения химических сдвигов ЯМР ^1H ВП, ВАА, ВФ, ВМФ и ВМА сведены в табл. 1. Сигнал метильной группы $\text{CH}_3-\text{N}<$ для ВМФ и ВМА расщеплен на два пика различной интенсивности (табл. 1), что также свидетельствует о существовании двух изомеров. Один (более интенсивный) находится в сильном поле, другой (слабоинтенсивный) – в слабом. Соотношения их интенсивностей приведены в табл. 1. Что касается концевой группы $\text{CH}_2=$, то химические сдвиги двух протонов не чувствительны к конформационной изомерии. Присутствие двух пиков обусловлено их неэквивалентностью.

В то же время отнесение расщепленных сигналов $-\text{CH}=\text{}$ в спектрах ЯМР ^1H к определенному типу конформеров затруднено. Площади этих сигналов позволяют рассчитать только процентное соотношение присутствующих конформеров.

Для определения типа конформера были измерены ЯМР ^{13}C -спектры ВП с известным распо-

ложением групп С=О и СН₂=СН, ВАА и ВМА. Значения химических сдвигов ЯМР ¹³С приведены в табл. 2. Сигнал ¹³С с углеродного атома =СН- в спектрах ВП и ВАА имеет один пик, т.е. присутствует один конформер со 100%-ным содержанием. Сигнал того же углеродного атома ВМА расщеплен на два пика: пик с большей интенсивностью находится в слабом поле, а пик с меньшей интенсивностью – в сильном (табл. 2). процентное соотношение интенсивностей этих пиков составляет 70 : 30 (табл. 2).

Сравнение химических сдвигов углеродного атома =СН- в ВП (131 м. д.), ВАА (130.5 м. д., 100%) и ВМА (131.2 м. д., 30%) позволяет с большим основанием выявить тип конформера. Практически одинаковый химический сдвиг =СН- в случае ВП, для которого циклическое строение определяет *транс*-положение амидной группы, и в случае ВАА и ВМА свидетельствует о преимущественном содержании (100%) *транс*-конформера для ВАА и 30%-ном содержании *транс*-конформера в ВМА.



Такое отнесение химических сдвигов ¹³С углеродных атомов =СН- соответствующему типу конформера с использованием модельного ВП (сигнал в сильном поле – *транс*-форма, сигнал в слабом поле – *цис*-форма) делает возможным и отнесение химических сдвигов ЯМР ¹Н для =СН-группы. В ВМА интенсивный пик сигнала ¹³С в СН₃-группе находится в сильном поле, что определяется *цис*-положением СН₃ относительно С=О. Это показано для большего числа амидов с двумя заместителями у атома азота [4]. Так, N-метил-N-фенилформамид, у которого пик интенсивного сигнала СН₃ находится в сильном поле, состоит из конформера в *цис*-форме (~96%) [4]:

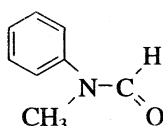


Таблица 2. Химический сдвиг ЯМР ¹³С групп I-V N-виниламидов и процентное содержание конформеров (в скобках)

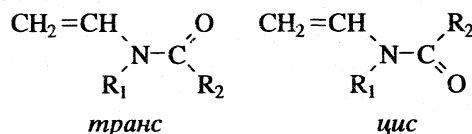
Амид	I	II	III	IV	V
ВП	131	99.3	47.8	33.86	178.5
ВАА	130.5 (100)	100.1	–	24.46	173.7
ВМА	131.2 (30) 133.5 (70)	91.1	26.5 (70) 30.4 (30)	–	167.3

Таблица 3. Теплоты образования (H, ккал/моль), дипольные моменты (μ), порядки связей С-N (P) для виниламидов, рассчитанные методами молекулярной механики (ММ) и квантовой химии (PM3)

Соединение	ММ		PM3			
	-H	μ, D	-H	μ, D	P	c ^{cis} /c ^{tr} , %
<i>цис</i> -ВФ	69.33	3.65	22.34	2.74	1.092	99
<i>транс</i> -ВФ	71.19	3.53	18.66	3.33	1.095	1
<i>цис</i> -ВАА	60.04	3.83	28.71	2.71	1.090	94
<i>транс</i> -ВАА	60.57	3.72	27.02	3.50	1.069	6
<i>цис</i> -ВМФ	72.82	3.73	22.54	2.67	1.062	56
<i>транс</i> -ВМФ	74.0	3.37	22.34	2.74	1.062	44
<i>цис</i> -ВМА	64.42	3.96	27.86	2.97	1.034	69
<i>транс</i> -ВМА	65.67	3.51	27.15	3.35	1.042	31
<i>цис</i> -ИПФ	62.53	3.45	55.49	3.53	1.085	100
<i>транс</i> -ИПФ	59.32	3.84	51.61	3.16	1.124	0

Обозначение: ИПФ – N-изопропилформамид.

В таком случае N-виниламиды с алкильными заместителями у атома N состоят из 70% *цис*-формы и 30% *транс*-формы:



где R₁ = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, R₂ = H, CH₃, C₂H₅. N-виниламиды с H-атомом у азота имеют преимущественное содержание *транс*-формы: для ВФ – 70%, ВАА – 100%.

Расчет конформаций и ассоциатов молекул

Ниже приведены экспериментальные [5] и расчетные (в скобках) геометрические характеристики амидной группировки ВАА:

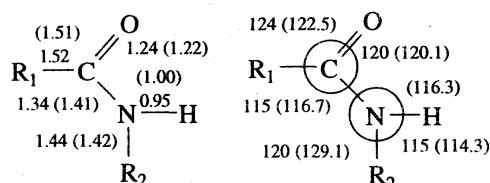


Таблица 4. Расчетные теплоты образования H , ккал/моль, дипольные моменты μ , D, ассоциатов и теплоты ассоциации молекул виниламидов $-\Delta H$, ккал/моль

Соединение	$-H$	μ	$-\Delta H$
(ВАА) ₂			
<i>цис-цис</i>	59.72	3.10	2.30
<i>цис-транс</i>	57.97	7.54	2.18
<i>транс-транс</i>	57.31	7.89	3.27
(ВАА) ₃			
<i>цис-цис-цис</i>	91.69	1.76	5.56
<i>транс-транс-транс</i>	89.60	12.74	8.54
(ВМА) ₂			
<i>цис-цис</i>	59.50	0.66	3.78
<i>транс-транс</i>	62.37	1.76	8.07

Видно, что за исключением длины связи С–N, расчетная геометрия достаточно близка к экспериментальной для *цис*-изомера. Связь С–N в расчете несколько удлинена, что отражается на порядке связи и, следовательно, на величине барьера вращения. Порядок связи С–N варьирует в интервале 1.03–1.09 для виниламидов (табл. 3), но составляет 1.12 для N-изопропилформамида (ИПФ). Соответственно различаются барьеры вращения вокруг связи С–N: 13.5 и 23.4 ккал/моль для соединений ВФ и ИПФ. Эти величины согласуются с данными [6]. Квантово-химический расчет предсказывает копланарность атомов амидной группировки, что находится в согласии с рентгеноструктурными измерениями [5], а также с данными по дифракции электронов [7].

Из табл. 3 следует, что оба расчетных метода (молекулярная механика и квантовая химия) отдают предпочтение *цис*-изомеру для всех изученных соединений, т.е. в газовой фазе молекулы

имеют преимущественно *цис*-конформацию. Доля *транс*-формы для соединений ИПФ вследствие большого различия в теплотах образования конформеров практически равна нулю. Эти результаты находятся в противоречии как с литературными данными для амидов [2], так и с нашими результатами измерений ЯМР спектров соединений.

Рассчитанное содержание *транс*-формы для ВФ и ВАА является весьма низким, хотя, как следует из данных ¹³C ЯМР, содержание *транс*-формы является преимущественным. Только в случае ВМФ и ВМА видно близкое совпадение рассчитанных и экспериментальных составов (табл. 2 и 3). Одной из причин такого расхождения в случае ВФ и ВАА может быть стабилизация более полярного *транс*-изомера (табл. 3) в полярной среде чистого мономера или в смеси с D₂O. Кроме того, возможно влияние на конформационный состав ассоциации молекул виниламидов за счет образования водородных связей и диполь-дипольных взаимодействий между молекулами мономера.

С целью проверки этого предположения проведены квантово-химические расчеты линейных водородносвязанных ассоциатов (ди- и тримеров) для молекул ВАА, содержащих подвижный атом водорода, и диполь-дипольных ассоциатов молекул ВМА, не способных к образованию водородной связи (табл. 4). *транс-транс*-Димер ВАА содержит умеренно прочную водородную связь С=O...H–N с длиной 2.85 Å и энтальпией 3.27 ккал/моль. *цис-цис*-Изомер ВАА также содержит обычную водородную связь с длиной 2.84 Å, но оба этих ассоциата отличаются по величине дипольного момента, который для *транс-транс*-формы вследствие параллельного расположения полярных связей С=O возрастает до ~8 D. Еще больший дипольный момент (12.74 D) имеет тример *транс-транс-транс* (рис. 1). В *цис-цис*-

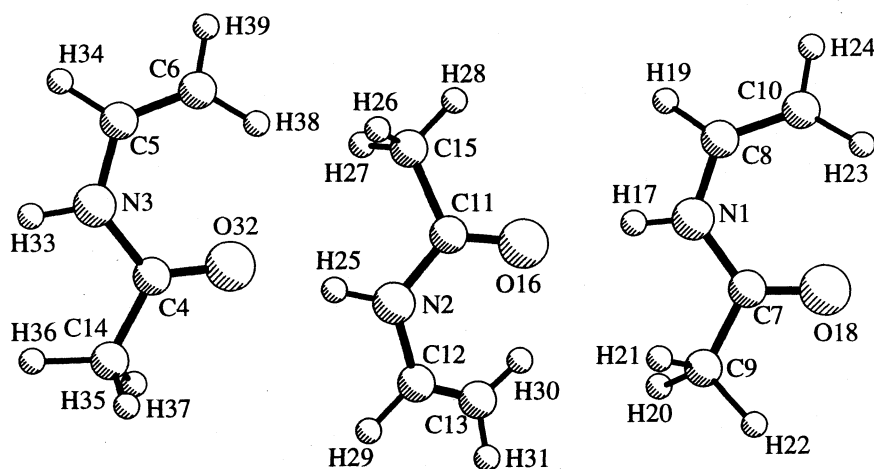


Рис. 1. Пространственная структура тримера N-винилацетамида (*транс-транс-транс*-форма) с водородными связями.

цис-тримере ВАА вследствие стерических причин невозможно образование нормальной водородной связи, однако при небольшом дипольном моменте (1.76 D) эта структура остается самой устойчивой ($H = -96.69$ ккал/моль).

Следовательно, линейные ассоциаты молекул ВАА в *транс*-конформации обладают большими дипольными моментами, хотя по теплоте образования H они несколько проигрывают малополярным ассоциатам *цис*-изомеров (табл. 4). Ассоциаты *транс*-изомеров могут далее взаимодействовать по диполь-дипольному механизму, и в результате конформационный состав в жидкости по сравнению с газовой фазой может существенно перераспределиться в пользу *транс*-изомеров.

N,N-Замещенные амиды образуют только диполь-дипольные ассоциаты. Для димера ВМА расчетным путем найден чрезвычайно устойчивый ассоциат (рис. 2) в *транс-транс*-форме, обладающий небольшим дипольным моментом (1.76 D), который возникает вследствие антипараллельного расположения связей $C=O$. Димерный ассоциат *цис-цис*-изомеров (табл. 4) обладает практически нулевым дипольным моментом, и хотя по теплоте образования он уступает *транс-транс*-форме, его содержание в жидкости может быть достаточно велико.

Существенным выводом из теоретических расчетов является то, что чрезвычайно большие дипольные моменты линейных ассоциатов *транс*-изомеров *N*-алкиламидов могут привести к громадным величинам диэлектрической проницаемости ϵ , наблюдаемым на опыте, в отличие от малополярных ассоциатов *N,N*-алкиламидов, для которых нельзя ожидать больших значений ϵ .

Действительно, обращают на себя внимание высокие значения диэлектрической проницаемости амидов, содержащих связь $NH-CO$ (до $\epsilon = 180$), тогда как *N,N*-замещенные амиды имеют обычные значения $\epsilon = 36-38$. Так, например, близкие значения ϵ (37.8 и 36.7) и дипольного момента μ (3.81 и 3.86) имеют амиды $(CH_3)_2NC(O)CH_3$ и $(CH_3)_2NC(O)H$ [8]. Напротив, монозамещенные амиды $(CH_3)NHC(O)CH_3$ и $CH_3NHC(O)H$ при тех же значениях дипольного момента (соответственно 3.73 и 3.83 D) являются чрезвычайно полярными жидкостями с диэлектрической проницаемостью 179 и 183 [8]. Следовательно, необычные свойства монозамещенных амидов обусловлены ассоциацией молекул за счет водородной связи $C=O \cdots H-N$, как показано расчетным методом.

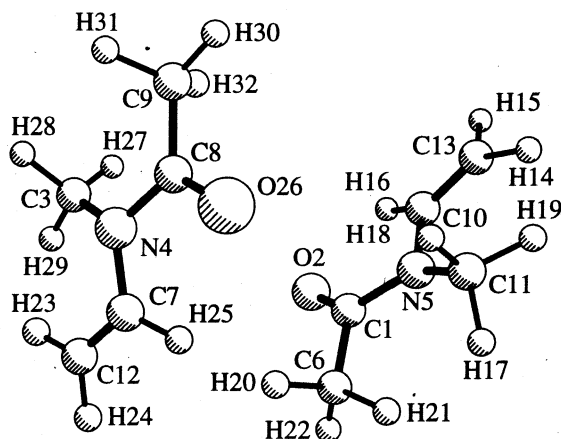


Рис. 2. Пространственная структура диполь-дипольного ассоциата *N*-винил-*N*-метилацетамида (*транс-транс*-форма).

Таким образом, сравнение экспериментальных (^{13}C ЯМР) и расчетных данных для *N*-алкилзамещенных виниламидов обнаруживает близкое совпадение конформационного состава: ~70(69)% *цис*- и ~30(31)% *транс*-ВМА; 70(56)% *цис*- и 30(44)% *транс*-ВАА. Для амидов с незамещенным водородом у атома азота данные по составу расходятся весьма существенно. И только учет межмолекулярных водородных связей позволяет объяснить стабилизацию *транс*-формы за счет образования межмолекулярных ассоциатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксенов А.И., Кондратов Н.Б., Демидова Н.В. и др. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 7. С. 1634.
2. Куриш Ю.Э., Берестова С.С., Аксенов А.И., Каранутадзе Т.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 7. С. 1894.
3. Srhnel H. Патент ФРГ 2336977, 1973 (РЖХим 1975, 23Н 84П).
4. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. М.: Мир, 1975. С. 292.
5. Robin M.B., Bovey F.A., Basch H. The Chemistry of Amides / Ed. by J. Zabicky. L.: Intersci. 1970. Ch. 1.
6. Stewart W.E., Siddall T.H. // Chem. Rev. 1970. V. 70. P. 517.
7. Kitano M., Kuchitsu K. // Bul. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. P. 631.
8. Riddick J.A., Bunger W.B. Organic Solvents. Techniques of Chemistry. V. 11. N.Y.: Wiley, 1971.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ РАСЧЕТА АДсорбЦИОННЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК В РАМКАХ МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА
ДЛЯ ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

© 1996 г. Ю. К. Товбин, Т. В. Петрова

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 08.09.94 г.

Изложены способы расчета равновесных и кинетических характеристик адсорбции латерально взаимодействующих молекул на неоднородных поверхностях с помощью модифицированного матричного метода и фрагментного метода. Результаты расчетов изотерм и теплот адсорбции и скоростей адсорбции и десорбции недиссоциирующихся молекул сопоставлены с аналогичными расчетами в квазихимическом приближении на однородных поверхностях. Установлено, что вне области фазовых переходов все методы дают практически точные одинаковые результаты, в области фазовых переходов все методы дают приближенные результаты, которые отличаются друг от друга. Обсужден характер этих различий в разных методах.

В сообщении [1] дано краткое обсуждение современных проблем теории адсорбции латерально взаимодействующих молекул на неоднородных поверхностях в модели решеточного газа и сформулированы предложения по модификации матричного метода (ММ), а также предложен альтернативный фрагментный метод (ФМ). Новые подходы предложены с целью повышения точности описания распределения взаимодействующих частиц по различным узлам неоднородной поверхности и, как следствие, более точного описания равновесных и кинетических характеристик адсорбции. В данной работе излагаются основы алгоритмической реализации этих методов с целью расчета изотерм и теплот адсорбции, а также скоростей адсорбции и десорбции недиссоциирующихся молекул в модели переходного состояния. Проводится сопоставление указанных характеристик, рассчитанных в ММ-, ФМ- и квазихимическом приближении (кластерный подход), для однородных поверхностей. Предполагается, что адсорбированные молекулы распределены равновесно по узлам поверхности.

ФРАГМЕНТНЫЙ МЕТОД

Рассматривается фрагмент поверхности, представляющий собой двумерную решетку из N адсорбционных узлов с периодическими граничными условиями. Каждый узел может быть занят адсорбированным атомом, или свободен, следовательно весь фрагмент имеет $B = 2^N$ различных конфигураций. Для описания такой системы удобно ввести функцию, элементы которой $\sigma(l, f)$ равны нулю или единице, если узел f в конфигурации l свободен или занят соответственно ($1 \leq f \leq N$,

$1 \leq l \leq B$). При проведении расчетов функция $\sigma(l, f)$ задавалась в виде массива (нулей и единиц) по формуле

$$\sigma(l, f) = \text{остаток от деления } (\text{int}\{(l-1)/2^{n-1}\}) \text{ на } 2.$$

При этом l -ая строка массива определяет состояние занятости узлов в конфигурации l . Например, для $N = 4$ пятая строка массива $\sigma(l, f)$ имеет вид (0010), т.е. в конфигурации $l = 4$ узел с номером $f = 3$ занят частицей, а остальные узлы свободны.

Каждая конфигурация фрагмента характеризуется числом занятых узлов и способом их расположения. Энергия конфигурации l определяется как

$$-E_l = \sum_{f=1}^N Q_f \sigma(l, f) + \sum_{f=1}^N \sum_{\substack{h=1 \\ h \neq f}}^N \epsilon_{fh} \sigma(l, f) \sigma(l, h), \quad (1)$$

где Q_f – теплота адсорбции молекулы на узле f , ϵ_{fh} – энергия взаимодействия молекул, адсорбированных на узлах f и h .

Вероятность реализации конфигурации l обозначим через θ_l , для нее имеют место следующие соотношения [1]:

$$\theta_l = \exp(-\beta \tilde{E}_l) / Z, \quad Z = \sum_{l=1}^B \exp(-\beta \tilde{E}_l), \quad \sum_{l=1}^B \theta_l = 1, \quad (2)$$

$$\tilde{E}_l = E_l + \sum_{f=1}^N \beta^{-1} \ln(a_f^{\circ} P)^{1/m}, \quad \beta = (k_B T)^{-1},$$

где Z – статистическая сумма системы, $a_f = a_f^\circ \exp(\beta Q_f)$ – локальная константа Ленгмюра для узла f , a_f° – ее предэкспонента, P – равновесное давление, m – степень диссоциации молекулы газовой фазы.

Если через n_l обозначить число занятых узлов в конфигурации l , то полное заполнение фрагмента определяется как

$$\theta = \sum_{l=1}^B n_l \theta_l / N. \quad (3)$$

Данное уравнение представляет собой изотерму адсорбции. Дифференцируя формулы (2), (3) по обратной температуре β , получаем выражение для изостерической теплоты адсорбции

$$Q = -\partial \ln P / \partial \beta = -\sum_{l=1}^B \theta_l E_l (N\theta - n_l) / \left[(N\theta)^2 - \sum_{l=1}^B \theta_l n_l^2 \right]. \quad (4)$$

Скорости мономолекулярной адсорбции молекулы на узле f фрагмента поверхности, находящегося в конфигурации l , и десорбции с узла f фрагмента поверхности в конфигурации l имеют вид

$$v_{\text{адс}}^{(f)}(l) = P \tilde{K}_{\text{адс}}^{(f)} \exp \left[-\beta \left(E_{\text{адс}}^{(f)} - \sum_{\substack{h=1 \\ h \neq f}}^N \epsilon_{fh}^* \sigma(l, h) \right) \right], \quad (5)$$

$$v_{\text{дес}}^{(f)}(l) = \tilde{K}_{\text{дес}}^{(f)} \exp \left[-\beta \left(E_{\text{дес}}^{(f)} - \sum_{\substack{h=1 \\ h \neq f}}^N (\epsilon_{fh}^* - \epsilon_{fh}) \sigma(l, h) \right) \right],$$

где $\tilde{K}_{\text{адс}}^{(f)}$, $\tilde{K}_{\text{дес}}^{(f)}$ – предэкспоненты констант скоростей адсорбции и десорбции на узле f ; $E_{\text{адс}}^{(f)}$, $E_{\text{дес}}^{(f)}$ – энергии активации процессов адсорбции и десорбции на узле f ; ϵ_{fh}^* – энергия взаимодействия активированного комплекса в узле f с молекулой в узле h . Расчет скоростей реакций проводился усреднением выражений в (5) по всем конфигурациям и узлам фрагмента

$$v_{\text{дес}} = \frac{1}{N} \sum_{f=1}^N \sum_{l=1}^B \theta_l v_{\text{дес}}^{(f)}(l) \sigma(l, f), \quad (6)$$

$$v_{\text{адс}} = \frac{1}{N} \sum_{f=1}^N \sum_{l=1}^B \theta_l v_{\text{адс}}^{(f)}(l) (1 - \sigma(l, f)).$$

Данный подход позволяет учесть как взаимодействие между молекулами, так и неоднородность поверхности адсорбента. Межмолекулярное взаимодействие задается матрицей ϵ_{fh} или для регу-

лярной решетки, когда все расстояния между узлами равны, задается энергия взаимодействия ближайших соседей (ϵ_1), вторых соседей (ϵ_2) и т.д. Тип учитываемой неоднородности зависит от размера рассматриваемого фрагмента, что определяется быстродействием счетных машин. Нами рассматривались фрагменты, включающие от 8 до 24 узлов, для расчета использовались фрагменты ~20 узлов.

МАТРИЧНЫЙ МЕТОД

Основы матричного метода сформулированы в работах [2–5]. Выбирается элемент поверхности (в данном случае – цепочка из N адсорбционных узлов), который транслируется вдоль плоскости поверхности, образуя бесконечную полосу, шириной N узлов. По аналогии с фрагментным методом, для одного элемента – цепочки из N узлов – вводится функция $\sigma(l, f)$, характеризующая состояние занятости узла f ($1 \leq f \leq N$), если элемент находится в конфигурации l ($1 \leq l \leq B$, $B = 2^N$).

Суть метода заключается в выражении статистической суммы системы через произведение матриц перехода, описывающих энергетические состояния двух соседних элементов поверхности из N узлов.

Составляется матрица перехода размерностью $B \times B$:

$$M_{l_1 l_2} = (\lambda)^{n_{l_2}} \exp[\beta E_{l_2}] \exp[\beta E_{l_1 l_2}], \quad (7)$$

где $\lambda = \exp(\beta \mu)$ – абсолютная активность адсорбированных молекул, $\lambda = \tilde{a} P$, \tilde{a} – предэкспонента константы адсорбции Ленгмюра; E_l – энергия одного элемента поверхности в конфигурации l (аналогично уравнению (1) для фрагмента); $E_{l_1 l_2}$ – энергия взаимодействия молекул, адсорбированных на соседних линиях в конфигурациях l_1 и l_2 :

$$E_{l_1 l_2} = \sum_{f=1}^N \sum_{h=1}^N \sigma(l_1, f) \sigma(l_2, h) \epsilon'_{fh}, \quad (8)$$

где ϵ'_{fh} – энергия взаимодействия между молекулами в узлах f и h на соседних линиях.

Статистическая сумма для полосы шириной N узлов, состоящей из k линий (линия соединяет узлы на одной вертикали), определяется суммированием по всем конфигурациям каждой линии и равняется сумме диагональных элементов матрицы M , возведенной в k -ую степень:

$$Z = \sum_{l_1=1}^B \dots \sum_{l_k=1}^B [M_{l_1 l_1} * M_{l_1 l_2} * \dots * M_{l_{k-1} l_k}] = \text{Sp}(M^k), \quad (9)$$

при этом k -ая линия замкнута на первую (периодические граничные условия).

Вероятность нахождения n -ой линии в фиксированной конфигурации l_n определяется как

$$\theta_{l_n} = (M^k)_{l_n l_n} / Z, \quad (10)$$

т.е. пропорциональна соответствующему диагональному элементу матрицы M , возведенной в k -ю степень. Если $k \rightarrow \infty$, формула (10) определяет вероятность нахождения в конфигурации l_n произвольной линии (элемента) на бесконечно длинной полосе. В процессе расчета величина показателя степени k выбирается при достижении заданной точности расчета вероятностей. Среднее заполнение поверхности рассчитывается по формуле, аналогичной формуле (3).

Теплота адсорбции рассчитывалась численным дифференцированием с использованием формулы

$$Q = -(\partial \ln P / \partial \beta)_\theta = -(\partial \ln P / \partial \theta)_{\beta^*} (\partial \theta / \partial \beta)_P.$$

Для вычисления скоростей процессов адсорбции-десорбции на узле f в $(k+1)$ -ой линии необходимо рассмотреть все конфигурации окружающих его узлов [1]; при учете взаимодействия ближайших соседей таких конфигураций может быть $B^* = 2^z$ (ниже расчеты проводились для квадратной решетки, $z = 4$).

Скорость процесса при заданной конфигурации узлов окружения l^* рассчитывается по формуле (5), где суммирование по h ведется по четырем узлам окружения (энергия взаимодействия $\epsilon_{fh} = \epsilon_1$ для ближайших соседей), аналогично можно добавить суммирование по взаимодействию со вторыми соседями. Вероятность того, что окружающие узлы находятся в выбранной конфигурации l^* в матричном методе записывается следующим образом:

$$\theta_{l^*} = \left\{ \sum_{l_k=1}^B \sum_{l_{k+1}=1}^B \sum_{l_{k+2}=1}^B [\sigma(l^*) M^k_{l_k l_{k+1} l_{k+2}} \times M_{l_k l_{k+1}} M_{l_{k+1} l_{k+2}}] \right\} / \{ \text{Sp}(M^{k+2}) \}, \quad (11)$$

где $\sigma(l^*) = 1$, если при конфигурациях l_k, l_{k+1}, l_{k+2} на линиях $k, k+1, k+2$ (соответственно) реализуется конфигурация l^* окружающих узлов, и равно нулю в противном случае.

Усреднение скоростей проводится аналогично формуле (6), например,

$$V_{\text{дес}} = \frac{1}{N} \sum_{f=1}^N \sum_{l^*=1}^{B^*} \theta_{l^*} V_{\text{дес}}^{(f)}(l^*). \quad (12)$$

Основным недостатком приведенных выше методов (фрагментного и матричного) является невозможность рассматривать фрагмент (поло-

су) с большим числом узлов N вследствие необходимости перебора всех 2^N конфигураций системы.

КЛАСТЕРНЫЙ МЕТОД

Сравнительные расчеты проводились приближенным кластерным методом, разработанным в [6]. Этот метод позволяет учесть как неоднородность поверхности, так и взаимодействия между адсорбированными атомами. Неоднородная решетка характеризуется наличием узлов разного типа $1 \leq q \leq t$ (где t – общее число различных типов узлов). Тип адсорбционного узла определяется энергией связи молекулы в узле с поверхностью и окружением этого узла. Здесь рассматриваются только парные взаимодействия адатомов.

Для нахождения равновесного распределения молекул адсорбата на t узлах решетки решается система из t нелинейных уравнений

$$a_q P = \frac{\theta_q}{1 - \theta_q} \prod_{r=1}^R \prod_{p=1}^t \left\{ 1 + X_{qp}(r) \frac{\theta_{qp}(r)}{\theta_q} \right\}^{m_{qp}(r)} \quad (13)$$

$$1 \leq q \leq t$$

либо, исключая давление P путем деления уравнений для $q, 1 \leq q \leq t$, на уравнение для $q = 1$, имеем систему из $t - 1$ уравнений и дополнительное уравнение на среднее заполнение поверхности $\theta = \sum_{q=1}^t \theta_q f_q$ (величина θ в этом случае считается известной); θ_q – вероятность заполнения узла типа q ; f_q – доля узлов типа q на поверхности; a_q – константа адсорбции Ленгмюра в узле типа q ; R – радиус потенциала парного взаимодействия; $m_{qp}(r)$ – число узлов типа p , находящихся на расстоянии r от узла типа q ; $X_{qp}(r) = \exp(-\beta \epsilon_{qp}(r)) - 1$; $\epsilon_{qp}(r)$ – энергия взаимодействия адатомов в узлах q и p на расстоянии r ; $\theta_{qp}(r)$ – парный коррелятор, характеризующий вероятность одновременного нахождения двух адатомов в узлах q и p на расстоянии r .

Для выражения парного коррелятора через унарные использовано квазихимическое приближение

$$\theta_{qp} = 2\theta_q \theta_p / \{b_{qp}(r) + \Delta_{qp}(r)\},$$

$$b_{qp}(r) = [\Delta_{qp}^2(r) + 4X_{qp}(r)\theta_q \theta_p]^{1/2}, \quad (14)$$

$$\Delta_{qp}(r) = 1 + X_{qp}(r)(1 - \theta_q - \theta_p).$$

При рассмотрении монослойной адсорбции на однородной поверхности система (13) сводится к одному уравнению, где $m(r)$ равно координационному числу в r -ой координационной сфере. Для неоднородной поверхности задача сводится к заданию структуры поверхности через набор

чисел $m_{qp}(r)$. Формулы для определения изостерической теплоты адсорбции и скоростей реакций адсорбции и десорбции на неоднородных поверхностях приводятся в работе [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА МОНОСЛОЙНОЙ АДСОРБЦИИ НА ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции на однородной поверхности, рассчитанные матричным методом на полосе шириной $N = 6$ атомов. Сравнительные расчеты матричным методом на полосах $N = 4$, $N = 8$ и на фрагменте из 16 узлов (4×4) приводят к различиям в изотермах, не превышающим 0.5% по θ при фиксированном давлении и они здесь не показаны. Пунктиром нанесены изотермы, рассчитанные кластерным методом в квазихимическом приближении (КХП). Критические значения параметра взаимодействия ближайших соседей на двумерной решетке $|(\beta\epsilon)_c| \approx 1.38$ [6]. При малых взаимодействиях (значениях параметра $|\beta\epsilon| < (\beta\epsilon)_c$) на поверхности не наблюдаются фазовые переходы и изотермы в матричном методе и в КХП практически совпадают (кривые 3 и 4). При больших взаимодействиях ($|\beta\epsilon| > (\beta\epsilon)_c$) реализуются фазовые переходы упорядочения ($\epsilon < 0$) или конденсации ($\epsilon_1 > 0$). Считаем, что случай $\epsilon_1 > 0$ относится к физической адсорбции, а случай $\epsilon_1 < 0$ — к хемосорбции. Число систем, в которых нарушается такое разделение, невелико.

Кривые 1 и 2 на рис. 1 отвечают фазовому переходу двумерной конденсации (для кривой 2: $\beta\epsilon_1 < (\beta\epsilon)_c$, но дополнительное притяжение вторых соседей приводит к конденсации). При расчете кластерным методом в КХП на изотерме имеется петля типа Ван-дер-Ваальса [6], интегрирование которой по методу Максвелла позволяет определить плотности сосуществующих фаз и провести вертикальную линию на изотерме, соответствующую скачку плотности при конденсации. Для этих параметров расчеты матричным и фрагментным методами дают сглаженные кривые с большим углом наклона участка изотермы вместо вертикального скачка плотности. Увеличение энергии притяжения адсорбированных молекул приводит к увеличению наклона этого участка изотермы. Это связано с ограниченностью размера рассматриваемого фрагмента поверхности (в ФМ) или полосы (в ММ). Для них нет понятия "фазы" в термодинамическом смысле, так как это понятие можно ввести только на макроучастках поверхности. При $\beta\epsilon_1 = 2.5$ (кривая 1) изотерма адсорбции в матричном методе практически совпадает с КХП, но не следует забывать, что если в КХП изотерма имеет излом и вертикальный участок, то в матричном методе это плавная кривая с перегибом.

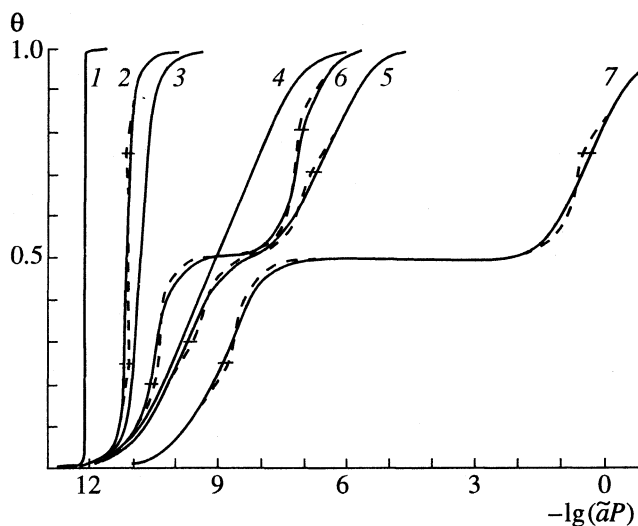


Рис. 1. Изотермы монослойной адсорбции на однородной поверхности $\beta Q = 23$. Сплошные линии — расчет матричным методом на полосе $N = 6$, пунктирные линии — расчет кластерным методом в КХП. Энергия взаимодействия ближайших соседей $\beta\epsilon_1 = 2.5$ (1), 1 (2, 3), -1 (4), -2 (5, 6), -5 (7); вторых соседей $\beta\epsilon_2 = 0$ (1, 3, 4, 5, 7); $|\beta\epsilon_1|/3$ (2, 6). Кривая 7 сдвинута по оси $\lg(\tilde{a}P)$ на 1 ед. вправо.

При отталкивании ближайших соседей (хемосорбция) с энергией выше критической ($|\beta\epsilon| > (\beta\epsilon)_c$) на изотерме адсорбции имеется перегиб в области заполнения $\theta = 0.5$, соответствующий образованию на поверхности упорядоченной фазы $S(2 \times 2)$. Метод поиска упорядоченного решения в кластерном подходе с помощью искусственного разделения решетки на две подрешетки (с разной вероятностью заполнения узлов) описан в [5]. Этот метод приводит к наличию на изотерме двух изломов (кривые 5–7), ограничивающих область существования упорядоченной фазы, тогда как решение в матричном и фрагментном методах дает сглаженную кривую с меньшей выпуклостью в области упорядочения.

Учет притяжения вторых соседей расширяет области реализации фазовых переходов конденсации и упорядочения (кривые 2 и 6).

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости изостерической теплоты адсорбции $Q(\theta)$, которая является более чувствительной характеристикой системы. Все кривые $Q(\theta)$ являются антисимметричными относительно точки ($\theta = 0.5$; $Q(\theta = 0.5)$), поэтому область $0.5 \leq \theta < 1.0$ не показана. Различия в результатах расчетов матричным и кластерным методами наблюдаются уже при $\beta\epsilon = \pm 1$, для которых в изотерме различия не наблюдались (кривые 3 и 4). Результаты расчета на фрагменте (16 узлов) совпадают для этих параметров с приведенной кривой в матричном методе. Несколько больший изгиб этих кривых по сравнению с кривой в КХП объясняется учетом

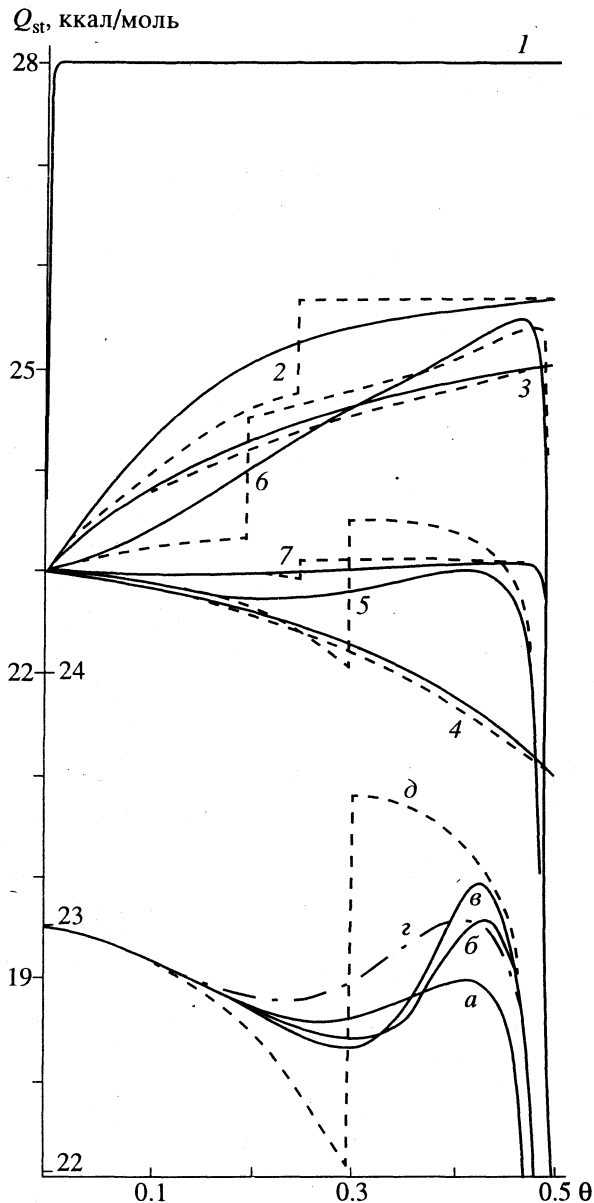


Рис. 2. Теплота адсорбции на однородной поверхности (параметры, как на рис. 1). Кривые 5 ($\beta\epsilon = -2$) вынесены вниз в увеличенном масштабе: ММ на полосе $N = 4$ (а), 6 (б); 8 (в); ФМ для фрагмента $N = 16$ (г); КХП (д).

непрямых корреляций в матричном и фрагментном методах расчета.

Если на поверхности происходит конденсация адсорбата, то теплота при фазовом переходе должна оставаться постоянной (кривые 1 и 2 в КХП). Матричный и фрагментный методы не фиксируют фазового перехода и дают сглаженные кривые для теплоты, которая вблизи критической области ($\beta\epsilon_1 = 1$, $\beta\epsilon_2 = 0.33$) значительно отличается от КХП, а при удалении от критической области ($\beta\epsilon_1 = 2.5$) ее изгиб увеличивается, и кривая 1 практически совпадает с горизонталь-

ным участком концентрационной зависимости теплоты в КХП.

Наибольшие отличия различные методы расчета теплоты дают при хемосорбции вблизи критической области ($\beta\epsilon = -2$, кривая 5). В нижней части рис. 2 в увеличенном масштабе приведены кривые теплоты, полученные для фрагмента из 16 узлов (4×4) (г), матричным методом на полосе $N = 4$ (а), 6 (б), 8 (в) узлов и кластерным методом в КХП (д). Образование упорядоченной фазы $C(2 \times 2)$ сопровождается возрастанием теплоты адсорбции. Увеличение ширины полосы в матричном методе приводит к увеличению пика теплоты, приближая его к кривой кластерного метода, который показывает разрыв в концентрационной зависимости теплоты при образовании упорядоченной фазы, что связано с перераспределением адатомов на поверхности. При увеличении энергии отталкивания адатомов (т.е. удалении от критической области) теплота адсорбции практически не изменяется в пределах $0 < \theta < 0.5$, что свидетельствует о занятии адатомами узлов только одной подрешетки в структуре $C(2 \times 2)$ (кривая 7).

Строго говоря, все три метода в области фазового перехода упорядочения, близкой к критической, приводят к артефактам, так как все эти методы являются приближенными. Кластерный метод правильно дает скачок теплоты адсорбции в области фазовых переходов беспорядок-порядок (и порядок-беспорядок). Это скачок обусловлен различием в распределениях молекул в разупорядоченной и упорядоченной областях при $\theta < \theta_y$ и $\theta > \theta_y$, где θ_y — значение плотности, при котором происходит упорядочение. В первом случае отталкивание молекул приводит к понижению величины Q с увеличением θ (при $\theta < \theta_y$) по сравнению с $Q_0 = Q(\theta = 0)$. В упорядоченной области молекулы стремятся расположиться на расстоянии вторых соседей так, чтобы ближайшие узлы были свободны. Поэтому при упорядочении $\theta_y < \theta < 0.5$ молекулы "не имеют" ближайших соседей и величина теплоты адсорбции должна быть порядка Q_0 . Однако завышение эффектов корреляции в КХП приводит к тому, что в области упорядочения $Q_{\text{КХП}} > Q_0$. Матричный метод также приводит к значениям $Q_{\text{ММ}} > Q_0$. Но он не дает скачка теплоты адсорбции, так как не фиксирует начало области упорядочения. Это принципиальный недостаток матричного метода [7], который может быть устранен только при предельном переходе $N \rightarrow \infty$. В результате в окрестности θ_y матричный метод дает неправильный результат как при $\theta > \theta_y$, так и при $\theta < \theta_y$. Фрагментный метод по своей сути аналогичен матричному методу и имеет те же недостатки. Вне критической области эти артефакты практически не играют роли, так как $Q_{\text{КХП}}$ и $Q_{\text{ММ}}$ быстро стремятся к Q_0 при увеличении $|\beta\epsilon|$ (см. кривую 7).

Для фрагментного метода характер распределения молекул связан с размером фрагмента в силу его конечности. Так упорядочение типа $C(2 \times 2)$ может быть реализовано для фрагментов 4×4 и 4×6 , но не может быть реализовано для фрагмента 4×5 . В последнем случае расчет зависимости $Q(\theta)$ приводит к монотонному уменьшению теплоты, как для разупорядоченной области, во всем диапазоне заполнений $0 < \theta < 1$, отличия от аналогичной кривой в КХП обусловлены только учетом непрямых корреляций.

Концентрационные зависимости скоростей адсорбции и десорбции представлены на рис. 3–5. Кривые для физической адсорбции приведены на рис. 3 и 4, а для хемосорбции – на рис. 3 и 5. В случае малых взаимодействий скорости адсорбции и десорбции, рассчитанные разными методами, практически совпадают. Основное отличие в результатах расчетов разными методами обусловлено изменением агрегатного состояния адсорбционного слоя. В случае физической адсорбции в адсорбционной системе возможны фазовые переходы конденсации, в случае хемосорбции – фазовые переходы упорядочения. Как отмечено выше, различие в описании изменения агрегатного состояния в кластерном и матричном методах определяет различие в значениях скоростей адсорбционных процессов. Для физической адсорбции при наличии конденсации (кривые 1–3 и 7–9 на рис. 3 и 4) в КХП скорости рассчитываются по формуле $v_i = \sigma v_i^+ + (1 - \sigma) v_i^-$, где σ – доля плотной фазы, v_i^+ и v_i^- – скорости элементарных процессов в плотной (+) и разреженной (–) фазах [8]. Данная формула является аналогом правила рычага, используемого при анализе фазовых диаграмм состояний. Вертикальные штрихи на этих кривых указывают на значения плотностей θ^+ и θ^- сосуществующих фаз. В матричном и фрагментном методах явление конденсации не описывается, поэтому кривые имеют сглаженный характер (не содержат изломов, как в КХП).

Важную роль в кинетике адсорбционных процессов играет параметр взаимодействия активированного комплекса процесса адсорбции–десорбции ϵ_r^* (в расчетах принималось $\alpha^* = \epsilon_1^* / \epsilon_1 = \epsilon_2^* / \epsilon_2$). Из уравнения (2) следует, что при $\alpha^* = 0$ энергия взаимодействия адатомов не влияет на скорость адсорбции, $v_{\text{адс}} \sim (1 - \theta)$, т.е. числу свободных узлов поверхности, и кривые 1, 4, 7, 10, 12, 14 на рис. 3 совпадают.

Учет взаимодействия адатомов с активированным комплексом при физической адсорбции приводит к увеличению скоростей адсорбции и десорбции, так как притяжение активированного комплекса к адатомам делает его образование энергетически выгодным, увеличивая скорости

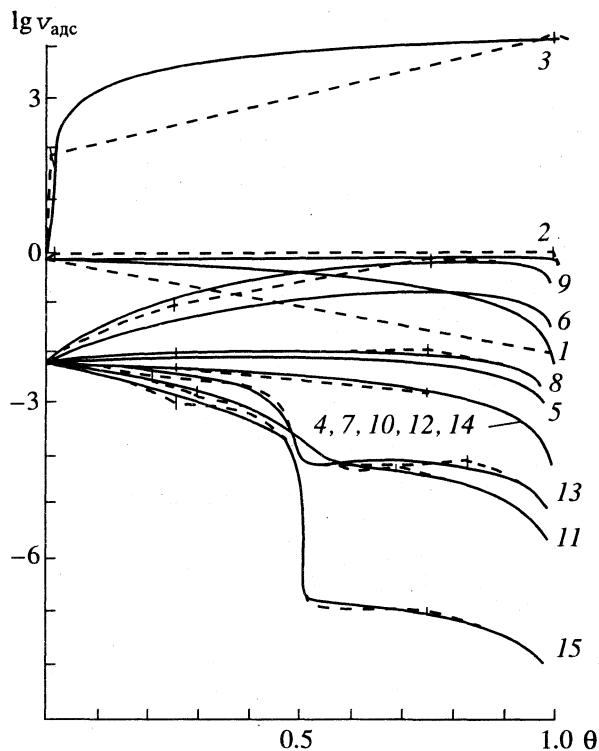


Рис. 3. Скорости адсорбции молекул на однородной поверхности: $\tilde{K}_{\text{адс}} = 10^8$; $\beta E_{\text{адс}} = 5$; $\beta \epsilon_1 = 2.5$ (1, 2, 3), 1 (4–9), –2 (10–13), –5 (14, 15); $\beta \epsilon_2 = |\beta \epsilon_1|/3$ (7, 8, 9, 12, 13); для остальных кривых $\beta \epsilon_2 = 0$; $\alpha^* = 0$ (1, 4, 7, 10, 12, 14); 0.5 (2, 5, 8, 11, 13, 15); 1.5 (3, 6, 9). Кривые 1, 2, 3 сдвинуты на 2 ед. вверх.

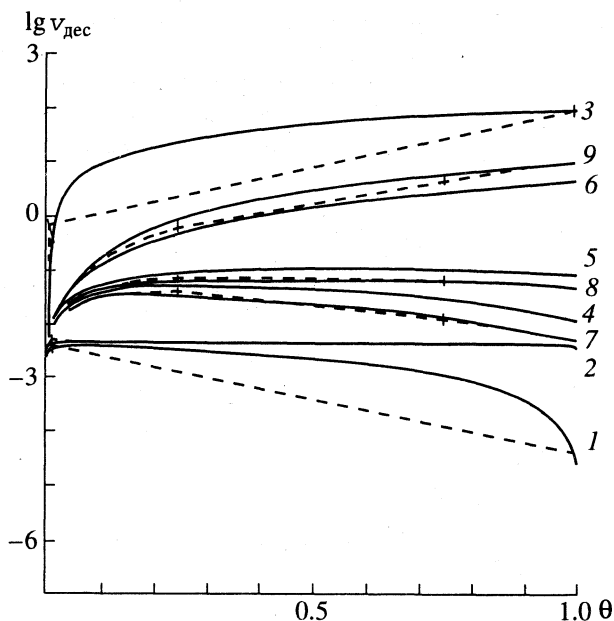


Рис. 4. Скорости десорбции молекул на однородной поверхности при физической адсорбции: $\tilde{K}_{\text{дес}} = 10^{12}$; $\beta E_{\text{дес}} = 28$; для кривых 1–9 параметры взаимодействия, как на рис. 3.

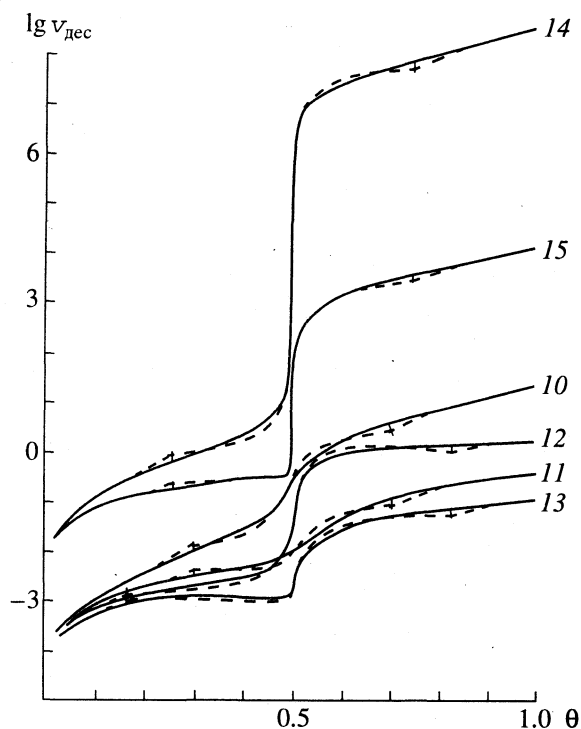


Рис. 5. Скорости десорбции молекул на однородной поверхности при хемосорбции. Кривые 10–13 сдвинуты на 2 ед. вниз. Для кривых 10–15 параметры взаимодействия, как на рис. 3.

процессов (рис. 3, 4). Концентрационная зависимость величины $v_{\text{адс}}$ может иметь максимум, обусловленный возрастанием скорости вследствие притяжения адатомами активированного комплекса и уменьшением скорости адсорбции при больших заполнениях из-за уменьшения числа свободных узлов, на которых возможна адсорбция. Увеличение энергии притяжения для

всех значений α^* приводит к увеличению скорости адсорбции.

На вид концентрационной зависимости скорости десорбции влияют три фактора – притяжение самой частицы соседними адатомами уменьшает $v_{\text{дес}}$; притяжение активированного комплекса увеличивает скорость; увеличение концентрации частиц на поверхности увеличивает вероятность их десорбции. В зависимости от вклада этих факторов концентрационная зависимость скорости десорбции (рис. 4) может проходить через максимум (при $\alpha^* = 0$ и $\alpha^* = 1/2$) или только возрастать (при $\alpha^* = 3/2$). Это связано с тем, что при $\alpha^* > 1$ притяжение активированного комплекса превосходит притяжение самой частицы и увеличение энергии взаимодействия приводит только к ускорению десорбции (кривые 6, 9, 3 на рис. 4).

В случае хемосорбции учет взаимодействия с активированным комплексом приводит, наоборот, к уменьшению скоростей адсорбции и десорбции, так как отталкивание активированного комплекса адсорбированными частицами делает его образование энергетически невыгодным (рис. 3 и 5). При упорядочении отталкивающихся частиц на поверхности с образованием фазы $C(2 \times 2)$, вблизи заполнения $\theta \approx 0.5$, соответствующего полному заполнению одной подрешетки, наблюдается резкое уменьшение скорости адсорбции и увеличение скорости десорбции, связанное с “выталкиванием” частиц, адсорбирующихся во вторую подрешетку. При этом учет притяжения вторых соседей увеличивает этот скачок (кривые 12, 13). Расчет кластерным методом в КХП дает изломы на концентрационных зависимостях скоростей и увеличенный изгиб кривых в области упорядочения. Максимальное различие с расчетом матричным методом соответствует точке излома (нача-

Сравнение результатов расчетов адсорбционных характеристик (относительные отличия (%)) для их максимальных отклонений), выполненных ММ и в КХП

$\beta\epsilon_1$	I	II	III	IV	V	$\beta\epsilon_1$	I	II	III	IV	V
изотермы						скорость адсорбции					
± 1	0.1	0.5	0.2	0.5	0.1	± 1	0.1	0.5	0.5	0.5	0.1
2.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	2.5	0.1	1.0	5.0	1.0	0.1
-2	0.1	1.5	0.2	1.5	0.1	-2	0.1	2.5	0.5	2.5	0.1
-5	0.1	1.5	0.2	1.5	0.1	-5	0.1	2.0	0.5	2.0	0.1
теплоты						скорость десорбции					
± 1	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	± 1	0.1	0.5	0.5	0.5	0.1
2.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	2.5	0.1	1.0	5.0	1.0	0.1
-2	0.1	2.0	0.1	2.0	0.1	-2	0.1	2.5	0.5	2.5	0.1
-5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	-5	0.1	2.0	0.5	2.0	0.1

Примечание. Цифрами I–V обозначены монослойные концентрации соответственно малые (I), начало ФП (II), средние (III), конец ФП (IV), высокие (V).

ло и конец упорядочения) и показано на рисунках вертикальной чертой.

Сводные результаты сравнения различных методов расчета равновесных и кинетических характеристик адсорбции приведены в таблице. Для всех рассчитанных характеристик (изотерма и теплота адсорбции, скорости адсорбции и десорбции) приведены относительные (в %) отличия для их максимальных отклонений на разных концентрационных участках, полученные матричным методом и в КХП. Малые и высокие концентрации отвечают $\theta \sim 0$ и $\theta \sim 1$, средние – $\theta \sim 0.5$, а области начала и конца фазовых переходов (ФП) включают значения θ по обе стороны от точки ФП.

При малых взаимодействиях (вне областей ФП) все методы дают практически одинаковые результаты и вместо сложных матричного или фрагментного методов можно использовать приближенные кластерные методы. С увеличением $|\epsilon_1|$ различия между результатами, полученными разными методами, уменьшается. При расчете кластерными методами и в этом случае помимо уравнений (13) дополнительно учитывается характер локальных ($\epsilon_1 < 0$) и макроскопических ($\epsilon_1 > 0$) распределений молекул, отвечающие рассматриваемому фазовому состоянию. Матричный

и фрагментный методы не учитывают реализацию ФП, поэтому в области двумерной конденсации отличия между ММ, ФМ и КМ достигают 5%. В критической области фазовых переходов все методы дают приближенное описание. В случае реализации ФП вдали от критической области расчет характеристик разными методами отличается не более, чем на 0.5%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4.
2. Kramers H., Wannier G.H. // Phys. Rev. 1941. V. 60. P. 252.
3. Moutroll E.W. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 117.
4. Domb C. // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149.
5. Domb C. // Proc. Roy. Soc. 1949. V. 196A. P. 36.
6. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
7. Baxter R.J. Exactly solved model in statistical mechanics. L.: Acad. Press, 1982.
8. Товбин Ю.К., Кузнецова О.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 426.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183:546.26:541.135

**СОРБЦИЯ И ЭЛЕКТРОСОРБЦИЯ ГЕПТАНОВОЙ
И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
МЕЗОПОРИСТЫМ УГЛЕРОДНЫМ АДсорБЕНТОМ**

© 1996 г. Н. П. Моргун, В. В. Хабалов

Научно-исследовательский физико-технический институт
Дальневосточного государственного университета, Владивосток

Поступила в редакцию 01.10.94 г.

Проведено сравнительное изучение адсорбции и электросорбции на мезопористом углеродном адсорбенте гептановой и бензойной кислот, имеющих одинаковое число углеродных атомов и близкие физико-химические свойства. На основании экспериментальных результатов сделан вывод о преимущественно вертикальной ориентации гептановой кислоты, заметном межмолекулярном взаимодействии в адсорбционном слое, чем объясняется меньший эффект электродесорбции с поляризованной углеродной поверхности при высоких концентрациях.

Углеродные адсорбенты широко используются при адсорбционной очистке водных растворов от органических соединений. Сравнительно недавно опубликовано несколько работ, в которых была показана принципиальная возможность управления адсорбционными процессами в таких системах посредством электрохимической поляризации углеродной поверхности [1–4]. Следует отметить, что несмотря на возрастающее число этих работ, систематическое изучение механизма электросорбции органических веществ различных классов практически не проводилось. В данной работе приведены результаты исследований по адсорбции и электросорбции гептановой и бензойной кислот, обладающих разным строением, но близкими параметрами, определяющими адсорбцию: растворимостью, молекулярной массой M , величинами pK_a .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью исключения влияния микропористой структуры на процесс адсорбции в качестве адсорбента использовали мезопористый углеродный адсорбент А-4, имеющий следующие характеристики: удельная поверхность $s_{уд} = 60 \text{ м}^2/\text{г}$, средний радиус пор $r_{cp} = 20 \text{ нм}$. Физико-химические свойства адсорбатов приведены в таблице.

Адсорбцию бензойной и гептановой кислот изучали при разных значениях кислотности среды ампульным методом. Кислотность исходных и равновесных растворов определяли рН-метром рН-673. Электросорбцию гептановой и бензойной кислот в 0.1 н. растворе K_2SO_4 исследовали в диапазоне потенциалов поляризации адсорбента $\pm 1.0 \text{ В}$ относительно хлор-серебряного электрода сравнения (х. с. э.) и при стационарном значении по-

тенциала $E_{ст}$. Методика электросорбционных измерений описана в [3]. Концентрацию гептановой кислоты определяли газохроматографически на хроматографе "Сrom-5", бензойной кислоты на УФ-спектрофотометре "Hitachi-220 А".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции гептановой кислоты. Адсорбция бензойной кислоты подробно описана нами ранее [5]. Как и для всех органических электролитов кислотного характера с увеличением рН раствора адсорбция гептановой кислоты уменьшается. Это объясняется увеличением доли ионной формы и, как следствие, уменьшением энергии адсорбции гидратированных ионов на углеродной поверхности [6]. Из известной нам литературы сравнение адсорбционного поведения алифатических и ароматических соединений с приблизительно одинаковой молекулярной массой из водных растворов на мезопористом активном угле приведено только в работе [7]. Авторами показано, что молекулы бензойной кислоты адсорбируются на порядок больше, чем молекулы гептановой кислоты.

Полученные нами экспериментальные данные показывают, что адсорбция гептановой кислоты в молекулярной форме на мезопористом углеродном адсорбенте выше, чем бензойной. Значения

Физико-химические свойства адсорбатов

Кислота	M	$d, \text{ г/см}^3$	$c_s \times 10^3, \text{ моль/л}$	pK_a	$\mu, \text{ Д}$
Гептановая	130.19	0.92	18.7	4.89	1.68
Бензойная	122.00	1.27	22.0	4.18	1.74

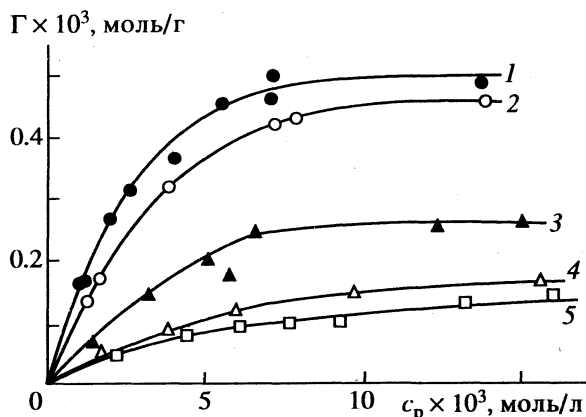


Рис. 1. Изотермы адсорбции гептановой кислоты на углеродном адсорбенте А-4 при разных значениях рН раствора: 1 – 1.5; 2 – 3.5; 3 – 5; 4 – 7; 5 – 10.

максимальной адсорбции молекулярных форм Γ_{∞} соответственно равны 0.50 и 0.23 моль/кг. Учитывая, что проекции элементарных площадок для гептановой кислоты 2.23 нм и бензойной 4.50 нм, можно говорить о преимущественно вертикальной ориентации алифатической кислоты. Несомненно, соответствие полученных результатов и литературных данных можно объяснить разным механизмом заполнения порового пространства микропористых и мезопористых адсорбентов; кроме того, как показано в [7], для алифатических соединений могут проявляться стерические ограничения в микропорах, уменьшающие сродство к поверхности.

По полученным экспериментальным данным при помощи математической модели, описанной в [5], были рассчитаны константы адсорбции молекулярной и ионной форм гептановой и бензойной кислот. Изменение стандартной свободной энергии адсорбции для молекул и ионов соответственно равны: для гептановой кислоты $\Delta G_{\text{HA}} = -15.2$ кДж/моль и $\Delta G_{\text{A}^-} = -10.5$ кДж/моль; для бензойной кислоты $\Delta G_{\text{HA}} = -17.6$ кДж/моль и $\Delta G_{\text{A}^-} = -9.9$ кДж/моль. Поскольку бензойная кислота, как и другие ароматические соединения, адсорбируется на углеродной поверхности преимущественно плоскостью ароматического кольца, то и изменение стандартной энергии адсорбции ее молекулярной формы несколько больше, чем гептановой вследствие дополнительного взаимодействия π -электронов бензольного кольца с сопряженной π -электронной системой углеродного адсорбента.

Более резкие различия изменений свободной энергии адсорбции (ΔG_{HA} , ΔG_{A^-}) для бензойной кислоты по сравнению с гептановой кислотой объясняется нами следующим образом. В результате гидратации ионизированной карбоксильной

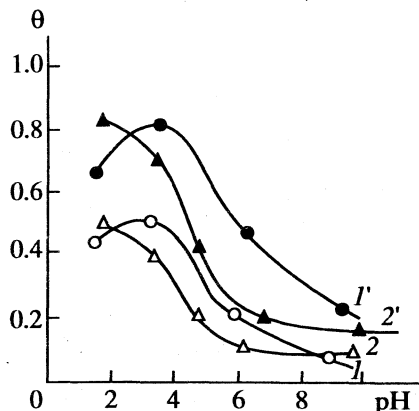


Рис. 2. Зависимости степени заполнения θ от рН объемного раствора бензойной (1, 1') и гептановой (2, 2') кислотами на углеродном адсорбенте А-4.

группы происходит переориентация молекул бензойной кислоты от преимущественно плоского положения на поверхности к наклонному. В результате этого ослабляется π -электронное взаимодействие ее ионной формы с поверхностью. Подобные изменения величин ΔG_{HA} и ΔG_{A^-} описаны в работе [7] для фенолов. Различие в изменении стандартных свободных энергий адсорбции молекул и ионов гептановой кислоты определяется только энергией взаимодействия с молекулами воды, так как переориентация данных частиц невозможна.

Другим важным, на наш взгляд, фактом при сравнении механизма адсорбции изученных кислот является их адсорбционное поведение в сильноокислых растворах (рис. 2). Максимальная величина адсорбции бензойной кислоты соответствует значению $\text{pH} \approx 3$, когда она преимущественно находится в молекулярной форме. При $\text{pH} < 3$ наблюдается уменьшение адсорбции, что было объяснено ранее эффектом конкурирующей адсорбции протонов [5]. Для гептановой кислоты адсорбция растет и при $\text{pH} < 3$ (рис. 3). Поскольку изменение стандартной свободной энергии адсорбции ионов H_3O^+ составляет порядка -11.0 кДж/моль, то конкурентная адсорбция ионов H_3O^+ казалось бы должна проявляться в большей степени для гептановой кислоты. Экспериментально это не наблюдалось, и можно предположить, что в сильноокислых растворах ионы H_3O^+ , вероятно, "разрыхляют" адсорбционный слой плоско ориентированных молекул бензойной кислоты и не способны к подобному действию для вертикально ориентированных углеводородных фрагментов гептановой кислоты. Таким образом, при подробном изучении механизма адсорбции гептановой и бензойной кислот проявляются их структурные различия,

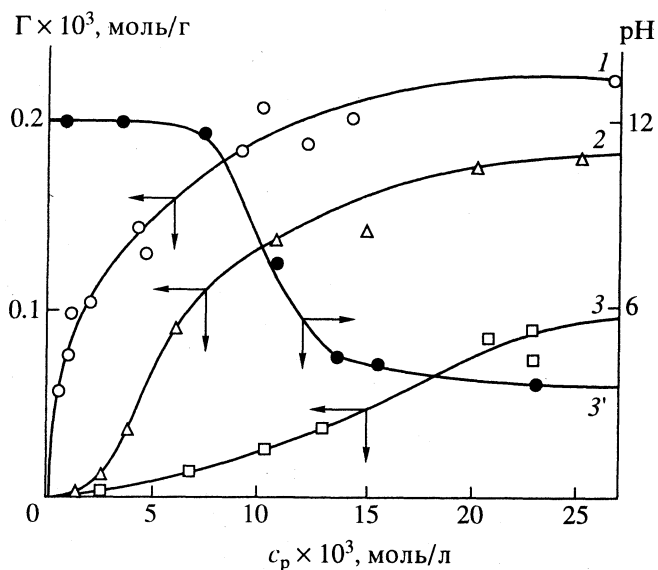


Рис. 3. Изотермы адсорбции бензойной кислоты при разных потенциалах поляризации (1 — $E_{ст}$, 2 — -0.7 , 3 — -1.2 В) и изменение кислотности объемного раствора при электроадсорбции ($E = -1.2$ В) (3').

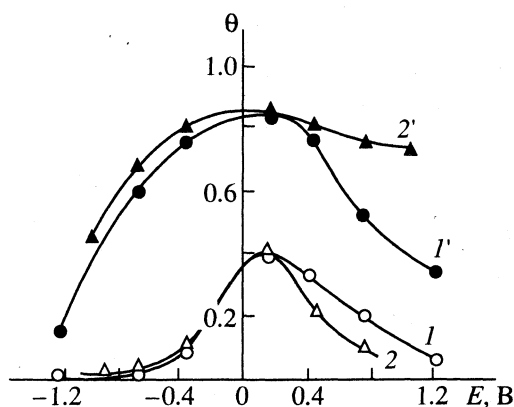


Рис. 4. Зависимости степени заполнения θ адсорбента А-4 бензойной (1, 1') и гептановой (2, 2') кислотами от потенциала поляризации.

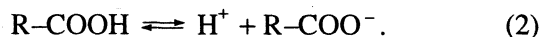
несмотря на близкие физико-химические параметры и сравнимое адсорбционное поведение в растворах разной кислотности.

С целью изучения влияния заряда поверхности на адсорбируемость органических кислот получены экспериментальные данные по адсорбции этих адсорбатов на электрохимически поляризованном углеродном адсорбенте.

Электрохимические свойства мезопористого адсорбента А-4 описаны в [8]. При его поляризации в диапазоне потенциалов $E = \pm 1.0$ В (относительно х. с. э.) в результате протекания фарадеевских процессов ионизации-разряда молекул воды, рН объемного раствора изменяется от 2.5 ед. рН при предельной анодной поляризации до 11.5 ед. рН при катодной.

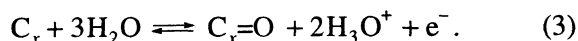
Следовательно, для слабых органических электролитов основными параметрами, определяющими электросорбцию, будут являться знак и величина потенциала поляризации углеродного адсорбента и связанное с ним изменение рН раствора. Изотермы адсорбции бензойной кислоты приведены на рис. 3. Отметим, что вид изотермы электросорбции гептановой кислоты аналогичен.

Обратимся к анализу результатов по электросорбции бензойной кислоты при катодной поляризации адсорбента. В области малых равновесных концентраций изотермы вогнуты и тем в большей степени, чем больше величина потенциала (рис. 3). С увеличением содержания кислоты в растворе изотерма адсорбции переходит от вогнутого вида к выпуклому. Такой вид изотермы электросорбции может быть объяснен следующим образом. При катодной поляризации раствор подщелачивается до значения рН, определяемого величиной потенциала поляризации, в результате увеличивается степень диссоциации молекул органических кислот по схеме



Степень смещения равновесия фарадеевского процесса (1) вправо и концентрация органической кислоты в растворе определяют соотношение ее ионной и молекулярной форм и соответственно адсорбционную способность слабого электролита. При малых равновесных концентрациях бензойной кислоты равновесие (2) полностью смещено вправо и в растворе содержится избыток OH^- -ионов ($pH \approx 11$). Величина адсорбции ионной формы значительно меньше молекулярной и эффект электродесорбции усиливается в результате проявления сил электростатического отталкивания отрицательно заряженных бензоат-ионов от одноименно заряженной поверхности адсорбента, поэтому степень заполнения близка к нулю (рис. 4). По мере увеличения концентрации бензойной кислоты в растворе рН жидкой фазы резко уменьшается и при концентрации, близкой к коэффициенту растворимости ($c \rightarrow c_s$), кислотность раствора приближается к $pH = pK_a$. В связи с этим при высоких концентрациях кислота присутствует в двух формах и степень заполнения катоднополяризованной поверхности отличается от нуля, но остается значительно меньше, чем при стационарном значении потенциала.

При анодной поляризации объемный раствор адсорбата подкисляется ($pH \approx 3.7-4$) согласно следующей схеме:



И при потенциалах поляризации >0.4 В диссоциация исследуемых кислот практически полностью

подавляется во всем интервале концентраций. Таким образом, для слабых органических кислот зависимость степени заполнения от анодного потенциала поляризации (рис. 4) аналогична зависимости $\theta = f(E)$, полученной для неэлектролитов [9]. Сравнение зависимостей электросорбции гептановой и бензойной кислот в области больших равновесных концентраций показывает, что при анодной поляризации уменьшение сорбции бензойной кислоты проявляется в большей степени. Это различие вполне логично можно объяснить на основании установленных выше особенностей адсорбции изученных кислот в сильноокислых средах, если принять во внимание большую способность замещения в адсорбционном слое молекул бензойной кислоты ионами H_3O^+ и учитывая, что при поляризации кислотность в поверхностном слое примерно на 2 ед. рН выше, чем в объеме [10].

Таким образом, проведенные исследования показали, что на механизм адсорбции и электросорбции гептановой и бензойной кислот влияют их структурные характеристики, несмотря на близкие физико-химические параметры. Для карбоновых кислот наибольший эффект электродесорбции углеродного адсорбента наблюдается при катодной поляризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eisinger R.S., Alkire R.S.* // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 112. № 1. P. 327.
2. *Eisinger R.S., Alkire R.S.* // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 1. P. 85.
3. *Хабалов В.В., Першко А.А., Горчакова Н.К. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 2. С. 263.
4. *Woodard F.E., McMackins D.E., Jansson R.E.W.* // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 214. P. 303.
5. *Войт А.В., Авраменко В.А., Хабалов В.В. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 4. С. 756.
6. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др.* Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. С. 81–85.
7. Химия промышленных сточных вод / Под ред. А. Рубина. М.: Химия, 1983. С. 107–108.
8. *Хабалов В.В., Моргун Н.П., Стробыкин С.А. и др.* Электрохимические свойства электроадсорбента из сажи ДГ-100 в растворах электролитов. Владивосток, 1983. 9 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 28.02.84, № 186 хп-Д 84.
9. *Хабалов В.В., Лазарева Л.П., Моргун Н.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 4. С. 1667.
10. *Mattson J.S., Mark H.B., Jr.* Activated carbon. N.Y.: Marcel Dekker, 1971. P. 191.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА(III) НА СВОЙСТВА
ПОВЕРХНОСТИ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ(II)

© 1996 г. А. А. Камнев*, А. А. Смехнов**

* Российская академия наук, Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов, Саратов

** Национальная академия наук Украины, Институт сверхтвердых материалов, Киев

Поступила в редакцию 05.12.94 г.

С помощью метода оже-электронной спектроскопии с послойным анализом проведено сравнительное исследование поверхности кристаллитов гидроксида никеля(II) и бинарной системы на основе последнего с содержанием малой добавки второго компонента – железа(III) (3.0 ат. %), введенной соосаждением. Для физико-химической характеристики образцов использованы методы ИК- (для обеих фаз) и мессбауэровской спектроскопии (для железосодержащей системы). На основании полученных данных, свидетельствующих о существенном влиянии малой добавки на состав поверхности и, в частности, о перераспределении компонентов (Fe, Ni) в приповерхностных слоях кристаллитов, предложено объяснение особенностей физико-химического поведения бинарной системы в гетерогенных процессах.

Анализ и характеристика поверхности, структура и состав которой определяют физико-химическое поведение системы в гетерофазных процессах, играют ключевую роль в изучении свойств адсорбентов, катализаторов, электродных материалов [1–3]. Для указанных областей широкое применение получили системы индивидуальных и смешанных гидроксидов переходных металлов ввиду широкой варьированности свойств, возможности образования соединений переменной валентности как стехиометрических, так и нестехиометрических соединений и т.д. [4–8].

В работе [9] с помощью метода оже-электронной спектроскопии (ОЭС) было показано, что для бинарных Ni(II)–Fe(III)-гидроксидных электрокатализаторов с соотношением катионов 10 и 20% Fe/(Ni + Fe), соответствующим наивысшей электрокаталитической активности в реакции анодного выделения кислорода в щелочи [10], поверхность кристаллитов существенно обогащена железом по сравнению с объемом. Эта тенденция прослеживается и для соосажденных гидроксидов Ni(II)–Fe(III) других составов [11, 12]. В частности, отмеченное перераспределение компонентов способствует низкотемпературному ферритообразованию в поверхностных слоях, обогащенных железом, для гидроксидных систем даже со значительно более низкими средними “брутто”-значениями соотношений Fe : Ni, чем величина, соответствующая стехиометрическому ферриту никеля (т.е. 2 : 1) [11]. Этот же эффект перераспределения компонентов в приповерхностных слоях кристаллитов, по-видимому, способствует образованию гетерогенных бинарных оксидных фаз при прокаливании указанных соосажденных гидроксидов, что наблюдалось в работе [13].

(Здесь, однако, необходимо учитывать возможность дальнейшего перераспределения компонентов при повышенных температурах путем диффузии [14–16]; в частности, концентрирование катионов железа на поверхности смешанных оксидных фаз отмечено в работах [15, 16].)

С другой стороны, исследуя специфику малых добавок второго компонента методами газовой хроматографии (сравнивая адсорбционные свойства соосажденных бинарных систем с соответствующими характеристиками индивидуальных гидроксидов) и ИК-спектроскопии, авторы работы [17] пришли к следующему выводу: в системе гидроксид никеля(II)–малая добавка гидроксида железа(III) адсорбционные свойства поверхности мало отличаются от таковых для индивидуально гидроксида никеля(II). Это, по мнению авторов работы [17], указывает на равномерное распределение малой добавки Fe, т.е. на отсутствие концентрирования железа на поверхности.

Для выяснения причин кажущихся разногласий в интерпретации вышеуказанных данных в настоящей работе проведено сравнительное исследование поверхности гидроксида никеля(II) в отсутствие и в присутствии добавки 3.0 ат. % железа(III), введенной соосаждением в идентичных [5, 17] условиях. Использован метод ОЭС в сочетании с травлением поверхности пучком ионов Ag⁺ (для послойного анализа поверхностных слоев кристаллитов), а также ИК- (для обеих фаз) и мессбауэровской (ЯГР) спектроскопии в режиме пропускания (для Fe-содержащей системы) с целью получения дополнительных физико-химических характеристик изучаемых образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые гидроксиды представляли собой мелкодисперсную фазу β -Ni(OH)₂ и имеющую аналогичную структуру [5] бинарную систему гидроксид никеля(II)–3.0 ат. % гидроксида железа(III), полученную соосаждением из смеси нитратных солей в идентичных [5, 17] условиях в небольшом избытке раствора NaOH с последующей отмывкой и высушиванием при 120°C. Удельная поверхность образцов, определенная методом тепловой десорбции аргона, составляла 45 и 60 м²/г соответственно. Содержание примеси Fe в гидроксиде никеля(II) по данным атомно-абсорбционного анализа (спектрометр "Perkin-Elmer", США, модель 3110) составляло 6.7×10^{-2} мас. %.

Инфракрасные спектры с фурье-преобразованием записывали в диапазоне 4000–370 см⁻¹ с помощью фурье-ИК-спектрофотометра фирмы "Perkin-Elmer", США (модель 1720-х); образцы прессовали в виде дисков со спектрально чистым бромидом калия.

Мессбауэровский спектр образца с 3.0 ат. % Fe получали с помощью промышленного спектрометра электродинамического типа, работающего в режиме постоянного ускорения, по описанной ранее [7] методике. Компьютерная обработка данных по стандартной программе включала аппроксимацию экспериментальных данных расчетной кривой, представляющей собой суперпозицию лоренцианов, методом наименьших квадратов с расчетом изомерного сдвига (ИС, относительно нитропрусида натрия), квадрупольного расщепления (КР), ширины линий на половине интенсивности (Γ), а также интегральной и парциальных интенсивностей (общей площади спектра и площадей соответствующих лоренцевских составляющих) для оценки вклада спектральных компонент. Дополнительные подробности методики получения спектра ЯГР и обработки данных изложены в работах [7, 18–20]. Ввиду относительно низкого содержания железа (образец готовили без использования обогащенных изотопом ⁵⁷Fe соединений железа) и существенного неспецифического поглощения гамма-излучения атомами никеля, для получения статистически достоверных результатов накопление спектра проводили в течение 10 дней.

Исследование образцов методом ОЭС проводили на анализаторе поверхности LAS-3000, включающем оже-спектрометр AES-2000 (фирма "Riber", Франция). Образцы осторожно запрессовывали в индиевую пластинку, закрепляющуюся в держателе вакуумной камеры спектрометра (стартовое давление остаточных газов в камере анализа составляло 5 нПа). Спектры записывали при сканировании электронного пучка по площади 2×2 мм² для предотвращения эффекта зарядки поверхности, наблюдающегося при локальном

(на отдельном зерне или в точке) исследовании и затрудняющего анализ неэлектропроводных образцов [21].

Послойный анализ осуществляли при чередовании циклов травления поверхности пучком ионов Ag⁺ с энергией 3 кэВ (ток $I = 50$ мкА) и регистрации оже-спектров (энергия первичного электронного пучка 3 кэВ, $I = 0.5$ мкА). Содержание элементов рассчитывали по стандартной программе с помощью компьютера по амплитудам соответствующих сигналов [22] с использованием коэффициентов элементной чувствительности [23]. В предыдущей работе [9] было показано, что для исследуемых гидроксидных фаз эффектами преимущественного распыления элементов при послойном анализе можно пренебречь. Некоторые другие подробности методики анализа методом ОЭС и обработки данных описаны ранее [9, 22].

За исключением специально оговоренных случаев, все эксперименты проводили при комнатной температуре (295 ± 3 К).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одинаковый фазовый состав изученных гидроксидов, соответствующий структуре β -Ni(OH)₂ [5, 24], подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 1) [25]. Острый пик около 3640 см⁻¹, характерный для высокоупорядоченной слоистой структуры типа брусита, соответствует валентным

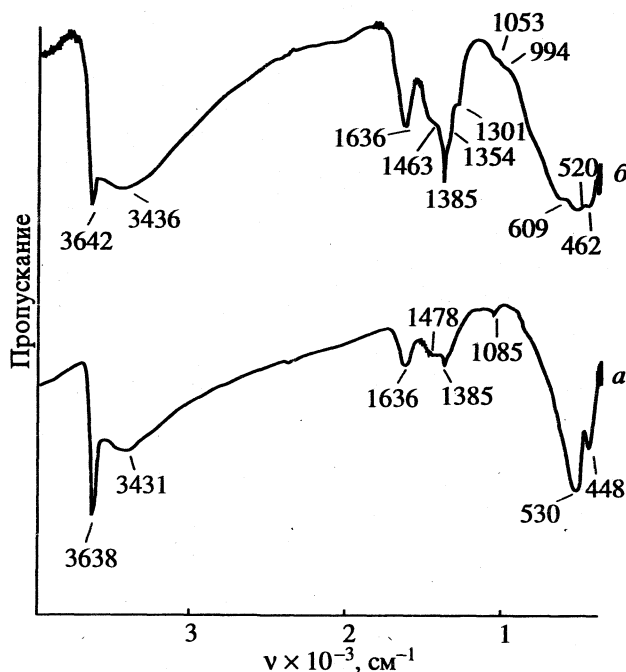


Рис. 1. Фурье-ИК-спектры гидроксида никеля(II) (а) и бинарного гидроксида никеля(II)–железа(III) с малой добавкой Fe (3.0 ат. %), введенной соосаждением (б).

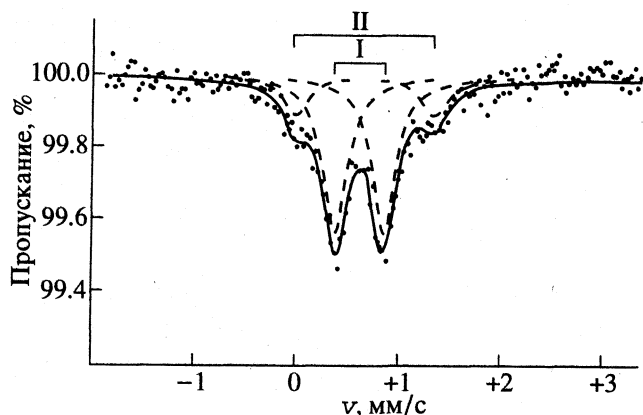


Рис. 2. Спектр ЯГР бинарного гидроксида никеля(II)–железа(III) с малой добавкой Fe (3.0 ат. %), введенной соосаждением. Пунктиром обозначены спектральные компоненты квадрупольных дублетов I и II (см. текст) лоренцевской формы, составляющие суммарный спектр (сплошная линия), полученный статистической обработкой экспериментальных данных (точки). Шкала скоростей (v) относительно нитропруссида натрия; $T = 298$ К.

колебания свободных (неводородосвязанных) поверхностных OH-групп [26, 27], широкая полоса около 3440 см^{-1} – объемных (водородосвязанных) OH-групп. Для $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (рис. 1, спектр *a*) можно также выделить характерный пик при 530 см^{-1} , отвечающий внутривалентным деформационным колебаниям O–H (соответствующая внеплоскостным колебаниям O–H интенсивная полоса, проявляющаяся при 345 см^{-1} [28], находится за пределами изученного диапазона), и при 448 см^{-1} (валентные колебания Ni–O). Адсорбированная и/или связанная вода характеризуется полосой 1636 см^{-1} ($\sigma_{\text{H-O-H}}$) и вкладом в поглощение около 3440 (см. рис. 1, спектры *a*, *b*) и 609 см^{-1} (рис. 1, спектр *b*). Отметим, что образец с малой добавкой железа (см. рис. 1, спектр *b*) более гидратирован по сравнению с $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, что соответствует данным работы [5].

Таблица 1. Мессбауэровские параметры бинарного гидроксида Ni(II)–Fe(III) с 3.0 ат. % железа (см. рис. 2)

Параметр	Дублет I	Дублет II
ИС, мм/с	0.60 ± 0.01	0.66 ± 0.01
КР, мм/с	0.48 ± 0.02	1.36 ± 0.02
Γ , мм/с	0.29 ± 0.02	0.29 ± 0.02
S_r , %	81 ± 1	19 ± 1

Обозначения. ИС – изомерный сдвиг относительно нитропруссида натрия (298 К); КР – квадрупольное расщепление; Γ – ширина линий на половине интенсивности; S_r – парциальные относительные интенсивности дублетов I и II (в процентах от общей площади спектра).

Ряд полос в области $1000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие примесей анионов, в частности, NO_3^- и CO_3^{2-} [29–31]. Наличие последних, связанное, очевидно, в основном с включением примеси карбонатов, присутствующих в щелочи, при осаждении, проявляется и в оже-спектрах в виде линии C KLL (281 эВ) [9, 22] заметной интенсивности (см. ниже).

Спектр ЯГР бинарной системы с малой добавкой железа(III) характеризуется наличием двух четко разрешенных квадрупольных дублетов (рис. 2), указывающих на присутствие двух железо(III)-содержащих форм. Параметры дублетов приведены в табл. 1.

Для “основного” (по интенсивности) дублета I рассчитанные параметры близки к найденным в работе [32] для катодно осажденного из смеси нитратов бинарного гидроксида $\text{Ni(II)} : \text{Fe(III)} = 9 : 1$, а также для соосажденных фаз с 10 и 20 ат. % Fe(III) [7]. Дублет II, составляющий около 20% интенсивности спектра (см. рис. 2, табл. 1), однако, заметно отличается по параметрам. Прежде всего, следует отметить резко увеличенное квадрупольное расщепление ($\text{КР} = 1.36\text{ мм/с}$), существенно превышающее значения, известные для гидроксидных фаз с гидроксо- или оксо-мостиковыми связями между атомами железа(III)¹ [33–35]. Этот эффект, наблюдавшийся также для ряда других систем [7, 12, 18, 36], в том числе для бинарных Fe(III)-содержащих гидроксидов с 10 и более ат. % Fe(III) [7], связан с увеличением градиента электрического поля на ядрах атомов железа, отражающим понижение симметрии их координационного окружения. Детальное обсуждение этого эффекта, проведенное в предыдущих работах [7, 12], приводит к выводу о том, что наиболее вероятной причиной снижения симметрии в данном случае является неоднородность окружения ионов железа в приповерхностных слоях кристаллитов по сравнению с объемом (см. соответственно дублет II и I; табл. 1, рис. 2). Заметим, что, согласно [37], влияние поверхности может распространяться на несколько атомных слоев. Так, для мелкодисперсных частиц Fe_2O_3 (менее 10 нм) вследствие высокой роли поверхностных атомов железа КР возрастает до $\sim 1\text{ мм/с}$ [38]. В работе [39] впервые было показано, что ионы железа (в форме Fe_2O_3) на поверхности Al_2O_3 характеризуются увеличенным до 1.06 мм/с значением КР (для хорошо окристаллизованного Fe_2O_3 величина КР $\sim 0.3\text{ мм/с}$). С различиями в координации ионов железа, отвечающих различным формам (дублеты I и II), может также быть связано некоторое различие ИС (см. табл. 1) вследствие влияния окружения на электронную плотность на ядрах Fe [34, 35].

¹ Под атомами железа здесь и далее мы будем понимать железо (III) независимо от степени ионности связей.

Как показано ранее [20], для железа(III), осажденного щелочью на поверхность кристаллитов β -Ni(OH)₂ (1 ат. % ⁵⁷Fe), спектр ЯГР также состоит из суперпозиции двух дублетов, причем параметры "основного" дублета (87% площади спектра; ИС = 0.60 мм/с, КР = 0.64 мм/с) соответствуют гидроксиду железа(III) или плохо сформированной фазе гетита (α -FeOOH), тогда как для второго дублета (13% площади спектра) КР = 1.69 мм/с (ИС = 0.68 мм/с). Это, очевидно, соответствует большей "неоднородности" границы раздела двух фаз Ni(OH)₂/FeOOH [20] по сравнению с границей между приповерхностными слоями и объемом кристаллитов бинарной фазы.

Как отмечалось выше, определенный вклад в наблюдаемый эффект влияния поверхности может вносить перераспределение компонентов (Fe и Ni) в приповерхностных слоях [7, 9, 22]. При сравнении состава последних для изученных фаз нами был проведен послойный анализ методом ОЭС. В спектрах вторичных оже-электронов зарегистрированы линии различной интенсивности, соответствующие следующим оже-переходам: Ni LMM (848 эВ), O KLL (510 эВ), C KLL (281 эВ) – для обоих образцов; Cl LMM (181 эВ) – для гидроксида никеля(II); Fe LMM (703 эВ) – для соосажденной системы. Для указанных элементов глубина выхода (возбуждения) оже-электронов составляет величину порядка 1 нм, т.е. при анализе исходной поверхности информация получается о составе нескольких атомных слоев. Ионная бомбардировка в наших условиях приводит к стравливанию поверхности на глубину до нескольких нанометров. Таким образом, приведенные ниже данные характеризуют состав приповерхностных слоев кристаллитов (чувствительность около 0.5 ат. %).

Результаты анализов приведены в табл. 2 и 3. Для обоих образцов наблюдается значительное содержание углерода в приповерхностных областях, имеющее тенденцию к снижению при переходе к более глубоким поверхностным слоям, что, очевидно, связано с наличием примеси карбонатов и соответствует данным ИК-спектроскопии (см. выше, рис. 1). Содержание примеси хлоридов для Ni(OH)₂ (см. табл. 2) также имеет аналогичную тенденцию к снижению. Отсутствие полосы, соответствующей переходу N KLL (379 эВ), в оже-спектрах для бинарной системы указывает, по видимому, на относительно равномерное распределение возможной примеси нитратов в объеме образца.

Обращает на себя внимание заметно повышенное содержание кислорода в поверхностных слоях бинарной системы (см. табл. 3) по сравнению с Ni(OH)₂ (см. табл. 2), что соответствует выводам [5] и данным рис. 1 (см. выше), отражая общее увеличение содержания связанной воды в образце с добавкой железа(III). Отметим также, что

Таблица 2. Состав (ат. %)* приповерхностных слоев кристаллитов гидроксида никеля(II) по данным послойного анализа методом оже-спектроскопии (*t* – время травления поверхности ионами Ag⁺)

<i>t</i> , мин	Ni	O	C	Cl
0**	25	34	35	6
1	33	30	33	4
3	34	37	26	3
5	38	38	21	3
8	46	37	15	2
11	42	35	21	2

* Анализ проводился с использованием коэффициентов элементной чувствительности, приведенных в монографии [23].

** Исходная поверхность (то же для табл. 3).

Таблица 3. Состав (ат. %)* приповерхностных слоев кристаллитов гидроксида никеля(II) с добавкой 3.0 ат. % гидроксида железа, введенного соосаждением, по данным послойного анализа методом оже-спектроскопии (*t* – время травления поверхности ионами Ag⁺)

<i>t</i> , мин	Ni	Fe	O	C
0**	36	0	46	18
0.5	30	0.5	52.5	17
1.0	25	1.0	59	15
1.5	20	1.5	66.5	12
2.0	22	2.0	68	8
2.5	21	3.0	71	5
3.0	23	3.0	71	3

*, ** См. табл. 2.

содержание кислорода коррелирует с содержанием железа в приповерхностных слоях (см. табл. 3).

Наиболее интересным фактом является неравномерное послойное распределение Fe в бинарной системе. Содержание последнего на исходной поверхности находится за пределами чувствительности метода, что соответствует практически свободной от железа поверхности бинарного гидроксида. Этим, очевидно, объясняются обсуждавшиеся выше результаты адсорбционных экспериментов [17], показавшие сходное поведение бинарного гидроксида, содержавшего малую добавку железа(III), и индивидуального гидроксида никеля(II). Тем не менее, предположение малой добавки железа(III) опровергается данными табл. 3: при переходе на несколько атомных слоев в глубь зерна содержание Fe резко возрастает. Из рис. 3 видно, что соотношение компонентов (Fe и Ni) достигает ~12 ат. % Fe/(Ni + Fe), что вчетверо превышает среднюю "объемную" величину. Аналогичное (хотя и меньшее) обогащение

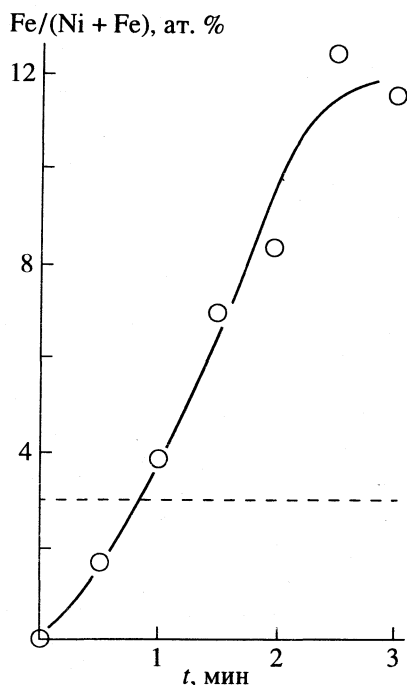


Рис. 3. Профиль распределения относительного содержания железа в бинарном гидроксиде никеля(II)-железа(III) с малой добавкой Fe (3.0 ат. %), введенной соосаждением, по глубине зерна в зависимости от времени травления поверхности ионами Ag^+ (пунктиром показано относительное содержание железа в среднем в объеме образца).

приповерхностных слоев железом отмечено и для бинарных гидроксидов с большим содержанием Fe(III) [9, 22] (см. выше) с той разницей, что уже на их исходной поверхности регистрировались повышенные количества Fe по сравнению со средним брутто-составом (интересно, что в указанном случае [9] содержание железа при переходе от исходной поверхности вглубь также несколько возрастало).

Найденное перераспределение компонентов в бинарном гидроксиде с малой добавкой железа (см. табл. 3, рис. 3) с концентрированием последнего в прилегающих к поверхности слоях вносит, очевидно, существенный вклад в увеличение КР дублета II (см. табл. 1) в спектре ЯГР (см. рис. 2). Сравнение полученных данных с результатами [7, 11, 20] для бинарных гидроксидов других составов позволяет отметить закономерное увеличение КР для дублетов, отвечающих “поверхностной” форме, по мере увеличения степени обогащения поверхностных областей железом по сравнению с брутто-составом (по данным ОЭС, увеличение максимальной степени обогащения поверхности по отношению к объему наблюдается при снижении общего содержания Fe; ср. данные табл. 3 и [9]). Это связано с возрастанием степени “неоднородности” границы между поверхностным слоем и объемом вплоть до предельного

случая – межфазной границы $Ni(OH)_2/FeOOH$ [20], которой соответствует максимум $KP = 1.69$ мм/с (см. выше).

Обнаруженное отсутствие Fe на исходной поверхности изученной бинарной системы, несмотря на значительное обогащение железом приповерхностных слоев (см. табл. 3, рис. 3), объясняется, как отмечено выше, адсорбционные свойства этой фазы [17]. Следует, очевидно, ожидать соответствующего поведения этой системы и в других гетерогенных процессах, где определяющую роль играют свойства и состав поверхности. Так, ввиду “поверхностного” характера электрокаталитического эффекта железа в бинарной системе гидроксидов Ni-Fe по отношению к анодному выделению кислорода в щелочи [10, 40, 41] электрокаталитическая активность изученной системы должна быть существенно ниже, чем для систем с повышенным содержанием атомов железа на поверхности [9], что соответствует экспериментальным данным [10].

Авторы выражают искреннюю признательность М. Ристич (Институт Р. Бошковиц, Загреб, Хорватия) и В. Ангелову (физический факультет Софийского университета, Болгария) за помощь в проведении экспериментов и обсуждения отдельных этапов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 568 с.
2. Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts (Studies in Surface Science and Catalysis. V. 57) / Ed. by J.L.G. Fierro. Amsterdam: Elsevier, 1990. 382 p.
3. Belozerskii G.N. Mössbauer Studies of Surface Layers (Studies in Physical and Theoretical Chemistry. V. 81). Amsterdam: Elsevier, 1993. 458 p.
4. Cordoba S.I., Carbonio R.E., Lopez Teijelo M., Macagno V.A. // Electrochim. Acta. 1986. V. 31. № 10. P. 1321.
5. Верецагина Л.А., Пайкина Л.А., Раховская С.М. и др. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 10. С. 2466.
6. Corrigan D.A., Bendert R.M. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 3. P. 723.
7. Kamnev A.A., Angelov V., Smekhnov A.A. // Surf. Interface Anal. 1993. V. 20. № 12. P. 949.
8. Taraszewska J., Roslonek G. // J. Electroanal. Chem. 1994. V. 364. № 1-2. P. 209.
9. Камнев А.А., Смехнов А.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1851.
10. Corrigan D.A. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. № 2. P. 377.
11. Kamnev A.A., Ristić M., Angelov V. // J. Mol. Structure. 1995. V. 349. P. 77.
12. Kamnev A.A., Perfylyev Yu.D. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles. 1995. V. 190. № 2. P. 321.
13. Musić S., Popović S., Dalipi S. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 1793.

14. Fierro G., Dragone R., Moretti G., Porta P. // Abstr. IV Eur. Conf. on Applications of Surf. and Interface Anal. Budapest, Oct. 14–18, 1991. P. 236.
15. Oleffjord I., Marcus P. // Surf. Interface Anal. 1982. V. 4. № 1. P. 23.
16. Kurbatov G., Viefhaus H., Grabke H.J. // Ibid. 1993. V. 20. № 12. P. 967.
17. Верещагина Л.А., Егорова С.А., Тугушев П.Э. и др. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 1. С. 135.
18. Kamnev A.A., Perfilyev Yu.D., Angelov V. // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. № 8. P. 1005.
19. Kamnev A.A., Perfilyev Yu.D., Angelov V. // Polyhedron. 1994. V. 13. № 15/16. P. 2447.
20. Kamnev A.A., Ezhov B.B., Rusanov V., Angelov V. // Electrochim. Acta. 1992. V. 37. № 3. P. 469.
21. Ichimura S., Bauer H.E., Seiler H., Hofman S. // Surf. Interface Anal. 1989. V. 14. P. 250.
22. Kamnev A.A., Smekhnov A.A. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1994. V. 68. P. 597.
23. Davis L.E., MacDonald L.C., Palmberg P.W. et al. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Eden Prairie, MN: Physical Electronics Industries, Inc., 1976. 220 p.
24. Bode H., Dehmelt K., Witte J. // Electrochim. Acta. 1966. V. 11. № 8. P. 1079.
25. Cabannes-Ott C. // Annal. Chim. 1960. V. 5. № 7. P. 905.
26. Busing W.R., Levy H.A. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 563.
27. Russel J.D. // Clay Minerals. 1979. V. 14. P. 109.
28. Vishnu Kamath P., Subbanna G.N. // J. Appl. Electrochem. 1992. V. 22. P. 478.
29. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 2nd ed. N.Y.: Wiley, 1978. 448 p.
30. Печенюк С.И., Рогачев Д.Л., Касиков А.Г. и др. // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. № 2. С. 311.
31. Harrison J.B., Berkheiser V.E. // Clays Clay Miner. 1982. V. 30. № 2. P. 97.
32. Corrigan D.A., Conell R.S., Fierro C.A., Scherson D.A. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 19. P. 5009.
33. O'Grady W.E. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 3. P. 555.
34. Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. В.И. Гольданского. М.: Мир, 1970. С. 130–212.
35. Vértes A., Korecz L., Burger K. Mössbauer Spectroscopy (Studies in Physical and Theoretical Chemistry. V. 5). Amsterdam: Elsevier, 1979. P. 295–340.
36. Камнев А.А., Перфильев Ю.Д. // Изв. РАН. Сер. физ. 1994. Т. 58. № 4. С. 110.
37. Суздаев И.П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1979. С. 51–63.
38. Goldanskii V.I., Suzdalev I.P. // Proc. Conf. on the Application of the Mössbauer Effect. Tihany. Hungary, June 17–21, 1969 / Ed. by I. Dezsi. Budapest: Akad. Kiado, 1971. P. 269–305.
39. Flinn P.A., Ruby S.L., Kehl W.L. // Science. 1964. V. 143. № 3613. P. 1434.
40. Cordoba S.I., Carbonio R.E., Lopez Teijelo M., Macagno V.A. // Electrochim. Acta. 1987. V. 32. № 5. P. 749.
41. Kamnev A.A., Ezhov B.B. // Ibid. 1992. V. 37. № 4. P. 607.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ
НА ПОВЕРХНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

© 1996 г. В. М. Агафонов, И. В. Иванов

Московский физико-технический институт

Поступила в редакцию 22.12.94 г.

В рамках модели, учитывающей взаимное влияние изменения энергии гидратации и осмотического эффекта, построены изотермы адсорбции паров воды ионообменными материалами. Показано, что при реальных значениях параметров возможно возникновение фазовых переходов типа тонкая пленка–толстая пленка сорбированной жидкости. Получен критерий существования фазового перехода.

Адекватное описание сорбции воды ионообменными материалами (ИОМ) возможно лишь на основе моделей, учитывающих специфическую особенность ИОМ – взаимосвязь между количеством поглощенной влаги и диссоциацией ионогенных групп [1, 2]. С одной стороны, увеличение содержания влаги способствует усилению гидратации, а следовательно, и диссоциации ионогенных групп. С другой стороны, имеет место осмотический эффект [1] – зависимость активности молекул воды от концентрации раствора в фазе ионита, т.е. от степени диссоциации.

При наличии такой взаимной зависимости физически допустима ситуация, когда флуктуационное увеличение влагосодержания усиливает диссоциацию ионогенных групп, что в силу осмотического эффекта приводит к переходу дополнительных молекул воды в фазу ионита. В результате при некоторых условиях флуктуации больше определенной величины будут не затухать, а расти вплоть до перехода системы в новое состояние. Это состояние характеризуется влагосодержанием и степенью диссоциации, существенно отличными от исходных, поэтому описанный выше переход можно рассматривать как фазовый, аналогично фазовым переходам типа тонкая пленка–толстая пленка адсорбированного вещества [3] или сильный электролит–слабый электролит [4].

В данной работе проведено исследование сорбции воды ИОМ с учетом взаимного влияния изменения энергии гидратации и осмотического эффекта. Получены изотермы адсорбции, имеющие в некоторой области параметров S-образный характер, типичный для систем с фазовым переходом первого рода. В силу зависимости степени диссоциации ионогенных групп от влагосодержания фазовый переход также проявляется в аномалиях концентрации подвижных носителей заряда, а следовательно, проводимости набухших ИОМ.

Рассмотрим ионит, содержащий N ионогенных групп, фиксированных на полимерной матрице. Исследуем область чисто полимолекулярной сорбции, т.е. предположим, что в данном диапазоне влажностей формирование первичных гидратных оболочек ионогенных групп из молекул воды, сильно взаимодействующих с гидрофильными центрами в полимерных цепях, уже завершено. Обозначим N_w^s – число молекул, входящих в эти гидратные оболочки. Тогда дальнейшая сорбция происходит за счет взаимодействия сорбируемых молекул с уже поглощенной водой и осмотического эффекта. Полный термодинамический потенциал системы в этом случае запишем в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_w + \Phi_I + \Phi_{PM}. \quad (1)$$

Здесь Φ_0 – термодинамический потенциал стандартного состояния, в качестве которого принят ионит, содержащий N_w^s молекул воды, непосредственно взаимодействующих с гидрофильными центрами; Φ_w – изменение потенциала при последующей конденсации влаги. Предполагая, что структура воды, не входящей в гидратные оболочки, не отличается от структуры свободной воды, имеем

$$\Phi_w = -(N_w - N_w^s)T \ln(P/P_s), \quad (2)$$

$N_w - N_w^s$ – число молекул воды, не входящих в гидратные оболочки ионогенных групп; N_w – полное количество поглощенной влаги; P/P_s – относительная влажность воздуха; T – абсолютная температура, выраженная в энергетических единицах. Потенциал Φ_I учитывает вклад ионной подсистемы, связанный с диссоциацией ионогенных групп, образованием раствора, состоящего из гидратированных противоионов и свободной воды, а также энтропийный вклад, обусловлен-

ный различными конфигурациями в размещении диссоциированных и недиссоциированных ионогенных групп на полимерной матрице. Для определенности считаем, что ионогенные группы состоят из катионов и анионов одной валентности. Тогда

$$\begin{aligned} \Phi_1 = & \alpha N W(N_w, \alpha) - T(N_w - N_w^s - \alpha N n) \times \\ & \times \ln \frac{N_w - N_w^s - \alpha N n}{N_w - N_w^s - \alpha N(n-1)} + \\ & + T \alpha N \ln \frac{\alpha N}{N_w - N_w^s - \alpha N(n-1)} + T \alpha N \ln \alpha + \\ & + T(1 - \alpha) N \ln(1 - \alpha), \end{aligned} \quad (3)$$

где α – степень диссоциации ионогенных групп, n – условное число гидратации противоионов [1], W – энергия диссоциации.

Последнее слагаемое в (1) описывает изменение состояния полимерной матрицы при набухании. Для целей данной работы, чтобы не усложнять расчет, достаточно рассмотреть случай, когда изменение термодинамического потенциала матрицы незначительно: $\Phi_{PM} = 0$, что справедливо как для пористого ионита в области заполнения свободного объема, так и для легко растяжимой полимерной матрицы. В общем случае последнее слагаемое в (1) можно учесть аналогично [1]. Окончательно, обозначая $\beta = N_w/N$ – степень влагосодержания, $\beta_s = N_w^s/N_w$, имеем

$$\begin{aligned} \Phi_1 = & N(\alpha W(\beta, \alpha) - T(\beta - \beta_s - \alpha n) \times \\ & \times \ln \frac{\beta - \beta_s - \alpha n}{\beta - \beta_s - \alpha(n-1)} + T \alpha \ln \frac{\beta - \beta_s - \alpha n}{\beta - \beta_s - \alpha(n-1)} + \\ & + T \alpha \ln \alpha + T(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) - (\beta - \beta_s) T \ln(P/P_s)). \end{aligned} \quad (4)$$

В равновесии термодинамический потенциал Φ достигает минимального значения: $\partial\Phi/\partial\alpha = 0$, $\partial\Phi/\partial\beta = 0$. В результате для определения влагосодержания β и степени диссоциации ионных групп α получим систему уравнений

$$P/P_s = \left(1 - \frac{\alpha}{\beta - \beta_s - \alpha(n-1)}\right) \exp\left(\frac{\partial W}{\partial\beta} \alpha\right) \quad (5)$$

$$\frac{\alpha^2 (\beta - \beta_s - \alpha(n-1))^{n-1}}{(1 - \alpha)(\beta - \beta_s - \alpha n)^n} = K_D(\beta), \quad (6)$$

где $K_D(\beta) = \exp(-W/T)$. При большом влагосодержании $\partial W/\partial\alpha \rightarrow 0$, $\partial W/\partial\beta \rightarrow 0$ и уравнение (5) переходит в стандартное соотношение, описывающее равновесное давление пара над раствором в зависимости от концентрации [5], а формула (6) – в закон действующих масс [6]. В представленном виде уравнения (5) и (6) позволяют определить не

только “объемные” равновесные значения α и P/P_s , но и исследовать их изменения в тонких пленках сорбированной воды.

Зависимость энергии W от степени диссоциации и влагосодержания обусловлена электростатическим взаимодействием заряженных частиц с ионным облаком, а также с границами области, занятой растворителем. В достаточно малых кластерах поглощенной воды выполняется условие $L \ll r_s$, где L – характерный размер кластера, r_s – радиус экранирования, и доминирующим является взаимодействие с границами области, занятой растворителем.

Конкретный вид зависимости $W(\beta)$ определяется формой области, занятой раствором. Для определенности предположим, что раствор образует тонкую пленку на плоской однородной поверхности ИОМ. Для электростатической энергии заряда в пленке воспользуемся выражением, полученным в [7],

$$\begin{aligned} W_{el} \equiv & -\frac{q^2}{\epsilon L} \times \\ & \times \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{a}{b}\right)^j \left(\frac{a}{b} \frac{1}{1+j} + \frac{m}{b} \frac{1}{2(j+\tilde{z}_0)} + \frac{m}{b} \frac{1}{2(j-\tilde{z}_0+1)}\right), \end{aligned} \quad (7)$$

где ϵ , ϵ_1 – диэлектрические проницаемости соответственно раствора и окружающей среды; $\tilde{z}_0 = z/L$, z – координата заряда q , отсчитанная от одной из границ; L – толщина пленки; $a = (\epsilon - \epsilon_1)^2$, $b = (\epsilon + \epsilon_1)^2$, $m = \epsilon^2 - \epsilon_1^2$. Учитывая, что при данной геометрии $L = V\beta/\sigma$, где σ – площадь поверхности, приходящаяся на одну ионогенную группу, V – объем молекулы воды, для энергии диссоциации найдем

$$W = W_0 + CT/\beta, \quad (8)$$

C – безразмерный параметр, характеризующий электростатическую энергию иона. Вообще говоря, значение C можно получить из (7) путем термодинамического усреднения по различным конфигурациям ионов. В то же время проведение столь сложных расчетов едва ли оправдано, так как точность, с которой известны параметры, характеризующие тонкую пленку (диэлектрическая проницаемость, объем, приходящийся на одну молекулу воды, плотность размещения ионогенных групп), как правило, невелика. Для оценки величины C положим в (7) значение $\tilde{z}_0 = 1/2$ для всех ионов, тогда после суммирования

$$C = \frac{2q^2 \sigma}{\epsilon TV} \ln \frac{\epsilon_1 + \epsilon}{2\epsilon_1}. \quad (9)$$

Приближение $\tilde{z}_0 = 1/2$ ведет к потере точности, однако данная модель сама по себе приближенна

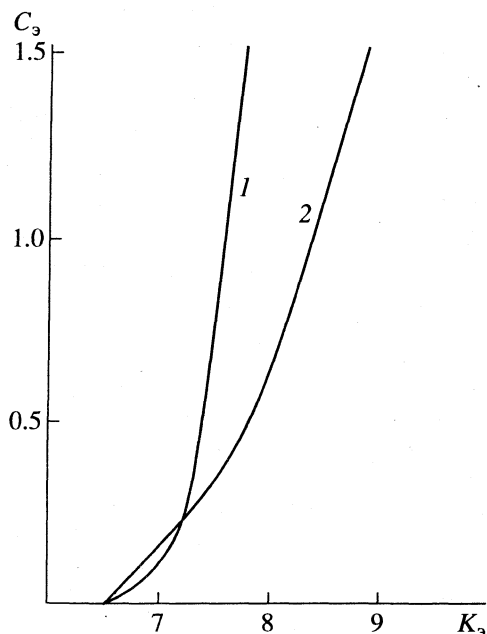


Рис. 1. Зависимости $K_3(C_3)$. Области существования фазовых переходов лежат справа от кривых.

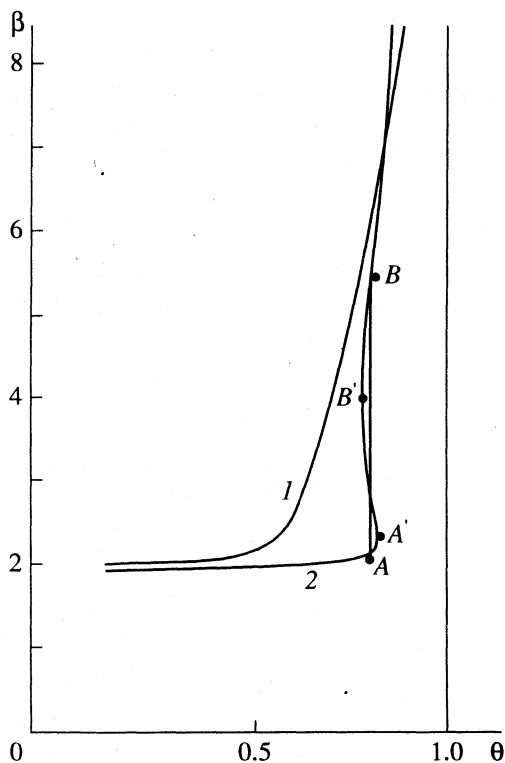


Рис. 2. Зависимости влагосодержания от относительной влажности при $C = 5$ (1) и $C = 10$ (2).

и некоторое ее уточнение ценой сложных математических расчетов мало приблизит модель к реальности. Поэтому сделанное приближение, на наш взгляд, оптимально удовлетворяет требованиям точности и простоты.

Учитывая (8) и (9), перейдем к анализу системы (5), (6) на предмет возможности возникновения фазовых переходов. Как следует из этих уравнений, эффект изменения энергии гидратации с ростом влагосодержания определяется величиной коэффициента C . При малых значениях C изменение энергии гидратации незначительно. С ростом C усиливается взаимное влияние гидратации и осмотического эффекта и возможно возникновение неустойчивых состояний и фазовых переходов. Критерием фазового перехода, очевидно, является существование таких значений $\theta = P/P_s$, при которых $d\beta/d\theta \rightarrow \infty$ или $d\theta/d\beta \rightarrow 0$. Попытаемся получить "экстремальные" значения параметров системы (т.е. такие, когда еще возможны фазовые переходы).

Аналитическое исследование зависимости $\theta(\beta)$ в общем виде довольно громоздко, поэтому ограничимся более простым предельным случаем малых степеней диссоциации. Пусть параметры системы таковы, что вблизи точки фазового перехода выполняются условия $\alpha \ll 1$, а также $\alpha n \ll \beta - \beta_s$ при $n \neq 0$ и $\alpha \ll \beta - \beta_s$ при $n = 0$. Тогда из (6) найдем

$$\alpha = K^{1/2}(\beta - \beta_s)^{1/2} \exp(-C/2\beta), \quad (10)$$

где $K = \exp(-W_0/T)$ – постоянный множитель. Из (5) и условия существования фазового перехода $d\theta/d\beta = 0$ имеем

$$\beta^4 + 2C\beta(\beta - \beta_s)(\beta - 2\beta_s) - C^2(\beta - \beta_s)^2 = 0. \quad (11)$$

Численный расчет дает следующий критерий возможности возникновения фазового перехода (при этом (11) имеет два положительных корня):

$$C > 3.22\beta_s. \quad (12)$$

В общем случае для произвольных степеней диссоциации ответ на вопрос о возможности возникновения фазовых переходов может быть получен лишь на основе численного анализа системы (5), (6). В результате были найдены "экстремальные" зависимости K_3 от C_3 , и сделан вывод: область значений параметров, при которых существует фазовый переход, лежит правее от кривых этих зависимостей (рис. 1). Кривые на рис. 1 построены для различных чисел гидратации: кривая 1 для $n = 4$, кривая 2 – для $n = 0$. Видно, что отличие (12) от результатов численного расчета не превышает 20–30% при различных значениях K . В силу своей простоты критерий (12) удобно использовать для предварительной оценки возможности возникновения фазовых переходов.

Рассчитанные из (5) и (6) изотермы сорбции воды представлены на рис. 2, а зависимость степени диссоциации ионогенных групп α от относительной влажности θ – на рис. 3. Начальные участки кривых, отвечающие малым значениям θ , на

рисунок не приведены, поскольку при $\theta < 0.2$ сделанное в работе предположение ($\beta_s = \text{const}$) о завершении формирования слоев молекул, специфически взаимодействующих с поверхностью, обычно не выполняется.

Кривые 2 на рис. 2 и 3 построены при $C = 10$ и имеют S-образный вид, типичный для систем, испытывающих фазовый переход первого рода. На экспериментальной изотерме переход должен проявиться в скачкообразном изменении влагосодержания и степени диссоциации (вертикальный отрезок AB). Кроме того, подобно другим системам, испытывающим фазовые переходы первого рода, переход к новой фазе происходит лишь при возникновении флуктуаций, превышающих некоторое критическое значение [6]. Вероятность таких флуктуаций, как правило, достаточно мала, что практически может означать существование долгоживущих метастабильных состояний, соответствующих участкам AA' и BB' теоретической кривой. В результате в эксперименте переход из фазы тонкая пленка (слабый электролит) в фазу толстая пленка (сильный электролит) может произойти при влажности, отличной от той, при которой наблюдается обратный переход.

Таким образом, другим экспериментальным проявлением полученных в данной работе фазовых переходов может быть гистерезис на кривых адсорбции-десорбции паров воды. Кривые 1 (на обоих рисунках) соответствуют значению $C = 5$ и дают плавные монотонные зависимости $\beta(\theta)$ и $\alpha(\theta)$. Отметим, что построенные на рис. 2 и 3 графики соответствуют вполне разумным значениям параметров систем. Так, значение $C = 10$ (кривая 2) достигается при $q = 4.8 \times 10^{-10}$ ед. СГСЕ, $\varepsilon = 79$, $T = 293$ К, $\varepsilon_1 = 4$, $V = 3 \times 10^{-23}$ см³, $\sigma = 10^{-15}$ см²; в обоих случаях $n = 4$, $K = 1$, $\beta_s = 2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Очевидно, что для получения более точных количественных результатов для конкретных систем разработанную методику расчета можно несколько уточнить или модифицировать: учесть детали адсорбции специфически взаимодействующих с активными центрами молекул воды [1], зависимость энергии диссоциации от геометрии растущих кластеров и пространственной дисперсии диэлектрических свойств [8, 9], эффект самодиссоциации электролита [4, 6], а также упругость полимерной матрицы. Однако эти эффекты, изменяя количественные параметры адсорбции, не влияют на общую физическую картину возникновения фазовых переходов, предложенную в работе.

Остается открытым вопрос о возможности экспериментального наблюдения описанного в

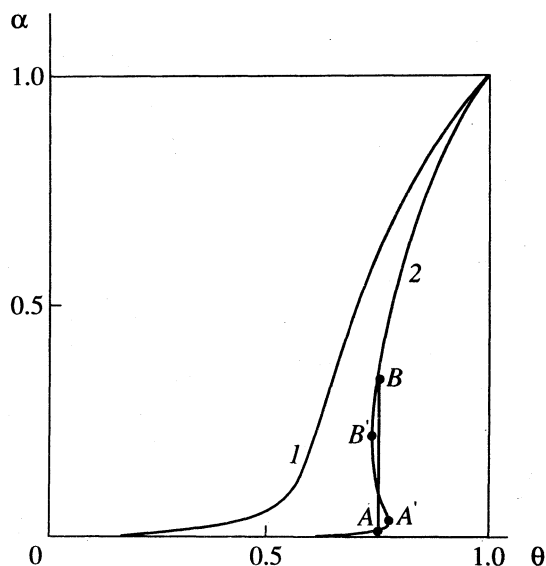


Рис. 3. Зависимости степени диссоциации от относительной влажности при $C = 5$ (1) и $C = 10$ (2).

работе явления. Дело в том, что эффекты капиллярной конденсации также проявляются в ступеньках и петлях гистерезиса на кривых сорбции-десорбции. Однозначно оценить вклад этих двух явлений можно, проводя измерения по следующей схеме. Сначала кривые адсорбции измеряются на некоторой пористой матрице, затем поверхность пор покрывают ионогенными группами осаждением из конденсированного раствора и после высушивания проводят измерения изотерм адсорбции. Возникающие при этом новые петли и ступеньки можно отнести к описанному в настоящей работе явлению. Другим возможным методом может быть исследование "слабосшитых" полимерных матриц, где возникновение пор с жесткими стенками, а следовательно, капиллярной конденсации, представляется маловероятным. Поэтому наблюдаемые при $P/P_s \sim 0.4-0.7$ петли гистерезиса в таких материалах также могут быть отнесены к данному явлению.

В заключение необходимо отметить, что полученные в настоящей работе результаты заставляют с осторожностью относиться к возможности использования в порометрии ИОМ методов, основанных на капиллярной конденсации [10]. Так, при выполнении условия (12) петля гистерезиса, как показано в данной работе, может наблюдаться даже при адсорбции на плоской поверхности. В то же время, если считать, что ее возникновение обусловлено капиллярной конденсацией, можно получить неверный вывод о существовании в системе пор достаточно малого радиуса. Подчеркнем, однако, что в случае ионита, содержащего достаточно редко размещенные ($C < 3.22\beta_s$) группы, условие (12) нарушается и наблюдаемые в этом

случае аномалии могут быть однозначно отнесены к влиянию капиллярной конденсации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гантман А.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1713.
2. Conway B. // Ionic hydration in chemistry and biophysics. Amsterdam: Elsevier, 1981. 747 p.
3. Sahn J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 3667.
4. Козлов В.А., Соколова С.В., Труфанов Н.А. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. С. 2176.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. С. 297.
6. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
7. Смилга В.П., Горелкин В.Н. Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967. С. 174–187.
8. Догондзе Р.Р., Корнышев А.А., Кузнецов А.М. // Теорет. и мат. физика. 1973. Т. 15. С. 127.
9. Сидякин А.В. // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. С. 573.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 310 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ТЕОРИЯ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

© 1996 г. С. Н. Семенов

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

Поступила в редакцию 14.11.94 г.

Предложена теоретическая модель процесса электромицеллярной хроматографии с кинетикой обмена ионами или молекулами между свободной жидкостью и мицеллами первого порядка. Уравнения баланса вещества в предложенной модели решены с помощью метода моментов. Показано, что процесс обмена молекулами или ионами между свободной жидкостью и мицеллами вносит существенный вклад в параметры выходной кривой; при достаточно большой ($\sim 10^5$ В/см) напряженности электрического поля вклад обмена в ширину выходной кривой может стать преобладающим. Показана также важная роль начального распределения молекул или ионов между свободной жидкостью и мицеллами для процесса анализа. Обсуждены возможности определения постоянной времени реакции обмена с помощью экспериментов по мицеллярной электрокапиллярной хроматографии, а также возможности оптимизации процесса анализа.

При теоретическом рассмотрении форетического движения заряженных частиц, взвешенных или растворенных в жидкости, в электрическом поле, как правило, их считают не взаимодействующими друг с другом [1]. Однако существуют условия экспериментов, когда такое взаимодействие принципиально необходимо учитывать при построении теоретической модели электрофореза. Такие условия возникают, прежде всего, в методе мицеллярной электрокапиллярной хроматографии [2–4], где осуществляется электрофорез мицелл, содержащих молекулы или ионы, которые могут находиться как внутри этих мицелл, так и в окружающей свободной жидкости. Метод мицеллярной электрокапиллярной хроматографии был предложен для расширения возможностей традиционного капиллярного электрофореза. При построении модели предполагается, что процесс обмена молекулами или ионами между мицеллами и свободной жидкостью описывается кинетикой первого порядка. С точки зрения теоретика метод мицеллярной электрокапиллярной хроматографии близок к ситуации в хроматографии, возникающей тогда, когда разделяемые молекулы взаимодействуют друг с другом в неподвижной фазе и в объеме жидкости-носителя. Теоретическому рассмотрению этой ситуации посвящен ряд работ [5–9], где показано, что наличие химической реакции вносит заметные изменения в структуру хроматограммы, изменяя число и форму хроматографических пиков.

Первым естественным шагом в построении модели процесса является рассмотрение “чистой” кинетики обмена молекулами или ионами между мицеллами и свободной жидкостью в отсутствие электрического поля. Для полноты рассмотрения

данного вопроса и имея в виду дальнейшие возможные применения предлагаемой модели, например, в проточном фракционировании с вторичным равновесием [10–12], необходимо учесть в модели вытеснение ионов или молекул, находящихся в свободном объеме, мицеллами, объемная доля которых ϕ , может быть достаточно велика. Для “кинетической” скорости изменения концентрации ионов или молекул в мицелле c_2 можно записать уравнение

$$(\partial c_2 / \partial t)_k = k_1 c_1 - k_2 c_2, \quad (1)$$

где t – время; k_1 и k_2 – константы скорости “реакций” присоединения ионов или молекул к мицелле и соответственно выхода из мицеллы в свободную жидкость; c_1 – концентрация молекул или ионов в свободной жидкости. Константы k_1 и k_2 могут, в принципе, быть вычислены с помощью теории диффузионно-контролируемых реакций в жидкости [13]. Для “кинетической” скорости изменения концентрации молекул или ионов в свободной жидкости с учетом вытеснения можно записать уравнение

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \phi) c_1] \right\}_k = \phi (k_2 c_2 - k_1 c_1). \quad (2)$$

В различных экспериментальных условиях объемная доля мицелл ϕ может быть как постоянным параметром, так и функцией координат и времени. Вместо концентрации молекул или ионов в единичной мицелле (c_2) удобно ввести в рассмотрение среднюю концентрацию “связанных” молекул или ионов в единичном макроскопическом

объеме, который содержит достаточно большое число мицелл:

$$\bar{c}_2 = \varphi c_2.$$

Используя эту среднюю концентрацию “связанных” молекул или ионов, уравнения (1) и (2) можно переписать в следующем виде:

$$(\partial \bar{c}_2 / \partial t) = k_1 \varphi c_1 - k_2 \bar{c}_2, \quad (3)$$

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \varphi) c_1] \right\}_k = k_2 \bar{c}_2 - k_1 \varphi c_1. \quad (4)$$

Эти кинетические уравнения, как легко увидеть, отвечают условию сохранения полного числа “свободных” и “связанных” молекул или ионов в единичном макроскопическом объеме жидкости

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ [(1 - \varphi) c_1 + \bar{c}_2] \}_k = 0. \quad (5)$$

Следующим шагом является построение модели динамики процесса. При рассмотрении динамики процесса эволюции молекул или ионов в свободной жидкости можно ограничиться простейшей моделью их взаимодействия с мицеллами и считать последние просто областями пространства, недоступными для молекул или ионов свободной жидкости и не влияющими каким-либо образом на их распределение в пространстве.

В этом приближении конвективный и диффузионный поток молекул или ионов через единичный макроскопический объем жидкости может быть записан следующим образом:

$$\mathbf{J}_1 = (1 - \varphi) \left(\mathbf{v}_1 \frac{\bar{c}_1}{1 - \varphi} - D_1 \text{grad} \frac{\bar{c}_1}{1 - \varphi} \right), \quad (6)$$

где \mathbf{v}_1 – скорость движения “свободных” молекул или ионов во внешнем поле и(или) потоке, D_1 – их коэффициент диффузии, а c_1 – средняя концентрация “свободных” молекул или ионов с учетом вытеснения их мицеллами

$$\bar{c}_1 = (1 - \varphi) c_1. \quad (7)$$

“Связанные” молекулы или ионы движутся в потоке и(или) в поле, и диффундируют вместе с мицеллами, поэтому их поток через единичный макроскопический объем может быть записан в виде

$$\mathbf{J}_2 = \mathbf{v}_2 \bar{c}_2 - D_2 \text{grad} \bar{c}_2, \quad (8)$$

где \mathbf{v}_2 – скорость конвективного переноса, а D_2 – их коэффициент диффузии. Несмотря на то, что поток мицелл, в экспериментальных условиях является, как правило, стационарным, поток “связанных” молекул или ионов, описываемый уравнением (8), может изменяться со временем вследствие взаимодействия “свободных” и “связанных” молекул или ионов.

Изложенные выше рассуждения позволяют, используя стандартные методы, записать уравнения, полностью описывающие динамику и кинетику процесса движения взаимодействующих мицелл и молекул или ионов в поле и(или) потоке, в следующем виде:

$$\frac{\partial \bar{c}_1}{\partial t} = k_2 \bar{c}_2 - \frac{k_1 \varphi}{1 - \varphi} \bar{c}_1 + \text{div} \left[(1 - \varphi) \left(-\mathbf{v}_1 \frac{\bar{c}_1}{1 - \varphi} + D_1 \text{grad} \frac{\bar{c}_1}{1 - \varphi} \right) \right], \quad (9)$$

$$\frac{\partial \bar{c}_2}{\partial t} = \frac{k_1 \varphi}{1 - \varphi} \bar{c}_1 - k_2 \bar{c}_2 + \text{div} \left[-\mathbf{v}_2 \bar{c}_2 + D_2 \text{grad} \bar{c}_2 \right]. \quad (10)$$

Система уравнений (9), (10), вероятно, является достаточной для описания эволюции системы, содержащей два сорта частиц, растворенных или взвешенных в жидкости и взаимодействующих друг с другом по кинетике первого порядка, когда объемная доля одного из типов частиц не является пренебрежимо малой. Система уравнений (9), (10) допускает очевидные обобщения на случаи более сложной кинетики взаимодействия частиц, например, при образовании дублетов и триплетов частиц в электрофорезе и проточном фракционировании.

Мицеллярная электрокапиллярная хроматография является наиболее простым, с точки зрения теоретика, процессом, где движение частиц происходит по единственной координатной оси z , и объемная доля мицелл является постоянным параметром. В этом случае уравнения (9), (10) принимают вид

$$\frac{\partial \bar{c}_1}{\partial t} = k_2 \bar{c}_2 - \frac{k_1 \varphi}{1 - \varphi} \bar{c}_1 - b_1 E \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial z} + D_1 \frac{\partial^2 \bar{c}_1}{\partial z^2}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial \bar{c}_2}{\partial t} = \frac{k_1 \varphi}{1 - \varphi} \bar{c}_1 - k_2 \bar{c}_2 - b_2 E \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial z} + D_2 \frac{\partial^2 \bar{c}_2}{\partial z^2}, \quad (12)$$

где b_1 и b_2 – электрофоретические подвижности “свободных” ионов и мицелл соответственно, а E – напряженность электрического поля. Описание формы пика с помощью уравнений (11), (12) сводится к вычислению его моментов [1, 6]

$$M_{1,2}^n = \int_{-\infty}^{\infty} z^n dz \bar{c}_{1,2}(z, t), \quad n = 0, 1, 2. \quad (13)$$

Обычно считают, что выходной пик имеет гауссову форму и ограничиваются вычислением моментов M^0 , M^1 и M^2 , для которых, умножая уравнения (11), (12) на z^n и интегрируя их в преде-

лах $\pm\infty$ и используя интегрирование по частям, получаем

$$\frac{\partial M_1^n}{\partial t} = k_2 M_2^n - \frac{k_1 \Phi}{1 - \Phi} M_1^n + \quad (14)$$

$$+ nb_1 E M_1^{n-1} + n D_1 M_1^{n-2},$$

$$\frac{\partial M_2^n}{\partial t} = \frac{k_1 \Phi}{1 - \Phi} M_1^n - k_2 M_2^n + \quad (15)$$

$$+ nb_2 E M_2^{n-1} + n D_2 M_2^{n-2}.$$

Поскольку в модели предполагается кинетика обмена молекулами или ионами первого порядка, уравнения (14), (15) представляют собой линейные дифференциальные уравнения, которые удобно решать с помощью преобразования Лапласа

$$M_{1,2}^n(s) = \int_0^\infty e^{-st} M_{1,2}^n(t) dt.$$

Принято считать, что если регистрируется суммарная концентрация “свободных” и “связанных” молекул или ионов, то

$$M_1^0(t=0) + M_2^0(t=0) = 1, \quad (16)$$

$$M_1^0(t=0) = 1 - \Phi_0, \quad (17)$$

$$M_2^0(t=0) = \Phi_0, \quad (18)$$

где Φ_0 – отношение числа “связанных” молекул или ионов к общему их числу в начале эксперимента. С учетом выражений (18)–(21) получаем из выражений (16), (17)

$$M_1^0 = \frac{[(1 - \Phi)/s] + (1 - \Phi_0)\tau}{1 + s\tau}, \quad (19)$$

$$M_2^0 = \frac{\Phi/s + \Phi_0\tau}{1 + s\tau}, \quad (20)$$

где

$$\Phi = k\phi/[1 + (k - 1)\phi] \quad (21)$$

равновесное отношение числа “связанных” молекул или ионов к полному их числу, а

$$k = k_1/k_2 \quad (22)$$

равновесный термодинамический коэффициент распределения молекул или ионов между свободной жидкостью и жидкостью, находящейся в мицеллах,

$$\tau = 1 - \phi/[(1 - \phi)k_2 + \phi k_1] \quad (23)$$

характерная постоянная времени “реакции обмена” молекулами или ионами между свободной жидкостью и мицеллами. Параметр Φ может быть характеризован как коэффициент емкости

фазы, состоящей из мицелл. При временах, намного превышающих время τ , нулевые моменты (19) и (20) приходят к своим равновесным значениям (при $s\tau \ll 1$):

$$M_1^0(t = \infty) = 1 - \Phi, \quad (24)$$

$$M_2^0(t = \infty) = \Phi. \quad (25)$$

При временах $t \approx \tau$ поведение нулевых моментов пика определяется, в значительной степени, начальным распределением молекул или ионов между свободной жидкостью и мицеллами. При $\Phi_0 = \Phi$ нулевые моменты в любой момент времени описываются выражениями (24), (25).

Подставляя выражения (19) и (20) в лаплас-изображения уравнений (14) и (15) для первых моментов соответственно и складывая получившиеся уравнения, получаем

$$M_1^1 + M_2^1 = \frac{E}{s(1 + s\tau)} \times \left\{ \frac{(1 - \Phi)b_1 + \Phi b_2}{s} + [(1 - \Phi_0)b_1 + \Phi_0 b_2]\tau \right\}. \quad (26)$$

Как правило, эксперименты по электромицеллярной капиллярной хроматографии и электрофорезу занимают время $t \gg \tau$. В этом случае справедливо приближенное разложение

$$1/(1 + s\tau) \approx 1 - s\tau,$$

и выражение (26) может быть записано в приближенном виде

$$M_1^1 + M_2^1 = E \left[\frac{(1 - \Phi)b_1 + \Phi b_2}{s^2} + \frac{(\Phi_0 - \Phi)(b_2 - b_1)\tau}{s} \right]. \quad (27)$$

Этому лаплас-изображению соответствует оригинал

$$M_1 = M_1^1 + M_2^1 = E \{ [(1 - \Phi)b_1 + \Phi b_2]t + (\Phi_0 - \Phi)(b_2 - b_1)\tau \}. \quad (28)$$

Здесь и в дальнейшем обозначения без верхних индексов используются для суммарных моментов.

Первый член выражения (28) хорошо известен и понятен. Поскольку молекулы или ионы, в среднем, равновесно распределены между свободной жидкостью и мицеллами, они движутся в электрическом поле со скоростью, соответствующей “средневзвешенной” электрофоретической подвижности

$$(1 - \Phi)b_1 + \Phi b_2.$$

Второй член выражения (28) содержит память о начальном распределении молекул или ионов

между свободной жидкостью и мицеллами и о процессе их перераспределения, приводящем к равновесному распределению молекул или ионов между свободной жидкостью и мицеллами. С точки зрения возможного получения новой информации о молекулах или ионах, наибольший интерес представляет именно этот второй член, содержащий чисто кинетический параметр τ , который раньше не рассматривался исследователями в этой области, насколько известно автору.

Исключая моменты M_1^1 или M_2^2 соответственно с помощью выражения (26) из лаплас-изображений (14) и (15), получаем выражения для первых моментов распределения "свободных" и "связанных" молекул или ионов

$$M_1^1 = \frac{E}{(1+s\tau)^2} \left\{ \frac{1-\Phi}{s} \left[\frac{(1-\Phi)b_1 + \Phi b_2}{s} \right] + \right. \quad (29)$$

$$\left. + \tau[(1-\Phi_0)b_1 + \Phi_0 b_2] + \left[\frac{1-\Phi}{s} + (1-\Phi_0)\tau \right] b_1 \tau \right\},$$

$$M_2^1 = \frac{E}{(1+s\tau)^2} \left\{ \frac{\Phi}{s} \left[\frac{(1-\Phi)b_1 + \Phi b_2}{s} + \right. \quad (30)$$

$$\left. + \tau[(1-\Phi_0)b_1 + \Phi_0 b_2] \right\} + \left[\frac{\Phi}{s} + \Phi_0 \tau \right] b_2 \tau \left. \right\}.$$

Сложив лаплас-изображения уравнений (14) и (15) для вторых моментов и разделив полученное выражение на s , получаем для суммарного второго момента пика

$$M_2 = \frac{2}{s} [E(b_1 M_1^1 + b_2 M_2^1) + D_1 M_1^0 + D_2 M_2^0]. \quad (31)$$

После подстановки выражений (19), (20), (29) и (30) в выражение (31) мы имеем

$$M_2 = \frac{2}{s(1+s\tau)} \left\{ D_1 \left[\frac{1-\Phi}{s} + (1-\Phi_0)\tau \right] + \right. \quad (32)$$

$$\left. + D_2 \left(\frac{\Phi}{s} + \Phi_0 \tau \right) \right\} + \frac{2E^2}{s(1+s\tau)^2} \left\{ \frac{[(1-\Phi)b_1 + \Phi b_2]^2}{s^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{[(1-\Phi)b_1 + \Phi b_2][(1-\Phi_0)b_1 + \Phi_0 b_2]\tau}{s} + \right.$$

$$\left. + [b_1^2(1-\Phi) + b_2^2\Phi] \frac{\tau}{s} + \tau^2 [b_1^2(1-\Phi_0) + b_2^2\Phi_0] \right\}.$$

Первый член в фигурных скобках выражения (32) представляет собой диффузионное размытие пика с учетом начальной неравновесности распре-

деления ионов или молекул между свободной жидкостью и мицеллами. Он имеет ту же структуру, что и выражение для первого суммарного момента M_1 , и при временах $t \gg \tau$ вычисляется аналогичным способом. В результате мы имеем для диффузионного размытия при больших временах выражение

$$M_{2d} = \frac{2}{s^2} [D_1(1-\Phi) + D_2\Phi] + \quad (33)$$

$$+ \frac{2\tau}{s} (D_2 - D_1)(\Phi_0 - \Phi),$$

которое аналогично по структуре выражению (29). Второй член в фигурных скобках пропорционален постоянной времени τ и может быть определен как кинетическое размытие пика. Для его вычисления необходимо разложить в ряд по малому (при больших временах) параметру $s\tau$ выражение $1/(s\tau + 1)^2$ и при его перемножении с членами, содержащимися в фигурных скобках, оставить для дальнейшего рассмотрения только члены с отрицательными степенями параметра s , соответствующие оригиналам, которые представляют собой положительные степени переменной t . Анализируя вторую часть выражения (32), можно увидеть, что для этой цели достаточно ограничиться разложением

$$1/(s\tau + 1)^2 \approx 1 - 2s\tau + 3s^2\tau^2. \quad (34)$$

После подстановки выражения (34) в выражение (32) и простых, но громоздких преобразований получаем кинетическую составляющую второго момента

$$M_{2k} = \left\{ \frac{2}{s^3} [b_1(1-\Phi) + b_2\Phi]^2 + \frac{2\tau}{s^2} [\Phi(1-\Phi) \times \right. \quad (35)$$

$$\times (b_1 - b_2)^2 + [(1-\Phi)b_1 + \Phi b_2](b_2 - b_1)(\Phi_0 - \Phi)] +$$

$$\left. + \frac{2\tau^2}{s} [(\Phi_0 - \Phi)(b_2 - b_1)^2(1 - 2\Phi) - \right.$$

$$\left. - \Phi(1-\Phi)(b_1 - b_2)^2] \right\} E^2.$$

Пользуясь таблицей лаплас-преобразований [14], легко вычислить оригинал выражения (35). Определяя после этого с помощью выражения (28) среднеквадратичную ширину пика $\sigma = M_2 - M_1^2$, получаем для последней

$$\sigma^2 = 2[D_1(1-\Phi) + D_2\Phi + \Phi(1-\Phi)\tau(b_1 - b_2)^2 E^2] t + 2(\Phi_0 - \Phi) \times \quad (36)$$

$$\times [(1-\Phi_0 - \Phi)(b_2 - b_1)^2 \tau^2 + (D_2 - D_1)\tau] E^2.$$

Выражения (28) и (36) позволяют исследовать возможность и эффективность процессов электромицеллярной капиллярной хроматографии при различных условиях эксперимента. Наиболее простая, с точки зрения теоретика, ситуация возникает при осуществлении процесса “с самого начала” в равновесных условиях, когда $\Phi_0 = \Phi$. При этом выражения (28) и (36) переходят в следующие:

$$M_{1eq} = [b_1(1 - \Phi) + b_2\Phi]t, \quad (37)$$

$$\sigma_{eq}^2 = 2[D_1(1 - \Phi) + D_2\Phi + \Phi(1 - \Phi)(b_1 - b_2)^2 E^2 \tau]t. \quad (38)$$

Как видно из выражений (37) и (38), в “изначально” равновесных условиях первый момент, а с ним и скорость пробы зависят только от коэффициента емкости мицелл Φ и подвижностей молекул или ионов и мицелл. Кинетика обмена молекулами или ионами может вносить существенный вклад в ширину пика, если только коэффициент емкости мицелл не близок к нулю или единице. В последних случаях практически все молекулы или ионы находятся либо в свободной жидкости, либо в мицеллах и никакого обмена частиц между двумя фазами практически нет. Остановимся на случае, когда $\Phi \approx 1$. В этом случае

$$M_{1eq} \approx \Phi b_2 t, \quad (39)$$

$$\sigma_{eq}^2 \approx 1 D_2 \Phi t. \quad (40)$$

Это представляется довольно выгодной ситуацией для разделения молекул или ионов по параметру Φ , поскольку мицеллы имеют обычно довольно большие размеры (~ 0.1 мкм) и, следовательно, малые коэффициенты диффузии. При этом ширина пика должна быть относительно малой, а разделение – эффективным.

Наличие “кинетического” вклада в ширину линии делает принципиально возможным определение постоянной времени обмена τ по ширине пика или по зависимости $M_1(t)$. Оценим вклад кинетики в ширину пика в “изначально равновесном” эксперименте, когда $\Phi_0 = \Phi$, положим при $\Phi = 1/2$. Тогда из выражения (38) получаем

$$\sigma_{eq}^2 = \left[D_1 + D_2 + \frac{(b_1 - b_2)^2}{2} E^2 \tau \right] t. \quad (41)$$

Обычно коэффициент диффузии ионов или молекул намного больше, чем коэффициент диффузии мицелл, и составляет $D_1 \approx 10^{-5}$ см²/с. Напряженность поля в экспериментах по электрофорезу или мицеллярной электрокапиллярной хроматографии составляет $\sim 10^{-4}$ В/см, а подвижность ионов имеют порядок 10^{-4} см²/с. Очевидно, что постоянная времени обмена τ не может быть меньше, чем время диффузионного установления равновесия

внутри мицеллы $\tau_{\min} = r_1^2/D$, где r_1 – радиус мицеллы, а D – коэффициент диффузии молекулы или иона внутри мицеллы. Последний, вероятно, не слишком отличается от их коэффициента диффузии в свободной жидкости. Можно положить $r_1 \approx 10^{-5}$ см, $D \approx 10^{-5}$ см²/с, при этом $\tau_{\min} \approx 10^{-5}$ с. Подставляя эти значения в выражение (41), можно увидеть, что вклады диффузии и кинетики обмена в рассмотренных условиях имеют один и тот же порядок величины. В принципе, напряженность электрического поля в экспериментах, подобных электрофоретическим, может достигать 10^5 В/см. При этом, как следует из проделанных выше оценок, ширина пика в мицеллярной электрокапиллярной хроматографии может практически целиком определяться кинетикой обмена. Если же наоборот, стоит задача исключить влияние кинетики на процесс, необходимо уменьшить размеры мицелл или переходить к частицам, которые адсорбируют молекулы или ионы в тонком поверхностном слое. При этом значение постоянной времени должно уменьшиться.

Другая возможность получения информации о кинетике обмена заключается в использовании существенно неравновесного начального распределения молекул или ионов. При большой емкости мицелл ($\Phi \approx 1$) и введении пробы непосредственно в свободную жидкость ($\Phi_0 = 0$), выражения (28) и (36) принимают вид

$$M_1 = b_2 E t + (b_1 - b_2) E \tau, \quad (42)$$

$$\sigma^2 = 2 D_2 t + D_1 \tau. \quad (43)$$

Из выражений (42) и (43) видно, что при неравновесном начале процесса, экстраполируя зависимость $(\sigma)^2$ и $M_1(t)$ к $t = 0$, можно получить значение постоянной времени обмена τ , если известны электрофоретические подвижности b_1 и b_2 или коэффициент диффузии D_1 .

Таким образом, предложенная модель электромицеллярной капиллярной хроматографии дает в результате заметный вклад кинетических параметров обмена молекулами или ионами между свободной жидкостью и мицеллами в параметры пика. Такая зависимость позволяет, в принципе, использовать этот метод для изучения как кинетики обмена, так и самих мицелл. С точки зрения теоретика большой интерес представляет обратная задача: определение концентрационной зависимости скорости “прямой” и “обратной” реакции обмена по данным мицеллярной электрокапиллярной хроматографии. Вероятно, было бы чрезвычайно интересно использовать в качестве мицелл-объектов изучения различные частицы сорбентов или даже живые клетки. Вероятно, “неравновесный” ввод пробы может позволить использование электрокапиллярной хроматографии в исследованиях, где сейчас используется проточно-инжекционный

анализ. При этом анализ кинетики реакции с помощью электрофореза может быть более эффективным, поскольку гидродинамическое размытие пика здесь отсутствует.

Необходимо хотя бы кратко обсудить также возможность наблюдения "расщепления" пиков, соответствующих молекулам или ионам, находящимся в свободной жидкости и в молекулах. В работе [6], где теоретически изучалась модель, чрезвычайно близкая "по буквам" к модели, рассмотренной в данной работе, предсказана такая возможность при временах $t \cong \tau$. Но, к сожалению, авторы [6] практически не приняли во внимание размытие среднеквадратичной ширине пика, вызванного неравновесностью начального распределения молекул или ионов между свободной жидкостью и мицеллами (в модели данной работы), которое по порядку величины примерно равно разности первых моментов "расщепленных" пиков. Это обстоятельство существенно затрудняет использование сделанных в работе [6] предсказаний. Но в другой работе [8], где рассматривалась схожая модель, с помощью комбинации численных и аналитических расчетов показано, что для определенной области значений параметров хроматографического процесса возможность наблюдения "расщепленных" пиков существует. Все это делает достаточно перспективным исследование возможности определения кинетических констант методом электромицеллярной капиллярной хроматографии с искусственно создаваемым в начальный момент времени неоднородным распределением частиц. К сожалению, такое исследование выходит за рамки настоящей работы.

В заключение автор выражает благодарность М. Мартэну за полезное обсуждение возможностей проточного фракционирования с вторичным равновесием, послужившее импульсом для начала данного исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 95-03-08390а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grushka Eli* // Theoretical Advancement in Chromatography and related Separation Techniques / Ed. by Dondi, G. Gnison. Netherlands: Kluwer Acad. Publishers, 1992. P. 607–632.
2. *Terabe S., Otsuka K. et al.* // Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 111.
3. *Terabe S., Otsuka K., Ando T.* // Ibid. 1985. V. 57. P. 834.
4. *Chao-Xuan Zhang, Zeng-Rei Sun, Da-Kui Ling* // J. Chromatogr. 1993. V. 655A. P. 309.
5. *Halvorson H.R., Ackers G.K.* // J. Biol. Chem. 1967. V. 249. P. 1074.
6. *Курбенин О.И., Виленчик Л.З., Готлиб Ю.Я., Бельский Б.Г.* // Биофизика. 1977. Т. 22. № 4. С. 582.
7. *Giddings J.C.* // J. Chem. Phys. 1959. № 7. P. 1462.
8. *Мелневский Г.В., Елькин Г.Э., Самсонов Г.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 7. С. 1642.
9. *Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э.* Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986.
10. *Berthod A., Armstrong D.W.* // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 2410.
11. *Berthod A., Armstrong D.W., Myers M.N., Giddings J.C.* // Ibid. 1988. V. 60. P. 2138.
12. *Martin M.* // Chromatographia. 1992. V. 34. № 5–8.
13. *Туницкий Н.Н., Каминский В.Л., Тимашев С.Ф.* Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972.
14. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1968.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 533.66.063

**МОДЕЛЬ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО МАССОПЕРЕНОСА
РАСТВОРИТЕЛЯ ЧЕРЕЗ КОМПОЗИТНУЮ МЕМБРАНУ**

© 1996 г. В. В. Угрозов, И. Б. Елкина

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 05.12.94 г.

Предложена модель неизотермического массопереноса растворителя через композитную мембрану в процессе термопервaporation. Получено аналитическое выражение для потока растворителя, проникающего через мембрану. Изучено влияние различных параметров композитной мембраны и условий проведения термопервaporation на величину потока растворителя. Показано, что при малой толщине активного слоя мембраны может быть заметным влияние подложки на поток растворителя.

Мембранные методы разделения жидких растворов при наличии градиента температуры, как движущей силы процесса переноса, привлекают все большее внимание исследователей. Одним из таких методов является мембранная дистилляция, впервые предложенная в [1]. Суть процесса мембранной дистилляции (МД) заключается в селективном переносе паров летучего компонента через поры гидрофобной микропористой мембраны от более теплой поверхности мембраны к более холодной [1–3]. Движущая сила МД – разность температур на сторонах такой мембраны, разделяющей два раствора (горячий и холодный) различной концентрации (рис. 1). Известно несколько способов реализации МД [4–8].

Процесс МД достаточно эффективен для разделения жидких растворов неорганической природы и растворов с небольшим содержанием органических веществ. Однако для растворов, содержащих заметное количество органических примесей или в присутствии некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ) метод МД может быть не эффективным в силу потери гидрофобности мембраны [9]. Поэтому для расширения возможностей указанного метода разделения было предложено наносить на поверхность гидрофобной мембраны, обращенной к разделяемому раствору, гидрофильный непористый слой (т.е. использовать композитную мембрану, см. рис. 1). Процесс термомембранного разделения растворов с использованием такой мембраны получил название в литературе – термопервaporation (ТПВ) [10]. В работах [11, 12] экспериментально показано, что использование композитных мембран позволяет эффективно обессоливать морскую воду. Авторами [13] также экспериментально показано, что данный метод может быть весьма эффективен при разделении водно-спиртовых и других растворов. Однако теоретичес-

ких исследований этого процесса в литературе не проводилось.

Цель настоящей работы – изучить механизм неизотермического массопереноса растворителя через композитную мембрану в процессе ТПВ и влияние различных характеристик композитной мембраны, а также условий проведения ТПВ на величину потока растворителя, проникающего через мембрану.

Рассмотрим механизм неизотермического массопереноса растворителя через композитную мембрану, состоящую из активного непористого гидрофильного слоя малой толщины (l), нанесенного на гидрофобную микропористую подложку толщиной δ (рис. 2), разделяющую объемы 1 и 2, в которых протекает растворитель при температурах T_h и T_c , в процессе контактной термопервaporation.

Заметим, что данный механизм массопереноса растворителя протекает в две стадии: 1) перенос через гидрофильный активный слой; 2) перенос через гидрофобную микропористую мембрану (подложку). Будем полагать, что перенос растворителя в активном слое протекает по механизму растворение–диффузия [14]. Кроме того, считаем, что активный слой однороден и не набухает, поскольку жестко связан с подложкой. Тогда поток растворителя через этот слой может быть записан в виде

$$J_m = D(T)Mdc_m/dx, \quad (1)$$

где J_m – поток растворителя через активный слой мембраны, $D(T)$ – коэффициент диффузии растворителя в активном слое мембраны, c_m – молярная концентрация растворителя в активном слое, x – поперечная координата, T – локальное распределение температуры вдоль активного слоя, M –

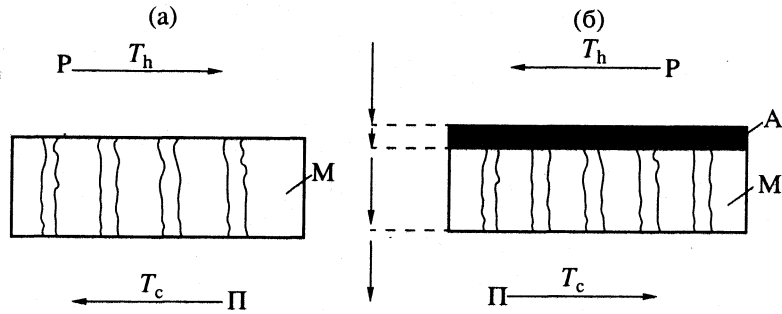


Рис. 1. Схематическое изображение процессов мембранной дистилляции, через гидрофобную микропористую мембрану М (а) и термопервапорации через композитную мембрану с активным слоем – А и гидрофобную микропористую мембрану М (б); Р – раствор с температурой T_h , Π – пермеат с температурой T_c ($T_h > T_c$).

молекулярная масса растворителя. Проинтегрировав уравнение (1) по x , получим

$$J_m = D_m(c_{mp} - c_{m1})/l, \quad (2)$$

где c_{mp} и c_{m1} – молярные концентрации растворителя на границах активного слоя мембраны,

$$D_m = \int_0^l \frac{1}{D(T_m)} dx.$$

Из условия равенства химических потенциалов на границе раствор/активный слой имеем

$$a_m = \gamma_m(T_p)c_{mp} = 1, \quad (3)$$

где a_m – активность растворителя в активном слое мембраны, T_p – температура на границе растворитель/активный слой, $\gamma_m(T_p)$ – коэффициент активности при температуре T_p . Из (3) следует

$$c_{mp} = 1/\gamma_m(T_p). \quad (4)$$

Предположим, что на границе активный слой/гидрофобная мембрана (т.е. $x = l$) также устано-

вилось равновесие. Кроме того, учтем, что в порах гидрофобного слоя наряду с парами растворителя практически всегда присутствует воздух. Тогда из равенства химических потенциалов получим

$$c_{m1} = p_1(T_1)/(p_{0s}(T_1)\gamma_m(T_1)), \quad (5)$$

где $p_1(T_1)$ – парциальное давление пара растворителя при температуре T_1 на границе активный слой/гидрофобная микропористая мембрана, $p_{0s}(T_1)$ – давление насыщенного пара растворителя при T_1 .

Подставляя (3)–(5) в (2), получаем

$$J_m = P_m(p_{0s}(T_1) - p_1(T_1)\gamma_m(T_p)/\gamma_m(T_1))/\Lambda, \quad (6)$$

$$P_m = D_m M \Lambda / (l \gamma_m(T_p) p_{0s}(T_1)), \quad (7)$$

где $\Lambda = l + \delta$ – толщина композитной мембраны, P_m – проницаемость активного слоя. Как видно из (7), проницаемость растворителя в активном слое зависит от отношения его толщины к толщине всей мембраны, а также температур на ее границах.

На второй стадии, поскольку микропористая мембрана гидрофобна, естественно предположить, что массоперенос реализуется по механизму мембранной дистилляции. Как было показано в работах [2, 15], поток пара в процессе мембранной дистилляции описывается следующим выражением:

$$J_k = C_m(p_1(T_1) - p_{0s}(T_2)), \quad (8)$$

$$C_m = M \epsilon D_{vp} / [q \delta R \bar{T} (1 + Kn)], \quad (9)$$

где R – газовая постоянная, $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$, T_2 – температура на поверхности гидрофобной мембраны со стороны холодного раствора, D_{vp} – коэффициент молекулярной диффузии, ϵ и q – эффективные пористость и извилистость мембраны, C_m – коэффициент паропроницаемости микропористой мембраны, $Kn = D_{vp}/D_k$ – параметр Кнудсена, D_k – коэффициент Кнудсена.

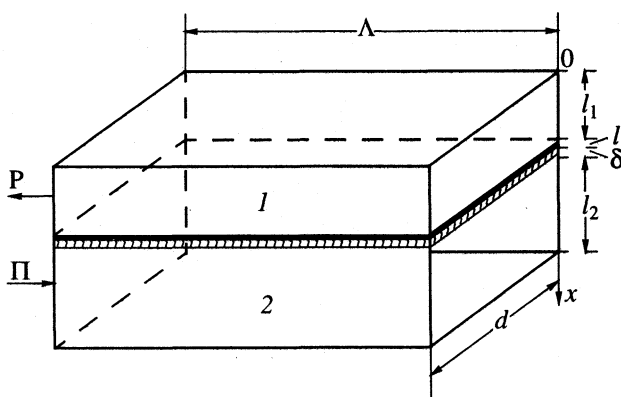


Рис. 2. Схематическое изображение мембранной ячейки с композитной мембраной для проведения контактной термопервапорации; Р и Π – раствор и пермеат, Λ – длина ячейки, l и δ – толщина активного слоя и микропористой подложки, l_i – высота i -го канала, d – ширина каналов.

С учетом непрерывности массового потока (т.е. $J_m = J_k = J$) из (6)–(9) находим

$$J = P_k [p_{0s}(T_1) - p_{0s}(T_2)] / \Lambda, \quad (10)$$

$$1/P_k = 1/P_m + 1/P_\delta, \quad (11)$$

где J – удельный поток растворителя через композитную мембрану, P_k и P_δ – коэффициенты проницаемости композитной и микропористой мембран в процессе ТПВ, $P_\delta = C_m \Lambda$. Из (11) с учетом (7) и (9) следует, что в общем случае проницаемость композитной мембраны в процессе термопервапарации определяется мембранными характеристиками как активного слоя, так и подложки.

Оценим влияние на поток растворителя активного слоя и подложки в случае, когда растворителем является вода. При анализе использовались полученные ранее в ряде работ [2, 15] характеристики микропористых мембран $C_m = 4.5 \times 10^{-7}$ кг/(м² с Па), $\delta = 1.1 \times 10^{-4}$ м, $\epsilon = 0.75$, $q = 2$. Анализ показал, что влияние подложки на проницаемость композитной мембраны может быть заметным, если растворитель в активном слое имеет коэффициент диффузии $D_m = 10^{-11}$ м²/с, при характерном для многих систем полимер/растворитель¹ [16] значении $\gamma_m = 10^{-4}$ м³/моль. Из данных таблицы видно, что при использовании в качестве подложки гидрофобной микропористой мембраны с меньшим размером пор $r < 0.1$ мкм, влияние подложки на проницаемость композитной мембраны может быть заметным при большей толщине активного слоя.

Проанализируем влияние различных параметров на величину потока пара. Отметим, что выражение (11) может быть записано в более удобном для анализа виде [2, 4]

$$J = C_k (dp_{0s}/dT)_{\bar{T}} \Delta T, \quad (12)$$

где $\Delta T = T_1 - T_2$, $C_k = P_k/\Lambda$, C_k – эффективный коэффициент паропроводности композитной мембраны.

Заметим, что так как значения T_1 и T_2 неизвестны, то непосредственное вычисление J по формуле (12) невозможно. Для их определения и расчета J необходимо рассмотреть тепловой баланс в процессе термопервапарации, который схематически представлен на рис. 2. Тепловой баланс описывается следующей системой уравнений:

$$Q_1 = h_1(T_h - T_p), \quad (13)$$

$$Q_2 = \lambda_\alpha(T_p - T_1)/l + C_p C_k (dp/dT)_{\bar{T}} \Delta T, \quad (14)$$

$$Q_3 = [\lambda/\delta + C_k (dp/dT)_{\bar{T}} L] \Delta T, \quad (15)$$

$$Q_4 = h_2(T_2 - T_c), \quad (16)$$

где h_1 и h_2 – коэффициенты теплопередачи из объемов 1 и 2 к соответствующим поверхностям

Зависимости коэффициентов P_m и P_k (кг/(м² Па с)) от толщины активного слоя при $D_m = 10^{-11}$ м²/с и $T_h = 343$ К

l , мкм	$P_m \times 10^{11}$	$P_k \times 10^{12}$
10	0.1	0.98
1	1	8.3
0.1	10	33

Примечание. Значения P_δ для микропористой мембраны со средним радиусом пор $r = 0.25$ и < 0.01 мкм при $l = 1$ мкм составляют 5×10^{-11} и $< 10^{-11}$ кг/(м² Па с).

мембран, λ_α – теплопроводность активного слоя, λ – эффективная теплопроводность микропористой мембраны, $\lambda = \lambda_G \epsilon + \lambda_m(1 - \epsilon)$, λ_G и λ_m – теплопроводности пара растворителя и мембраны, L – скрытая теплота испарения, Q_j – потоки тепла: $j = 1$ – из объема горячего раствора l к поверхности активного слоя, $j = 2$ – через активный слой, $j = 3$ – через микропористую мембрану, $j = 4$ – с поверхности мембраны в объем холодного раствора 2, C_p – теплоемкость растворителя.

Из анализа системы уравнений (13)–(16) следует, что определить T_1 и T_2 возможно только численно. Однако в важном для практики случае, когда толщина активного слоя достаточно мала так, что $T_p = T_1$, из системы (13)–(16) находим

$$T_1 - T_2 = \tau(T_h - T_c), \quad (17)$$

$$\bar{T} = (T_1 + T_2)/2, \quad (18)$$

где $1/k = (1/H + 1/(\lambda/\delta + C_k L(dp/dT)_{\bar{T}}))$, $1/H = 1/h_1 + 1/h_2$, $\tau = k/[\lambda/\delta + C_k L(dp/dT)_{\bar{T}}]$.

Как видно из (17) разность температур на мембране ($T_1 - T_2$), меньше чем в объеме ($T_p - T_c$) в τ раз (т.е. в процессе термопервапарации, как и в случае мембранной дистилляции возникает эффект температурной поляризации [18]), $\tau = (T_1 - T_2)/(T_h - T_c)$ – коэффициент температурной поляризации. Подставляя (17) в (12), получим окончательное выражение для удельного потока растворителя через композитную мембрану

$$J = C_k (dp/dT)_{\bar{T}} (T_h - T_c) / [1 + (\lambda/\delta + C_k L(dp/dT)_{\bar{T}}) / H]. \quad (19)$$

Как видно из (19), удельный поток растворителя через композитную мембрану довольно сложным образом зависит от многих параметров. Проанализируем влияние некоторых из них.

Расчет J по формуле (19) был выполнен для случая, когда растворителем являлась вода, массообменные характеристики микропористой гидрофобной подложки были указаны ранее, а ее теплопроводность с учетом того, что $\lambda_G = 0.1$ Вт/(м² с) и $\lambda_m = 5 \times 10^{-3}$ Вт/(м² с) равнялась

¹ Отметим, что в случае воды указанными характеристиками обладали полимерные пленки из триацетат целлюлозы [17].

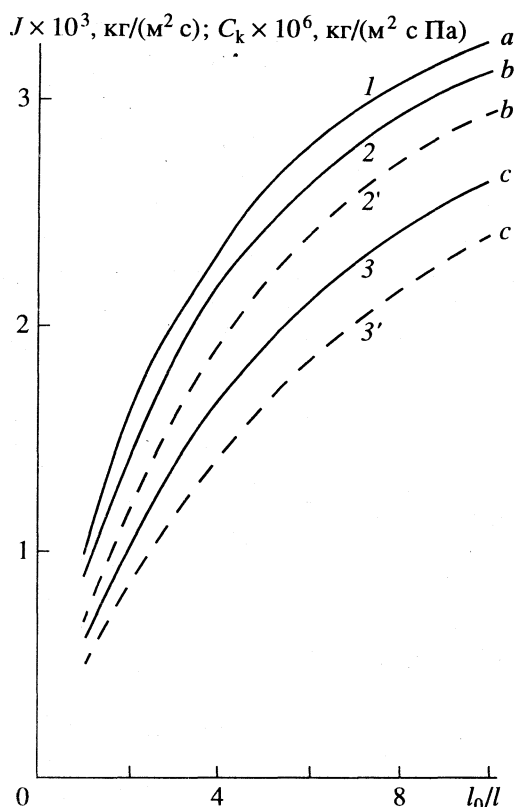


Рис. 3. Зависимости удельного потока растворителя (1–3) и коэффициента паропроницаемости композитной мембраны (2', 3') от толщины активного слоя при различных значениях E : 1 – 10; 2, 2' – 20; 3, 3' – 50 кДж/моль; $l_0 = 10^{-4}$ м.

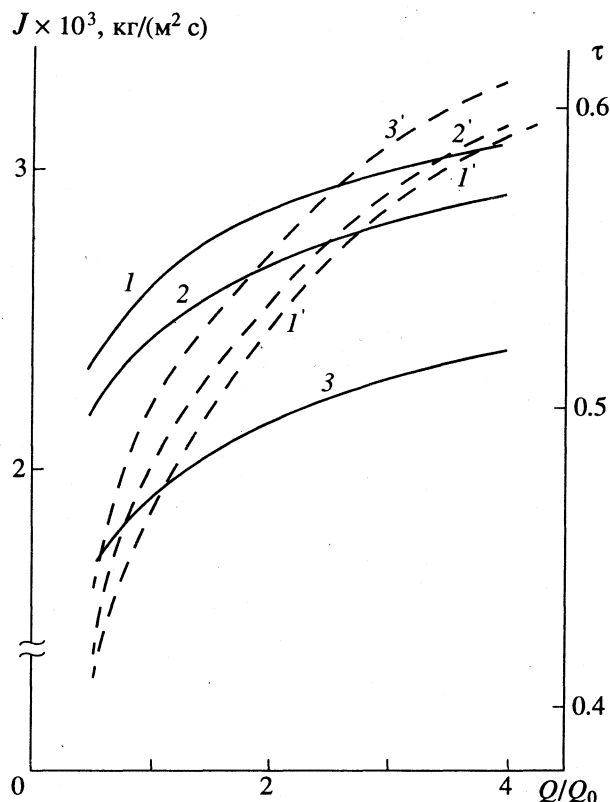


Рис. 4. Зависимости удельного потока растворителя (1–3) и коэффициента температурной поляризации (1'–3') от скорости раствора при различных значениях E : 1, 1' – 10; 2, 2' – 20; 3, 3' – 50 кДж/моль; $Q_0 = 5.6 \times 10^{-6}$ м³/с.

$\lambda = 0.048$ Вт/(м² с) в согласии с оценками теплопроводности многих мембран для мембранной дистилляции [19]. Активный слой имел толщину $l = 0.2$ мкм, $\gamma_m = 10^{-4}$ м³/моль, $D_0(343 \text{ К}) = 10^{-11}$ м²/с, а влияние температуры на коэффициент диффузии моделировалось зависимостью $D(T) = D_0 \exp(-E/RT)$ [20] (где E – параметр, изменяющийся в пределах $10 \text{ кДж/моль} < E < 50 \text{ кДж/моль}$ [21]). Характерные размеры мембранной ячейки и условия проведения экспериментов: $d = 0.05$ м, $l_1 = l_2 = 0.001$ м, $\Lambda = 0.25$ м, $Q = 5.6 \times 10^{-6}$ м³/с, $T_h = 343$ К, $T_c = 283$ К.

Из (17), (18) численно методом итераций определялись значения T_1 и T_2 . В случае ламинарного течения, как показано в [8], значения h_1 и h_2 могут быть рассчитаны из соотношения

$$h_i = 1.62(\text{Re}_i \text{Pr}_i \Lambda / d_i)^{1/3} \lambda_p / d_i, \quad (20)$$

где $\text{Pr} = \mu_c C_p / \lambda_p$ – число Прандля, $\text{Re}_i = Q_i d_i / s_i v_i$ – число Рейнольдса, $d_i = 2l_i d / (l_i + d)$, λ_p – теплопроводность раствора, Q_i – объемная скорость раствора; $v_i = \mu_i / \rho$; μ_i – динамическая вязкость растворителя; l_i – поперечный размер i -го канала ($i = 1, 2$), $s_i = dl_i$.

Как видно из рис. 3, поток растворителя растет с уменьшением толщины активного слоя l мембраны, что обусловлено ростом проницаемости активного слоя (и как следствие всей мембраны в целом C_k). Влияние объемной скорости на удельный поток растворителя показано на рис. 4. Как видно из него, с ростом Q возрастает J , что вызвано подавлением температурной поляризации. Увеличение $T_w = (T_h + T_c)/2$ также вызывает возрастание потока растворителя (см. рис. 5). Заметим, что обнаруженные зависимости J от Q и T_w экспериментально наблюдались в работах [11, 12]. Как видно из рис. 3, 4, удельный поток растворителя тем выше, чем слабее зависимость коэффициента диффузии от T , хотя из рис. 5 следует, что при $T_h > 333$ К величина J при $E = 50$ кДж/моль может быть больше J при $E < 50$ кДж/моль. Интересно также отметить, что, как видно из рис. 5, при $E = 10$ и 20 кДж/моль коэффициент паропроницаемости убывает с увеличением T_h , а при $E = 50$ кДж/моль – наоборот.

Таким образом, проведенный анализ механизма массопереноса растворителя через композитную мембрану с микропористой гидрофобной подложкой в процессе термопервапорации показал,

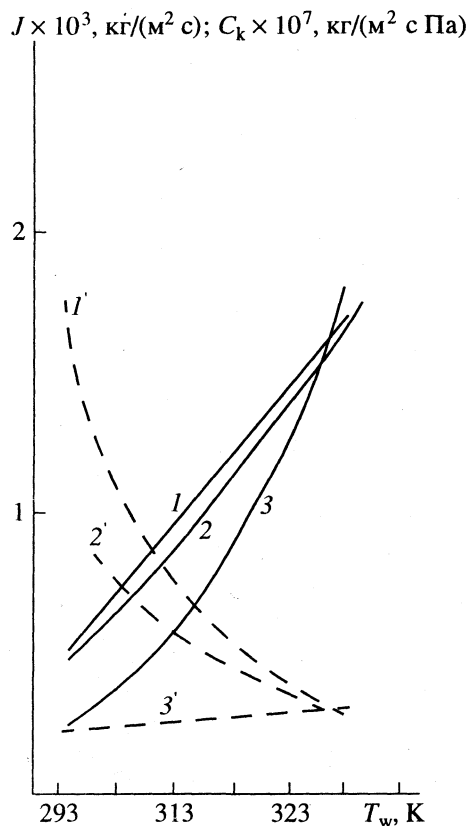


Рис. 5. Зависимости удельного потока растворителя (1-3) и коэффициента паропроницаемости композитной мембраны (1'-3') от $T_w = (T_h + T_c)/2$ при $\Delta T_w = (T_h - T_c) = 20$ К и различных значениях E : 1, 1' - 10, 2, 2' - 20, 3, 3' - 50 кДж/моль.

что влияние пористой подложки на процесс переноса растворителя через микропористую мембрану может оказаться сравнимым с влиянием активного слоя при условии, что растворитель в активном слое имеет коэффициент диффузии $D \sim 10^{-11}$ м²/с и толщина этого слоя $\delta < 1$ мкм. В таком случае могут быть достигнуты высокие значения ($J > 10$ кг/(м² ч)) потока растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Findley M.E. // Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 1967. V. 6. P. 226.
2. Угрозов В.В., Золотарев П.П., Тимашев С.Ф. // Теорет. основы хим. технологии. 1991. Т. 25. № 1. С. 17.
3. Тимашев С.Ф. // Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. С. 227.
4. Елкина И.Б., Золотарев П.П., Никулин В.Н., Угрозов В.В. // Химия и технология воды. 1992. Т. 14. № 7. С. 498.
5. Gostoli C., Sarti G.C. // Separ. Sci and Tech. 1987. V. 22. P. 855.
6. Kimura S., Nakao S.I. // J. Membr. Sci. 1987. V. 33. P. 287.
7. Basini L., D'Angelo G., Gobbi M. et al. // Desalination. 1987. V. 64. P. 245.
8. Schneider K., van Gassel T.J. // Chem. Ing. Technik. 1984. B. 56. S. 514.
9. Franken A.C.M., Nolten J.A.M., Mulder M.H.V. et al. // J. Membr. Sci. 1987. V. 33. P. 315.
10. Aptel P., Challard N., Cuny J., Neel J. // Ibid. 1976. V. 1. P. 271.
11. Ohta et al. // Desalination. 1990. V. 78. P. 177.
12. Ohta et al. // Ibid. 1991. V. 81. P. 107.
13. Franken A.C.M., Mulder M.H.V., Smolder C.A. // J. Membr. Sci. 1990. V. 57. P. 105.
14. Lee C.H. // J. Appl. Polymer Sci. 1975. V. 19. P. 83.
15. Зиневич С.Ю., Угрозов В.В., Золотарев П.П. // Теорет. основы хим. технологии. 1991. Т. 26. № 6. С. 793.
16. Brun J.P., Larchet C., Bulvestre G., Auclair B. // J. Membr. Sci. 1985. V. 25. № 1. P. 55.
17. Changluo Z., Moe L., Wei X., Wenchang J.I. // Desalination. 1989. V. 71. P. 1.
18. Ortiz-Zarate J.M., Garsia-Lopez F., Mengual J.I. // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1989. V. 14. P. 267.
19. Schofield R.W., Fane A.G., Fell C.I.D. // J. Membr. Sci. 1987. V. 33. P. 299.
20. Чалых А.Е., Злобин В.Б. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 903.
21. Чалых А.Е. // Диффузия в полимерах. М.: Химия, 1989. С. 265.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.123.2

БЕЗРЕАГЕНТНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ИОНИТАХ

© 1996 г. Н. Б. Ферапонтов, В. И. Горшков, Х. Т. Тробов,
Л. Р. Парбузина, О. Т. Гавлина, Н. Л. Струсовская

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

Поступила в редакцию 27.12.94 г.

Описан метод разделения смесей растворенных электролитов, содержащих тот же ион, что и противоион ионита. Метод основан на различиях в количествах воды и электролитов, проникающих в зерна ионита при отсутствии ионного обмена. Установлено, что для разделения не требуются вспомогательные реагенты, эффективность увеличивается с ростом концентрации раствора.

Обсуждаемый метод основан на различиях в количествах воды и электролитов, проникающих в зерна полимерных нерастворимых ионитов при отсутствии ионного обмена. Для разделения используются обычные органические иониты промышленного производства и колонны, применяемые для препаративного или промышленного разделения методами жидкостной хроматографии и ионного обмена.

Если в растворе все электролиты имеют тот же противоион, что и ионит, то ионного обмена не происходит, но молекулы растворенных электролитов могут проникать внутрь зерен ионита. Это явление, называемое сорбцией электролита так же, как и сорбция воды ионитом, интенсивно исследовалось в 50–60-е годы [1–3]. Однако сколь-нибудь серьезных практических применений для разделения электролитов предложено не было. Определенную негативную роль сыграл и общепринятый теоретический подход, основанный на квазигомогенной модели ионита и концепции доннановского распределения электролита. В соответствии с этим подходом, концентрация низкомолекулярного электролита в ионите должна быть существенно меньше, чем во внешнем растворе. Следует отметить также, что использовавшиеся экспериментальные методики включали весьма грубую операцию отделения зерен ионита от раствора.

В конце 80-х годов авторами была предложена иная модель [4], в которой принималось, что часть зерна ионита занимает раствор такого же состава, что и равновесный внешний раствор. Остальная часть представляет собой раствор полиэлектролита. Его компонентами являются полиэлектролит, вода и низкомолекулярные электролиты. Была разработана методика изучения равновесия, устанавливающегося между растворами низкомолекулярных электролитов и сшитыми полиэлектролитами, которая позволила достаточно точно определять состав (количества компонентов) полиэлектролитного раствора.

С помощью данной методики был изучен большой круг систем, различающихся природой электролитов и ионитов. Установлены значительные количественные различия в проникновении электролитов и воды внутрь зерен ионита. Это и послужило основой для разработки нового метода разделения смесей электролитов, который в отличие от ионообменных методов не использует вспомогательных реагентов и поэтому не нуждается в специальных затратах на регенерацию ионитов.

При изучении равновесия в откалиброванную колонку помещали известное количество ионита AR , где A – противоион, R – матрица с фиксированными ионами. Далее ионит приводили последовательно в равновесие с водой и растворами электролитов $AХ$, меняя в разных опытах концентрацию и природу электролита (X). В каждом эксперименте после приведения в равновесие колонку взвешивали, а по результатам анализа вышедшего из колонки раствора рассчитывали количество электролита в колонке (Q , г-экв). Подробнее методика описана в [5].

Из экспериментов получали две группы зависимостей, каждая из которых может быть использована для выбора условий разделения и предсказания его результатов¹.

1. *Зависимости $V^*(c)$.* Деление Q на концентрацию равновесного раствора дает величину $V^* = Q/c$ – эффективного объема, который занимал бы имеющийся в колонке электролит, если бы он находился в виде раствора с концентрацией c . Объем V^* является аналогом “удерживаемого объема” в жидкостной хроматографии. Для всех систем величины V^* были больше объема межзеренного пространства, а в ряде случаев превышали доступный для жидкости объем внутри колонны (объем колонны минус объем сухого полиэлектролита). Некоторые данные для примера

¹ В данной работе не рассматриваются вопросы определения состава полиэлектролитного раствора.

приведены на рис. 1. Величина V^* зависит от параметров используемого аппарата (объем колонки, количество ионита). Поэтому ее непосредственное применение позволяет находить характеристики процессов только для той колонки, для которой получены зависимости $V^*(c)$.

2. Зависимости количества или объема воды в ионите от концентрации. В качестве более универсальной равновесной характеристики можно использовать эффективный избыточный объем воды, который получается после вычитания V^* из доступного для жидкости объема колонны, или соответствующее количество молекул воды в расчете на одну обменную группу. Зависимости n_{H_2O} от c для хлоридной и нитратной форм анионита АВ-17 × 8 приведены на рис. 2. Для каждой ионной формы получается набор выходящих из одной точки и монотонно спадающих кривых. Для некоторых систем кривые частично располагаются в области отрицательных значений n_{H_2O} . Это отражает тот факт, что при соответствующих концентрациях отношение числа молей электролита и воды в зерне ионита выше, чем в равновесном растворе (т.е. концентрация электролита в ионите выше, чем концентрация в растворе).

Эти данные, а также результаты для других систем [5, 6], показывают, что разные электролиты в разной степени могут проникать в зерна ионита, причем изменяется и количество воды в полиэлектролитном растворе. Особенно важно, что различия увеличиваются по мере роста концентрации раствора. Из приведенных для примера в табл. 1 данных видно, что эти различия могут достигать значительных величин.

МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ

Рассмотрим разделение двухкомпонентной смеси. В наиболее простом варианте процесс проводится в колонне с неподвижным слоем ионита в две стадии – фронтальное разделение и вытеснение. В первой стадии исходный раствор смеси электролитов АХ и ВХ пропускается через колонну с ионитом RХ, находящимся в воде (например, смесь хлоридов через анионит в Cl⁻-форме).

В результате различий “сорбируемости” компонентов смеси после выхода из колонки некоторого количества воды начинает выходить раствор слабее сорбируемого компонента (см. рис. 3). Концентрация его нарастает и достигает концентрации в исходном растворе. Далее в растворе появляется второй компонент, концентрация его увеличивается и достигает исходной. После этого состав выходящего раствора равен составу входящего. Это означает, что сорбент в колонне при-

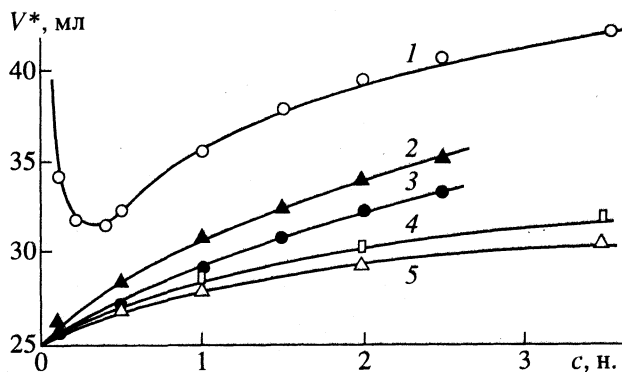


Рис. 1. Зависимости эффективного объема V^* от концентрации равновесного раствора; анионит АВ-17 × 8 в Cl⁻-форме, объем колонны 62 мл, обменная емкость 89 мг-экв: 1 – HCl, 2 – LiCl, 3 – CaCl₂, 4 – NaCl, 5 – KCl.

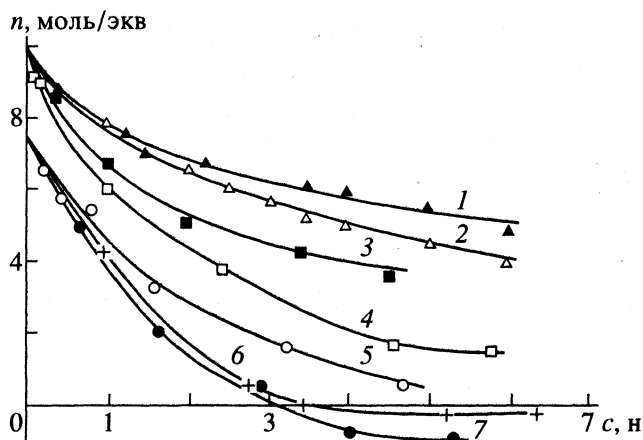


Рис. 2. Зависимости n_{H_2O} от c для анионита АВ-17 × 8 в Cl⁻ (1–4) и NO₃⁻ (5–7)-формах: 1 – KCl; 2 – NaCl; 3 – NH₄Cl; 4 – LiCl; 5 – NH₄NO₃; 6 – LiNO₃; 7 – Ca(NO₃)₂.

шел в равновесие с исходным раствором; первая часть цикла заканчивается.

После этого проводится вытеснение электролитов из колонны водой. В первых фракциях выходящего раствора состав идентичен составу исходного раствора. Затем концентрация первого компонента начинает уменьшаться, а второго – увеличиваться. После полного вымывания первого компонента из колонны выходит раствор

Таблица 1. Различия в количествах сорбированного ионитом АВ-17 × 8 в Cl⁻-форме электролита Δq, г-экв/г-экв обменных групп

c, н.	HCl–CaCl ₂	HCl–NaCl
1.0	0.066	0.083
2.0	0.178	0.212
3.0	0.254	0.344

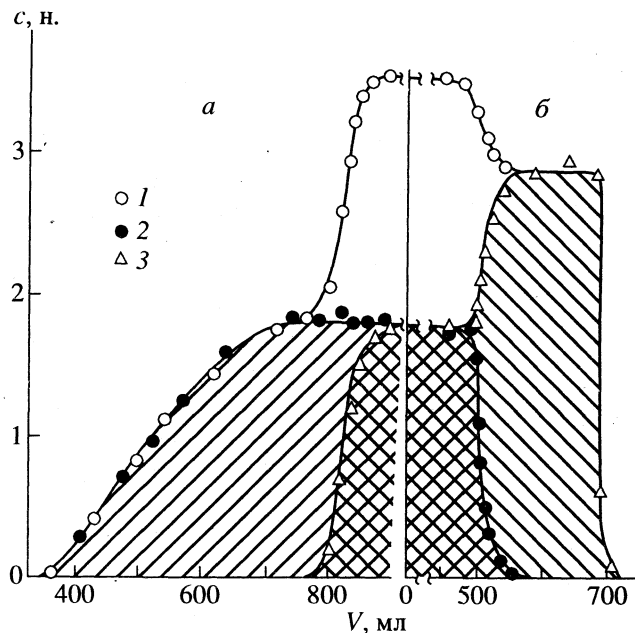


Рис. 3. Выходные кривые при разделении смеси 3.5 н. растворов HCl и CaCl_2 (1 : 1). Анионит АВ-17 \times 8 в Cl^- -форме. Обменная емкость 1270 мг-экв; *a* – фронтальное разделение, *б* – разделение при вытеснении; 1 – Cl^- , 2 – CaCl_2 , 3 – HCl .

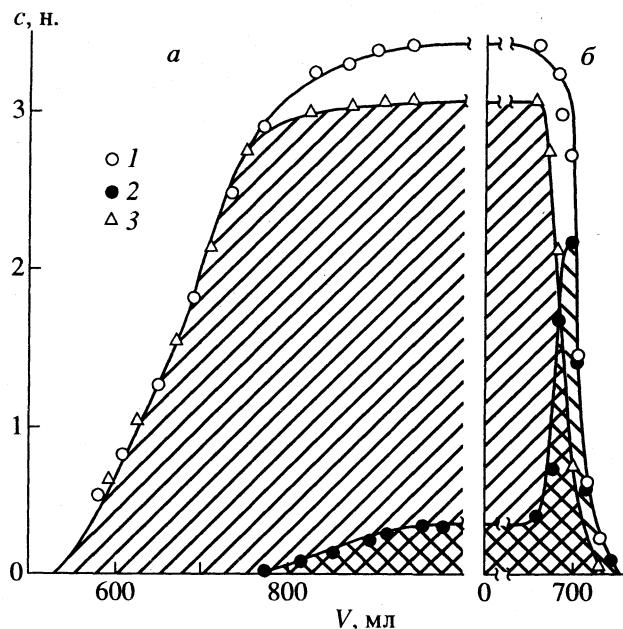


Рис. 4. Выходные кривые при разделении смеси 3.4 н. растворов NaCl и CaCl_2 (7.5 : 1); 3 – NaCl , остальные обозначения, колонна и анионит те же, что и на рис. 3.

“сильнее сорбируемого” второго компонента с концентрацией, превышающей его концентрацию в исходном растворе. После окончания вымывания второго компонента в колонне не остается электролитов. Ионит находится в равновесии с водой и готов к повторному использованию. На рис. 4 и 5 приведены примеры очистки NaCl от CaCl_2 и KCl от HCl . Растворы исходного состава, а также растворы, недостаточно обогащенные одним из компонентов, направляются на повторную переработку.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Производительность каждого цикла по продуктам может быть рассчитана из экспериментальных результатов по количеству накопленного компонента. Результаты для разделения некоторых исследованных смесей приведены в табл. 2 и 3. Что касается скоростей обработки растворов, то в зависимости от природы разделяемых веществ и от их концентраций они могут быть разными. Для большого количества систем удобно работать при скоростях 2–10 $\text{см}^3/(\text{мин см}^2)$. При одинаковом сечении колонны количество раствора, обрабатываемое за один цикл, тем больше, чем больше высота слоя.

Ряд экспериментов был проведен с разделением одной и той же смеси на одинаковом количестве ионита (~900 мл) при изменении диаметра колонны от 2 до 6 см. Оказалось, что при одинаковой объемной скорости раствора выходные

кривые практически не различались. Это означает, что в исследованных условиях коэффициент масштабного перехода близок к единице.

Из приведенных для разделения смеси HCl – CaCl_2 результатов видно, что при увеличении ее концентрации эффективность разделения

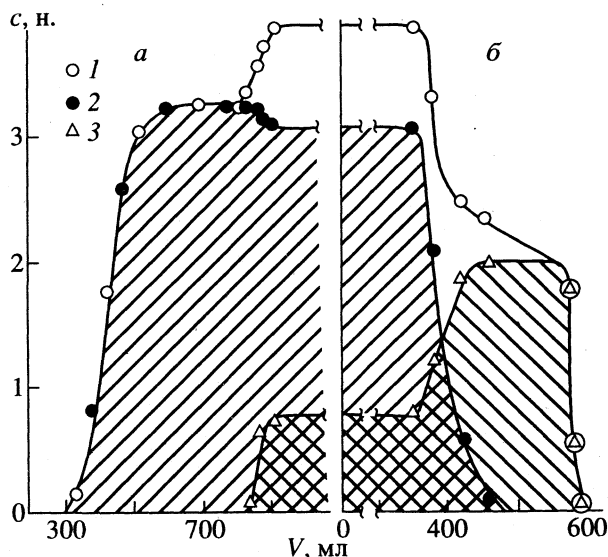


Рис. 5. Выходные кривые при разделении смеси 3.9 н. растворов KCl и HCl (4 : 1); анионит АВ-17 \times 8 в Cl^- -форме; обменная емкость 1640 мг-экв; 2 – KCl , остальные обозначения см. рис. 3.

Таблица 2. Разделение смесей $\text{CaCl}_2\text{--HCl}$ на АВ-17 \times 8 в Cl-форме

[CaCl ₂] ₀ , н.	[HCl] ₀ , н.	[CaCl ₂]	[HCl]
		г-экв/г-экв ионита	
0.05	0.05	0.0085	0.0085
0.5	0.5	0.055	0.055
0.05	1.0	0.0045	0.090
1.74	1.76	0.43	0.42
0.001	0.1		0.0094
0.001	0.2		0.015
0.001	0.45		0.025
0.001	2.4		0.28
0.001	3.0		0.47
0.001	4.4		0.62

увеличивается. Это наблюдается как в случае разделения смесей, содержащих одинаковое количество компонентов, так и в случае очистки основного вещества от малых количеств примесей.

Характер размытия фронтов сорбции и вытеснения определяется общими закономерностями динамики сорбции, в первую очередь равновесными характеристиками. Поскольку в изученных системах в основном интервале изменения концентраций разделяемые электролиты сорбировались слабее, чем вода, то при фронтальном разделении передняя граница зоны электролитов размывалась, а при вытеснении водой формировался резкий стационарный фронт. Переходные зоны между исходной смесью и накопленным компонентом были достаточно резкими. Их протяженность увеличивалась при уменьшении различий в сорбируемости компонентов смеси и уменьшении разности относительного содержания компонента в исходной смеси и в продукте.

Концентрация выделяемого компонента в тех зонах, в которых он получается в чистом виде, определялась различиями в количествах воды в ионите при равновесии с исходной смесью и накопленным компонентом. Концентрация сильнее сорбируемого компонента была всегда больше, чем в исходном растворе, а концентрация слабее сорбируемого была либо близкой к концентрации в исходной смеси (когда скорость его накопления была больше скорости увода из зоны вследствие размытия фронта сорбции – рис. 5), либо монотонно уменьшалась в результате размытия передней границы.

Можно выделить следующие достоинства предлагаемого метода: отсутствие затрат вспомогательных электролитов, отсутствие стоков, минимальные энергозатраты (только на перекачивание растворов), увеличение производительности с ростом концентрации электролитов в растворе, бли-

Таблица 3. Разделение концентрированных растворов

Опыт	Электролит	c_0 , н.	Δq
1	CaCl ₂	0.33	0.04
	NaCl	3.07	0.37
2	CaCl ₂	1.75	0.15
	KCl	1.75	0.14
3	HCl	0.80	0.22
	KCl	3.09	0.85
4	HCl	0.74	0.18
	LiCl	3.04	0.73
5	HCl	1.75	0.42
	CaCl ₂	1.75	0.43
6	KCl	4.04	0.033
	KBr	0.0005	

Примечание. Опыты 1–5 проведены на анионите АВ-17 \times 8, опыт 6 – на КУ-2 \times 8; значение Δq – в г-экв/г-экв обменных групп.

зость к единице коэффициента масштабного перехода, простота аппаратного оформления.

Возможные области применения метода:

1) извлечение регенерантов из регенерационных растворов после ионообменных операций (например, при водоподготовке);

2) извлечение полезных компонентов из высококонцентрированных растворов природного происхождения или промышленных стоков;

3) очистка концентрированных растворов электролитов от мешающих компонентов.

Выбор условий решения каждой конкретной задачи может быть осуществлен на основе базы данных по равновесным характеристикам ионитов, находящихся в контакте с растворами низкомолекулярных электролитов. Такая база данных создается авторами при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ion Exchangers / Ed. by K. Dorfner. Berlin; N.Y.: De Grwiter, 1992. Ch. 1.1.3, 1.2.3.
2. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с. (Разд. 5.2, 5.3).
3. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986. Гл. 2.
4. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Иониты-91". Воронеж, 1–4 октября 1991. Воронеж: Изд. Воронежск. ун-та, 1991. С. 7.
5. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Тробов Х.Т., Парбузина Л.Р. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 6. С. 1109.
6. Парбузина Л.Р., Тробов Х.Т., Ферапонтов Н.Б. и др. Экспериментальное изучение сорбции электролитов анионитами АВ-17 \times 8 и АРА с различной шивкой. М., 1994. 22 с. – Деп. в ВИНТИ 04.11.94 № 2512-В94.

К ТЕОРИИ ПАССИВИРУЮЩЕГО СЛОЯ НА АНОДНО-РАСТВОРЯЮЩЕМСЯ МЕТАЛЛЕ

© 1996 г. Ю. А. Попов*, С. Н. Сидоренко**

* Государственный научный центр Российской Федерации
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

** Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 12.01.95 г.

Вычислена напряженность электрического поля в пассивирующем оксидном слое, через которую выражаются коэффициенты ионного переноса. Сформулированы условия сопряжения электрических полей на межфазных границах, необходимые для анализа стабильности структуры пассивирующего слоя.

Теория пассивности металлов [1, 2] позволила впервые построить полную поляризационную кривую во всем диапазоне изменения анодного потенциала φ (рис. 1). Данная теория исходит из того, что на всех участках поляризационной кривой (т.е. в областях активного растворения и активно-пассивного перехода, собственно пассивной и транспассивной областях, питтинге) происходят три единичных процесса: а) переход ионов металла в другие фазы (т.е. либо непосредственно в раствор в тафелевской области, либо в пассивирующий оксид и из него в раствор); б) гетерогенное образование двумерных зародышей пассивирующего оксида; в) ионный перенос через пассивирующий оксид.

Кинетика трех указанных очевидных процессов зависит от анодного потенциала φ , благодаря чему с его ростом изменяется их относительная интенсивность. Это как раз и приводит к нужной форме поляризационной кривой, т.е. к автоматической смене ее последовательных участков.

В [1, 2] показано, что в тафелевской области $\varphi < \varphi_n$ (φ_n – потенциал пассивации) главным является активное растворение (т.е. переход ионов металла непосредственно в раствор), но уже здесь начинается конкурирующий процесс б) образования двумерных зародышей (очагов) оксида. При потенциале пассивации φ_n это образование становится массовым, степень заполнения поверхности металла θ_3 двумерными очагами стремительно возрастает и при потенциале активации φ_a становится равной единице ($\theta_3 = 1$), т.е. возникает первый сплошной структурированный слой пассивирующего оксида. В результате наблюдается сильнейшее уменьшение тока растворения, которое составляет 5–6 и более порядков в узкой области активно-пассивного перехода, соответствующей по ширине всего лишь нескольким десяткам мил-

ливольт (рис. 1). С дальнейшим ростом потенциала φ происходит утолщение пассивирующего оксида, благодаря чему на границе с раствором во всей пассивной области поддерживается постоянный потенциал φ_r .

Таким образом, теория [1, 2] базируется на единой модели трех процессов а), б), в), что ставит ее в жесткие ограничительные рамки. При этом подразумевается, что необходим учет таких физических факторов, как сильное электрическое поле, пересыщенность ионной решетки неравновесными вакансиями, сопряжение на межфазных границах электрических полей и других величин.

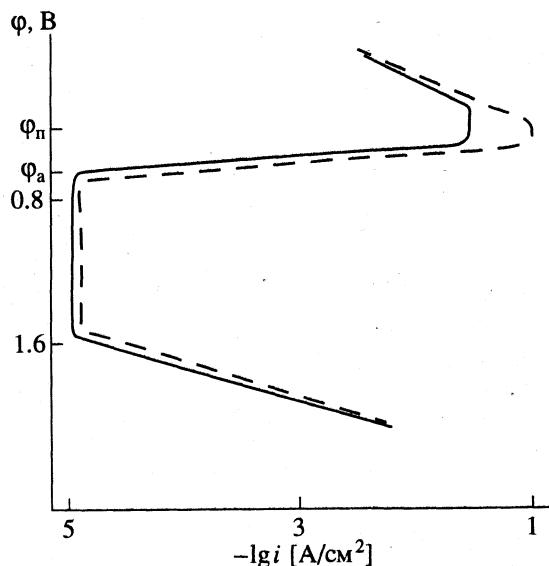


Рис. 1. Зависимость тока растворения металла от величины анодного потенциала: пунктир – теория, сплошная линия – данные [3, 4] для Fe в растворе KCl.

Иной подход, при котором различные участки поляризационной кривой рис. 1 рассматриваются изолированно и на каждом из них допускаются специфические процессы (так что в целом отсутствует внутренняя самосогласованность теории), ведет к произвольности представлений, которые едва ли могут соответствовать реальной ситуации.

Согласно [1, 2], пассивирующий слой (ПС) не находится в равновесии ни с раствором, ни с металлом. Для него, в частности, известные условия Енике [5] равновесия ионный кристалл-раствор выполнены не полностью, он не является термодинамически равновесной фазой, существует и сохраняет свои свойства лишь в динамическом режиме, т.е. режиме растворения. Поэтому стабильное функционирование ПС достигается только в результате неперемного самосогласования кинетики всех процессов и неравновесной структуры ПС, т.е. распределения концентраций мигрирующих ионных компонент и его вакансионной подсистемы (точечной дефектности).

Механизм функционирования стационарного пассивирующего слоя уже рассматривался в [1, 2]. В данной работе изложены новые аспекты теоретической модели ПС и, прежде всего, определены условия сопряжения на межфазных границах электрического поля E , а также другие характерные величины.

Точечная дефектность пассивирующего слоя. Дефектность структуры ПС в [1, 2] определена дольными концентрациями неравновесных вакансий c_m и c_k в металлической и кислородной подрешетках

$$\begin{cases} c_m = N_{mb}/N_{m0}, & c_k = N_{kb}/N_{k0}, \\ N_m + N_{mb} = N_{m0}, & N_k + N_{kb} = N_{k0}, \end{cases} \quad (1)$$

где N_m , N_k и N_{mb} , N_{kb} – соответственно плотности занятых и вакантных узлов в этих подрешетках, N_{m0} и N_{k0} – суммарные плотности всех узлов (т.е. величины $[N_{i0}]$ = число узлов/см³ в бездефектных подрешетках; плотности $[N_i]$ = число ионов/см³ ниже называются также концентрациями ионов).

Вакансии в кислородной подрешетке возникают на межфазной границе оксид-металл (ОМ) с координатой $x = \Delta_2(t)$ и диффундируют к противоположной межфазной границе оксид-раствор (ОР) с координатой $x = \Delta_1(t)$, см. рис. 2. Их концентрации на этих границах

$$\begin{cases} c_{k1} = N_{kb1}/N_{k0}, & N_{kb1} = N_{k0} - N_{k1}, \\ c_{k2} = N_{kb2}/N_{k0}, & N_{kb2} = N_{k0} - N_{k2}. \end{cases} \quad (2)$$

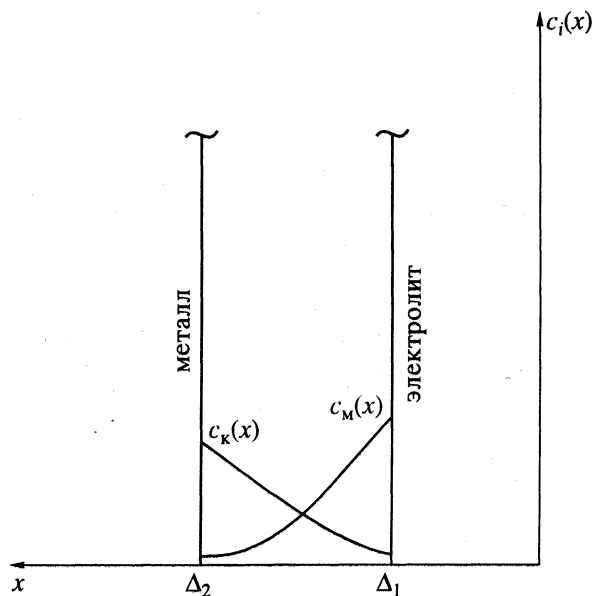


Рис. 2. Распределение концентраций неравновесных вакансий $c_m(x)$, $c_k(x)$ в пассивирующем слое, его толщина $\delta(\varphi) = \Delta_2 - \Delta_1$.

Вакансии в металлической подрешетке возникают на межфазной границе ОР и диффундируют к противоположной границе ОМ. Их граничные концентрации

$$\begin{cases} c_{m1} = N_{mb1}/N_{m0}, & N_{mb1} = N_{m0} - N_{m1}, \\ c_{m2} = N_{mb2}/N_{m0}, & N_{mb2} = N_{m0} - N_{m2}. \end{cases} \quad (2a)$$

Электрическое поле в пассивирующем слое. Электронный заряд. Вакансии в решетке оксида определяют степень нестехиометричности его состава и плотность электрического объемного заряда ионов

$$\begin{cases} \rho_n(x) = e[z_m N_m(x) - z_k N_k(x)] = \\ = e[z_k N_{kb}(x) - z_m N_{mb}(x)], \\ N_m(x) + N_{mb}(x) = N_{m0}, & N_k(x) + N_{kb}(x) = N_{k0}, \\ z_m N_{m0} = z_k N_{k0}, \end{cases} \quad (3)$$

где N_{m0} , N_{k0} – как и прежде, плотность узлов в подрешетках безвакансионного, т.е. идеального оксида. Если в оксиде имеется электронный заряд с плотностью $\rho_e(x)$, то суммарная плотность равна

$$\begin{cases} \rho(x) = \rho_n(x) + \rho_e(x), \\ \rho_e(x) = -e c_e(x), \end{cases}$$

где $c_e(x)$ – концентрация электронов.

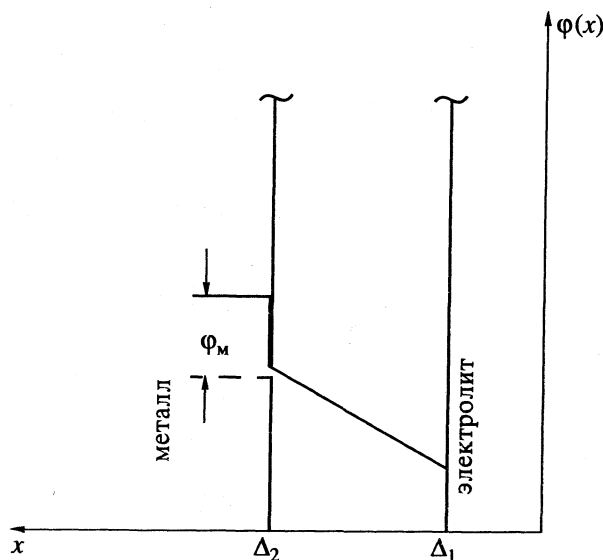


Рис. 3. Воображаемый скачок потенциала φ_M на границе металла с пассивирующим оксидом.

Потенциал $\varphi_c(x)$ в пассивирующем оксиде определяется уравнением Пуассона и граничными условиями [2]

$$\begin{cases} \frac{d^2 \varphi_c(x)}{dx^2} = \frac{4\pi}{\varepsilon_c} \rho(x), & \Delta_1 \leq x \leq \Delta_2, \\ \varphi_c(\Delta_1) = \varphi, & \varphi_c(\Delta_2) = \varphi_r, \end{cases} \quad (4)$$

где φ – анодный потенциал, φ_r – не зависящий от φ потенциал границы ОР (см. ниже), ε_c – диэлектрическая постоянная ПС. Перейдем к безразмерной переменной

$$z = (x - \Delta_1) / \delta(\varphi), \quad \delta(\varphi) = \Delta_2 - \Delta_1,$$

$x = \Delta_1$, и $x = \Delta_2$ – координаты границ ОР и ОМ, $\delta(\varphi)$ – толщина ПС. Решая уравнение (4), находим искомый потенциал

$$\varphi_c(z) = \varphi_r + (\varphi - \varphi_r)z - \Phi_0 Q(z),$$

$$\Phi_0 = \frac{4\pi F z_m}{\varepsilon_c} \left(\frac{N_{M0}}{N_{AB}} \right) \delta^2(\varphi),$$

$$Q(z) = \int_0^z d\eta \int_0^\eta d\xi \bar{\rho}(\xi) - z \int_0^1 d\eta \int_0^\eta d\xi \bar{\rho}(\xi), \quad (5)$$

$$\bar{\rho}(z) = n_m(z) - n_k(z) - n_e(z), \quad z = (x - \Delta_1) / \delta(\varphi),$$

$$n_m(z) = N_m(z) / N_{M0}, \quad n_k(z) = N_k(z) / N_{K0},$$

$$n_e(z) = c_e(z) / z_m N_{M0}.$$

Отсюда напряженность поля (\mathbf{k}_0 – орт оси OX , направленной в металл)

$$\begin{cases} \mathbf{E}(x) = -\mathbf{k}_0 \left[-\frac{\partial \varphi_c(x)}{\partial x} \right] = \mathbf{k}_0 E(z), \\ E(z) = \frac{1}{\delta(\varphi)} \frac{\partial \varphi_c(z)}{\partial z}, \quad z = \frac{x - \Delta_1}{\delta(\varphi)} \end{cases}$$

или в явном виде

$$E(z) = \frac{\varphi - \varphi_r}{\delta(\varphi)} - \Phi_0 \frac{1}{\delta(\varphi)} \left[\int_0^z d\xi \bar{\rho}(\xi) - \int_0^1 d\eta \int_0^\eta \bar{\rho}(\xi) d\xi \right].$$

Видно, что поле E состоит из двух частей: внешнего $\varphi - \varphi_r / \delta(\varphi)$ и внутреннего, пропорционального параметру $\Phi_0 / \delta(\varphi)$ и зависящего от диэлектрических свойств оксида. Но ввиду малости толщины $\delta(\varphi)$ параметр $\Phi_0 / \delta(\varphi)$ мал и внутренней частью E можно пренебречь. Поэтому с достаточной точностью

$$E = (\varphi - \varphi_r) / \delta(\varphi), \quad (6)$$

т.е. в пассивирующем оксиде на его толщине $\delta(\varphi)$ затрачивается часть поляризации $\varphi - \varphi_r$, а остальная ее часть φ_r падает в двойном электрическом слое (ДЭС). В тонком оксиде градиент внешнего поля велик, но мал внутренний объемный заряд $[\rho(x)\delta(\varphi)]$, и поправки к (6) можно учесть методами теории возмущений.

Отметим, что в [6] и других работах принимается формула (6), но в ней выделяют слагаемое φ_m . Им описывают скачок потенциала, который, якобы, возникает на границе ОМ (рис. 3), так что

$$E = (\varphi - \varphi_r - \varphi_m) / \delta(\varphi).$$

Но постулирование скачка φ_m едва ли оправдано и необходимо. На границе металла с оксидом есть лишь одна выделенная плоскость – сама граница ОМ (модель резкой границы). На ней сосредоточен заряд металла, а с другой стороны расположен ПС. К самой плоскости примыкает первый монослой ПС, затем второй и т.д. Каждый из них имеет свою степень разупорядоченности (дефектности), внутри каждой соседней пары атомных плоскостей имеется соответствующий скачок потенциала $\Delta\varphi \sim a$, где a – межатомное расстояние. Он изменяет энергетический барьер W межузельных переходов на величину $\Delta W = \alpha z e \Delta\varphi$, α – коэффициент переноса.

На границе ОМ нужно моделировать не скачок потенциала, а разрыв его производной, т.е. напряженности поля $E = -\partial\varphi/\partial x$. Производная здесь терпит разрыв, обусловленный поверхностным зарядом плоскости ОМ (см. ниже (9), (10), (11)). Распределение самого потенциала ПС определяется рассмотренной выше краевой задачей (4) для уравнения Пуассона. Полезна и аналогия

с распределением потенциала $\psi(z)$ в плотной части двойного электрического слоя ($0 \leq z \leq d$, $z = 0$ – граница с металлом, $z = d$ – граница с диффузной частью). Он также определяется краевой задачей Пуассона

$$d^2\psi/dz^2 = -4\pi\rho(z), \quad \psi(0) = \phi, \quad \psi(d) = \psi_1,$$

где ϕ – анодный потенциал. На границе с металлом $z = 0$ имеется скачок не потенциала, а его производной $d\psi(0)/dz$, задающий заряд металла. При наличии специфической адсорбции в плотной части выделена плоскость Гельмгольца, на которой производная $d\psi/dz$ также терпит разрыв, связанный со степенью адсорбционного заполнения. Подобной плоскости в ПС нет.

Далее уточним, что коэффициент переноса α в ΔW , учитывающий асимметрию барьеров W , может зависеть от дефектности монослоев. В общем случае он изменяется с координатой x в ПС. Поэтому его величина α_r на границе ОМ отличается от значений α в объеме ПС. Учтем это и примем, что на границе ОМ и в объеме ПС величины ΔW различны и равны соответственно ΔW_r и ΔW_0 , причем

$$\begin{cases} \Delta W_r = \alpha_r z e a E, & \Delta W_0 = \alpha z e a E, \\ \alpha_r \neq \alpha. \end{cases} \quad (7)$$

При таком подходе, по-видимому, точнее описываются физические условия на границе оксида с металлом.

Далее вернемся к вопросу об электронном заряде в ПС. Известно, что пассивирующие слои с ионной проводимостью обладают часто и хорошей электронной проводимостью. Так, слои на Fe, Cr, Ni и других металлах, согласно Феттеру [3, 4], не обнаруживают сопротивления электронному току j_e , они представляют собой окислительно-восстановительные системы. Через эти слои возможен перенос электронов и в установленном режиме достигается стационарное распределение их концентрации $c_e(x)$. Стационарность обусловлена тем, что действие электрического поля E уравновешивается градиентом концентрации $c_e(x)$ и какое-либо движение электронов отсутствует. Возможен и другой стационарный режим, когда по каким-либо причинам через ПС проходит электронный ток j_e . Если для j_e принять выражение

$$j_e = ekc_e(x)E + eD_e dc_e(x)/dx, \quad k = eD_e/kT,$$

где D_e – коэффициент диффузии электронов, k – их подвижность, то

$$\begin{cases} c_e(x) = A + c_0 \exp(-eEx/kT), \\ \rho_e = -ec_e(x), \quad A = \frac{j_e}{eKE}, \quad j_e = \text{const.} \end{cases} \quad (8)$$

Константа c_0 определяется дополнительно.

Сопряжение электрических полей на межфазных границах с раствором и металлом. Рассмотрим условия сопряжения полей на межфазных границах с металлом и раствором (т.е. с ДЭС). Ионный и электронный заряды оксида и металла создают на границах ОМ и ОР плотности σ_m и σ_p поверхностного электрического заряда. Их ионные и электронные составляющие обусловлены соответственно нескомпенсированными зарядами точечных дефектов (т.е. отклонением пограничных составов оксида от стехиометрических) и электронными зарядами, локализованными на границах металла и оксида. Согласно этому и соотношению (3), имеем (q_m – заряд металла, нижние индексы 1 и 2 означают, как и прежде, принадлежность величин N_{KB} , N_{MB} соответственно к границам ОР и ОМ с координатами $x = \Delta_1$ и $x = \Delta_2$)

$$\begin{aligned} \sigma_p &= ae[z_k N_{KB1} - z_m N_{MB1} - c_e(\Delta_1)] + q_p, \\ \sigma_m &= ae[z_k N_{KB2} - z_m N_{MB2} - c_e(\Delta_2)] + q_m. \end{aligned} \quad (9)$$

Согласно общим подходам [7, 8], величины σ_m и σ_p находим из условий сопряжения нормальных компонент поля

$$\begin{cases} -\epsilon_c E = 4\pi\sigma_m \\ -\epsilon_g E_g + \epsilon_c E = 4\pi\sigma_p, \end{cases} \quad (10)$$

где ϵ_g , E_g – диэлектрическая постоянная и напряженность поля ДЭС. Соотношения (9), (10) связывают поверхностные концентрации вакансий N_{M1} , N_{K1} и N_{M2} , N_{K2} в ионных подрешетках соответственно на границах ОР и ОМ. Отсюда

$$\begin{cases} N_{KB1} = \frac{\epsilon_c E - \epsilon_g E_g + z_m N_{MB1} + c_{e1} - q_m/ae}{4\pi a e z_k}, \\ N_{MB2} = \frac{\epsilon_c E}{4\pi a e z_m} + \frac{z_k N_{KB2} - c_{e2} + q_p/ae}{z_m}. \end{cases} \quad (11)$$

Вклады электронного заряда, т.е. величины q_m и c_{e0} нужно найти из дополнительных соотношений¹, пренебрежение ими требует обоснования. Поверхностные концентрации N_{MB1} , N_{KB2} в правых частях (11) вычисляются в задаче о диффузионно-миграционном переносе ионов в слое, причем величина N_{MB1} определяет транспассивный переход (см. последующие публикации).

¹ Уравнения (9) следует дополнить двумя соотношениями. В стационарном режиме в электронной подсистеме должны установиться межфазные равновесия металл–оксид и оксид–раствор. Их условиями служат равенства электрохимических потенциалов $\eta_e = \mu_e - e\phi$ электронов при переходах границ ОМ и ОР. Это дает, в принципе, необходимые соотношения для q_m и c_{e0} . При этом, согласно [3], $\mu_e = (\bar{\mu}_e + RT \ln a_e)$, активность a_e характеризует возбуждение электронов при скачках потенциала.

Таким образом, в данной работе проведено самосогласованное вычисление электрического поля в пассивирующем слое, рассмотрены условия сопряжения полей на его межфазных границах, описана дефектность оксида. Эти результаты необходимы в последующем исследовании, где особое внимание уделено вопросам динамики вакансий. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4979).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов Ю.А. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1496; 1986. Т. 22. С. 90, 762, 967; 1994. Т. 30. С. 473.
2. Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. // Там же. 1985. Т. 21. С. 499, 1011, 1185; 1987. Т. 23. С. 936.
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
4. Бонгоффер К. // Тр. 4-го Всесоюз. совещ. по электрохимии. М., 1956. С. 579.
5. Jaenicke W. // Z. Electrochem. 1952. В. 56. S. 473.
6. Macdonald D. // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. № 12. P. 3434; 1990. V. 137. № 8. P. 2395.
7. Власов А.А. Макроскопическая электродинамика. М.: ГИТТЛ, 1955. 228 с.
8. Фрумкин А.Н., Баготский В.С., Иоффа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 316 с.

**ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ**

УДК 541.139

**ЭФФЕКТЫ НАМАГНИЧИВАНИЯ БЕЗМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ОЛИГО- И ПОЛИФТАЛОЦИАНИНОВ, РЕГИСТРИРУЕМЫЕ
ПО ПОГЛОЩЕНИЮ СВЧ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

© 1996 г. Л. А. Блюменфельд*, **, Ю. А. Кокшаров**, В. В. Промыслова*,
А. Н. Тихонов**, А. И. Шерле*, В. Р. Эпштейн*

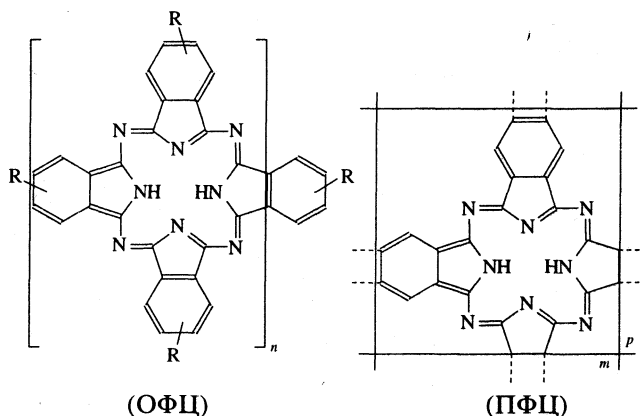
* Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва
** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет
Поступила в редакцию 11.01.95 г.

Исследованы магнитные свойства полимеров с азапорфиновыми макроциклами в цепи сопряжения. Соединения синтезированы с помощью реакции полициклотетрамеризации тетранитрила пирро-меллитовой кислоты в растворе нитробензола или в расплаве мономера. Изучены спектры ЭПР в диапазоне магнитных полей от 0 до 6000 Э. Помимо обычно наблюдаемых свободнорадикальных сигналов для ряда образцов обнаружено явление магнитного гистерезиса поглощения СВЧ в малых полях (0–1000 Э). Сделан вывод, что эффекты гистерезисного поглощения СВЧ и магнитной памяти обусловлены, по-видимому, коллективными магнитными взаимодействиями в олиго- и полифталоцианинах.

Проблема ферро- и антиферромагнетизма органических систем имеет более чем 30-летнюю историю, которая началась с появления в 1959–1963 гг. ряда экспериментальных и теоретических исследований. В работах [1, 2] были получены первые указания на то, что в полимерах с системой сопряженных двойных связей (ПСС) наблюдаются сигналы антиферромагнитного резонанса. Возможность установления дальнего магнитного порядка в органических системах была впервые теоретически предсказана Мак-Коннелом [3], а также исследована в работе Гинзбурга и Файна [4]. Однако несмотря на сравнительно большое число публикаций, появившихся в последнее время (например, [5–12]), вопрос о природе “органического ферромагнетизма” и условиях появления магнитного упорядочения в органических системах все еще остается нерешенным.

В этой связи представляется целесообразным провести детальное изучение магнитных свойств полимеров с азапорфиновыми макроциклами в цепи сопряжения. Выбор полиазапорфинов (ПА) в качестве объектов исследования был продиктован следующими соображениями. Элементарное звено ПА имеет развитую систему сопряженных двойных связей. ПА могут быть синтезированы в виде как двумерных плоско-сетчатых, так и трехмерных графитоподобных структур с различной степенью упорядоченности – от аморфных до кристаллических [13]. Известны безметаллические и металлсодержащие ПА с атомами металла в “окне” азапорфинового макроцикла или на его периферии [14]. Ионы или атомы металла могут входить в общую систему сопряжения.

В настоящей работе представлены результаты исследования магнитных свойств наиболее изученных представителей ПА – полифталоцианинов. В качестве объектов исследования были выбраны безметаллические¹ олиго- (ОФЦ) и полифталоцианины (ПФЦ)



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные в работе соединения синтезированы по реакции полициклотетрамеризации тетранитрила пиромеллитовой кислоты в растворе нитробензола при 210°С или в расплаве мономера при 300°С. Использовали как нефракционированные продукты (ПФЦ_{нф}, ОФЦ_{нф}), так и выделенные при экстракции растворимые (ОФЦ) и нерастворимые (ПФЦ) в диметилформамиде

¹ Эти соединения могли содержать металлы в виде примесей.

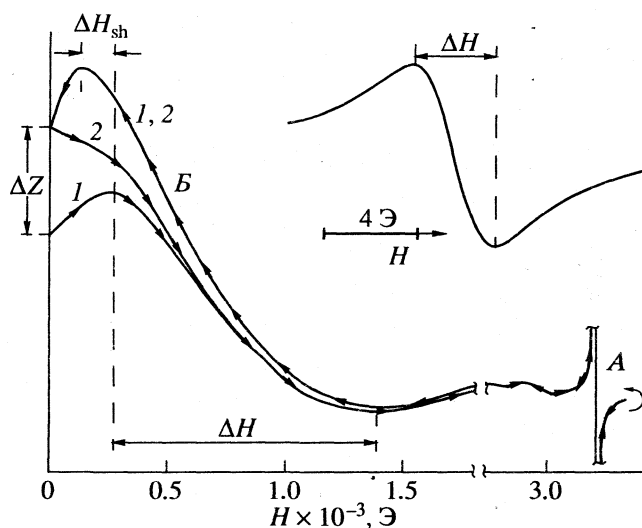


Рис. 1. Первая производная спектра поглощения микроволновой мощности ПФЦнф (образец 2, табл. 1). Условия регистрации: мощность СВЧ – 20 мВт, амплитуда высокочастотной модуляции – 5 Э; 1 и 2 – спектры, записанные для первого и второго циклов сканирования магнитного поля, соответственно; стрелками показано направление сканирования поля. На вставке приведен спектр ЭПР свободнорадикального сигнала, записанный при мощности СВЧ, равной 2 мВт, и амплитуде высокочастотной модуляции 0.4 Э.

соединения ([13, 14]). ПФЦ-S получали из ПФЦнф путем обработки концентрированной серной кислотой в течение 1 ч с последующим высаживанием сернокислого раствора водой. Все соединения идентифицировали по ИК- и электронным спектрам поглощения. Условия получения исследуемых

Таблица 1. Содержание примесей некоторых металлов ($c \times 10^4$, %) в исследуемых образцах ОФЦ и ПФЦ

№	Образец	Mn	Fe	Ni	Cu	Cr	Co	Zn
1	ПФЦ	<1	40	3	5	<1	–	3
2	ПФЦнф	7	<300	<200	80	<2	<1	–
3	ПФЦ-S	0.8	<100	<30	4	<1	<0.3	–
4	ПФЦнф	<1	20	1	<1	8	<1	1
5	ОФЦнф	<1	5	<1	5	5	<1	1
6	ОФЦ	35	60	2	30	30	<1	20
7	ОФЦ	50	<500	<100	200	<5	<1	–

Примечание. Условия получения образца 1: $\tau = 10$ ч, $c_{\text{ин}} = 3\%$, образца 2: $\tau = 25$ ч, $c_{\text{ин}} < 10\%$, образцов 4–7: $\tau = 30$ ч, $c_{\text{ин}} = 5\%$. Все образцы, кроме образца 1, полученного в расплаве мономера при 300°C , синтезированы в нитробензоле при 210°C ; концентрация мономера 1.3% (образец 2) и 3% (образцы 4–7), инициаторы – мочевины (1, 4–6) и аммиак (7). Содержание примесей определено нейтронно-активационным (2, 3) и рентгенофлуоресцентным (1, 4–6) методами анализа.

соединений и содержание некоторых примесей в них, определенных методами нейтронно-активационного и рентгенофлуоресцентного анализов, приведены в табл. 1.

Для измерения магнитных свойств методом радиоспектроскопии навески полимеров (5–20 мг) помещали в кварцевые ампулы, которые откачивали в течение 3–5 ч при 10^{-4} мм рт. ст., запаивали и устанавливали в центре прямоугольного резонатора спектрометра. Исследования поглощения микроволнового излучения проводили с помощью спектрометра ЭПР модели Е-4 фирмы “Вариан” (3 см-диапазон СВЧ, максимальная мощность СВЧ составляла 200 мВт) в интервале 77–400 К. Для компенсации остаточного поля магнита спектрометра применяли катушки Гельмгольца. Для контроля магнитного поля в резонаторе спектрометра использовали датчик Холла. Для оценки количества парамагнитных центров использовали стандарт “strong pitch” фирмы “Вариан”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показана первая производная спектра поглощения микроволновой мощности ПФЦнф (образец 2, см. табл. 1). В спектре отчетливо видны две компоненты: А – сравнительно узкий ($\Delta H = 3.5$ Э) сигнал ЭПР², характеризующийся значением g -фактора для свободных радикалов ($g = 2.002$), и В – гораздо более широкая линия ($\Delta H \approx 1000$ Э) в низкополевой области спектра ($g \approx 8$ –10).

Приведенный на рис. 1 сигнал А является типичным для всех исследованных ПФЦ и ОФЦ (было изучено свыше 50 образцов). Наибольший интерес представляет сигнал типа В, который для ПСС ранее детально не исследовался. Прежде всего следует отметить, что он имеет резонансную природу. Об этом свидетельствует тот факт, что положение сигнала смещается в сторону более высоких полей по мере увеличения частоты микроволнового излучения (частоту генерации к्लитрона спектрометра варьировали в интервале $9.0 < \nu < 9.5$ ГГц) без изменения эффективного значения g -фактора. Сигнал не насыщается с ростом мощности СВЧ. Можно предположить, что он является сигналом ферромагнитного резонанса. Его параметры (значение g -фактора $g = 8$ –10 и ширина спектральной линии $\Delta H = 800$ –1000 Э), близки к таковым для типичных сигналов ферромагнитного резонанса [15].

Следует подчеркнуть, что во всех случаях сигнал типа В, наблюдаемый в ОФЦ и ПФЦ, не связан с присутствием в них какого-либо одного

² Здесь и в дальнейшем величина ΔH измерена в Эрстедах между положительным и отрицательным экстремумами сигнала.

пространственно неделимого включения, попавшего в порошкообразный образец. При делении образца на части, такой же сигнал обнаруживается во всех порциях данного образца, причем интенсивность сигнала оказывается пропорциональной измеряемой массе вещества.

Сигнал типа *Б* имеет характерные для ферромагнетиков свойства, которые выявляются при записи в ходе нескольких последовательных циклов сканирования магнитного поля. Один цикл сканирования включает в себя увеличение поля от минимального (H_{\min}) до некоторого максимального значения (H_{\max}) с последующим его уменьшением до H_{\min} . Для образцов, у которых наблюдались сигналы типа *Б*, были обнаружены два новых эффекта: 1) четко выраженный гистерезисный характер поглощения СВЧ в низкополевой области, 2) эффект магнитной “памяти”, который проявляется в зависимости формы спектра от предыстории образца, т.е. от того, был ли образец ранее намагничен или нет.

Приведенные на рис. 1 и 2 спектры низкополевой части первой производной сигнала поглощения СВЧ для ПФЦнф (образец 2), записанные в ходе двух последовательных циклов сканирования магнитного поля, иллюстрируют это положение. Для обоих циклов сканирования наблюдаются зависимости поглощения СВЧ от напряженности магнитного поля, которые имеют четко выраженный гистерезисный характер – спектры, записанные при “прямом” (увеличение поля) и “обратном” (уменьшение поля) сканировании, не совпадают. После первого цикла сканирования “петля” гистерезиса оказывается незамкнутой: после уменьшения поля до его исходного минимального значения H_{\min} интенсивность сигнала не возвращается к исходной. Следует отметить, что такое несоответствие никак не связано с наличием остаточного поля магнита спектрометра, составляющего в нашем случае величину $H_{\min} = 250$ Э. Такой же результат получен для цикла сканирования с полной компенсацией остаточного поля магнита. Для всех последующих циклов сканирования также наблюдается гистерезис поглощения СВЧ. При этом, однако, всегда получается замкнутая “петля” гистерезиса – после уменьшения магнитного поля до нуля кривая всегда возвращается к тому уровню сигнала, который был достигнут после первого цикла сканирования (образец “запомнил” первое намагничивание).

Следует отметить, что результаты повторных сканирований практически не зависят от промежутка времени между первым и вторым циклами сканирования магнитного поля, т.е. система обладает достаточно длительной магнитной “памятью”. При этом эффект намагничивания образца в результате первого сканирования, проявляю-

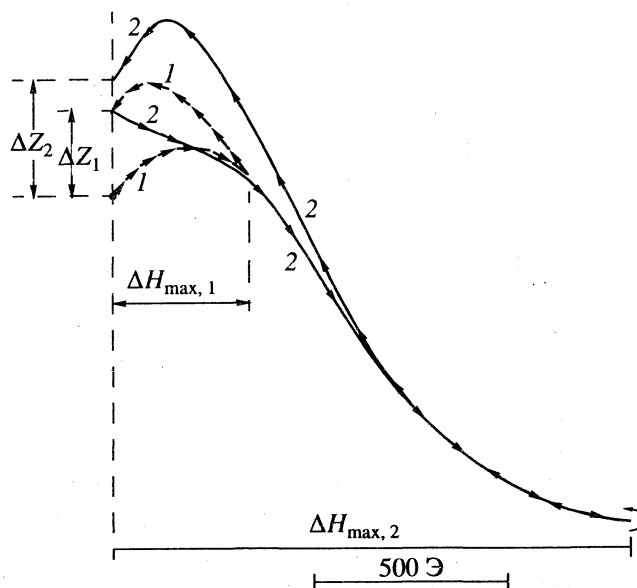


Рис. 2. Первая производная спектра поглощения микроволновой мощности ПФЦнф (образец 2, табл. 1). Условия регистрации см. рис. 1; 1 – спектры, записанные для первого цикла сканирования магнитного поля ($\Delta H_{\max} = 330$ Э), 2 – для второго ($\Delta H_{\max} = 1800$ Э).

щийся в смещении уровня сигнала в нулевом поле (т.е. в отмеченной выше незамкнутой петле гистерезиса), сохраняется в течение многих часов (более трех суток) в отсутствие внешнего магнитного поля.

Количественной мерой, характеризующей намагничивание образца, может служить отношение $\Delta Z/M$, определяемое по смещению уровня сигнала после завершения первого цикла сканирования (параметр ΔZ , см. рис. 1), отнесенному к массе образца M . Из рис. 2 видно, что значение ΔZ зависит от величины максимального поля (H_{\max}), прикладываемого к образцу в ходе первого сканирования.

Таблица 2. Магнитные характеристики исследованных ОФЦ и ПФЦ

Образец	$\Delta Z/M$	ΔH_{sh} , Э	$N \times 10^{-18}$	ΔH , Э
1	–	–	1.3	1.7
2	110	80	0.2	3.5
3	30	100	0.5	3.4
4	35	45	1.0	3.3
5	20	50	0.8	3.75
6	4	–	0.8	3.0
7	6	–	–	–

Примечание. Для образца 1 сигнал типа *Б* отсутствует; N – количество парамагнитных центров на грамм вещества; образцы 1–7 см. табл. 1.

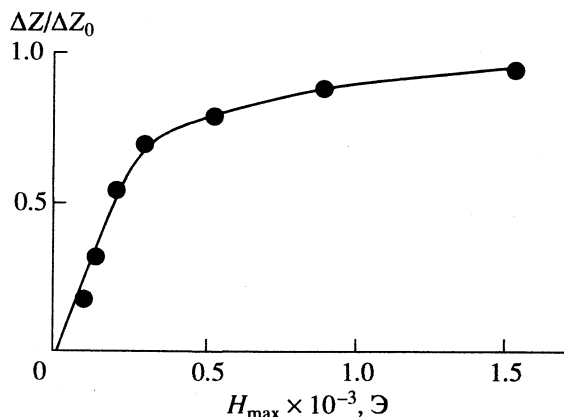


Рис. 3. Зависимость параметра $\Delta Z/\Delta Z_0$, измеренного для размагниченного ПФЦ (образец 2, табл. 1), от величины максимальной напряженности магнитного поля (H_{\max}), прикладываемого к образцу в ходе первого цикла сканирования. Значение параметра ΔZ_0 соответствует $H_{\max} = 3500$ Э.

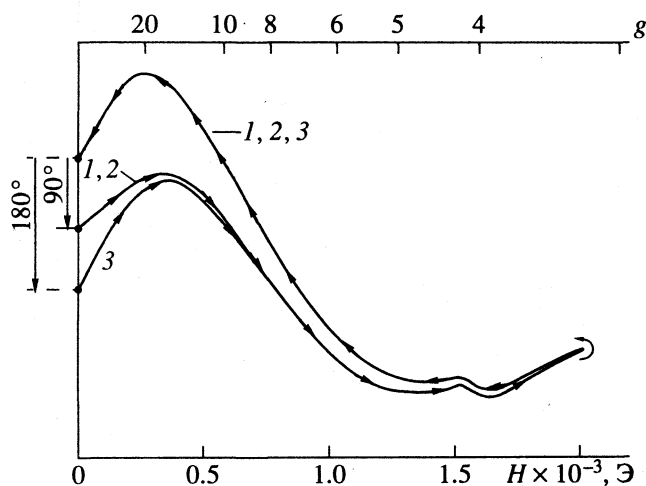


Рис. 4. Влияние дезориентации намагниченного порошкообразного образца ПФЦнф (образец 2, табл. 1) на вид первой производной спектра поглощения микроволновой мощности; 1, 2 и 3 – спектры, записанные при первом, втором и третьем циклах сканирования магнитного поля соответственно. Началу второго и третьего циклов сканирования предшествовал поворот ампулы на 90° и 180° соответственно в отсутствие внешнего магнитного поля.

Так, например, для образца 2 (табл. 1, 2) насыщение намагниченности достигается при полях выше 1000–1500 Э (рис. 3). Величина остаточного локального магнитного поля может быть оценена по параметру ΔH_{sh} , равному горизонтальному сдвигу максимума низкополевого сигнала (рис. 1). Можно предположить, что сдвиг сигнала в горизонтальном направлении обусловлен остаточной намагниченностью в тех локальных областях ис-

следуемых образцов, которые дают указанный сигнал. Если это так, то величина ΔH_{sh} является аналогом такого параметра как коэрцитивность материала, определяемого для локальных областей. Как видно из табл. 2, у образцов, для которых наблюдается сигнал типа Б, значения величины ΔH_{sh} попадают в интервал 45–100 Э, что сопоставимо с коэрцитивной силой типичных ферромагнетиков.

Можно было бы ожидать, что намагничивание образца приведет к магнитному гистерезису и свободнорадикального сигнала ЭПР. Однако мы не наблюдали такого эффекта. Это можно объяснить тем, что насыщение намагниченности, как указано выше, наступает в полях (< 1500 Э), существенно меньших резонансного поля для свободных радикалов (≈ 3300 Э).

Описываемые нами явления гистерезиса не связаны с механическим перемещением отдельных частиц порошкообразного образца под действием внешнего магнитного поля, которое, в свою очередь, могло бы вызвать изменение добротности резонатора спектрометра и тем самым повлиять на форму сигнала. Доказательством этого служит тот факт, что описанные выше эффекты наблюдались и в том случае, когда ПФЦ и ОФЦ были заплавлены в твердую парафиновую матрицу, препятствующую механическому смещению частиц. В то же время эффект смещения уровня сигнала в нулевом поле, который наблюдается после первого цикла намагничивания порошкообразных ОФЦ и ПФЦ, но отсутствует при последующих циклах сканирования магнитного поля, может вновь наблюдаться после дезориентации намагниченного образца путем его встряхивания в отсутствие внешнего магнитного поля. Если ампулу, в которой находился намагниченный порошок ПФЦ или ОФЦ, вынуть из резонатора спектрометра и ее содержимое тщательно перемешать, а затем ампулу поместить в резонатор в отсутствие внешнего магнитного поля, то после выполнения такой процедуры можно вновь зарегистрировать “разорванную” петлю гистерезиса, имеющую практически тот же вид, который был получен при первом цикле сканирования магнитного поля, т.е. до того как образец был намагничен. Подобный эффект можно достичь не только встряхиванием, но и с помощью поворота ампулы с намагниченным образцом в отсутствие внешнего магнитного поля. Для этого необходимо повернуть ампулу на угол 90° так, чтобы вектор намагниченности, появившейся в результате первого цикла сканирования, стал перпендикулярен вектору постоянного внешнего магнитного поля. Как видно из рис. 4, после выполнения этой процедуры спектры, регистрируемые при прямом и обратном сканированиях, приобретают практически тот же вид, который они имели при самом

первом цикле намагничивания. Поворот намагниченного образца на 180° приводит к тому, что начальный уровень сигнала в нулевом поле становится еще ниже (рис. 4).

Вывод о том, что обнаруженные эффекты гистерезисного поглощения СВЧ и магнитной памяти обусловлены коллективными магнитными взаимодействиями в ОФЦ и ПФЦ, подтверждается аналогичными результатами, полученными при тех же условиях записи спектров типичного ферромагнетика – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 5).

Можно было бы предположить, что явление намагничивания ОФЦ и ПФЦ обусловлено наличием примесей магнитных металлов в исследуемых соединениях. Проблема магнитных примесей, в тех или иных количествах всегда находящихся в образце и способных вносить свой вклад в обнаруженные эффекты, всегда возникала при изучении “органического” ферромагнетизма. Вопрос заключается в том, каков этот вклад и только ли им обусловлены обнаруженные эффекты. Как видно из табл. 2, какой-либо корреляции между величиной эффекта намагничивания и содержанием примесей металлов в образцах не наблюдается. Действительно, практически при одинаковом количественном и качественном составе примесей металлов в образцах 4 и 6 их параметры $\Delta Z/M$ отличаются на порядок. Еще нагляднее выглядит сравнение образцов 4 и 6 с образцом 1, у которого эффекта намагничивания, оцениваемого по величине параметра $\Delta Z/M$, вообще не обнаружено.

По-видимому, описанные выше магнитные эффекты обусловлены не магнитными примесями, которые могли бы попасть в образцы в ходе получения ОФЦ и ПФЦ, а некоторыми структурными особенностями этих соединений. Можно предположить, что при определенных условиях синтеза в полимерах образуются специфические области с магнитным упорядочением. Не исключено, что появлению таких областей способствуют структурные особенности органической матрицы, благодаря которым незначительное количество парамагнитных центров включается в общую систему сопряжения.

Из сравнения величин $\Delta Z/M$ для исследованных ПФЦ (ОФЦ) и ферромагнитной пленки Fe_2O_3 следует, что размеры ферромагнитных областей должны составлять не более 0.1% от общего объема образца. Вопрос о структуре таких областей и условиях их образования требует дальнейших исследований.

В заключение следует отметить одну методическую особенность данной работы. Описанное выше явление – необычная зависимость поглощения СВЧ образцами ОФЦ и ПФЦ, сопровождающаяся эффектом магнитного гистерезиса, – дает удоб-

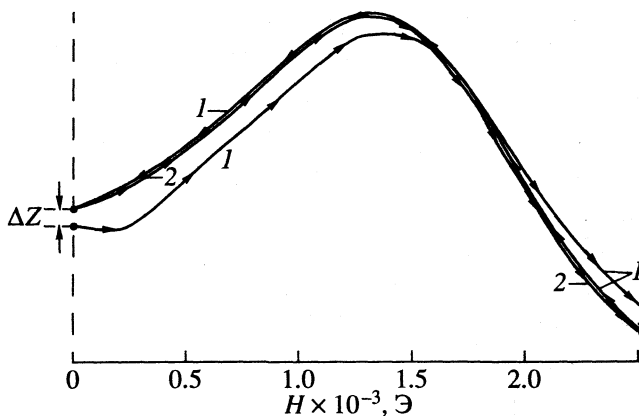


Рис. 5. Первая производная спектра поглощения микроволновой мощности магнитной пленкой Fe_2O_3 . Условия регистрации спектров см. рис. 1; 1 и 2 – спектры, записанные для первого и второго циклов сканирования магнитного поля соответственно.

ную возможность использования стандартной техники ЭПР-спектроскопии для детектирования относительно малых магнитных включений в гетерогенные системы. Аналогичный эффект гистерезиса нерезонансного микроволнового поглощения недавно наблюдали в работе [16] для органического соединения 1,3,5-трифенил-6-оксовердазил при температурах ниже температуры ферромагнитного перехода (≈ 5 К). Гистерезисный характер нерезонансного поглощения СВЧ наблюдался также в высокотемпературных сверхпроводниках ниже температуры сверхпроводящего перехода [17, 18].

Авторы признательны Н.С. Перову за любезно предоставленный образец ферромагнитной пленки Fe_2O_3 и полезные дискуссии. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 94-0309090).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блюменфельд Л.А., Берлин А.А., Матвеева Н.Г., Калмансон А.Э. // Высокомолекуляр. соединения. 1958. Т. 1. С. 1647.
2. Блюменфельд Л.А., Бендерский В.А. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 133. С. 1451.
3. McConnell H.M. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 1910.
4. Гинзбург В.Л., Файн В.М. // ЖЭТФ. 1962. Т. 42. С. 183.
5. Овчинников А.А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. С. 938.
6. Korchak Yu., Medvedeva T., Ovchinnikov A., Spector V. // Nature. 1987. V. 326. P. 370.
7. Cao Y., Wang P., Mu Z. et al. // Synthetic Metals. 1988. V. 27. P. B625.

8. Александрова Т.А., Вассерман А.М., Дьяконов А.Ю. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. С. 1399.
9. Ovchinnikov A.A., Spector V.N. // Synthetic Metals. 1988. V. 27. P. B615.
10. Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 529.
11. Iwamura Y. // Adv. Phys. Org. Chem. 1990. V. 26. P. 176.
12. Chiarelli R., Novak M.A., Rassat A., Tholence J.L. // Nature. 1993. V. 363. P. 149.
13. Кушнеров М.Я., Шерле А.И. // Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23А. С. 1187.
14. Промыслова В.В., Шапиро А.М., Эпштейн В.Р., Берлин А.А. // Там же. 1980. Т. 22А. С. 1258.
15. Гуревич А.Г. // Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках: М.: Физматгиз, 1973.
16. Kremer R.K., Kanellakopoulos B., Bele P. et al. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 230. P. 255.
17. Цанин А.И. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 1112.
18. Shvachko Yu.N., Khusainov D.Z., Romanyukha A.A., Ustinov V.V. // Solid State Comm. 1989. V. 69. P. 611.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 548.1

**ПРОСТОЙ МЕТОД РАСЧЕТА СТАТИЧЕСКОЙ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДЫ
И ЕЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА**

© 1996 г. В. И. Лаптев

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

Поступила в редакцию 19.12.94 г.

Предложен метод расчета статической диэлектрической проницаемости воды и ее пара с помощью уравнений Фрелиха и Ван-дер-Ваальса. Обнаружена линейная температурная зависимость фактора корреляции Кирквуда, усредненного по всем ассоциатам, включая мономеры. Показано, что последняя позволяет рассчитывать статическую диэлектрическую проницаемость воды по всей линии насыщения на основании только ее плотности и дипольного момента изолированной молекулы.

В теории диэлектриков расчет статической диэлектрической проницаемости (СДП) полярной жидкости по ее плотности и величине дипольного момента изолированной молекулы возможен только с помощью фактора корреляции Кирквуда (ФКК). Согласно [1], ФКК является функцией среднего координационного числа z молекулы и среднего значения косинуса углов j взаимной ориентации диполей молекулы и ее z ближайших молекул

$$g = 1 + z \langle \cos j \rangle. \quad (1)$$

Значения ФКК жидких диэлектриков определяют из диэлектromетрических измерений [2] и сравнивают их с рассчитанными по ассоциативной модели [3] с целью выяснения структурных особенностей жидкостей.

Расчет значений g по ассоциативной модели требует предположений о надмолекулярных образованиях и знания их констант равновесия. Успех зависит от степени согласованности предполагаемой структуры, деформационной поляризуемости ассоциатов с данными ЯМР, спектроскопии, рентгенографии, других методов исследования вещества. Поэтому весьма актуален расчет СДП без использования перечисленных выше знаний о структуре жидкости и ее свойствах.

В основе предлагаемого метода расчета СДП лежит определение по уравнению состояния жидкости отношения числа ассоциатов к числу образовавших их молекул. Условимся под термином “реальные частицы” понимать как молекулы-мономеры, так и их ассоциаты всех сортов. Подставим число реальных частиц N в уравнение Ван-дер-Ваальса вместо числа N_0 исходных молекул, как это предложено в [4]. Форма его записи

для N_0 исходных молекул приводится в [5, с. 469]. После подстановки N уравнение примет вид

$$p = RT/(N_A V/N - b) - aN^2/V^2 N_A^2, \quad (2)$$

где V – объем газа или жидкости, N_A – постоянная Авогадро, a и b – опытные значения констант Ван-дер-Ваальса. Обозначим отношение N_0/N буквой β и введем его в уравнение (2). После простых преобразований оно примет вид

$$\beta^3 - (pb + RT)(pV_0)^{-1} \beta^2 + a(pV_0^2)^{-1} \beta - ab/pV_0^3 = 0, \quad (3)$$

где V_0 – объем жидкости, отнесенный к моллю исходных молекул.

Уравнение (3) позволяет определить значение β после подстановки в него p, V, T -данных для жидкости и газа. В качестве примера в табл. 1 представлены рассчитанные таким образом значения β жидкой и парообразной воды в состоянии равновесия. Третий корень уравнения, соответствующий метастабильным состояниям жидкости, в данной работе не рассматривался. Значения p, V и T взяты из [6], значения a и b приняты постоянными по всей линии насыщения [7].

Количество реальных частиц N находится делением известного числа исходных молекул N_0 фазы на величину β . Тогда, согласно табл. 1, при 298 К в парах воды $N \approx N_0$. Однако для жидкости число реальных частиц в 2 раза меньше количества исходных молекул, поскольку для нее $\beta = 2$. Из табл. 1 также следует, что количество реальных частиц жидкости по всей линии насыщения составляет ~40–60% от числа исходных молекул. Такое различие значений N и N_0 достаточно велико, чтобы не отразиться на среднем координационном числе, взаимной ориентации частиц и их диполей, а в конечном счете и на ФКК, согласно выражению (1).

Таблица 1. Температурная зависимость степени ассоциации β , фактора корреляции g_0 , значения дипольного момента $\langle \mu \rangle$ и $\langle g \rangle$ обобщенного ассоциата жидкой и паробразной воды в состоянии насыщения

T, K	β_n	$\beta_{ж}$	g_0	$\langle \mu \rangle_n$	$\langle \mu \rangle_{ж}$	$\langle g \rangle_{ж}$	$\langle g \rangle_n$
273	1.00	1.99	4.48	1.87	2.64	2.25	1.000
373	1.01	2.08	4.01	1.88	2.70	1.92	1.010
473	1.05	2.14	3.51	1.92	2.74	1.63	1.016
573	1.16	2.32	2.98	2.02	2.88	1.28	1.024
588	1.19	2.51	2.90	2.04	2.96	1.16	1.025
623	1.29	2.29	2.57	2.12	2.83	1.12	1.028
643	1.45	1.99	2.19	2.25	2.64	1.10	1.030
647.3	1.63	1.63	1.68	2.39	2.39	1.03	1.030

Поэтому возникает задача отыскания возможной взаимосвязи ФКК и величины β .

Воспользуемся фундаментальным выражением Фрелиха [8]

$$\varepsilon_s - 1 = 4\pi\varepsilon_s \langle M^2 \rangle / V k T (2\varepsilon_s + 1), \quad (4)$$

связывающим статическую диэлектрическую проницаемость ε_s со средним квадратом флуктуаций дипольного момента $\langle M^2 \rangle$ сферы объема V в однородном и изотропном диэлектрике в отсутствие электрического поля.

Сфера объема V разделена, согласно [8, с. 64], на N_0 ячеек, в каждой из которых находится одна молекула. Тогда выполняется равенство $\langle M^2 \rangle = N_0 m m^*$, где m^* представляет собой дипольный момент сферы, поляризованной одной из ячеек, дипольный момент которой сохраняет значение m . Согласно [8, с. 74], для такой модели сферы выполняется равенство $m m^* = \mu^2 g$, где μ – дипольный момент молекулы в ячейке сферы, а g – фактор корреляции Кирквуда. Тогда последний можно определить, наряду с выражением (1), также равенством

$$\langle M^2 \rangle = \mu^2 g N_0. \quad (5)$$

Представим теперь, что в сфере на мгновение реализуется гипотетическое состояние молекул с нулевой потенциальной энергией взаимодействия. Тогда значение μ молекулы в ячейке будет равно дипольному моменту изолированной молекулы μ_0 . Затем сфера возвращается в начальное состояние. Тогда, по аналогии с выражением (5), можно записать следующее соотношение:

$$\langle M^2 \rangle = \mu_0^2 g_0 N_0, \quad (6)$$

где g_0 – корреляционный параметр, численно отличающийся от ФКК. В реальной ситуации он учитывает влияние на величину μ_0 эффектов конденсации идеального молекулярного газа в жид-

кость. Значение g_0 можно найти путем совместно-го решения уравнений (4) и (6). Результат расчета величин g_0 представлен в табл. 1. Значения ε_s взяты из [9]. Величина μ_0 принята равной $1.87 D$ [10].

Величина μ в отличие от μ_0 недоступна прямому измерению. Поэтому представляет интерес знание их отношения, которое можно найти из уравнений (5) и (6). Оно имеет вид

$$(\mu/\mu_0)^2 = g_0/g. \quad (7)$$

Для 273 К значение g_0 рассчитано ранее и приведено в табл. 1. Значение ФКК воды известно из литературы. Рассчитано оно разными путями. Например, в [11, 12] значение ФКК воды при 273 К найдено по соотношению (1) с учетом изгиба водородных связей в модели четырехсвязанной молекулы воды. При этом разрыв части водородных связей учтен в [13]. Температурная зависимость ФКК найдена из диэлектromетрических измерений [14, 15]. Известно значение g из компьютерного эксперимента [16]. Все они удовлетворительно согласуются между собой. Среднее значение ФКК для воды при 273 К можно принять равным 2.8. Поэтому, согласно выражению (7), отношение μ/μ_0 будет равно $(4.48/2.8)^{0.5} = 1.27$.

Отношение дипольных моментов молекулы в жидкости и вакууме Кирквуд считал равным 1.26 [1]. Оно хорошо согласуется с рассчитанным по уравнению (7). Такую же величину дает теория диэлектриков для сферических молекул и показателя преломления $n = 1.33$ [8, с. 73]. Таким образом, дипольный момент молекулы воды в жидкой фазе можно считать равным $\mu_0 \times 1.27 = 1.87 \times 1.27 = 2.37 D$.

В жидкой фазе имеются также и димеры воды. Если диполи молекул в них расположены параллельно, то суммарный момент может составлять 2.65 D, а в случае их взаимно перпендикулярного расположения – 0.3 D [17]. Водородные связи могут формировать ассоциаты с тремя и более молекулами. Варианты взаимного расположения в них молекул, а следовательно, и их суммарный дипольный момент не поддаются в данном случае точному прогнозу из-за отсутствия сведений о структурах ассоциатов и их константах равновесия. В качестве альтернативы набору ассоциатов разных сортов предлагается рассмотреть жидкость как совокупность одного типа ассоциата, которому приписаны свойства реальных ассоциатов в соответствии с их содержанием (мольные доли) в структуре жидкости [4, 18]. Такой ассоциат назван обобщенным. Число обобщенных ассоциатов остается равным числу реальных, включая мономеры.

Обозначим дипольный момент обобщенного ассоциата символом $\langle \mu \rangle$. Тогда средний квадрат флуктуаций дипольного момента сферы $\langle M^2 \rangle$

можно, по аналогии с выражениями (5) и (6), формально определить соотношением

$$\langle M^2 \rangle = \langle \mu^2 \rangle \langle g^* \rangle N. \quad (8)$$

Величине $\langle g^* \rangle$ соответствует описанный выше обобщенный образ ассоциата воды. Для его сравнения с величиной g_0 необходимо отнести значение $\langle g^* \rangle$ к числу исходных молекул. Для этого нужно учесть, что $N = N_0/\beta$, а дробь $\langle g^* \rangle/\beta$ обозначить символом $\langle g \rangle$. Тогда выражение (8) примет вид $\langle M^2 \rangle = \langle \mu^2 \rangle \langle g \rangle N_0$. Сравнивая его с уравнением (6), можно записать равенство

$$\langle \mu^2 \rangle / \mu_0^2 = g_0 / \langle g \rangle. \quad (9)$$

Оно равно единице только в случае разреженного пара. В жидкой воде отношение $\langle \mu^2 \rangle / \mu_0^2$ всегда больше единицы, поэтому и отношение корреляционных факторов g_0 и $\langle g \rangle$ больше единицы, что позволяет его считать равным N_0/N , т.е. величине β .

В соответствии с этим предположением дипольный момент обобщенного ассоциата воды можно рассчитать из соотношения

$$\langle \mu^2 \rangle = \mu_0^2 \beta. \quad (10)$$

Значения β воды по линии насыщения приведены в табл. 1. Рассчитанные по уравнению (10) дипольные моменты обобщенных ассоциатов жидкой и парообразной воды приведены там же. Их значения при 273 К соответствуют реальности. Например, обобщенному ассоциату жидкой воды можно поставить в соответствие димер, поскольку β в этом состоянии равно двум. Известен дипольный момент реального димера воды: он равен 2.65 D [17]. Рассчитанное же по уравнению (10) значение $\langle \mu^2 \rangle$ обобщенного ассоциата равно 2.64 D. Таким образом, согласие удовлетворительное. Для водяного пара значение $\langle \mu^2 \rangle$ совпадает с дипольным моментом изолированной молекулы, что также соответствует реальности, поскольку водяной пар при давлении 611 Па состоит, в основном, из неассоциированных молекул.

Расчет корреляционного фактора $\langle g \rangle$ обобщенного ассоциата жидкой воды проводился из условия равенства отношений (9) величине β . Полученные значения представлены в табл. 1. Неожиданностью оказалась линейная температурная зависимость величины $\langle g \rangle$. Уравнение прямой имеет вид

$$\langle g \rangle_{ж} = -0.00326T + 3.14 \quad (11)$$

для всей линии насыщения, включая критическую точку. Заметим, что величины ФКК и g_0 линейной температурной зависимостью не обладают. Для паров воды в качестве первого приближения принята также линейная зависимость $\langle g \rangle$

Таблица 2. Сравнение рассчитанных по уравнению (13) и рекомендуемых значений статической диэлектрической проницаемости воды (I и II соответственно) в состоянии насыщения

T, К	ρ , кг/м ³		ϵ_s (жидкость)		ϵ_s (пар)	
	жидкость	пар	I	II	I	II
273	998	0.00480	87.7	87.81	1.00	1.00
373	958	0.597	55.1	55.41	1.01	1.00
473	865	7.07	34.5	34.74	1.07	1.04
573	712	46.3	20.2	20.26	1.37	1.27
623	574	113	13.1	13.16	2.03	1.85
643	448	201	8.68	8.70	3.15	3.00
647.3	318	318	4.87	5.0	4.87	5.0

от температуры. При этом предполагалось, что значение $\langle g \rangle$ в тройной точке равно единице, а в критической – значению $\langle g \rangle$ жидкости. Уравнение имеет вид

$$\langle g \rangle_{п} = 0.0000802T + 0.978. \quad (12)$$

Рассчитанные по этому уравнению значения $\langle g \rangle_{п}$ приведены в табл. 1.

Таким образом, решив совместно уравнения (3)–(12), можно найти СДП воды по всей линии насыщения, исходя только из ее плотности ρ и дипольного момента молекулы в вакууме μ_0 . Расчетное уравнение имеет вид

$$(\epsilon_s - 1)(2\epsilon_s + 1)/\epsilon_s = \text{const} \times \beta \langle g \rangle \rho / T. \quad (13)$$

Константа представляет собой выражение $4\pi N_A \mu_0^2 / kM_0$, где M_0 – масса одного моля молекул воды. Ее значение для воды равно 10.65 К м³/кг. Значения β находились с помощью уравнения (3) путем подстановки ρ, V, T -данных линии насыщения и приведены в табл. 1. Там же приведены значения $\langle g \rangle$, рассчитанные с помощью уравнений (11), (12). В табл. 2 сравниваются рассчитанные по уравнению (13) значения ϵ_s с рекомендуемыми из литературы [9]. Их расхождение не превышает 0.7% для жидкой воды и 5% для пара. Причем у воды расчетные значения ϵ_s меньше рекомендуемых, у пара – наоборот.

В заключение отметим, что расчет СДП воды по всей линии насыщения, исходя из ее плотности и дипольного момента изолированной молекулы, стал возможен только благодаря понятию об обобщенном ассоциате. Его дипольный момент в тройной точке и ее окрестностях соответствует реальным частицам – молекуле и димеру. Найдено также, что отношение значений корреляционного параметра g_0 в тройной и критической точках равен критическому значению β . Поэтому вызывает интерес сопоставление диэлектрической

релаксации воды [19], эффектов изгиба и разрыва водородных связей [20], особенности дифракции рентгеновских лучей [21] с полученными в данной работе соотношениями с целью дальнейшего изучения свойств обобщенного ассоциата.

Автор признателен А.А. Лопаткину и В.А. Дурову за проявленный интерес к работе, полезные советы и замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kirkwood J.G.* // *J. Chem. Phys.* 1939. V. 7. № 10. P. 911.
2. *Шахпаронов М.И.* Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1963. 282 с.
3. *Дуров В.А.* // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 6. С. 1587.
4. *Лаптев В.И.* Количество вещества в газовых и некоторых конденсированных средах. 2-е изд., доп. М.: Наука, 1991. 150 с.
5. *Зоммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика: Пер. с нем. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 480 с.
6. *Вукалович М.П., Ривкин С.А., Александров А.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во стандартов, 1969. 408 с.
7. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Л.: Химия, 1987. 188 с.
8. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 252 с.
9. *Uematsu M., Frank E.U.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1980. V. 9. № 4. P. 1291.
10. *Осинов О.А., Минкин В.И., Гарневский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. Ростов н/Д.: Изд-во РГУ, 1961. 250 с.
11. *Pople J.A.* // *Proceeding of the Royal Society.* 1951. V. 205. № 1081. P. 162.
12. *Sceats M.G., Stavola M., Rica S.A.* // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. № 8. P. 3927.
13. *Haggins G.H., Hasted J.B., Buchanan T.J.* // *Ibid.* 1952. V. 20. № 9. P. 1452.
14. *Frank E.U.* // *Pure and Applied Chemistry.* 1970. V. 24. № 1. P. 13.
15. *Набоков О.А., Любимов Ю.А.* // *Журн. структур. химии.* 1986. Т. 27. № 5. С. 67.
16. *Stillinger F.H., Rahman A.* // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. № 4. P. 1545.
17. *Odutola J.A., Dyke T.R.* // *Ibid.* 1980. V. 72. № 9. P. 5062.
18. *Лаптев В.И.* Метод расчета величины ассоциации жидкостей в критических условиях. М., 1986. 9 с. — Деп. в ВИМИ 25.03.86, № Д06753.
19. *Nabokov O.A., Lubimov Yu.A.* // *Molecular Physics.* 1988. V. 65. № 6. P. 1473.
20. *Агафонов В.М., Труфанов Н.А.* // *Журн. физ. химии.* 1990. Т. 64. № 1. С. 203.
21. *Okhulkov A.V., Demianets Yu.N., Gorbaty Yu.E.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. № 2. P. 1578.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 537.311

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА
В ТРЕХМЕРНОЙ МОДЕЛИ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

© 1996 г. И. А. Мисуркин

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 23.12.94 г.

Теоретически объяснены известные экспериментальные зависимости электропроводности допированного полиацетилена от концентрации допантов и средней длины сопряжения в рамках новой теории полиацетилена. В ее основе лежат представления о примесных центрах, которые возникают при допировании полиацетилена и представляют собой квазиметаллические области, включающие десятки фрагментов сопряженных цепей, плотно упакованных в фибриллы. Фибрилла полиацетилена с примесными центрами представлена в виде композитного стержня, проводимость которого найдена с помощью теории протекания и масштабирования. Проводимость выражена через универсальные критические показатели для бесконечной перкалирующей системы и размеры примесных центров.

Полиацетилен $(\text{CH})_x$ обычно рассматривается как типичный представитель квазиодномерных систем, а его свойства объясняются в теории солитонов для одной цепочки $(\text{CH})_x$ [1]. В работах [2–4] предложена альтернативная теория, согласно которой полиацетилен представляет собой анизотропную трехмерную систему фрагментов сплошного сопряжения $(\text{CH})_l$ со средней длиной $l = 30\text{--}50$. Структура кулоновских примесных центров (КПЦ), которые возникают в полиацетиле при допировании I_2 или AsF_5 , рассмотрена в [3], где дано новое объяснение дополнительной полосы в спектре поглощения допированного полиацетилена с максимумом в области 0.6 эВ. КПЦ состоит из двух анионов-примесей и двух дырок, находящихся в их кулоновском поле и делокализованных по $N_0 \approx 30$ соседним сопряженным фрагментам (СФ). Оболочка из N_0 СФ представляет собой квазиметаллическую область. Наличие двух свободных мест на верхних заполненных молекулярных орбиталях (ВЗМО) этих СФ разрешает делокализацию электронов в оболочке КПЦ и делает ее квазиметаллической.

Новое объяснение известных фактов по исчезновению парамагнетизма Кюри в допированном *транс*- $(\text{CH})_x$ было дано в [4]. Объединение оболочек КПЦ в большой кластер и заполнение фибриллы полиацетилена этим кластером приводят к тому, что концентрация спинов в полиацетиле катастрофически уменьшается по мере того, как они поглощаются растущим кластером и спариваются внутри него. Квазиметаллические области с делокализованными электронами растут и сливаются в большой кластер по мере увеличения концентрации допантов. Это объясняет не только убывание парамагнетизма Кюри в *транс*- $(\text{CH})_x$,

но и резкий рост электропроводности при тех же концентрациях допантов. В настоящей работе рассмотрены эксперименты с допированным полиацетиленом Ширакавы [5, 6] *транс*- $(\text{CHD}_y)_x$ с допантами $D = \text{I}_3^-$ и AsF_6^- при малых концентрациях допантов $y < 10^{-2}$. Для таких значений y в [7] была обнаружена сильная зависимость удельной электропроводности σ от средней длины сопряжения полиацетилена, а в ряде работ были получены следующие характерные зависимости σ от y :

$$\begin{aligned} \sigma &= cy^\mu (\mu \geq 3) \quad [7\text{--}10], \\ \sigma &= d(y - y_c)^t (t = 4, y > y_c) \quad [11, 12]. \end{aligned} \quad (1)$$

Мы увидим, что зависимость $\sigma = \sigma(y, l)$ для $y \leq 10^{-2}$ в полиацетиле можно объяснить, если учесть особую структуру примесных центров, возникающих при допировании, и использовать результаты теории протекания в анизотропных объектах [13]. Основные идеи получения формулы для $\sigma = \sigma(y, l)$ были изложены в [2], но только после работ [3, 4] физическая сущность явлений в допированном полиацетиле прояснилась. Заметим, что электропроводность σ как функция длины сопряжения полиацетилена рассматривалась недавно [14], но для области больших концентраций допантов ($y > 10^{-2}$).

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
КОМПОЗИТНОГО СТЕРЖНЯ**

Полимерные цепи полиацетилена Ширакавы упакованы в кристаллиты. Можно считать, что фибриллы полиацетилена, имеющие диаметр $D = 100\text{--}1000 \text{ \AA}$, состоят из кристаллитов длиной

$\mathcal{L} \gg D$ и толщиной P , сравнимой с диаметром фибриллы: $D \geq P > \lambda_{\perp}$, где $\lambda_{\perp} = 100 \text{ \AA}$ является длиной поперечной когерентности [15]. При $y \leq 10^{-2}$ основной вклад в проводимость вносят перескоки носителей заряда внутри фибрилл [16]. Поэтому мы приходим к задаче о проводимости одного кристаллита фибриллы полиацетилена вдоль ее оси или к задаче о проводимости узкого стержня.

Рассмотрим стержень квадратного сечения $Na \times Na$ и длиной La , состоящий из контактирующих друг с другом проводящих и непроводящих шариков диаметром a (простая кубическая решетка; концентрация или доля проводящих шариков $p < 1$). Тогда, следуя [13, 17], можно найти, что проводимость вдоль стержня равна $I = \sigma(p)(Na)^2/(La)$, где зависимость удельной проводимости σ от p имеет вид

$$\begin{aligned} \sigma(p) &= \sigma_3 p(p - p_c)^t; \quad p \geq p_c, \\ t &= L\beta_3/N - \beta_3 + t_3, \quad L \gg N. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь p_c – критическая концентрация проводящих шаров, при которой появляется бесконечный кластер (БК) или бесконечная сетка из контактирующих проводящих шаров, т.е. появляется проводимость; $\beta_3 = 0.40$ и $t_3 = 2\nu_3 = 1.7$ – критические индексы трехмерных систем [17, 18]; σ_3 – множитель, зависящий от других свойств (проводимость материала шариков, контактов и т.д.). В (2) учтена анизотропия объекта: обычно теория протекания рассматривает изотропные объекты (квадраты, кубики), а здесь построен стержень из L/N кубиков.

Поясним вывод формулы (2), которая является трехмерным вариантом двумерной формулы из [13]. Удельная проводимость стержня определяется согласно [13] формулой

$$\sigma(p) = p \Sigma_{\infty}(p) P(p, L/N).$$

Здесь $\Sigma_{\infty}(p)$ – доля проводящих шаров в скелете БК или удельная проводимость БК, имеющая у порога протекания, согласно [17], зависимость

$$\Sigma_{\infty}(p) = (p - p_c)^{2\nu_3 - \beta_3},$$

а $P(p, L/N)$ – вероятность того, что шарик принадлежит БК, пронизывающему стержень от одного конца до другого. Согласно основному предположению, высказанному и проверенному в [13] для двумерных систем, значение $P(p, L/N)$ равно произведению вероятностей $P(p)$ сетке БК пройти через каждый из L/N кубиков:

$$P(p, L/N) = P(p)P(p)\dots = [P(p)]^{L/N}.$$

Если учесть, что $P(p)$ – доля проводящих шаров, принадлежащих БК в кубе, которая при $p \geq p_c$

имеет зависимость $P(p) \approx (p - p_c)^{\beta_3}$ для $p \geq p_c$ [17, 18], то приходим к формуле (2).

Согласно теории протекания [17, 18], от типа решетки и числа разрешенных контактов между шарами зависит только величина p_c ; индексы β_3 , t_3 , ν_3 одинаковы для всех трехмерных задач. Отношение L/N характеризует анизотропию объекта (стержня) и тоже не зависит от типа решетки. Заметим, что при $L = N$ из (2) получаем правильный ответ $\sigma(p) = p(p - p_c)^{2\nu_3}$ [17, 18].

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ФИБРИЛЛЫ ДОПИРОВАННОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Рассмотрим объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку, в которой каждый шарик имеет контакт с первым и вторым ближайшим соседом, т.е. имеет контакт с 14 шариками. Для ОЦК-решетки с такими контактами $p_c = 0.175$ [17]. Вырежем в ОЦК-решетке стержень с осью вдоль оси третьего порядка с приблизительно квадратным сечением. Размеры стержня будем характеризовать большим числом L слоев, периодически повторяющихся вдоль оси и содержащих приблизительно по N^2 шариков ($L > N \gg 1$). Затем сделаем следующее масштабное преобразование: вытянем стержень в l раз вдоль оси и при этом растянем каждый шарик в том же направлении в l раз, превратив шарики в длинные фрагменты и сохранив топологическую структуру контактов. В результате получим регулярную модель фибриллы с наиплотнейшей гексагональной (как в эксперименте [15]) упаковкой цепей, состоящих из $\sim LN^2$ фрагментов длиной la , которые моделируют сопряженные фрагменты $(CH)_l$ полиацетилена. Каждый фрагмент имеет двух соседей на одной цепи и контактирует с двумя соседями на каждой из шести соседних цепей (еще 12 соседей с относительными перекрытиями $1/3$ и $2/3$). В полученном стержне длиной $\mathcal{L} = Lal$ и шириной $P = Na$ проводимость определяется формулой (2) для стержня с анизотропией $L/N = \mathcal{L}/(Pl)$:

$$\begin{aligned} \sigma(p) &= \sigma_3 p(p - p_c)^t, \quad t = \lambda/l - \beta_3 + t_3, \\ \lambda &= \mathcal{L}\beta_3/P, \quad p \geq p_c. \end{aligned} \quad (3)$$

Формула (3) решала бы задачу, если бы носители заряда совершали свои прыжки с фрагмента на фрагмент. Однако в полиацетиле не носитель заряда (электрон или дырка) локализован не на фрагменте $(CH)_l$, а как минимум в области КППЦ, т.е. на N_0 фрагментах. Поэтому теперь на решетке фрагментов построим решетку из ячеек для КППЦ, в каждой из которых разрешим образование одного КППЦ. Для этого окружим каждый фрагмент оболочкой, а затем растянем все оболочки так, чтобы каждая из них включала $\sim N_0$ фрагментов и воспроизводила форму КППЦ,

рассмотренного в [3, 4]: $t_{\perp} \approx 4$ фрагмента в ширину и $t_{\parallel} = 2-3$ фрагмента в длину. Поскольку при допировании цепи полиацетилена смещаются (допанты раздвигают их), в нашей модели тоже можно мысленно провести некоторые перемещения, а также укорочения и удлинения фрагментов, не поместившихся в ячейки для КППЦ, чтобы по возможности основная масса фрагментов попала в ячейки для КППЦ.

Пусть при допировании КППЦ могут возникать только в одной из ячеек. Ячейка с КППЦ становится квазиметаллической, а без них остается непроводящей. Физическая причина контакта квазиметаллических ячеек – перекрытие волновых функций носителей заряда, каждый из которых делокализуется по всему объему КППЦ (см. [3]).

Рассмотрим фибриллу допированного полиацетилена, состоящую из квазиметаллических и непроводящих ячеек. Если учесть, что длина кристаллита фибриллы $\mathcal{L} = L'at_{\parallel}$, ширина $P = N'at_{\perp}$, то удельная электропроводность фибриллы получается из (2) как формула для композитного стержня с анизотропией $L'/N' = \mathcal{L}(t_{\perp}/t_{\parallel})/(Pl)$ при $p \geq p_c$:

$$\sigma(p) = \sigma_3 p(p - p_c)^t, \quad t = \Lambda/l - \beta_3 + t_3, \quad (4)$$

$$\Lambda = \mathcal{L}(t_{\perp}/t_{\parallel})\beta_3/P.$$

КРИТИЧЕСКАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ДОПАНТОВ

Так как в каждом КППЦ содержится два аниона и $N_0 l$ единиц СН, для критической концентрации допантов (из рассмотрения решетки ячеек для КППЦ) получаем оценку $y_c^{(1)} = 2p_c/(N_0 l)$ при $p_c = 0.175$. Теперь разрешим образование КППЦ в любом месте решетки фрагментов. Тогда y_c можно оценить из решения известной задачи перекрывающихся сфер. Рассмотрим опять ОЦК-решетку из шаров, на которую будем набрасывать сферы радиусом R_0 . Критическая концентрация сфер m_c , при которой возникает БК из перекрывающихся сфер, определяется из условия [17]:

$$(4\pi/3)(2R_0)^3 m_c = B_c,$$

где $B_c = 2.7 \pm 0.1$ – универсальная постоянная для трехмерной задачи. Пусть в сфере радиусом R_0 находится N_0 шариков. Тогда $N_0 = (4\pi/3)R_0^3 \rho$, где ρ – плотность шариков. Концентрация сфер в расчете на шарик равна m_0/ρ . Теперь по описанному выше рецепту превратим шарики в сопряженные фрагменты длиной la и одновременно вытянем сферы в l раз, превращая их в эллипсоиды и моделируя КППЦ. Тогда получим оценку для y_c :

$$y_c^{(2)} = 2(m_c/\rho)/(N_0 l) = B_c/(4N_0 l).$$

Напомним, что при образовании КППЦ происходит реакция $3I_2 \rightarrow 2I_3^-$ или $3AsF_5 \rightarrow 2AsF_6^- + AsF_3^+$, при которой два электрона, необходимые для образования анионов, уходят с N_0 соседних СФ. По-видимому, легче забирать электроны с нейтральных фрагментов, чем брать их из оболочки КППЦ. Поэтому указанные реакции легче идут вне оболочки КППЦ, что сдерживает произвольно большое перекрытие оболочек КППЦ, разрешенное в задаче сфер. Поэтому, если оценка в модели с регулярной решеткой ячеек для КППЦ занижает значение y_c , то оценка в модели перекрывающихся сфер завышает его. Таким образом, для y_c справедлива оценка: $y_c^{(1)} \leq y_c \leq y_c^{(2)}$. Используя значения $N_0 \approx 30$ [3] и $l = 30-50$, получаем оценку $2 \times 10^{-4} \leq y_c \leq 5 \times 10^{-4}$ в хорошем согласии с $y_c(\text{эксп}) \approx 2 \times 10^{-4}$ [10].

ЗАВИСИМОСТЬ σ ОТ СРЕДНЕЙ ДЛИНЫ СОПРЯЖЕНИЯ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Средняя длина сопряжения в *транс*-(СН)_x в работе [7] регулировалась числом групп $-CH_2-$, образуемых при гидрировании полиацетилена. Однако такие же дефекты образуются при синтезе полиацетилена (см. обсуждение и литературу в [2, 3]). Будем считать, что в исходном полиацетиле в [7] уже имелись СН₂-дефекты с концентрацией $2\% = l^{-1}$, что отвечает средней длине сопряжения $l = 50$. По-видимому, это максимальное значение l для полиацетилена Ширакавы. Тогда три группы образцов А, В и С в [7] с добавками атомарного водорода 0, 0.9 и 4 мол. % соответственно, следует характеризовать следующими суммарными концентрациями дефектов (или величинами l^{-1}): 2 (А), 2.9 (В) и 6% (С). Согласно (4) зависимость σ от l имеет вид

$$\sigma(l) = G(y - y_c)^{\Lambda/l} = G \exp(-\gamma/l), \quad (5)$$

$$\gamma = |\ln y| \Lambda, \quad y \gg y_c.$$

Из данных [7] для образцов А, В и С при $y = 10^{-2}$ находим

$\ln \sigma(A) = -2.4$, $\ln \sigma(B) = -5.4$ и $\ln \sigma(C) = -10$, откуда $\gamma \approx 200$, и тогда из (5) получаем $\Lambda \approx 40$. Теперь из (4) при $y = 10^{-3}-10^{-2}$ имеем

$$\sigma(y) = \sigma_3 y^{\mu}, \quad \mu = 1 + \Lambda/l - \beta_3 + t_3, \quad (6)$$

откуда при $l = 50$ находим $\mu = 3.1$ в согласии с $\mu_{\text{эксп}}(A) = 3.1$ [7]. При уменьшении l величина μ растет: для образца В из формулы (6) с $\Lambda = 40$ получаем $\mu = 3.46$ в согласии с $\mu_{\text{эксп}}(B) = 3.75$ [7]. Таким образом, формула (6) объясняет не только сильный рост σ при увеличении концентрации допантов, но и уменьшение σ с уменьшением средней

длины сопряжения l при той же концентрации допантов.

Заметим, что в нашей теории параметры Λ и l являются характеристиками материала (полиацетилена). При увеличении l до 150–200 наши формулы (при $y = 10^{-2}$) предсказывают увеличение σ в 10–20 раз. По-видимому, именно такие значения l имеет Naatmap-1 полиацетилен [19], где концентрация дефектов (группы $-\text{CH}_2-$ с sp^3 -гибридизацией атома C) не детектируется методом ЯМР ^{13}C высокого разрешения, т.е. по нашим оценкам может составлять $\sim 0.5\%$, и где $\sigma = 2 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ в ~ 20 раз превышает значение σ для полиацетилена Ширакавы.

ЗАВИСИМОСТЬ σ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ДОПАНТОВ

Если подобрать соответствующие величины t и σ_3 в формуле (4), то экспериментальные данные для проводимости $\text{транс}-(\text{CHD}_y)_x$ при комнатной температуре, приведенные на рис. 3 ($D = \text{I}_3^-$) и рис. 6 ($D = \text{I}_3^-$ и AsF_6^-) из [10], можно представить в следующем виде ($\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$):

$$\sigma = 5 \times 10^{-6} (y < y_c), \quad \sigma = \sigma_1 + \sigma_2, \quad \sigma_1 = 5 \times 10^{-6}, \\ \sigma_2 = 4.2 \times 10^7 y (y - y_c)^{2.3} (y > y_c = 2 \times 10^{-4}). \quad (7)$$

При $y = 10^{-3}$ – 10^{-2} зависимость σ_2 от y представляется в виде $\sigma_2(y) = 4.2 \times 10^7 y^{3.3}$. Полученные формулы объясняют разнообразие экспериментальных зависимостей σ от y (1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе существенным является предположение, что носитель заряда (электрон, дырка) может двигаться в допированном полиацетиле только от одного примесного центра к другому, если их оболочки перекрываются. В этом случае волновые функции носителей заряда соседних примесных центров перекрываются, что обеспечивает заметную вероятность переноса (прыжка). Предлагаемое объяснение зависимости электропроводности полиацетилена от концентрации допантов и средней длины сопряжения полимерных цепей основано на новом взгляде на материал. Он рассмотрен как трехмер-

ная система длинных сопряженных фрагментов с кулоновскими примесными центрами, возникающими при допировании и представляющими собой квазиметаллические области. Это позволило применить теорию протекания, рассмотрев движение электрона в анизотропном объекте (фибрилле полиацетилена) по анизотропным областям (квазиметаллическим областям примесных центров).

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 94-03-09902).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heeger A.J., Kivelson S., Schrieffer J.R., Su W.-P. // Rev. Mod. Physics. 1988. V. 60. P. 781.
2. Мисуркин И.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. С. 1159.
3. Мисуркин И.А., Кон А.Ю. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2050.
4. Мисуркин И.А., Фролов А.П. // Там же. 1990. Т. 64. С. 2203.
5. Shirakawa H., Ikeda S. // Polym. J. 1971. V. 2. P. 231.
6. Shirakawa H., Ikeda S. // Synth. Met. 1979/1980. V. 1. P. 175.
7. Soga K., Nakamaru M. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983. № 24. P. 1495.
8. Chien J.C.W., Warakomski J.M., Karasz F.E., Schen M.A. // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 2380.
9. Shirakawa H., Nemoto H. // Polymer Prepr., Japan, 1982. V. 31. P. 372.
10. Chien J.C.W., Warakomski J.M., Karasz F.E. et al. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 6937.
11. Shacklette L.W., Toth J.E. // Ibid. 1985. V. 32. P. 5892.
12. Mathis C., Francois B. // Synth. Met. 1984. V. 8. P. 347.
13. Termonia Y., Reich S. // Phys. Lett. A. 1985. V. 111. P. 138.
14. Baughman R.H., Shacklette L.W. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 5872.
15. Pouget J.P. // Electronic properties of polymers and related compounds / Ed. by H. Kuzmany et al. Berlin: Springer, 1985.
16. Ehinger K., Roht S. // Phil. Mag. B. 1986. V. 53. P. 301.
17. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982.
18. Stauffer D. // Phys. Reports. 1979. V. 54. P. 1.
19. Basescu N., Liu Z.-X., Moses D. et al. // Nature. 1987. V. 327. P. 403.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 532.528

**ДИНАМИКА И СТРУКТУРА КАВИТАЦИОННОЙ ОБЛАСТИ
ПРИ ДЕЙСТВИИ УЛЬТРАЗВУКА**

© 1996 г. Ю. А. Гривнин, А. С. Зубрилов, С. П. Зубрилов, А. В. Афанасьев

Санкт-Петербургский государственный университет водных коммуникаций

Поступила в редакцию 03.03.94 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований структуры и динамики кавитационной области вблизи магнитострикционного излучателя. На основании полученных результатов уточнены представления о механизме динамического воздействия кавитации.

Исследования динамического воздействия кавитации до настоящего времени в основном ограничивались изучением процесса замыкания одиночной полости. Взаимное влияние пузырьков, составляющих кавитационную область, оставалось за рамками исследований ввиду значительных проблем как математического, так и экспериментального характера, трудно разрешимых на практике. Нами предпринята попытка экспериментального исследования динамики кавитационной области на поверхности магнитострикционного вибратора, колеблющегося с частотой 22 кГц, с помощью голографии. Использовалась однолучевая схема голографирования с импульсным рубиновым лазером с модулированной добротностью и длительностью импульса излучения 2×10^{-8} с. С помощью специального синхронизатора голограммы снимались как в фазе пониженного давления в жидкости (точки 1, 2 на кривой $p = f(t)$ на рис. 1), когда происходило расширение кавитационной области, так и в фазе повышенного давления (точки 3–6 на кривой $p = f(t)$, рис. 1), т.е. в период сжатия полости. Снимки с голограмм объема жидкости вблизи концентраторов различного диаметра представлены на рис. 2.

Анализ голограмм, полученных на концентраторе большого диаметра ($d = 5$ мм), показывает,

что динамический импульс индуцирует несколько полостей, находящихся в различных точках поверхности (рис. 2а). Динамический импульс фиксируется в виде волны давления – расходящиеся темные полосы на голограмме. Динамические импульсы при замыкании полостей возникают на последних стадиях действия повышенного давления ($\sim 1/4$ полупериода). На концентраторе малого размера ($d = 2.36$ мм) динамический импульс индуцирует полости, находящиеся в центральной области концентратора (рис. 2б). В фазе пониженного давления на голограмме видна только кавитационная область, состоящая из отдельных пузырьков; волны давления отсутствуют (рис. 2в).

Измерения отдельных пузырьков в кавитационной области в стадии максимального роста показали, что их размеры составляют $d_{\max} = 80 \pm 10$ мкм (в ходе наблюдений фиксировались пузырьки от 120 до 50 мкм). Средний объем кавитационной области в период ее максимального развития достигает $V_{\max} = 0.1153$ мм³ (диаметр основания 0.730–0.866 мм, высота 0.436–0.860 мм); минимальный объем кавитационной области в стадии замыкания $V_{\min} = 0.00218$ мм³ (диаметр основания 0.244 мм, высота 0.140 мм). Таким образом, объем кавитационной области уменьшается в стадии сжатия в 53 раза. Сопоставление объемов области

Таблица 1

Волна	Δl , мкм	$\Delta t \times 10^8$, с	Волна	Δl , мкм	$\Delta t \times 10^8$, с
1	535	35.70	8*	107	7.13
2*	507	33.80	9	81	5.40
3	188	12.53	10	82	5.46
4	256	17.07	11	74	4.93
5	154	10.27	12	66	4.40
6	157	10.47	13	64	4.27
7	106	7.07	14	66	4.40

* Наиболее интенсивные волны давления.

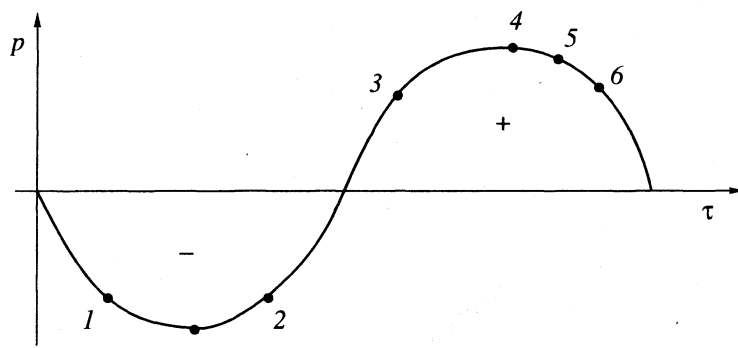


Рис. 1. Изменение давления в жидкости за период колебания излучателя.

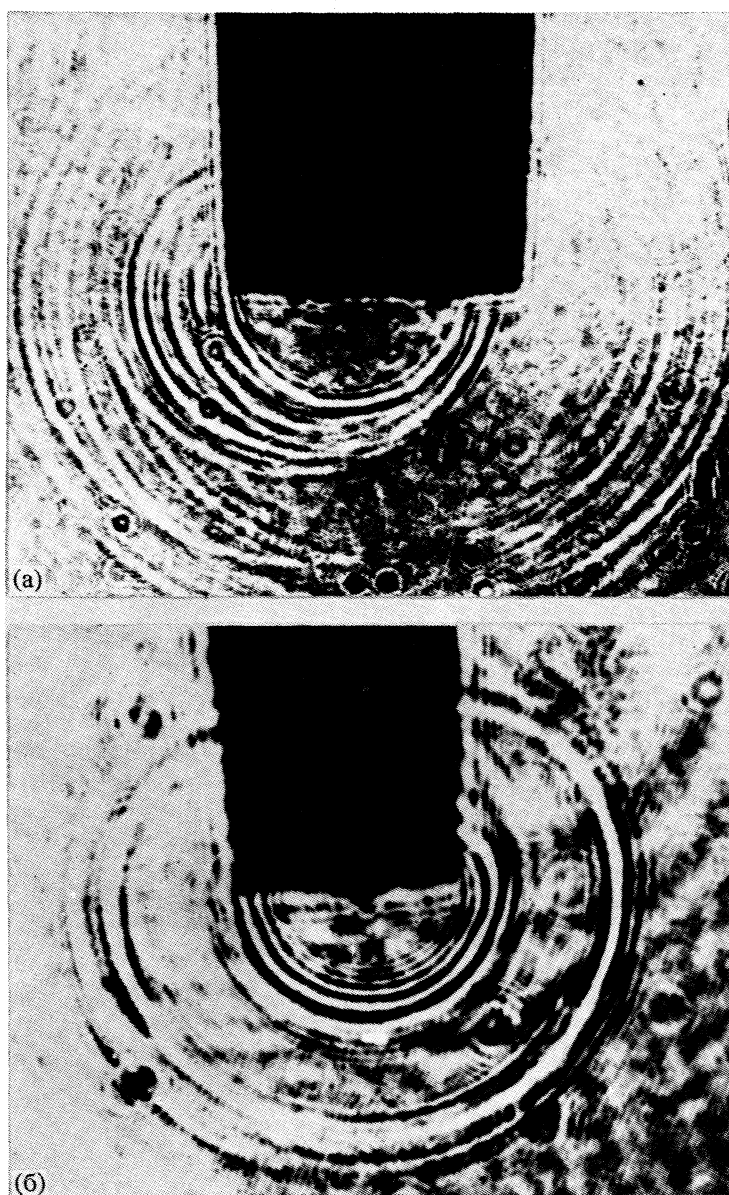


Рис. 2. Фотографии с голограмм: а – в точке 6 периода колебаний излучателя диаметром 5 мм, б и в – в точках 5 и 2 соответственно периода колебаний излучателя диаметром 2.35 мм (см. рис. 1).

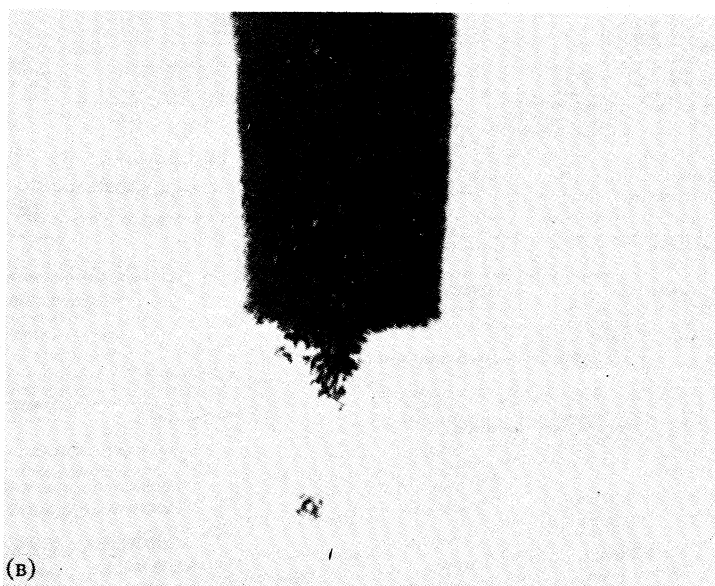


Рис. 2. Окончание.

и отдельной полости показывает, что область может содержать около 500 отдельных кавитационных пузырьков. В таблице представлены результаты обработки интерферограмм, зафиксированных при замыкании области.

Временные интервалы Δt между отдельными полосами определялись по расстоянию между ними Δl при допущении, что ударные волны распространяются со скоростью, близкой к скорости звука в воде $c = 1500$ м/с. Отметим, что временной интервал между наиболее интенсивными волнами давления составляет $\Delta t_{\max} = 0.7-1.0$ мкс. Интерференционные полосы меньшей интенсивности, расположенные вслед за ними, являются отражением вторичных волновых процессов за фронтом ударной волны.

Анализ осциллограмм импульсов давления (рис. 3), зафиксированных пьезокерамическим гидрофоном, установленным на расстоянии ~ 1 мм (вне кавитационной области) от торца концентратора, показывает, что при единичном замыкании кавитационной области возникает 2-5 динамических импульсов во временном диапазоне около 5 мкс. Отдельные импульсы отстоят друг от друга во времени на 0.5-1.5 мкс, что близко к величине Δt_{\max} . Время нарастания импульса давления составляет $\sim 0.7-1.5$ мкс. На осциллограммах импульсов давления видно, что полное замыкание области происходит не в каждом периоде изменения давления. Это явление теоретически давно описано [1] и объясняется тем, что при больших амплитудах акустического давления (в данном опыте $p_m = 50 \times 10^5$ Па) кавитационный пузырек не успевает захлопнуться в течение одного периода.

На основании полученных результатов сделаны некоторые расчетные оценки параметров, характеризующих динамику кавитационных полостей. Время замыкания полости при данных условиях опыта ($r_{\max} = 40$ мкм, $p_m = 50 \times 10^5$ Па) по формуле Релея $t_{\text{зам}} = 0.915 r_{\max} (\rho/p_m)^{1/2}$ составляет ~ 0.5 мкс, что на порядок больше интервала Δt между отдельными интерференционными полосами на голограмме и близко ко времени нарастания импульса.

Исходя из того, что отношение $V_{\max}/V_{\min} = 53$, можно считать, что степень уменьшения линейных размеров полости составит $r_{\max}/r_{\min} = 3.8$. Тогда можно положить $r_{\min} = 10$ мкм, а изменение радиуса $\Delta r = r_{\max} - r_{\min} \approx 30$ мкм. Это позволяет оценить среднюю скорость движения границы полости за время $\Delta t_{\text{зам}}$: $v_r = 60$ м/с. На последних стадиях сжатия следует ожидать существенного увеличения скорости стенки полости [2]. Оценка

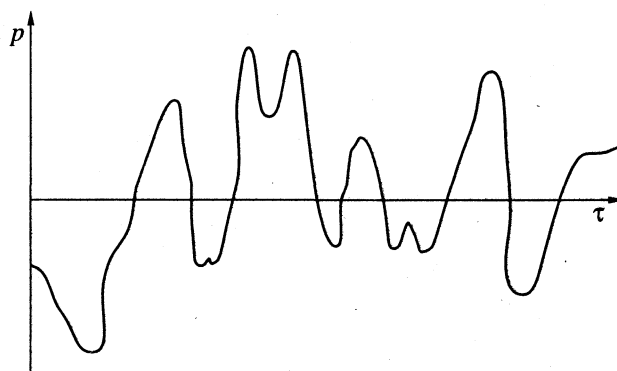


Рис. 3. Осциллограмма импульсов давления.

ударного давления при замыкании полости по схеме втекающей струи при этих условиях дает следующую величину: $p_{уд} = \rho c v_r > 900 \times 10^5$ Па, что существенно выше максимального давления в случае сферического замыкания $p_{max} = p_0(V_{max}/V_{min})^\gamma \approx 4 \times 10^5$ Па (где начальное давление газа в полости принято $p_0 \approx 2 \times 10^3$ Па).

Проведенные эксперименты и основанные на их результатах расчетные оценки позволяют следующим образом описать механизм динамического воздействия ультразвуковой кавитации на поверхность концентратора. Большое число пузырьков (в данных опытах около 500), составляющих кавитационную область, при ее сжатии в

фазе действия повышенного давления объединяется в несколько полостей (числом на два порядка меньшим исходного), которые поочередно захлопываются на поверхности концентратора. Наиболее вероятным механизмом динамического воздействия является удар струи, возникающий при потере устойчивости поверхности полости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акулечев В.А. // Мощные ультразвуковые поля. М.: Наука, 1968. С. 129–166.
2. Гривнин Ю.А., Зубрилов С.П. Кавитация на поверхности твердых тел. Л.: Судостроение, 1985. С. 121.

УДК 536.662

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ
2(2-ГИДРОКСИ-5-МЕТИЛФЕНИЛ)-БЕНЗОТРИАЗОЛА
И 2-НИТРО(2-ГИДРОКСИ-5-МЕТИЛФЕНИЛ)-АЗОБЕНЗОЛА

© 1996 г. В. П. Васильев, А. В. Волков

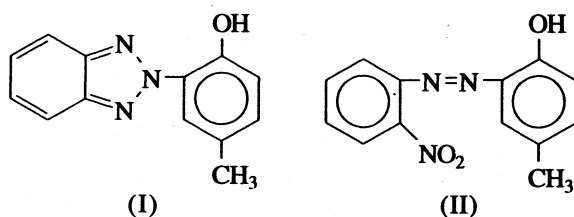
Ивановская государственная химико-технологическая академия

Поступила в редакцию 14.11.94 г.

Методом бомбовой калориметрии в среде кислорода определены энтальпии сгорания замещенных бензотриазола и нитроазобензола. Рассчитаны стандартные энтальпии образования этих соединений.

Данные по стандартным энтальпиям образования кислород- и азотсодержащих органических соединений представляют большой практический интерес. Необходимо знать термодинамические характеристики, связанные с установлением технологических параметров промышленных установок для синтеза этих соединений и их использования. Теоретическая ценность этих данных связана с изучением энергетических закономерностей и определения энергии химической связи в молекулах.

В настоящей работе экспериментально определены теплоты сгорания замещенных бензотриазола (I) и нитроазобензола (II) и рассчитаны их стандартные энтальпии образования. Структурные формулы соединений имеют следующий вид:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплоты сгорания определяли в калориметре с изотермической оболочкой с усовершенствованной измерительной схемой по методике, использованной ранее [1]. Исследуемые препараты (синтезированы фирмой “Барва”, Ивано-Франковск, Украина) после дополнительной очистки соответствовали классификации “хроматографически чистый” с долей летучих примесей не более 0.15 мас. %.

Калориметр типа В-08-МА калибровали по эталонной бензойной кислоте марки К-1 (паспортное значение теплоты сгорания 26434.4 ± 4.5 кДж/кг при приведении к массе в вакууме).

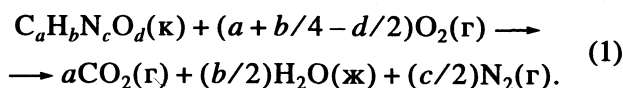
Кислота аттестована на содержание основного компонента $99.995 \pm 0.001\%$ при доверительной вероятности 0.95. Энергетический эквивалент калориметра $W = 8214.5 \pm 4.1$ кДж/В.

Исследуемые вещества высушивали при 353 К, прессовали в виде таблетки и вновь подвергали термической обработке при той же температуре. Образец взвешивали на весах W-34 Ng с погрешностью $\pm 1 \times 10^{-5}$ г. В калориметрическую бомбу вводили 1.0 см^3 дистиллированной воды для насыщения атмосферы водяными парами. Сжигание препаратов проводили при давлении кислорода в бомбе 2.9×10^6 Па. Калориметрический сосуд заполняли постоянным количеством дистиллированной воды (2985.0 ± 0.1 г), которую взвешивали на весах ВЛКТ-2М. Реакцию горения инициировали путем разрядки конденсатора на медную проволоку.

По окончании опыта калориметрическую бомбу присоединяли к системе из поглотительных трубок для определения диоксида углерода. Результаты гравиметрического анализа на содержание CO_2 в продуктах сгорания по методу Россини [2] сопоставляли с расчетным значением m_{CO_2} . Как видно из приведенной таблицы, экспериментально найденное значение отличается от расчетного не более, чем на 0.7%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значение энергии сгорания соединений отнесено к реакции:



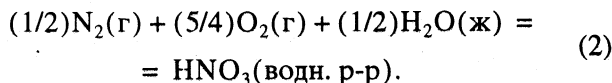
Большая часть азота, входящего в состав соединений, выделяется в свободном виде (уравнение (1)) и лишь небольшая его часть обнаруживается в

Энергии сгорания исследуемых соединений

$m, \text{г}$	$\Delta t, \text{мкВ}$	$q \times 10^2, \text{кДж}$	α	$-\Delta_c U^\circ$
I				
0.58856	2097.35	10.51	1.0030	6744.5
0.60946	2170.93	10.79	—	6743.3
0.63661	2268.77	11.27	0.9999	6742.7
0.71590	2549.65	11.42	—	6743.4
0.71984	2563.27	11.59	0.9932	6741.2
0.79375	2827.03	12.76	0.9982	6743.4
среднее 6743.1 ± 1.1				
II				
0.19169	611.06	2.44	—	6888.2
0.21851	696.60	2.79	1.0001	6890.2
0.23427	746.21	3.09	0.9983	6883.7
0.28519	908.82	3.71	—	6888.6
0.30624	974.91	3.77	0.9929	6887.3
0.32341	1029.99	3.88	0.9985	6890.7
среднее 6888.1 ± 2.6				

Обозначения: m – масса навески, Δt – исправленный подъем температуры, q – поправка на теплоту образования HNO_3 (р-р), $-\Delta_c U^\circ$ – энергия сгорания, кДж/моль; $\alpha = m_{\text{CO}_2}^{\text{опыт}} / m_{\text{CO}_2}^{\text{расч}}$.

конечных продуктах сгорания в виде азотной кислоты:



Поправка на теплоту образования раствора азотной кислоты не превышала 0.6% от измеряемого теплового эффекта. Количество образовавшейся азотной кислоты определяли титрованием промывных вод из бомбы раствором гидроксида натрия. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице.

Погрешность среднего, характеризующая случайную погрешность эксперимента вычисляли по формуле

$$s = t_{p,f} \left[\sum \Delta^2 / n(n-1) \right]^{1/2},$$

где $t_{p,f}$ – критерий Стьюдента при доверительной вероятности 95%, f – число степеней свободы. С учетом погрешности энергетического эквивалента калориметра общая погрешность энергии сгорания составляет ± 4.4 и ± 6.0 для I и II соответственно.

При расчете стандартных энтальпий сгорания была учтена поправка Уошберна [3] (-0.015% для I и -0.016% для II) и величина ΔnRT , учитывающая изменение количества молей газа в реакции (1).

Таким образом, было получено

$$\Delta_c H^\circ(\text{I, к, 298 К}) = -6744.0 \pm 4.4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{II, к, 298 К}) = -6886.4 \pm 6.0 \text{ кДж/моль}.$$

Энтальпии образования исследуемых соединений рассчитывали из соотношения

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d, \text{к, 298 К}) = & a\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г, 298 К}) + \\ & + (b/2)\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж, 298 К}) - \\ & - \Delta_c H^\circ(\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d, \text{к, 298 К}). \end{aligned}$$

Для расчета энтальпий образования использовали следующие справочные величины [4]: $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г, 298 К}) = -393.51 \pm 0.05$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж, 298 К}) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль.

Численные значения стандартных энтальпий образования составили 56.3 ± 4.5 и 198.7 ± 6.1 кДж/моль для I и II соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8. С. 2243.
2. Rossini F.D. Experimental thermochemistry // Ed. by F.D. Rossini. N.Y.; L.: Wiley, 1956. Ch. I.
3. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч. 2. М.: Изд-во МГУ, 1966.
4. Термические константы веществ. Вып. III // Под ред. В.П. Глушко и др. М.: Изд-во ВИНТИ, 1968.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 669.017.163.001

ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ДАВЛЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ
ПРИМЕСИ ВНЕДРЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

© 1996 г. З. А. Матыгина

Днепропетровский государственный университет

Поступила в редакцию 13.01.95 г.

Выполнен теоретический расчет растворимости примеси внедрения в сплаве любого состава и структуры в зависимости от внешнего всестороннего давления. Учтены изменения объема кристалла, параметра решетки, активности атомов внедрения, энергий межатомного взаимодействия с изменением давления. Рассчитан термодинамический потенциал системы и из условия равновесия – концентрация или растворимость примеси внедрения. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными изотермами растворимости водорода во многих металлах и сплавах. Установлена и обоснована возможность изменения характера зависимости растворимости водорода от давления в ферромагнетиках при переходе через точку Кюри. Показано, что согласие теоретических оценок растворимости водорода с экспериментальными данными является удовлетворительным.

Знание предельных растворимостей примесей внедрения может позволить путем подбора определенных примесных компонентов регулировать формирование физических свойств фаз внедрения [1–3].

В данной работе выясняется влияние внешнего всестороннего давления P на растворимость примеси внедрения в многокомпонентном сплаве произвольной структуры и любого состава. Учитывается, что под воздействием внешнего давления изменяется объем V кристалла (или атомный объем ω), параметр решетки a , активность атомов внедрения λ в нем. Поэтому изменяется и энергия v атомов внедрения в междоузлиях, определяемая суммой энергий парного взаимодействия этих атомов с ближайшими атомами матрицы.

Определение термодинамического потенциала системы [4] в расчете на один атом дал результат

$$\Phi = (v_0 - \alpha P)c + P\omega_0(1 - \kappa P) + kT[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] - \frac{1}{2}kTc \ln P, \quad (1)$$

где обозначено

$$v_0 = v_{P=0}, \quad \omega_0 = \omega_{P=0}, \quad a_0 = a_{P=0},$$

$$\alpha = \frac{1}{3}a_0 \kappa \left(\frac{dv}{da} \right)_{P=0}, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP},$$

k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, c – атомная концентрация примеси внедрения.

Минимизируя термодинамический потенциал по концентрации c , получаем формулу

$$c = \left[1 + \exp \frac{v_0 - \alpha P}{kT} / P^{1/2} \right]^{-1}, \quad (2)$$

определяющую с точностью до постоянного множителя равновесную концентрацию или растворимость атомов внедрения в сплаве. Энергетические параметры v_0 и α зависят от структуры и состава сплава, атомного порядка на узлах, степени намагниченности кристалла.

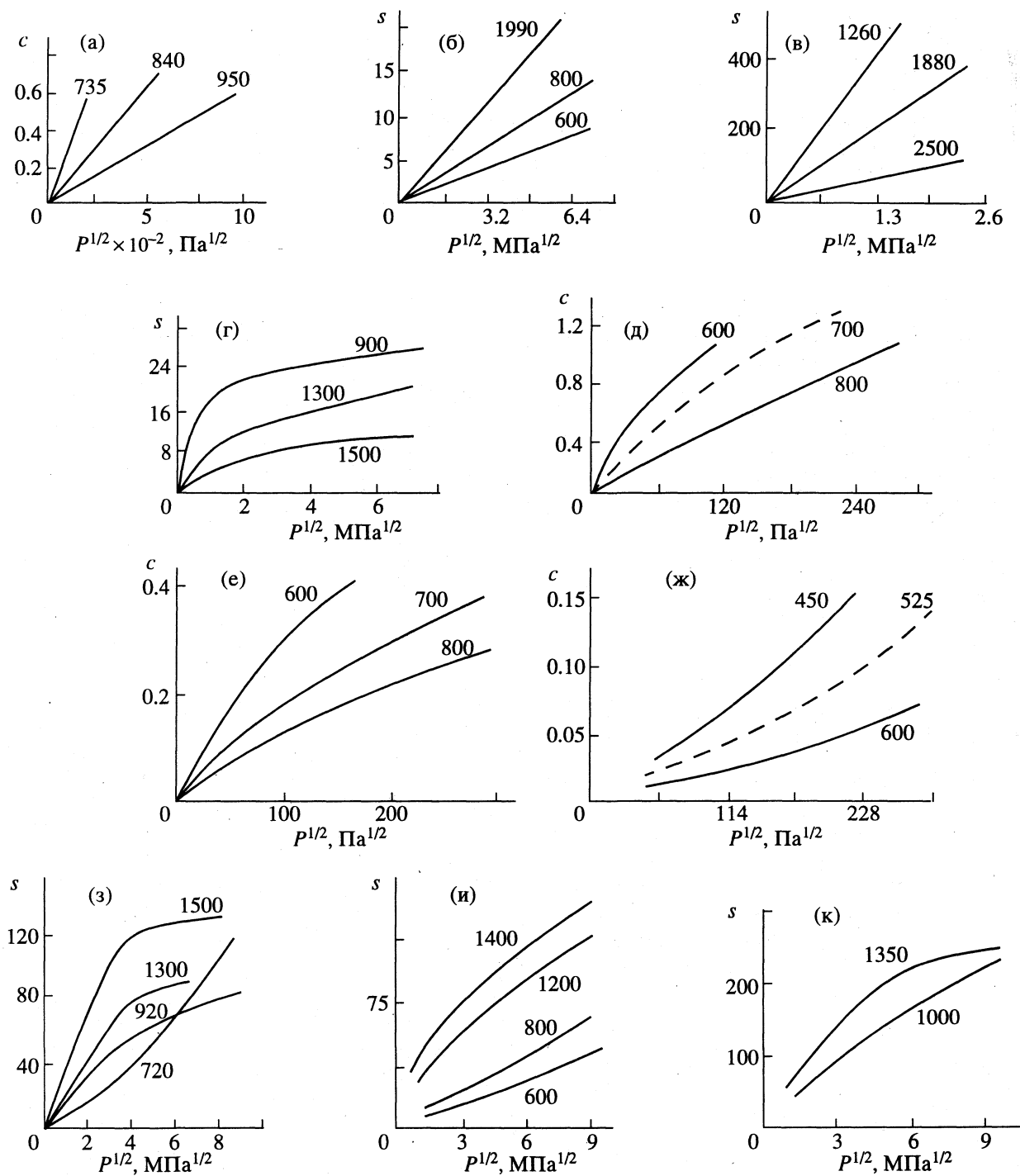
В случае малой концентрации примеси внедрения формула (2) упрощается

$$c = P^{1/2} \exp [(-v_0 + \alpha P)/kT]. \quad (3)$$

При очень малом значении величины α ($\alpha \rightarrow 0$) зависимость c от $P^{1/2}$ близка к линейной. Но за счет множителя $\exp(\alpha P/kT)$ она отличается от линейной. При $\alpha > 0$ график зависимости $c = c(P^{1/2})$ должен быть кривой с выпуклостью, обращенной к оси абсцисс, при $\alpha < 0$ – кривой с выпуклостью, направленной от оси абсцисс.

Сопоставим полученную формулу (2) с результатами экспериментальных измерений растворимости водорода в некоторых металлах и сплавах. На рисунке представлены экспериментальные изотермы растворимости водорода $c = N/Me$ (в атомных единицах) или s (в единицах $\text{см}^3/100 \text{ г}$) для металлов Ва, Cu, Та, Ti, Fe, Со, Ni и сплавов Ti_3Cu , Ti_4CuPd , Nb_9Mo [5].

Для бария, меди и тантала зависимость $c = c(P^{1/2})$ линейна при всех температурах. Можно предположить, что для этих металлов $\alpha \rightarrow 0$, и растворимость водорода определяется выражением $c_0 = P^{1/2} \exp(v_0/kT)$. При этом параметр v_0 ,



Графики зависимостей растворимости водорода в металлах Ва (а), Cu (б), Та (в), Тi (г), Fe (з), Со (и), Ni (к) и сплавах Ti_3Cu (д), Ti_4CuPd (е), Nb_9Mo (ж) от внешнего давления, цифры у кривых – t , °С.

определяемый энергиями взаимодействия атомов водорода с атомами матрицы, для бария и тантала положителен (отталкивание атомов), а для меди отрицателен (притяжение атомов). Это следует из того, что с повышением температуры тангенс угла наклона изотерм $c = c(P^{1/2})$ для бария и тантала уменьшается, а для меди увеличивается.

Для чистого титана, титан-медного и титан-медь-палладиевого сплавов кривые зависимости $c = c(P^{1/2})$ для всех температур обращены выпуклостью от оси абсцисс, и с повышением температуры растворимость водорода уменьшается, для них $v_0 > 0$ и $\alpha < 0$. Заметим, что для меди зависимость $c = c(P^{1/2})$ линейна и $v_0 < 0$. Добавка меди

к титану спрямляет график $c = c(P^{1/2})$, уменьшает его кривизну в сравнении с таким графиком для чистого титана. При этом энергия v_0 в титан-медном сплаве, как и в чистом титане, остается положительной. Добавка палладия к титан-медному сплаву увеличивает кривизну графика $c = c(P^{1/2})$, т.е. увеличивает величину α , не изменяя знак энергии v_0 .

Для ниобий-молибденового сплава, для которого кривые зависимости $c = c(P^{1/2})$ обращены выпуклостью к оси абсцисс и повышение температуры уменьшает растворимость водорода, имеем $v_0 > 0$ и $\alpha > 0$.

Для ферромагнетиков (Fe, Co, Ni) по ходу изотерм $c = c(P^{1/2})$ (увеличение растворимости водорода с повышением температуры) можно заключить, что $v_0 < 0$. Характер же зависимости $c = c(P^{1/2})$ для этих металлов изменяется при переходе через температуру Кюри, соответственно равную 770°C для Fe, 1130°C для Co и 358°C для Ni. При температурах выше точки Кюри кривые $c = c(P^{1/2})$ имеют выпуклость от оси абсцисс, а ниже точки Кюри выпуклость графиков $c = c(P^{1/2})$ обращена к оси абсцисс. Для этих металлов, по-видимому, в парамагнитном состоянии $\alpha > 0$, а в ферромагнитном состоянии $\alpha < 0$, т.е. магнитный порядок изменяет характер взаимодействия атомов водорода с атомами матрицы. Это предположение подтверждается экспериментальными кривыми растворимости водорода в зависимости от температуры вблизи точки фазового перехода парамагнетик \rightleftharpoons ферромагнетик [6].

Непосредственно ниже точки Кюри, когда магнитный порядок мал, растворимость водорода образцов в ферромагнитном состоянии возрастает в сравнении с растворимостью в парамагнитном состоянии. Однако с уменьшением температуры, когда достигается большая степень намагниченности, растворимость резко падает (в особенности для железа и кобальта) в сравнении с таковой для парамагнетика (образца, закаленного в парамагнитном состоянии). Можно предположить, что с понижением температуры и установлением большой степени намагниченности изменяется характер взаимодействия атомов водорода с атомами металла, и параметр α изменяет знак с положительного на отрицательный, что и обуславливает изменение характера зависимости $c = c(P^{1/2})$ с изменением температуры.

Для сплавов Ti-Cu и Nb-Mo выполнена оценка энергетических параметров v_0 и α . По данным

экспериментальных измерений растворимости водорода в этих сплавах найдены параметры теории

$$v_0 = 3.97 \text{ эВ}, \quad \alpha = -6.5 \times 10^{-6} \text{ эВ/Па для Ti-Cu};$$

$$v_0 = 5.5 \text{ эВ}, \quad \alpha = 3 \times 10^{-6} \text{ эВ/Па для Nb-Mo}.$$

Для этих параметров и соответственно температур 700°C для сплава Ti-Cu и 525°C для сплава Nb-Mo построены графики $c = c(P^{1/2})$, которые на рисунке изображены пунктирными линиями. Как видим из рисунка, теоретические оценки растворимости водорода в сплавах Ti-Cu, Nb-Mo удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Отметим, что величина α , обуславливающая нелинейность функции $c = c(P^{1/2})$, зависит от химической природы компонентов сплава, его состава, структуры (последняя может изменяться с изменением температуры) и, как мы выяснили, для ферромагнетиков от параметра магнитного порядка. С изменением состава сплава величина α может изменяться и в частности уменьшаться. Так, например, для системы Nb-Mo с повышением концентрации молибдена при температурах выше 400°C зависимость $c = c(P^{1/2})$ становится линейной [5], очевидно, для этих сплавов при достаточно высоких температурах и большой концентрации молибдена $\alpha \rightarrow 0$.

Таким образом, знание энергетических параметров из независимых экспериментов может позволить предопределить характер зависимости $c = c(P^{1/2})$ для элементов внедрения в металлах и сплавах. Исследование же изотерм растворимости примесей внедрения может позволить оценить энергетические параметры системы, выяснить их возможное изменение с изменением температуры, состава сплава, структуры, атомного и магнитного порядков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозов А.Н. Водород и азот в стали. М.: Металлургия, 1968. 283 с.
2. Фром Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980. 701 с.
3. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. 232 с.
4. Матыгина З.А., Милян М.И. Теория растворимости примесей в упорядоченных фазах. Днепропетровск: Изд. ДГУ, 1991. 180 с.
5. Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. Гидридные системы. Справочник. М.: Металлургия, 1992. 352 с.
6. Шаповалов В.И., Бойко Л.В. // Физика металлов и металловедение. 1983. Т. 55. № 6. С. 1220.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ЛИБА ДЛЯ ОПИСАНИЯ
КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

© 1996 г. Е. Д. Солдатова, О. А. Семенова

Днепропетровский государственный университет

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

На основе термодинамического метода исследования критических состояний однокомпонентных систем рассмотрена точно решаемая двумерная модель Либа. Показано, что в ней реализуется критическая точка, в которой сходятся три линии фазовых переходов I рода, предсказанная теорией. Проанализировано поведение термодинамических величин и установлен тип их термодинамического поведения. Нарушение гипотезы скейлинга в модели объяснено реализацией различных типов поведения в докритической и закритической областях.

В работах [1–3] предложен термодинамический метод исследования критического состояния однокомпонентных систем, основанный на введении конструктивного определения критического состояния посредством систем линейных и нелинейных однородных уравнений и исследовании условий устойчивости критического состояния. Показано, что поведение термодинамических величин в критических точках не единообразно. Установлено и описано существование четырех основных типов критического поведения термодинамических систем и проведена их классификация. В данной работе этот метод применяется для исследования критического состояния модели Либа.

Определение критического состояния сводится к следующему. Для фазовых переходов I рода имеем

$$\begin{bmatrix} \Delta T \\ \Delta X \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} \Delta S \\ \Delta x \end{bmatrix} \neq \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \left(\frac{dX}{dT}\right)_L = -\frac{\Delta S}{\Delta x}, \quad (1)$$

где X – обобщенные термодинамические силы, x – соответствующие им координаты, Δ – бинодальные приращения вдоль изотермы (либо другой изосилы). В пределе критической точки ($\Delta \rightarrow d$)

$$\begin{bmatrix} dT \\ dX \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} dS \\ dx \end{bmatrix} \neq \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \left(\frac{dX}{dT}\right)_{кр} = -\frac{dS}{dx} \quad (2)$$

либо

$$\begin{cases} dT = (\partial T/\partial S)_x dS + (\partial T/\partial x)_S dx = 0 \\ dX = (\partial X/\partial S)_x dS + (\partial X/\partial x)_S dx = 0 \end{cases} \quad (3)$$

$$\text{при } \left(\frac{dX}{dT}\right)_{кр} = -\frac{dS}{dx} = K_c,$$

где K_c – угол наклона линии фазового равновесия в критической точке. Для существования ненуле-

вых решений этой однородной системы необходимо, чтобы выполнялось условие, справедливое на всей спинодали

$$\text{Det} \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x & \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S \\ \left(\frac{\partial X}{\partial S}\right)_x & \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S \end{bmatrix} = D = 0. \quad (4)$$

Решение $-dS/dx$ системы (3) выделяет на спинодали именно критическую точку и выражается по терминологии [4] через адиабатические коэффициенты устойчивости (АКУ): $(\partial X/\partial x)_S$ и $(\partial T/\partial S)_x$

$$\begin{aligned} -\frac{dS}{dx} = K_c = \\ = \left[\text{sign} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S \right] \left[\frac{(\partial X/\partial x)_S}{(\partial T/\partial S)_x} \right]^{1/2} = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x. \end{aligned} \quad (5)$$

Это определение, рассмотренное совместно с условиями устойчивости критического состояния [1–3], приводит к существованию четырех альтернативных типов критического поведения термодинамических систем. Тип поведения определяется поведением одного АКУ и критическим наклоном K_c .

Наибольший интерес представляет четвертый тип критического поведения, в котором оба АКУ стремятся к нулю, вследствие чего угол K_c не определяется из системы (3). Он может реализовываться несколькими возможностями [1–3]. В частности, могут существовать устойчивые критические точки, в которых сходятся две или даже три линии фазового равновесия. До настоящего времени существование таких точек не было обнаружено. Представляет интерес исследовать возможность их существования при рассмотрении статистических моделей критического состояния,

прежде всего тех, в которых нарушаются условия гипотез универсальности и подобия. Одной из таких моделей является шестивершинная модель сегнетоэлектрика Либа.

Рассмотрим критическое поведение, описываемое моделью Либа термодинамическим методом [2, 3]. Модель Либа – одна из немногих двумерных статистических моделей критического состояния, имеющих точное решение [5]. Она представляет собой плоскую квадратную решетку, состоящую из диполей, образующих шесть видов вершин, подчиняющихся “правилу льда”, и учитывающую взаимодействие ближайших соседей. Модель Либа имеет решение в присутствии внешнего электрического поля E , что допускает ее рассмотрение изложенным выше методом ($X = E$, $x = P$, где P – электрическая поляризация).

Для ее докритической и узкой окрестности за критической области получено выражение для свободной энергии, а из него термодинамическое уравнение состояния

$$P = P(E, T) = \begin{cases} \text{sign}(E) \\ E/k_B T_c (T - T_c), \\ \text{при } |E| < k_B T_c (T - T_c). \end{cases}$$

Фазовая диаграмма модели приведена на рисунке. Фазы I и II – сегнетоэлектрические, полностью упорядоченные, состоящие из одного вида вершин, и отличающиеся лишь направлением вектора поляризации P . Фаза III – полностью разупорядоченная область. Это область самосогласованных крупномасштабных флуктуаций с корреляционной длиной, стремящейся к бесконечности. Из диаграммы видно, что при $T = T_c$ и $E_c = 0$ реализуется точка C , в которой сходятся три линии фазового равновесия. Представляет интерес выяснить, не является ли эта точка критической.

В этом случае, согласно определению (1)–(3), эти три линии должны быть линиями фазовых переходов I рода, т.е. вдоль этих линий должен существовать хотя бы один из скачков параметров ΔP или ΔS .

Для фаз I и II выполнение соотношений (1)–(3) очевидно: $\Delta P \neq 0$, $\Delta S = 0$. Вдоль линии перехода фаз I–III имеем

$$\Delta P = \left(\frac{E < k_B T_c |T - T_c|}{k_B T_c |T - T_c|} \right) \neq 0 \text{ на линии перехода,}$$

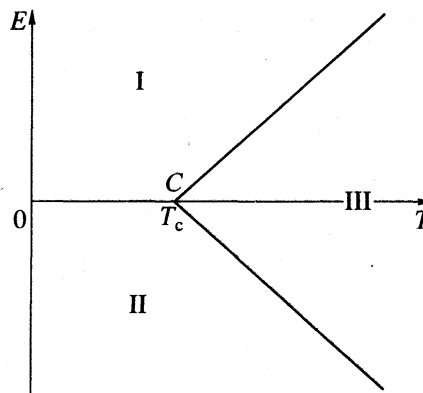
$$\Delta P = 0 \text{ в самой критической точке.}$$

Скачок энтропии S вычисляется по известному поведению теплоемкости C_p

$$\Delta S = \ln|T - T_c| - 2 \ln T +$$

$$+\ln C \neq 0 \text{ вдоль линии перехода}$$

$$\text{и при } T \rightarrow T_c \text{ величина } \Delta S \rightarrow \infty.$$



Фазовая диаграмма модели Либа.

Такое поведение ΔS при $T \rightarrow T_c$, связанное с бесконечным скачком C_p , объясняется, по-видимому, нарушением гипотезы подобия в этой модели: $\alpha' = 0$, $\alpha = 1$. Тем не менее, определение (1)–(3) выполняется и, следовательно, точка C (рисунок) для линии фазового перехода I–III, а также для симметричной линии II–III, является критической.

Таким образом, мы имеем на плоскости E – T критическую точку, в которой сходятся три линии равновесия (фазовых переходов I рода).

Исследуем развиваемым методом поведение термодинамических величин при приближении к критической точке вдоль этих линий и установим тип их критического поведения. Для установления типа критического поведения, согласно классификации [1–3], достаточно знать поведение адиабатического коэффициента устойчивости $(\partial T / \partial S)_p = T / C_p$, определяемое показателем α , и значение критического наклона K_c , определяемое соотношением (5).

Критическая точка линий фазового равновесия I–II соответствует второму типу критического поведения, поскольку в ней $K_c = 0$, а $(\partial T / \partial S)_p \neq 0$. Основные термодинамические величины, вычисленные по данным модели, ведут себя в соответствии с предсказаниями [1–3]

$$K_c = 0, \quad (\partial T / \partial S)_p \neq 0,$$

$$(\partial E / \partial p)_S = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \rightarrow 0,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_E \neq 0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T = k_T = 0, \quad (\partial T / \partial P)_E \rightarrow 0,$$

$$D = (\partial T / \partial S)_p (\partial E / \partial P)_T = 0.$$

Критическая точка линии I–III (II–III) описывается четвертым типом критического поведения, поскольку $K_c \neq \{0, \infty\}$, $(\partial T / \partial S)_p \rightarrow 0$. Основные

термодинамические параметры, в соответствии с [1–3], характеризуются следующим поведением:

$$K_c = k_B T_c P = \text{const} \neq \{0, \infty\},$$

$$(\partial T / \partial S)_p \rightarrow 0, \quad (\partial E / \partial P)_S \rightarrow 0,$$

$$(\partial T / \partial P)_S \rightarrow 0,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_E \rightarrow 0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T \rightarrow 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_E \rightarrow 0,$$

$$D = 0.$$

Таким образом, модель Либа описывает критическую точку, в которой в докритической области реализуется второй тип критического поведения, а в закритической области – четвертый тип критического поведения. Следствием различия типов критического поведения при $T > T_c$ и $T < T_c$ является нарушение гипотезы подобия (скейлинга) в этой модели.

Отметим, что данные экспериментов, проведенных в окрестности критической точки сегнетоэлектрического перехода (например, [6–9]), также соответствуют этим типам критического поведения.

Проведенное исследование дает основание сделать вывод о том, что предсказанная в [2, 3] критическая точка однокомпонентных систем наблюдается в сегнетоэлектрической модели Либа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солдатова Е.Д., Мажаров М.В. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 1. С. 214.
2. Солдатова Е.Д. // Укр. физ. журн. 1993. Т. 38. № 9. С. 1434.
3. Солдатова Е.Д. Термодинамическая устойчивость в области критического состояния: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Киев: КГУ, 1991. 221 с.
4. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966. 340 с.
5. Бэкстер Р.Д. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 485 с.
6. Кирпичникова Л.Ф., Иванов Н.Р., Гаврилова Н.Д. и др. // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 5. С. 1241.
7. Буаш А.А., Веневцев Ю.Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 7. С. 1970.
8. Струков Б.А., Кожевников М.Ю., Низомов Х.А., Волнянский М.Д. // Там же. 1991. Т. 33. № 10. С. 2962.
9. Sandvold E., Conirtens E. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. № 9. P. 5660.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 541.183.1

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
КЛАСТЕРА БРОМА**

© 1996 г. В. В. Захаров, Е. Н. Бродская

Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

Поступила в редакцию 24.02.95 г.

Методом численного эксперимента изучен поверхностный потенциал кластера брома. Показано, что он определяется только квадрупольным моментом молекул.

Данное сообщение, посвященное исследованию поверхностного потенциала брома, дополняет предыдущую работу [1], в которой методом молекулярной динамики (МД) изучена поверхностная поляризация воды с использованием трех моделей молекул воды: BNS, ST2 [2] и TIP4P [3]. Поскольку все три модели с почти одинаковыми значениями дипольных моментов обладают совершенно различными квадрупольными моментами, то можно найти зависимость поверхностной поляризации от квадрупольного момента. Согласно современным представлениям [4], поверхностный потенциал на границе жидкость–пар может быть записан в виде

$$\Delta\phi = 4\pi a \left[\int P(z) dz - \frac{\Delta\rho}{3} \text{Tr}\{\hat{Q}\} \right], \quad (1)$$

где a – коэффициент, определяемый системой единиц, $P(z)$ – дипольная компонента вектора поляризации, $\Delta\rho$ – разность плотностей сосуществующих фаз, $\text{Tr}\{\hat{Q}\}$ – след тензора квадрупольного момента \hat{Q} . Тензор квадрупольного момента молекулы определяется выражением

$$\hat{Q} = \frac{1}{2} \sum_i q_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_i, \quad (2)$$

где q_i – величина заряда, \mathbf{r}_i – радиус-вектор i -го точечного эффективного заряда относительно определенным образом выбранной системы координат в молекуле, причем уравнение (1) справедливо только для жестких моделей молекул.

Если известна модель молекулы исследуемого вещества, в ходе численного эксперимента имеется возможность независимо оценить все члены в формуле (1), рассчитав усредненные во времени профили локальных величин: плотности $\rho(r)$, дипольной компоненты вектора поляризации $P(r)$ и локального электрического потенциала $\phi(r)$, которые для сферически симметричных систем зависят только от расстояния r до центра масс сис-

темы, причем вычисление $\phi(r)$ возможно непосредственно по формуле

$$\phi(r) = a \left[\sum_{r \leq r_j} \frac{q_j}{r_j} + \sum_{r > r_j} \frac{q_j}{r} \right], \quad (3)$$

где r_j – радиус-вектор j -го заряда относительно центра масс системы. Основываясь на данных профилях, можно получить оценки для $\Delta\rho$ и $\Delta\phi$.

В работе [1] для всех моделей воды получено достаточно хорошее согласие результатов прямого расчета $\Delta\phi$ с оценкой по формуле (1). Основная сложность заключалась в оценке первого члена в правой части формулы (1), так как сильные флуктуации локального вектора поляризации $\mathbf{P}(r)$ приводят к большой погрешности оценки его вклада. Поэтому представляется интересным рассмотреть случай неполярного вещества, для которого отсутствует дипольный вклад в поверхностный потенциал. С этой целью рассматривался кластер, состоящий из 64 молекул брома.

Модель молекулы брома [5] представляет собой жесткую “гантель” с двумя точечными силовыми леннард-джонсовскими центрами на расстоянии l . В этих же центрах находятся положительные эффективные заряды. Компенсирующий отрицательный заряд расположен в центре масс молекулы. Парный межмолекулярный потенциал $\phi(1, 2)$ состоит из леннард-джонсовской и кулоновской частей и может быть представлен в виде

$$\phi(1, 2) = \sum_{i,j=1}^2 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{l,k=1}^3 \frac{q_l q_k}{r_{lk}}. \quad (4)$$

Параметры модели молекулы брома: точечный эффективный заряд $q = 1.38735 \times 10^{-19}$ Кл, расстояние $l = 0.1986$ нм, $\epsilon = 0.33907 \times 10^{-20}$ Дж, $\sigma = 0.3679$ нм, $\text{Tr}\{\hat{Q}\} = 11.37 \times 10^{-40}$ Кл м².

Расчеты проводились методом молекулярной динамики с временным шагом $\tau = 2 \times 10^{-15}$ с. Время усреднения составило 3.5×10^{-10} с. Средняя

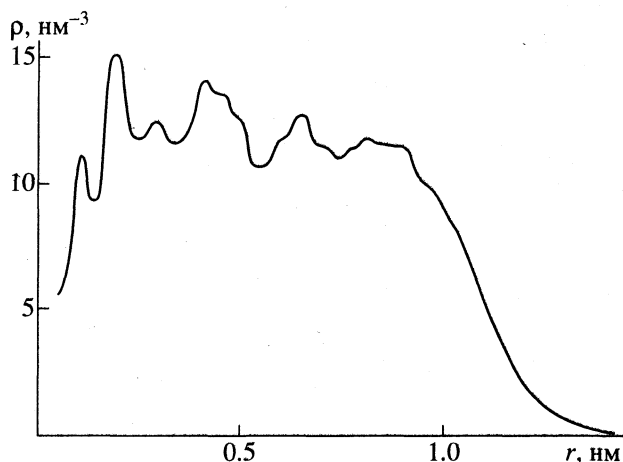


Рис. 1. Профиль плотности $\rho(r)$ в кластере брома.

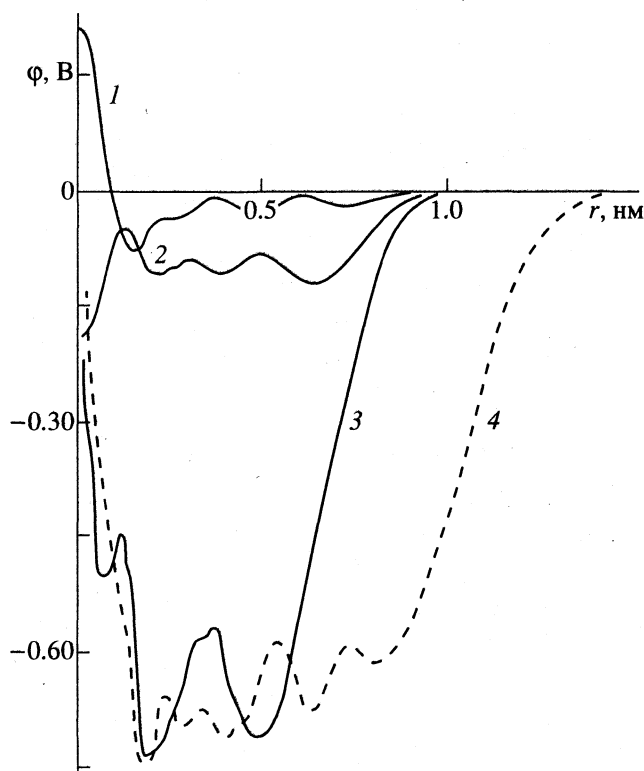


Рис. 2. Профили электрического потенциала $\phi(r)$: 1 – BNS-вода, 2 – ST2-вода, 3 – TIP4P-вода, 4 – бром.

температура в кластере, оцененная по кинетической энергии, составила 286 К. Детальное описание метода расчета и способа моделирования кластера дано в [1].

На рис. 1 представлен радиальный профиль плотности $\rho(r)$ в кластере брома, который рассчитывался как среднее число молекул в единице объема сферического слоя, ограниченного ради-

усами r и $r + \Delta r$ ($\Delta r = 0.025$ нм). При установившейся температуре кластер является жидким, а плотность осциллирует около среднего значения $\rho_{\text{ср}} \cong 11.7$ нм⁻³, которое близко к экспериментальному значению $\rho^{\alpha} = 11.63$ нм⁻³ при данной температуре. Учитывая, что плотность пара в нашей системе очень низка, эту величину можно использовать в качестве Δr . Тогда, используя значение $\text{Tr}\{\hat{Q}\}$ для брома, приведенное выше, получаем искомую оценку квадрупольного вклада в поверхностный потенциал для кластера брома $\Delta\phi_Q \cong -0.61$ В.

На рис. 2 представлены профили локального электрического потенциала $\phi(r)$ в кластере брома и для сравнения в трех кластерах воды. Во всех случаях потенциал отрицателен, причем для воды последовательный переход от BNS-модели, для которой $\text{Tr}\{\hat{Q}\} = 0$, к TIP4P-модели, для которой $\text{Tr}\{\hat{Q}\}$ имеет наибольшую для трех моделей воды величину, приводит к понижению значения $\phi(r)$ внутри кластеров. Исключая из рассмотрения область $r \leq 0.15$ нм (вследствие недостаточно хорошей статистики) и усредняя профиль $\phi(r)$ по области $0.15 \text{ нм} \leq r \leq 0.9$ нм, получаем оценку поверхностного потенциала для брома $\Delta\phi \cong -0.65$ В. Видно, что совпадение $\Delta\phi$ и $\Delta\phi_Q$ очень хорошее.

Таким образом, межфазный скачок электрического потенциала наблюдается и для неполярных жидкостей и определяется, как в случае брома, чисто квадрупольным вкладом, даваемым вторым слагаемым правой части уравнения (1).

Работа выполнена при частичной поддержке Международного научного фонда (грант R22000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бродская Е.Н., Захаров В.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 1039.
2. Stillinger F.N., Rahman A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1545.
3. Jorgensen W.D., Madura J.D. // Mol. Phys. 1986. V. 56. P. 1381.
4. Wilson M.A., Pohorille A., Pratt L.R. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 5211.
5. Gray C.G., Gubbins K.E. Theory of Molecular Fluids. V. 1: Fundamentals. Oxford: Clarendon Press, 1984. 626 p.

УДК 546.633'151:539.193

ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР РАСТВОРА
ТРИОДИДА СКАНДИЯ В БЕНЗОЛЕ

© 1996 г. Ю. С. Ежов, В. Г. Севастьянов

Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва

Поступила в редакцию 19.04.95 г.

На спектрометре Перкин-Элмер IG 983 в интервале 180–450 см^{-1} исследован ИК-спектр раствора триодида скандия в бензоле. Найдено, что полосы с максимумами при 301, 280 и 225 см^{-1} относятся к димеру, а полоса 265 см^{-1} – к мономеру триодида скандия.

Триодид скандия может играть важную роль в технологиях получения высокочистых соединений скандия и материалов на их основе. Информация о строении молекул мономера и димера триодида скандия, которые согласно масс-спектральным данным присутствуют в паре над твердой фазой [1], позволила бы достаточно надежно и с необходимой точностью моделировать технологические процессы с целью их оптимизации, используя методы термодинамических расчетов. Однако до начала наших исследований она практически отсутствовала в литературе. Для измерения молекулярных постоянных ScI_3 и Sc_2I_6 при поддержке РФФИ нами начат цикл исследований их строения методами газовой электронографии (ЭК) и ИК-спектроскопии.

Методом газовой ЭГ было установлено, что экспериментальная дифракционная картина соответствует симметрии D_{3h} молекулы мономера и симметрии D_{2h} молекулы димера триодида скандия [2]. В то же время было найдено, что для более надежного и точного определения структурных параметров молекул необходимо использовать дополнительную информацию о колебательном спектре димера, в особенности о значениях валентных частот. С целью измерения их значений нами было выполнено исследование ИК-спектра раствора и взвеси мелкокристаллического триодида скандия в бензоле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

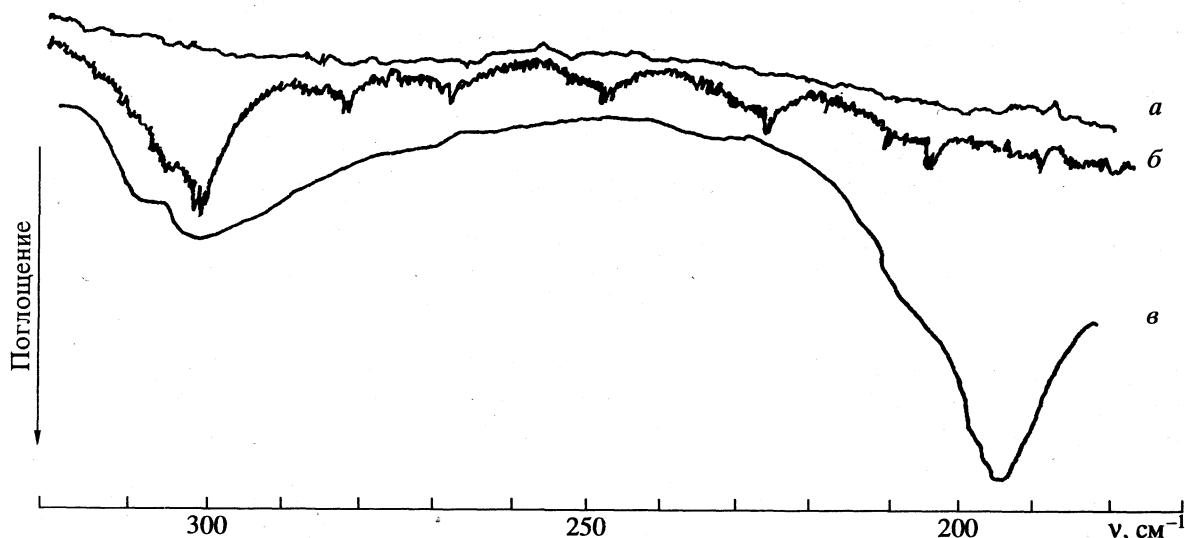
В работе использовали препарат ScI_3 , полученный взаимодействием чистого скандия (>99 мас. %) с перегнанным диодидом ртути. Синтез проводили в кварцевой ампуле в течение >50 ч при 750 ± 10 К с последующей отгонкой ртути в вакууме (10^{-2} Па). Препарат дополнительно очищали перегонкой в токе иода при ~800 К. Спектр поглощения регистрировали в области 180–450 см^{-1} на приборе Перкин-Элмер IG 983 с разрешением 1 см^{-1} (толщина слоя раствора 1 мм), при этом производилось усреднение результатов

четырёх измерений в каждой точке. В качестве растворителя использовали сухой бензол (осушка натрием).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке приведены полученные ИК-спектры чистого бензола, раствора триодида скандия в бензоле и раствора и взвеси мелкокристаллического триодида скандия в бензоле. Анализ спектров *a* и *b* показал, что в исследуемой области частот растворитель имеет только одну полосу поглощения (403 см^{-1}), практически совпадающую с хорошо известной полосой бензола в газовой фазе $\nu_{21} = 405$ см^{-1} [3]. В области 180–320 см^{-1} (именно эта область частот показана на рисунке) имеются полосы с максимумами поглощения при 301, 280, 265, 244 (очень слабая), 225 и 205 см^{-1} (очень слабая), которые не связаны с растворителем. Из рисунка следует, что для кристаллической формы характерно наличие интенсивной полосы с максимумом 195 см^{-1} , отсутствующей в спектре чистого раствора триодида скандия в бензоле. Поэтому, учитывая невысокую концентрацию растворенного вещества, мы полагаем, что ИК-спектр раствора в указанной области обусловлен отдельными молекулярными формами.

В соответствии с методикой синтеза, можно ожидать, что в бензольном растворе могут проявиться частоты молекул ScI_3 , Sc_2I_6 , HgI_2 и I_2 . Из литературы известны значения частот $\nu(\text{I}_2) = 214$ см^{-1} , $\nu_3(\text{HgI}_2) = 244$ см^{-1} [4], а также вырожденной частоты $\nu_3(\text{ScI}_3) = 264$ см^{-1} (в матрице) [5]. Отсутствии заметных полос вблизи 215 см^{-1} и слабая полоса с максимумом при 245 см^{-1} (спектр *b*) показывает, что молекулы I_2 и HgI_2 , если и присутствуют в растворе, то в следовых количествах. В то же время, по-видимому, к мономерной молекуле ScI_3 относится полоса 265 см^{-1} , а остальные полосы относятся к молекуле димера Sc_2I_6 , которая является основной молекулярной формой растворенного вещества



ИК-спектр раствора и взвеси мелкокристаллического трииодида скандия в бензоле.

(кроме, может быть, слабой полосы с максимумом 205 см^{-1} , см. ниже).

По симметрии колебаний фундаментальные частоты молекулы Sc_2I_6 , имеющей симметрию равновесной конфигурации D_{2h} , соответствуют представлению

$$\Gamma = 4A_{1g} + 2B_{1g} + 3B_{2g} + B_{3g} + \\ + A_{1u} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 3B_{3u}.$$

В ИК-спектре активны только частоты антисимметричные относительно центра инверсии (последние четыре типа; правило альтернативного запрета [3]). В области валентных колебаний (область частот $> 180 \text{ см}^{-1}$) следует ожидать проявления трех частот: $\nu(B_{1u})$, $\nu(B_{2u})$ и $\nu(B_{3u})$. В таблице представлены результаты теоретического расчета колебательного спектра молекулы Sc_2I_6 (D_{2h}). Расчет выполнен по программе [6] с использованием геометрических параметров, полученных в результате исследования методом газовой ЭГ [2].

С целью более корректного сравнения теоретических и экспериментальных величин была произведена минимизация функционала невязок частот с фиксированными значениями деформационных силовых постоянных, которые были оценены по отношению силовых постоянных для молекулы W_2Cl_6 , имеющей аналогичную структуру и близкие значения частот [7]. В расчете использовалась та же система координат, что и в исследовании димера трихлорида вольфрама (см. подробнее [7]). Валентные силовые постоянные и недиагональная постоянная их взаимодействия варьировались, при этом весовые множители частот были положены равными 0.5, за исключением измеренных значений, для которых они были равны единице. Недостающие значения $\nu_{\text{экс}}$ (программа работает с полным набором частот) были оценены по отношению валентных частот соответствующей формы колебаний молекулы W_2Cl_6 [7] и результатам предварительного модельного расчета с оцененными силовыми постоянными. Такая методика позволяла при заданной

Результаты модельного расчета валентных частот (см^{-1}) колебательного спектра димера трииодида скандия

n	Симметрия	Отнесение	$\nu_{\text{теор}}$	$\nu_{\text{экс}}$
1	A_{1g}	$\nu(\text{Sc-I})$	329.9	340 (оценка)
2	B_{2u}	$\nu(\text{Sc-I}_\kappa)$	305.4	301 (р-р в бензоле)
3	B_{1g}	$\nu(\text{Sc-I}_\kappa)$	297.5	295 (оценка)
4	B_{1u}	$\nu(\text{Sc-I}_\mu)$	281.5	280 (р-р в бензоле)
5	B_{2g}	$\nu(\text{Sc-I}_\kappa)$	264.6	270 (оценка)
6	B_{3u}	$\nu(\text{Sc-I}_\mu)$	220.6	225 (р-р в бензоле)
7	A_{1g}	$\nu(\text{Sc-I})$	142.8	150 (оценка)

Обозначения: $\nu(\text{Sc-I})$ – смешанное валентное колебание; $\nu(\text{Sc-I}_\kappa)$ – колебание, связанное с изменением связей с концевыми атомами иода; $\nu(\text{Sc-I}_\mu)$ – колебание, связанное с изменением связей с мостиковыми атомами иода.

геометрии получить эффективное силовое поле, которое воспроизводило близкие к реальным отношения валентных частот и выполнить их корректное отнесение по симметрии и формам колебаний.

Анализ величин частот, приведенных в таблице, показывает, что полосы ИК-спектра димера триодида скандия относятся (в соответствии с обозначениями [3]) к частотам $\nu(B_{1u}) = 280 \text{ см}^{-1}$, $\nu(B_{2u}) = 301 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(B_{3u}) = 225 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что такое отнесение частот связано с параметрами геометрической конфигурации молекулы $\text{Sc}_2\text{I}_6(D_{2h})$ и соответствует следующему направлению главных осей инерции: ось OY перпендикулярна плоскости мостиковых связей Sc_2I_2 , а ось OX проходит через атомы скандия. Формы колебаний в естественных координатах, соответствующие этому отнесению приведены в таблице.

Недостаточно ясным остается отнесение слабой полосы с максимумом около 205 см^{-1} . Наиболее вероятно, что она обусловлена неидентифицированной примесью.

В заключение полагаем небезынтесным отметить тот факт, что и при испарении при $\sim 1000 \text{ К}$

(см. [2]), и при растворении в неполярном растворителе основной молекулярной формой является димер триодида скандия Sc_2I_6 , имеющий геометрическую конфигурацию симметрии ($D_{2h} = V_h$).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08850).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Work D.E.* // J. Less-Comm. Met. 1980. V. 69. № 2. P. 383.
2. *Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 1984.
3. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.
4. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Спр. / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
5. *Петров П.А., Недяк С.В., Мальцев А.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1975. Т. 16. № 3. С. 281.
6. *Новиков В.П., Мальшев А.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33. № 3. С. 545.
7. *Ежов Ю.С., Комаров С.А.* // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 6. С. 60.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 539.26+66.021.2

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5.5}$
(Ln = La, Nd, Gd, Ho, Er, Lu) В ИНТЕРВАЛЕ 298.15–673 К**

© 1996 г. А. Т. Оралова*, Б. К. Касенов*, М. М. Матаев**, Б. З. Нургалиев**

* Академия наук Республики Казахстан, Химико-металлургический институт, Караганда

** Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

Поступила в редакцию 05.05.95 г.

В микрокалориметре ИТ-С-400 при 298.15–673 К измерены теплоемкости $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5.5}$, где Ln = La, Nd, Gd, Ho, Er, Lu. По полученным экспериментальным данным выведены уравнения температурной зависимости их теплоемкости. Вычислены термодинамические функции $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})$ и $\Phi^{**}(T)$.

Исследование физико-химических свойств соединений на основе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), Мп(III) и щелочно-земельных металлов имеет определенный теоретический и практический интерес. Цель данной работы – исследование теплоемкости соединений $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5.5}$, образующихся в системе $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{Mn}_2\text{O}_3$ (Ln = La, Nd, Gd, Ho, Er, Lu).

Синтез $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5.5}$ проводили путем твердофазного взаимодействия стехиометрических количеств Mn_2O_3 (марка “х. ч.”), SrCO_3 (марка “х. ч.”) и Ln_2O_3 (марки “ос. ч.”). Смеси тщательно перемешивали и помещали в алундовые тигли. Термообработку смесей сначала осуществляли при 800°C в течение 8 ч, затем после перемешивания смеси проводили отжиг при 1500°C в течение 10 ч. Образование равновесных составов $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5.5}$ контролировали методом рентгенофазового анализа.

Измерение изобарной теплоемкости полученных соединений проводили в интервале 298.15–673 К на серийном калориметре ИТ-С-400. Продолжительность измерений во всем температурном интервале вместе с обработкой экспериментальных данных составляла не более 2.5 ч. Градуировку прибора проводили определением тепловой проводимости тепломера K_T в виде стандартного медного образца. Предел допускаемой погрешности прибора $\pm 10.0\%$. Время запаздывания нагревания образца до нужной температуры регистрировали секундомером. При каждой температуре проводили пять параллельных опытов, результаты которых усредняли и обрабатывали методами математической статистики.

При каждой температуре для усредненных значений молярных теплоемкостей вычисляли

случайную составляющую погрешность (Δ). Систематическая составляющая погрешность (Δ_c) и ошибки в измерении температуры в расчет не входили, так как они в нашем случае по сравнению со случайно составляющей (Δ) были пренебрежимо малы. Согласно теории ошибок, если $\Delta \gg \Delta_c + \Delta$ шкалы прибора, то точность измерений будет определяться случайной ошибкой [1]. В табл. 1 приведены результаты калориметрических исследований.

Как следует из данных табл. 1, погрешность измерения теплоемкостей при всех указанных температурах укладывается в пределах допускаемой погрешности прибора. Математической обработкой экспериментальных данных установлено, что температурные зависимости теплоемкости $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5.5}$ описываются полиномами, коэффициенты которых приведены в табл. 2:

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

Для определения погрешностей коэффициентов в уравнениях теплоемкостей использовали средние случайные составляющие погрешности для всех рассматриваемых интервалов температур.

Так как возможность прибора не позволяет непосредственно определить значение $S^\circ(\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5.5}, 298.15 \text{ К})$ из опытных данных, их оценили на основании системы энтропийных инкрементов ионов Кумока [2]. Погрешность стандартных энтропий $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5.5}$ определяли из погрешностей энтропийных инкрементов ионов, входящих в их состав.

В дальнейшем, на основании известных соотношений вычислены температурные зависимости

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкостей $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5.5}$, где Ln = La, Nd, Gd, Ho, Er, Lu ($C_p^\circ \pm \Delta$, Дж/(моль К))

T, K	La	Nd	Gd	Ho	Er	Lu
298.15	252 ± 12	248 ± 14	212 ± 20	233 ± 19	262 ± 11	230 ± 21
323	263 ± 18	269 ± 10	235 ± 8	242 ± 8	268 ± 13	240 ± 9
348	280 ± 19	293 ± 21	281 ± 15	246 ± 16	273 ± 18	249 ± 21
373	286 ± 21	310 ± 21	270 ± 8	255 ± 12	284 ± 18	256 ± 18
398	297 ± 23	314 ± 11	286 ± 8	261 ± 12	285 ± 12	262 ± 19
423	305 ± 19	326 ± 11	295 ± 16	265 ± 17	286 ± 10	264 ± 21
448	308 ± 23	337 ± 22	303 ± 8	265 ± 12	290 ± 10	271 ± 9
473	321 ± 20	349 ± 10	308 ± 16	271 ± 17	291 ± 14	277 ± 9
498	327 ± 10	351 ± 10	310 ± 16	271 ± 19	295 ± 10	282 ± 9
523	333 ± 14	357 ± 22	319 ± 22	275 ± 18	306 ± 28	287 ± 19
548	339 ± 20	369 ± 23	324 ± 12	281 ± 18	313 ± 14	293 ± 10
573	347 ± 20	374 ± 13	326 ± 8	284 ± 9	317 ± 20	297 ± 10
598	350 ± 27	381 ± 12	330 ± 19	286 ± 18	319 ± 20	299 ± 14
623	359 ± 10	393 ± 13	333 ± 12	287 ± 9	320 ± 20	304 ± 14
648	362 ± 21	395 ± 24	337 ± 24	291 ± 9	318 ± 10	308 ± 20
673	368 ± 10	401 ± 24	341 ± 17	292 ± 11	322 ± 21	312 ± 6

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1) температурной зависимости теплоемкостей $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5.5}$ в интервале 298.15–673 К

Ln	a	$b \times 10^{-3}$	$-c \times 10^5$	Ln	a	$b \times 10^{-3}$	$-c \times 10^5$
La	274 ± 15	161 ± 9	66 ± 4	Ho	254 ± 13	69 ± 4	36 ± 2
Nd	344 ± 16	123 ± 7	120 ± 6	Er	244 ± 13	122 ± 6	16 ± 1
Gd	364 ± 16	11 ± 0.5	138 ± 6	Lu	230 ± 12	134 ± 7	35 ± 2

Таблица 3. Термодинамические свойства $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5.5}$ (C_p° , $S^\circ(T)$, $\Phi^{**}(T)$, Дж/(моль К); $H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/моль)

T, K	C_p°	$S^\circ(T)$	$\Phi^{**}(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K})$
La				
298.15	248 ± 14	217 ± 6	217 ± 6	—
300	249 ± 14	219 ± 18	217 ± 6	500 ± 30
400	297 ± 17	298 ± 24	228 ± 19	28000 ± 1550
500	328 ± 18	368 ± 30	249 ± 20	59400 ± 3300
600	352 ± 20	430 ± 35	274 ± 22	93450 ± 5200
675	368 ± 21	472 ± 38	294 ± 24	120500 ± 6700
Nd				
298.15	246 ± 11	225 ± 6	225 ± 6	—
300	248 ± 11	227 ± 16	225 ± 16	490 ± 20
400	318 ± 15	309 ± 22	236 ± 17	29200 ± 1350
500	358 ± 17	384 ± 27	258 ± 18	63200 ± 2900
600	385 ± 18	452 ± 32	285 ± 20	100400 ± 4600

Таблица 3. Окончание

T, K	C_p°	$S^\circ(T)$	$\Phi^{**}(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15 K)$
675	401 ± 19	498 ± 35	306 ± 22	129000 ± 6000
Gd				
298.15	212 ± 9	230 ± 6	230 ± 6	—
300	214 ± 10	232 ± 16	230 ± 16	400 ± 20
400	282 ± 13	304 ± 21	240 ± 17	25750 ± 1150
500	315 ± 14	371 ± 26	260 ± 18	55750 ± 2500
600	333 ± 15	430 ± 10	283 ± 19	88200 ± 3900
675	341 ± 15	470 ± 32	302 ± 21	113450 ± 5050
Ho				
298.15	234 ± 12	237 ± 6	237 ± 6	—
300	235 ± 12	238 ± 18	237 ± 18	450 ± 20
400	259 ± 14	310 ± 24	246 ± 19	25300 ± 1350
500	274 ± 14	369 ± 28	265 ± 20	52000 ± 2750
600	285 ± 15	420 ± 32	287 ± 22	80000 ± 4200
675	293 ± 15	454 ± 38	304 ± 23	101600 ± 5400
Er				
298.15	262 ± 14	235 ± 6	235 ± 6	—
300	262 ± 14	237 ± 18	235 ± 18	500 ± 30
400	282 ± 15	315 ± 24	245 ± 19	27800 ± 1450
500	298 ± 16	380 ± 29	266 ± 20	56900 ± 2950
600	313 ± 16	435 ± 33	280 ± 22	87400 ± 4550
675	323 ± 17	473 ± 36	308 ± 23	111200 ± 5800
Lu				
298.15	230 ± 12	213 ± 6	213 ± 6	—
300	231 ± 12	215 ± 17	213 ± 17	450 ± 20
400	261 ± 14	286 ± 23	223 ± 18	25200 ± 1350
500	283 ± 15	347 ± 28	241 ± 19	52450 ± 2800
600	300 ± 16	400 ± 32	264 ± 20	81600 ± 4350

термодинамических функций $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5.5}$, которые приведены в табл. 3. Температурные зависимости теплоемкости и энтальпии оценены со средней случайной составляющей погрешности. Погрешности температурной зависимости энтропии и функции $\Phi^{**}(T)$ вычислены суммированием средней ошибки экспериментального определения теплоемкости и точности расчета энтропии.

В заключение на основании вышеприведенных результатов можно утверждать, что впервые

определены термодинамические функции в интервале 298.15–673 К шести соединений типа $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5.5}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.
2. Кумок В.В. // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 532.783

ОПИСАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА БИМЕЗОГЕННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ

© 1996 г. Э. В. Геворкян, А. Р. Мусалимов

Московская государственная академия приборостроения и информатики

Поступила в редакцию 11.05.95 г.

Исследован фазовый переход изотропная жидкость–нематический жидкий кристалл в усовершенствованной решеточной модели бимезогенных соединений. Учтены неортогональные молекулярные конфигурации в рамках метода ДиМарцио. Получено улучшение согласия результатов расчетов с экспериментальными данными.

Синтезированные около 10 лет назад бимезогенные соединения представляют собой новый тип жидких кристаллов [1]. Молекулы таких соединений состоят из двух жестких фрагментов, связанных между собой гибкой алкильной цепью – “развязкой”. Характерным свойством бимезогенов является четно-нечетный эффект – специфическая зависимость параметров фазового перехода от номера члена гомологического ряда (т.е. от длины гибкой развязки). Естественный интерес вызывает построение теоретической модели, объясняющей поведение жидкокристаллических систем, состоящих из таких молекул. Один из простейших вариантов решеточной модели для соединений бимезогенного типа, основанный на методике ДиМарцио [2], предложен в работе [3]. Исследовалась модельная система молекул двух конфигураций: прямой жесткий стержень и изогнутый под прямым углом жесткий стержень. Результаты теоретических расчетов, несмотря на упрощенный характер модели, дали неплохое качественное согласие с экспериментальными данными. Однако для получения количественного согласия, на наш взгляд, необходим более точный учет реальных, с точки зрения конформационного анализа, конфигураций. Результаты такого усовершенствования модели бимезогенных соединений представлены в настоящей работе.

Первый этап расчета включает анализ конфигураций бимезогенных молекул с различным числом звеньев в развязке методами конформационного анализа [4]. Каждую такую молекулу можно в первом приближении охарактеризовать величиной угла, образуемого ее жесткими фрагментами. Рассматриваемый угол определяется из формулы

$$\cos \vartheta = (T_1 \times \dots \times T_{n-1})_{11}, \quad (1)$$

где T_i – матрицы вращений вдоль соответствующих связей (а так как цепочка рассматривается в поворотном-изомерном приближении [4], подразумеваемом фиксированные значения валентных углов и три дискретных поворотных состояния,

то существует всего три типа этих матриц), n – число звеньев в алкильной цепочке.

Для каждого из поворотных состояний вычисляется статистический вес в ансамбле конформаций. При этом предполагается [4], что полная конформационная энергия цепочки (“развязки”) может быть выражена через энергии взаимодействия ближайших связей в цепочке (E_{ig^+} , E_{g^+i} , $E_{g^+g^+}$, ...):

$$E\{\varphi\} = \sum_{i=3}^n E_A(\varphi_{i-1}, \varphi_i) = \sum_{i=3}^n E_{gq,i}. \quad (2)$$

Здесь $\{\varphi\}$ – некоторая конфигурация (задается последовательностью углов внутреннего вращения φ_i), g – состояние связи $(i-1)$, а q – состояние связи i .

Результаты численного анализа конфигураций на ЭВМ при выборе идеальных значений $\cos \theta = 1/3$ (θ – угол, смежный с валентным), $\varphi_i = 0$, $\varphi_g^+ = -\varphi_g^- = 2\pi/3$ и характерных величин

Зависимость статистических весов (%) конфигураций цепи с данными значениями косинуса угла между концевыми звеньями от номера члена гомологического ряда (n)

n	$\cos \vartheta$			
	-1/3	1	1/3	-1
3	51.9	48.1		
4			98.6	1.4
5	57.8	42.2		
6			89.4	10.6
7	63.2	36.8		
8			84.6	15.4
9	67.1	32.9		
10			81.4	18.6

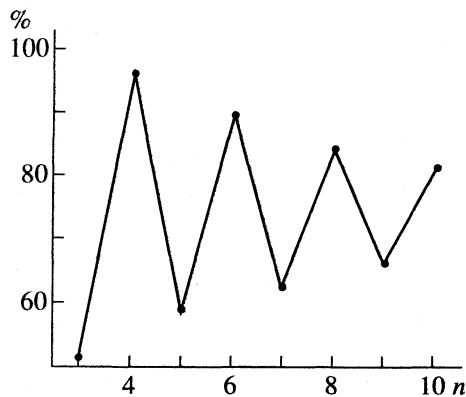


Рис. 1. Зависимость доли (%) "изогнутых" молекул от номера члена гомологического ряда.

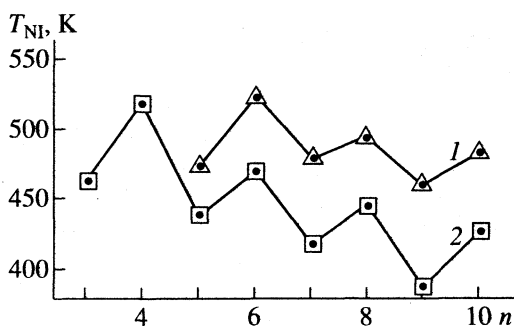


Рис. 2. Зависимости температур фазового перехода НЖК-ИЖ от номера гомолога: 1 – экспериментальные данные для α , ω -бис(4,4'-цианобифенилокси)алканов, 2 – теоретическая зависимость.

$\sigma = \exp(E_{ig^+}) = \exp(E_{g^+g^+}) = \dots = 0.54$, $W = \exp(-E_{g^+g^-}) = \exp(E_{g^-g^+}) = 0.088$ приведены в таблице.

Следует отметить, что рассматриваемый идеальный случай допускает всего лишь четыре значения угла (по два для четного и нечетного числа звеньев). Зависимость доли "изогнутых" молекул (абсолютная величина косинуса угла между жесткими фрагментами равна $1/3$) от их номера в гомологическом ряду графически представлена на рис. 1. Наблюдаются колебания этой величины от четного к нечетному номеру n , причем амплитуда колебаний уменьшается с увеличением n . Вследствие такого поведения данного параметра возникает вышеупомянутый четно-нечетный эффект, выражающийся в характерной зигзагообразной зависимости термодинамических параметров фазового перехода нематик-изотропная жидкость (температура перехода, скрытая теплота и т.д.) от номера члена гомологического ряда.

Результаты первого этапа используются во второй части вычисления при проведении расчетов параметров фазового перехода. Расчеты ве-

дутся в рамках метода ДиМарцио. Двум основным конфигурациям бимезогенной молекулы ставится в соответствие два сорта жестких стержней: прямой и изогнутый (две смежные части стержня образуют угол $\theta = \arccos(1/3)$). Исследуется поведение системы из таких "молекул", размещенных в узлах простой кубической решетки. Вследствие того, что одна из конфигураций не прямоугольна, в расчетах используется обобщенное выражение для условной вероятности вакантности ячейки, требуемой для размещения очередного сегмента стержня [2]

$$p = \frac{M - xj}{M - xj + j + \sum_{i=1}^{j-1} (x-1) \sin \alpha_{i,j+1}} \quad (3)$$

Здесь M – количество ячеек в решетке; x – размер стержня; j – число стержней, уже размещенных на решетке; $\alpha_{i,j+1}$ – угол между i -м и j -м стержнями.

Конфигурационная часть статистической суммы в пренебрежении эффектами ближнего порядка представляется в виде

$$Q_N = \Omega g \exp(-E/kT), \quad (4)$$

где Ω – число способов разместить N молекул в объеме решетки, E – средняя конформационная энергия системы, g – внутренние конформационные степени свободы. Причем величина Ω определяется формулой

$$\Omega = q g_{12}^+ g_{12}^- g_{13}^+ g_{13}^- g_{23}^+ g_{23}^- \quad (5)$$

В этой формуле множитель q представляет собой число способов размещения N_0 прямых стержней на решетке (вычислялся в работе ДиМарцио), а величины g_{ij} – числа способов "упаковки" N_{ij} изогнутых стержней, ориентированных в плоскости (ij).

Величина $v_{n_{ij}+1}$, равная числу способов разместить $(n_{ij} + 1)$ -ую молекулу при условии, что n_{ij} однотипных молекул уже размещено (она связана с g_{ij} формулой $g_{ij} = \prod_{n_{ij}=0}^{N_{ij}+1} v_{n_{ij}+1} / N_{ij}!$) представляется в виде

$$v_{n_{ij}+1} = (M - Kx - n_{ij}x)(p_{ij}p'_{ij})^{(x-1)/2}, \quad (6)$$

где K – количество ранее размещенных молекул других типов, p_{ij} и p'_{ij} – вероятности вакантности ячейки, соответствующие размещению смежных фрагментов стержней.

Средняя конформационная энергия системы определяется выражением

$$E = \begin{cases} u(N_{12} + N_{13} + N_{23}) & \text{для четных гомологов} \\ uN_0 & \text{для нечетных.} \end{cases} \quad (7)$$

Здесь u – средняя энергия конформации молекулы.

Последовательные вычисления с использованием техники расчетов ДиМарцио дают выражение для конфигурационной статистической суммы. В итоге получена система уравнений, определяющих параметры фазового перехода нематический жидкий кристалл (НЖК)–изотропная жидкость (ИЖ). Эта система была численно решена на ЭВМ для последовательных членов гомологического ряда. Теоретическая зависимость (рис. 2) воспроизводит специфический характер изменения величины T_{NI} (температуры перехода), присущий четно-нечетному эффекту. При этом зависимости температур фазового перехода для четных и нечетных номеров описываются различными гладкими кривыми.

Таким образом, исследованная решеточная модель фазового перехода в бимезогенных соеди-

нениях позволяет качественно оценить основные параметры фазового перехода с учетом конформационных степеней свободы и описать четно-нечетный эффект.

Авторы благодарят И.П. Базарова за обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aquiler C., Bernal L.* // Polymer Bulletin. 1984. V. 12. № 5. P. 383.
2. *DiMarzio E.A.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 2. P. 658.
3. *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Поляков В.М.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 773.
4. *Флори П.* // Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.

УДК 541.124

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА NaX, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИДИМЕТИЛДИАЛЛИЛАММОНИЙХЛОРИДОМ

© 1996 г. В. В. Громов*, М. И. Черкашин**

* Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

** Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 16.05.95 г.

Показано, что водорастворимый полимер на основе четвертичной аммониевой соли диаллилхлорида, поглощаясь из водных растворов цеолитом NaX, адсорбируется как ионообменно ($\sim 60\%$, $K_{\text{обм}} = 10.5$), так и закрепляясь на поверхности сорбента необратимо. Установлено, что модифицирование поверхности цеолита NaX данным полимером улучшает сорбционные свойства цеолита по отношению к ионам тяжелых металлов.

Водорастворимые полимеры на основе диаллильных мономеров четвертичных аммониевых солей (ПЧАС) обладают бактерицидными свойствами и применяются в качестве флокулянтов при водоочистке. Это позволяет использовать их для модифицирования различных сорбентов, служащих для извлечения ионов тяжелых металлов из технической и питьевой воды, с целью придания сорбентам бактерицидных свойств [1].

Для проверки влияния такого модифицирования сорбентов на их сорбционные свойства был выбран цеолит типа NaX с обменной емкостью 3.5 мг-экв/г (размер зерна 0.5–1.0 мм). Полимеризация диаллильных мономеров четвертичных аммониевых солей в водной среде велась с активатором – персульфатом аммония. Полученный полимер (ПЧАС) состоял из пятичленных циклов с молекулярной массой $\sim 2 \times 10^5$.

Навеску цеолита промывали дистиллированной водой, обрабатывали (~ 1 ч) 5%-ной серной кислотой, отмывали от кислоты, а затем она в течение 2–3 сут находилась в контакте с 3%-ным раствором ПЧАС. После этого сорбент ополаскивали дистиллированной водой для удаления механически захваченного модификатора, что контролировали по содержанию хлор-иона в воде. В результате такой обработки цеолит содержал 0.11 г полимера на 100 г сухого сорбента.

После этого исследовали процесс десорбции ПЧАС при контакте модифицированного цеолита с дистиллированной водой, содержащей 1 мг-экв ионов Ca^{2+} . (Это соответствует суммарной концентрации ионов кальция и магния в речной воде.) Определение содержания ПЧАС в воде выполняли путем титрования хлор-иона. Десорбцию ПЧАС проводили в статических условиях при периодическом перемешивании жидкой фазы и

смене раствора, соотношение жидкой и твердой фаз составляло 10 мл и 4 г соответственно (рис. 1). Опыты показали, что сорбционное равновесие наступает в течение ~ 1 ч.

Как видно из рис. 1, большая часть полиэлектролита вымывается уже после двух смен раствора. На сорбенте необратимо закрепляется не менее 40% исходного количества адсорбированного водорастворимого полиэлектролита. Вероятнее всего, эта часть полиэлектролита закрепляется на цеолите благодаря необратимой физической адсорбции его макромолекул, а вымываемая компонента адсорбируется ионообменно [2].

В работе [3] показано, что при ионообменной сорбции процесс многократной десорбции раз-

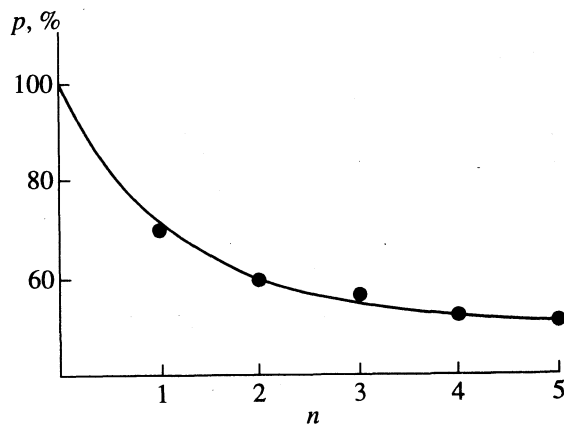


Рис. 1. Десорбция полиэлектролита ПЧАС с цеолита NaX (n – номер смены жидкой фазы, p – количество ПЧАС на сорбенте), температура комнатная, масса сухого сорбента 4 г, объем жидкой фазы 10 мл; время контакта каждой смены раствора с сорбентом: 1 – 95, 2 – 41, 3 – 27, 4 – 14 ч.

личных ионов равными порциями раствора описывается выражением:

$$\varphi = \left(\frac{K_d}{V/m + K_d} \right)^n, \quad (1)$$

где φ – доля ионов, оставшихся на сорбенте; n – количество смен раствора; V – объем жидкой фазы; m – масса сорбента; K_d – коэффициент распределения.

Из (1) следует, что, откладывая результаты таких опытов в координатах $\lg \varphi - n$, можно получить прямую линию, наклон которой равен $\lg(K_d/(V/m + K_d))$. Полученные результаты приведены на рис. 2, где значения φ соответствуют только десорбируемой доле полиэлектролита.

Из данных, представленных на рис. 2, описанным способом рассчитывалось значение K_d для ПЧАС в системе: цеолит–водный раствор CaCl_2 (20 мг-экв/л ионов Ca^{2+}). Полученное таким образом значение K_d равно 1.2. Это указывает на то, что полиэлектролит (его ионообменно сорбируемая часть) в данных условиях легко десорбируется ионами кальция.

На модифицированном ПЧАС цеолите проводились опыты с целью определения его сорбционных параметров по отношению к ионам тяжелых металлов. Для этого сорбент после удаления с него ионообменно поглощенной части ПЧАС приводился в контакт с раствором CaCl_2 (20 мг/л ионов Ca^{2+} , модельная речная вода) при $\text{pH} = 7.5$. Кроме этого, в жидкую фазу добавлялись микроколичества таких долгоживущих радионуклидов как ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{239}Pu и ^{203}Hg . Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1 г : 1 л. Вода с сорбентом перемешивалась до установления сорбционного равновесия (1 сут). Затем из жидкой фазы отбирались пробы для радиометрических измерений. В описываемых условиях опытов при комнатной температуре сорбционное равновесие наступало за 30–40 мин (на 80%).

В качестве меры сорбционной способности модифицированного цеолита использовалось значение константы распределения радионуклидов K_d , которое рассчитывалось из экспериментальных результатов. По своему смыслу величина K_d показывает во сколько раз изменяется концентрация данного иона в сорбенте по отношению к его концентрации в жидкой фазе. В табл. 1 приведены результаты выполненных опытов.

Как следует из табл. 1, модифицированный цеолит во всех случаях обладает несколько повышенной сорбционной способностью по отношению к выбранным радионуклидам. Это делает такой сорбент весьма перспективным в практи-

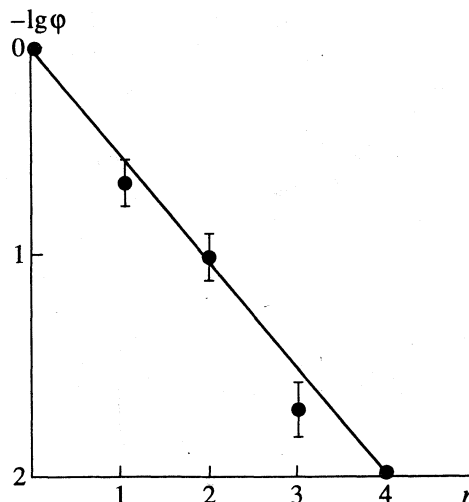


Рис. 2. Изменение логарифма доли полиэлектролита, оставшегося в твердой фазе, при его десорбции водным раствором CaCl_2 (1 мг-экв/л Ca^{2+}).

ческом отношении, поскольку он может не только очищать воду от ионов тяжелых металлов, но и обладает бактерицидной активностью, за счет модификации его полиэлектролитом на основе ПЧАС [2]. С точки зрения очистки питьевой воды от радионуклидов данный сорбент наиболее эффективен по отношению к “тяжелым” ионам, цезию-137 и плутонию-239.

Механизм сорбции ионов на цеолите, модифицированном полиэлектролитом на основе ПЧАС, не изменяется, оставаясь ионообменным.

Величина $K_{\text{обм}}$ в системе ионы Ca^{2+} (макрокомпонент)–ионы тяжелых металлов (микрокомпонент) рассчитывалась по выражению

$$K_d = K_{\text{обм}}^{z_1} (S/C_p)^{z_1/z_2}, \quad (2)$$

Таблица 1. Значение K_d ($\pm 20\%$) радионуклидов при их сорбции из модельной речной воды цеолитом NaX

Сорбент	^{90}Sr	^{137}Cs	^{239}Pu	^{203}Hg
I	1.2×10^2	2.2×10^4	3.0×10^4	1.1×10^3
II	1.5×10^2	3.5×10^4	3.0×10^4	2.0×10^3

Обозначения: I – цеолит NaX, II – цеолит NaX, модифицированный полиэлектролитом ПЧАС.

Таблица 2. Значение $K_{\text{обм}}$ в системе цеолит–жидкая фаза (I, II – см. табл. 1)

Сорбент	^{90}Sr	^{137}Cs	^{203}Hg
I	2.8	5.0×10^2	26.0
II	3.6	8.0×10^2	48.0

где $K_{\text{обм}}$ – константа обмена ионов Ca^{2+} на ионы исследуемых тяжелых металлов, находящихся в начальный момент только в жидкой фазе; c_p – равновесная концентрация ионов макрокомпонента (Ca^{2+}) в жидкой фазе; S – ионообменная емкость сорбента (принималось, что S не изменяется при модифицировании цеолита полиэлектролитом); z_1 и z_2 – заряд ионов радионуклидов и макрокомпонента (кальция) соответственно (табл. 2).

Данные табл. 2 позволяют сделать заключение, что модифицирование цеолита водорастворимым полимером на основе диаллильных чет-

вертичных аммониевых солей не только придает сорбенту бактерицидные свойства, но и улучшает его сорбционную способность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бояркина Н.М., Крючков В.В., Пархамович Е.С. и др. // Пластические массы. 1987. № 8. С. 17.
2. Зимина И.Ф., Капуцкий В.Е. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 4. С. 503.
3. Громов В.В., Спицын В.И. Искусственные радионуклиды в морской среде. М.: Атомиздат, 1975.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 536.7

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АДДУКТА $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$**

© 1996 г. К. Ш. Абдылдаева, Г. А. Березовский

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

Поступила в редакцию 10.05.95 г.

Впервые измерена теплоемкость кристаллического аддукта $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в интервале температур 7–305 К. Рассчитаны значения термодинамических функций (энтропии, разности энтальпий и приведенной энергии Гиббса). Вычислена температурная зависимость температуры Дебая $\Theta_D(T)$.

Соединение $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ является одним из представителей кристаллических аддуктов, которые подробно описаны в [1]. В данной работе продолжается изучение термодинамических свойств подобных комплексных соединений [2, 3].

Методика получения кристаллических аддуктов и методы их анализа описаны в литературе [4]. Образец этого соединения был синтезирован в Институте неорганической и физической химии АН Кыргызстан. Аддукт $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости соединения $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (C_p° , Дж/(моль К))

T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°
серия 1		259.59	422.9	173.44	316.2	243.42	403.1
293.96	464.7	серия 4		178.11	322.6	244.55	406.0
297.46	469.0	79.39	172.2	187.14	335.1	245.96	407.2
301.38	475.3	81.65	176.7	191.77	341.6	серия 7	
серия 2		84.70	182.5	серия 5		6.74	2.057
264.47	430.7	88.09	188.6	178.98	324.6	7.78	3.096
268.37	436.5	91.61	195.3	180.23	326.2	8.94	3.929
272.37	440.6	95.37	201.6	181.47	327.9	10.33	4.865
276.44	445.0	99.35	208.6	182.71	328.9	11.72	6.088
280.53	449.5	103.18	215.0	183.78	331.0	13.26	8.095
284.54	453.9	106.87	220.8	184.70	332.8	15.01	10.79
288.51	458.6	110.45	226.4	185.62	333.7	16.84	13.96
292.47	463.0	113.93	231.4	186.53	335.2	18.67	17.21
серия 3		117.32	236.3	серия 6		20.67	21.57
196.62	347.9	121.17	242.1	225.65	392.1	22.99	26.72
201.39	354.8	125.45	248.6	227.75	396.2	25.54	33.06
206.10	362.0	129.63	254.9	229.83	400.8	28.47	40.60
210.74	369.1	133.70	260.6	231.90	406.0	31.60	49.05
215.34	376.7	137.69	266.3	233.78	412.4	34.67	57.75
219.87	383.5	141.60	271.8	235.06	415.2	42.24	79.68
224.34	390.1	145.43	277.3	235.91	415.6	46.01	90.40
228.76	398.2	149.19	282.1	236.76	415.2	50.67	103.6
233.53	410.1	152.89	287.2	237.75	413.5	56.33	118.9
238.71	410.2	156.54	292.6	238.88	411.8	62.00	133.7
243.97	405.1	160.13	297.8	240.01	407.3	67.94	147.6
249.23	410.5	164.11	303.4	241.15	403.3	73.69	160.5
254.44	416.6	168.70	309.8	242.28	401.9	78.12	169.6

Таблица 2. Термодинамические функции соединения $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (C_p° , S° и Φ° , Дж/(моль К); $H^\circ(T, K) - H^\circ(0 K)$, Дж/моль)

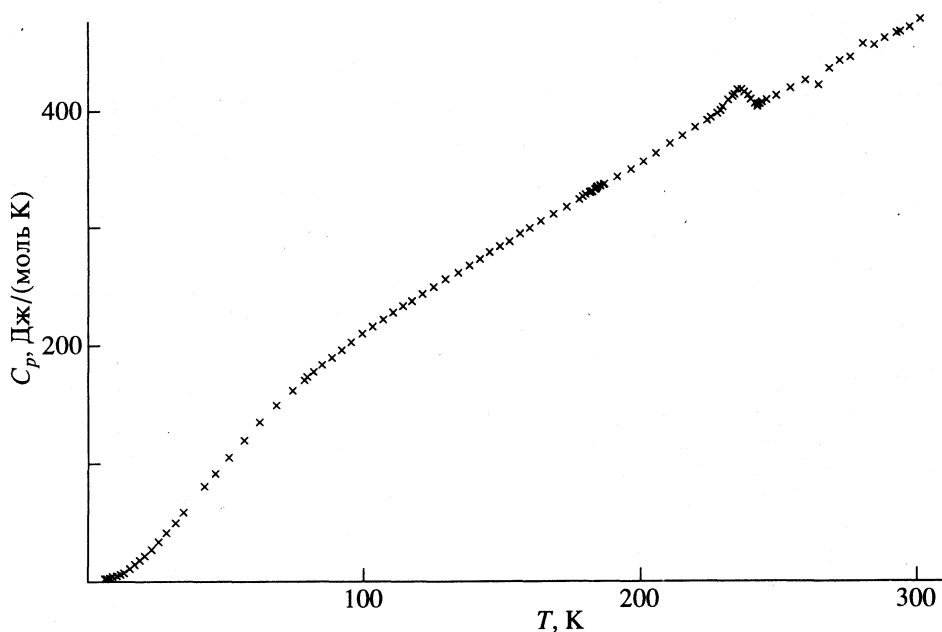
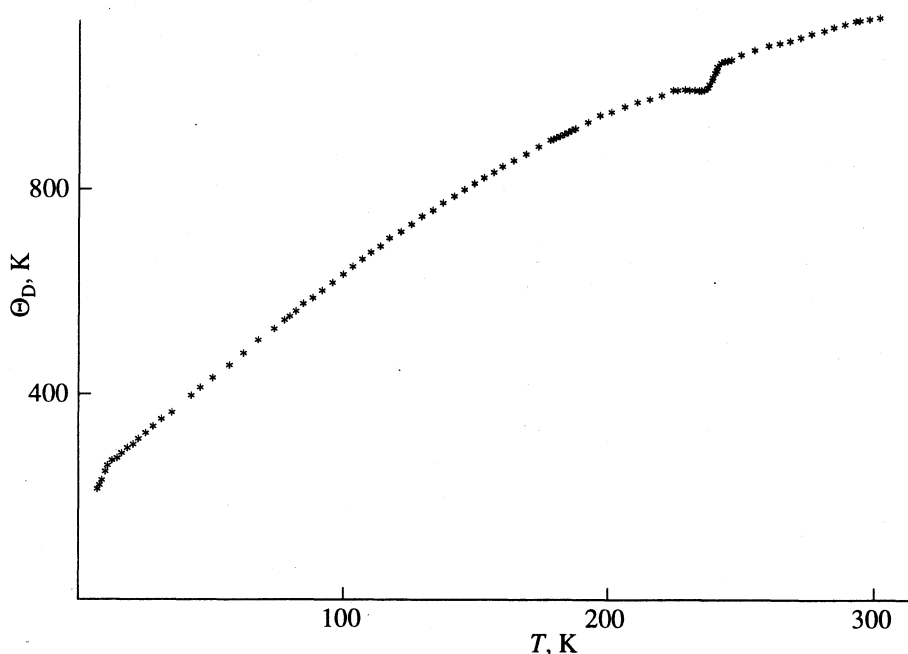
T, K	$C_p^\circ (T)$	$\Phi^\circ (T)$	$S^\circ (T)$	$H^\circ (T, K) - H^\circ (0 K)$
5	(0.78)	(0.07)	(0.27)	(0.99)
10	4.612	0.5349	1.983	14.47
15	10.70	1.461	4.860	50.98
20	20.05	2.819	9.165	126.9
25	31.66	4.634	14.85	255.3
30	44.68	6.896	21.75	445.6
35	58.65	9.574	29.68	703.7
40	73.04	12.63	38.45	1033
45	87.55	16.02	47.90	1435
50	101.7	19.70	57.86	1908
60	128.5	27.79	78.80	3061
70	152.4	36.62	100.4	4468
80	173.4	45.96	122.2	6099
90	192.2	55.63	143.7	7928
100	209.7	65.50	164.9	9939
120	240.4	85.51	205.9	14450
140	269.6	105.5	245.2	19550
160	297.5	125.4	283.0	25210
180	325.6	144.9	319.6	31450
200	352.8	164.2	355.4	38230
220	383.6	183.2	390.3	45600
240	408.1	201.9	425.3	53610
260	423.5	220.3	458.3	61860
280	449.5	238.5	490.7	70600
298.15	469.5 ± 0.7	253.9 ± 0.6	519.5 ± 0.5	79200 ± 40

представляет собой мелкокристаллический порошок сиренево-розового цвета, не гигроскопичный, при экспонировании устойчив на воздухе. Результаты химического анализа показывают, что содержание аддукта в образце составляет 99.81% [5–7]. Спектральный анализ на примеси, выполненный в ИНХ СО РАН, дал следующие результаты:

Примесь	Ni	Fe	Cu, Pb	Mg
Содержание, мас. %	8×10^{-3}	$\leq 3 \times 10^{-3}$	$\leq 2 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}

Рентгенофазовый анализ не обнаружил в исследованном аддукте примесных фаз CoCl_2 и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Теплоемкость образца массой 4.0632 г в интервале 6.7–301 К была измерена в вакуумном адиабатическом калориметре с периодическим вводом тепла. Калориметрическая установка описана в работе [8]. Полученные экспериментальные значения приведены в табл. 1. Среднее отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой теплоемкости составляет 1% в интервале 6–20 К и 0.05% – в интервале 20–300 К. Природу аномалии теплоемкости, наблюдаемой от 210 до 245 К (рис. 1), выяснить не удалось. Температура максимума аномалии величины C_p равна 236 К, $\Delta H_{\text{изб}} = 160.2$ Дж/моль. Выше 300 К намечается еще один аномальный рост теплоемкости, замеченный ранее в работах [2, 3].

Рис. 1. Теплоемкость соединения $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.Рис. 2. Температура Дебая соединения $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

На основании сглаженных значений теплоемкости $C_p(T)$ рассчитаны энтропия, разности энтальпий и приведенная энергия Гиббса (табл. 2). Значения энтропии, разности энтальпий при 6.7 К вычислены на основе графической экстраполяции от 6.7 К к 0 К зависимости $C_p(T)$: $S^\circ(6.7 \text{ К}) = 0.7 \text{ Дж}/(\text{моль К})$; $H^\circ(6.7 \text{ К}) - H^\circ(0 \text{ К}) = 3.5 \text{ Дж}/\text{моль}$. Температура Дебая Θ_D была вычислена, как и для соединения $\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,

из экспериментальных данных C_p (рис. 2). В интервале температур 10–300 К температура Дебая возрастает с 200 до 1100 К, такое поведение зависимости $\Theta_D(T)$ хорошо согласуется с известными данными о структуре комплексного соединения. Аддукт относится к сильно анизотропным соединениям “слоистого” типа, которые характеризуются существенно различающимися по энергии взаимодействиями атомов в решетке [1, 9].

В заключение авторы благодарят за синтез образца Д.У. Усубалиева и М.Б. Баткибекову, а также И.Е. Паукова, В.Н. Наумова, В.В. Ногтеву и Г.И. Фролову за обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Durski Z.* // *Wiadomoski Chemiczne.* 1971. V. 25. P. 829.
2. *Усубалиев Д.У., Абдылдаева К.Ш., Баткибекова М.Б. и др.* // Тез. докл. 7-го Всесоюз. совещ. по физико-химическому анализу. 4-6 окт., 1988, Фрунзе.
3. *Usubalijev D.U., Abdyldejewa K.Sh., Batkibekova M.B. et al.* // *International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics.* Moscow, 1991.
4. *Gentile P.S., Carfagno P., Haddad S., Campisi L.* // *Inorg. Chim. Acta. Revs.* 1972. V. 6. P. 296.
5. *Прайс В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976. С. 340.
6. Спектроскопические методы определения следов элементов / Под ред. Дж. Вайнфорднер. М.: Мир, 1979. С. 494.
7. *Карякин А.В., Грибовская И.Ф.* Эмиссионный спектральный анализ. М.: Наука, 1979. С. 207.
8. *Березовский Г.А., Давронов О., Ланда Л.М.* // Препринт ИНХ СО АН СССР, 1987. 87-6.
9. *Сулейманов Х., Порай-Кошиц М.А., Анцьишкина А.С., Сулайманкулов К.* // *Журн. неорганической химии.* 1971. Т. 16. С. 3394.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 539.192

**РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДА КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ
В ПРИБЛИЖЕНИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ**

© 1996 г. П. С. Склядnev, О. В. Фарберович, С. А. Кострюков

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 16.05.95 г.

Метод конечных элементов реализован для расчета электронного спектра, полной энергии и равновесного межъядерного расстояния двухатомных молекул в рамках теории функционала плотности. Приведены результаты тестовых расчетов молекулы H_2 .

Метод конечных элементов (МКЭ), ранее в основном применявшийся в электростатике и в инженерных расчетах статических и динамических нагрузок, получил в последнее время распространение в квантово-механических расчетах полных энергий и электронных спектров легких атомов и молекул [1–4].

К основным достоинствам МКЭ относят простоту и универсальность базисного набора функций и высокую точность вычисленных значений полной энергии – по крайней мере на два порядка выше, чем результаты, полученные любым другим методом. Однако до настоящего времени МКЭ в вычислительной физике использовался только вместе с полуэмпирическим методом Хартри–Фока–Слэтера [1, 2] и приближением Хартри–Фока [1, 3, 4]. Цель данной работы – выяснение, насколько эффективен МКЭ в расчетах энергетических характеристик димеров в рамках теории функционала плотности. Авторами проведены тестовые расчеты полной энергии основного состояния молекулы водорода в различных приближениях локальной плотности методом конечных элементов.

В качестве базисного набора мы использовали семейство полиномов Лагранжа пятого порядка [5]. Задача на собственные значения решалась

методом обратных итераций. Матричное уравнение вычислялось разложением Холесского. Мы использовали два параметра для определения сходимости: изменение величин полной энергии (ΔE) на i -й и $(i - 1)$ -й итерациях; $\Delta \epsilon$ – то же для одноэлектронных собственных значений. Все результаты были получены при величинах ΔE и $\Delta \epsilon$, меньших чем 10^{-9} а. е.

Ниже показана сходимость полной энергии (E_t , а. е.) для параметризации Барта–Хедина в зависимости от количества базисных функций (n) при $R_e = 1.442$:

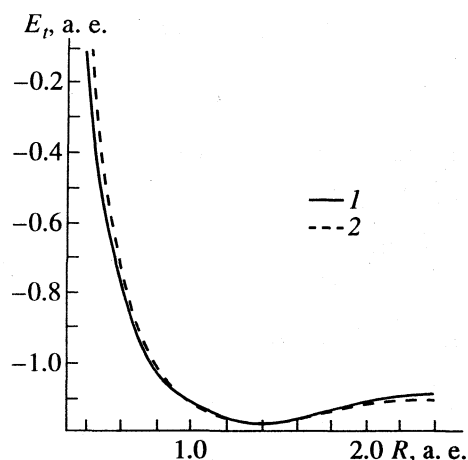
n	546	651	756	861
$-E_t$	1.17291697	1.17292363	1.17292527	1.17292665

Увеличение числа базисных полиномов с 756 до 861 позволило нам уточнить результат в шестом знаке после запятой. В таблице представлены значения полной энергии основного состояния молекулы H_2 , одноэлектронные значения энергии и равновесные межъядерные расстояния R_e для различных приближений локальной плотности (ПЛП): Гуннарсона–Лундквиста (GL) [6]; Барта–Хедина (VBH) [7]; Воско (VWN) [8] в сравнении с “точным расчетом” Колоса [9] и результатами конечно-элементных расчетов Хейнеманна молекулы водорода в приближении Хартри–Фока [1].

Сравнение результатов вычислений для различных ПЛП точный расчет [9] и результаты работы [1] (все величины в а. е.)

Параметр	VBH	GL	VWN	[9]	[1]
R_e	1.442	1.437	1.445	1.401	1.40
$-E_t$	1.17292665	1.15893183	1.13845247	1.1744746	1.1336295717
$\epsilon(1\sigma_g)$	-0.39112550	-0.38479886	-0.37405688		-0.5946585694

Примечание. Все расчеты авторов представлены для базиса, состоящего из 861 полинома Лагранжа.



Полная энергия H_2 , 1 – “точное решение”, 2 – расчет в приближении VBH.

Межъядерные расстояния R_e для всех использованных обменно-корреляционных потенциалов получились несколько больше точного значения, что является общей тенденцией для расчетов легких молекул в рамках ПЛП [10]. Из таблицы видно, что значение полной энергии E_t наиболее близко к результатам работы [9] при использовании локального потенциала Барта–Хедина.

На рисунке представлены значения полной энергии H_2 в широком диапазоне межъядерных расстояний ($0.4 \text{ а. е.} \leq R \leq 2.5 \text{ а. е.}$) для наиболее

точного (в нашем случае) приближения локальной плотности Барта–Хедина (VBH) в сравнении с результатами [9]. Видно хорошее согласие рассчитанной кривой с “точными данными”.

В заключение отметим, что применение метода конечных элементов в рамках теории функционала плотности, по-видимому, может быть весьма эффективно при расчете энергетических и геометрических характеристик более сложных молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heinemann D., Fricke B., Kolb D. // *Phys. Rev. A*. 1988. V. 38. P. 4988.
2. Heinemann D., Rosen A., Fricke B. // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 166. P. 627.
3. Heinemann D., Rosen A., Fricke B. // *Phys. Scripta*. 1990. V. 42. P. 692.
4. Whyte S.R., Wilkins J.W., Teter M.P. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. P. 5819.
5. Зенкевич О., Морган К. Конечные элементы и аппроксимация. М.: Мир, 1977. 349 с.
6. Gunnarsson O., Lundqvist B.I. // *Phys. Rev. B*. 1976. V. 13. P. 4274.
7. Von Barth U., Hedin L. // *J. Phys.* 1972. V. C5. P. 1629.
8. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // *Can. J. Phys.* 1980. V. 58. P. 1200.
9. Kolos W., Wolniewicz L.J. // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. P. 2429.
10. Gunnarsson O., Harris J., Jones R.O. // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 15. P. 3027.

ЛЕВ ВЕНИАМИНОВИЧ ГУРВИЧ (1927–1995)

23 августа 1995 г. на 69-м году жизни скончался выдающийся ученый в области физической химии, заведующий отделом химической термодинамики Объединенного института высоких температур РАН, лауреат Государственной премии СССР, вице-президент Международного комитета по численным данным для науки и техники, доктор химических наук, профессор Лев Вениаминович Гурвич.

Л.В. Гурвич родился 22 марта 1927 года в г. Баку. В 1951 г. он окончил Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова и начал свой трудовой путь в ИГи АН СССР. С 1965 г. до последних дней жизни Л.В. Гурвич возглавлял созданный им отдел химической термодинамики ИВТАН. В 1957 г. он защитил кандидатскую, а в 1965 г. – докторскую диссертацию.

Вся жизнь Льва Вениаминовича была целиком отдана служению науке. Он внес фундаментальный вклад в создание новой области физической химии – химии и термодинамики высокотемпературных процессов. Созданный и руководимый Л.В. Гурвичем Отдел химической термодинамики занимает ведущее место среди термодинамических центров мира; в 1984 г. на его основе Президиумом АН СССР был образован Центр данных АН СССР по термодинамическим свойствам веществ (ныне Термоцентр РАН).

Л.В. Гурвичем были сформулированы научно-методические принципы построения фундаментальных справочных изданий по термодинамическим свойствам веществ, что обеспечило отечественным справочникам лидирующее положение в мировой литературе. Эти принципы были положены в основу международных проектов.

Л.В. Гурвичем был выполнен комплекс работ по усовершенствованию статистических методов расчета термодинамических свойств газов при высоких температурах. Им впервые была показана необходимость учета возбужденных электронных состояний молекул, развиты совместно с сотрудниками полуэмпирические методы оценок энергий таких состояний и проведен цикл их экспериментальных исследований, что позволило существенно повысить точность расчетов свойств сотен веществ, в частности соединений переходных металлов, лантанидов и урана. На этих работах Л.В. Гурвича базируются четы-

ре издания фундаментального справочника “Термодинамические свойства индивидуальных веществ”, ведущим автором и редактором которого он являлся, и созданная под его руководством автоматизированная система термодинамических данных ИВТАНТЕРМО, не имеющая аналогов по широте охвата веществ и точности рекомендованных величин. Материалы указанного справочника и системы ИВТАНТЕРМО послужили основой для проведения в НИИ и КБ страны термодинамического анализа разнообразных высокотемпературных процессов, включая процессы, протекающие в ракетных двигателях, при входе спутников и космических кораблей в атмосферы Земли и планет, в ядерных энергетических установках и др.

Л.В. Гурвич был блестящим экспериментатором. В цикле его работ был развит спектрофотометрический метод изучения реакций металлов с продуктами сгорания пламен, позволивший установить важную роль газообразных гидроксидов и гидроксигалогенидов металлов, а также молекулярных ионов в высокотемпературных процессах и определить энергии диссоциации десятков молекул.

Л.В. Гурвич вел огромную научно-организационную работу в качестве одного из руководителей Российского национального комитета по численным данным для науки и техники, Научного совета РАН по химической термодинамике и термохимии, а также оргкомитетов многих конференций по химической термодинамике и калориметрии, в том числе международных. Он являлся членом научных советов РАН по теплофизике и теплоэнергетике, по жидкому топливу и по теоретическим основам процессов горения, входил в состав редколлегии “Журнала физической химии”.

Л.В. Гурвичем была создана крупная научная школа специалистов в области химической термодинамики, молекулярной спектроскопии и высокотемпературной химии. Под его руководством подготовлено 22 кандидатских диссертации; 15 сотрудников руководимого им отдела стали докторами наук. Л.В. Гурвич был прекрасным педагогом. С 1968 г. он являлся профессором Московского физико-технического института.

Лев Вениаминович был исключительно талантливым и энциклопедически образованным

ученым мирового уровня, его работы получили международное признание. Он являлся членом редколлегий международных журналов "High Temperature Science", "Journal of Chemical Thermodynamics" и "Mendeleev Communications". С 1968 г. Л.В. Гурвич активно участвовал в работе ряда комиссий Международного комитета по численным данным для науки и техники (КОДАТА) и ИЮПАК. В 1990 г. он был избран вице-президентом КОДАТА.

Л.В. Гурвич был яркой личностью, человеком тонкого ума, исключительной работоспособности, целеустремленности и преданности науке.

Уход из жизни Льва Вениаминовича Гурвича – огромная потеря для отечественной науки, для всех его многочисленных учеников, друзей и соратников в России и за рубежом. Светлый образ Льва Вениаминовича всегда будет жить в сердцах тех, кто его знал и с кем он работал, кто не мог не восхищаться его талантом выдающегося ученого и организатора науки.

*В.Е. Фортв, В.С. Юнгман, В.Я. Леонидов,
Г.А. Бергман, И.В. Вейц, Л.Н. Горохов,
Ю.С. Ежов, В.С. Иорши*