

Том 73, Номер 4

ISSN 0044-4537

Апрель 1999



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

<http://www.malk.rssi.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 73 № 4 1999 Апрель

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.В. Громов

Ответственный секретарь
Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США),
О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция),
Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария),
У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
М.Н. Варгафтик, В.В. Громов, В.М. Грязнов, В.А. Даванков,
Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.Д. Изотов, Е.М. Кузнецова, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак,
А.Я. Розовский, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 73, номер 4, 1999

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

О структурных критериях в описании переходной области кристаллизация–плавление <i>Г. Н. Саркисов, А. Г. Вомпе</i>	583
Топологический изоморфизм фазовых диаграмм. Изменение химических потенциалов части компонентов системы при движении по изотерме-изобаре-изопотенциале других компонентов <i>Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, Б. А. Шахматкин, М. М. Шульц</i>	588
Сольватация бромида тетраметиламмония в системе вода–гексаметилфосфортриамид при 283.15–318.15 К <i>В. И. Савельев, А. В. Кустов, Н. Г. Манин, В. П. Королев</i>	593
Теплоемкость и термодинамические функции триэтилфосфора <i>М. С. Шейман, Г. П. Камелова, И. А. Зелев, В. М. Шейман</i>	598
Термодинамические характеристики ряда циклотримеров и полициклотримеров <i>Е. Г. Кипарисова, Б. В. Лебедев</i>	602
Термодинамические свойства L-лактида в области 0–430 К <i>Б. В. Лебедев, Т. Г. Кулагина, Е. Г. Кипарисова</i>	609
Термодинамические свойства боридов кобальта в области 5–270 К <i>Н. Н. Сирота, В. Д. Соломенник, В. В. Новиков, В. А. Винокуров, Б. И. Корнев</i>	617
Термодинамические свойства кислорода в твердых растворах $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ <i>М. В. Патракеев, Э. Б. Митберг, А. А. Лахтин, И. А. Леонидов, Л. Г. Загорская, В. Л. Кожевников, В. И. Воронин</i>	620
Термодинамический расчет концентрации дефектов Шоттки в ионных кристаллах с двухвалентным катионом <i>А. В. Ханефт</i>	626
Термодинамические характеристики газообразных дихлорида и дибромида бериллия <i>Г. В. Гиричев, С. А. Шлыков, Н. И. Гиричева, А. Г. Гиричев</i>	632
Низкотемпературная теплоемкость и характеристические термодинамические функции гексаборида церия <i>Н. Н. Сирота, В. В. Новиков, В. А. Винокуров, Л. В. Батова</i>	635
Стандартная энтальпия образования иона VO^{3+} и растворов VOCl_3 в концентрированной хлорной кислоте <i>П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, Е. Р. Пекина</i>	639

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Энергия связи поверхностного кислорода многокомпонентных оксидных катализаторов глубокого окисления <i>А. Ю. Водянкин, Л. Н. Курина, В. Н. Попов</i>	643
Корреляция каталитических свойств пентасилов в реакции алкилирования этилбензола водным раствором этанола и ТПД-спектров аммиака <i>В. В. Юценко, Б. В. Романовский</i>	646
Влияние 1-гидроксиэтилендифосфоновой кислоты на кинетику и механизм взаимодействия Mn_2O_4 с растворами серной кислоты <i>Н. А. Кишкина, И. Г. Горичев, Б. Е. Зайцев, А. Д. Изотов, В. С. Духанин</i>	653
Термическое разложение пероксида бензоила в диполярных апротонных растворителях <i>А. С. Лявинец</i>	661
Восстановление ионов Au^{3+} при поглощении резонансного лазерного излучения <i>А. Б. Крынецкий, А. А. Рухадзе, С. С. Фадеева</i>	666

Гистерезисы концентрационных пределов распространения пламени <i>В. В. Азатян, Ю. Н. Шебеко, В. Ю. Навцены, Э. Д. Замышевский, Д. Ю. Шебеко</i>	670
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ	
Теплоты ступенчатой ионизации глицил-L-аспарагина в водном растворе <i>В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Г. Г. Горболетова, О. Н. Попова</i>	677
Рентгенодифракционное исследование гидратации нитрат-иона в растворе азотной кислоты <i>Е. Л. Никологорская, В. В. Кузнецов, О. В. Гречин, В. Н. Тростин</i>	683
Кислотные свойства катионов и растворимости оксидов в эвтектическом расплаве KCl–LiCl при 700°C <i>В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва</i>	687
СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ	
Связь равновесного фракционирования стабильных изотопов и температурного сдвига резонансной частоты в спектрах Мессбауэра <i>В. Б. Поляков</i>	690
Модель сольватации молекул с полостью. Метод интегральных уравнений теории жидкости <i>Д. А. Тихонов, Р. В. Полозов</i>	695
Молекулярно-динамическое моделирование и расчет термодинамических свойств расплавов CaO–FeO <i>Д. К. Белащенко, О. И. Островский</i>	704
Расчет средних расстояний между случайно распределенными частицами в модели точек и твердых сфер <i>Н. Л. Лаврик, В. П. Волошин</i>	710
О корреляции между характеристиками межатомной связи в расплавах полупроводников <i>В. М. Глазов, О. Д. Щеликов</i>	714
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ	
Физический смысл “ленгмюровской емкости” в уравнениях сорбции паров набухающими полимерами <i>Л. Е. Ключев</i>	720
Структура и особенности образования комплексов Cr ⁵⁺ в ряде анионитов по данным ЭПР <i>Г. П. Вишневская, [Р. Ш. Сафин], Е. Н. Фролова</i>	723
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ	
Численный метод решения прямой задачи нелинейной газовой хроматографии <i>В. П. Шкилев</i>	728
ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ	
Фотокаталитическое окисление метанола в формальдегид на поверхности массивных и нанесенных на силикагель оксидов ванадия, молибдена и вольфрама <i>К. А. Колмаков, В. Н. Пак</i>	733
БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Адсорбционные и каталитические свойства щелочной фосфатазы на обонятельном эпителии <i>Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, А. А. Козленков, В. В. Вознесенская, Ч. Д. Вайсоки</i>	739
ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
Кинетика испарения летучего компонента из твердого ядра, окруженного жидкой пленкой <i>А. Г. Кесарев, [В. В. Мансуров], В. Г. Постовалов</i>	743

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение степени превращения при термическом разложении
твёрдого вещества методом акустической эмиссии

С. Н. Сакиев, С. Н. Расулов

747

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Экстремумы параметров r -фазного равновесия
в n -компонентных системах с участием фаз “несвободного состава”

Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, Б. А. Шахматкин

750

Молекулярная динамика и корреляция геометрии молекулы
алюмофенилсилоксана с каталитической активностью при 273–373 К

Е. В. Исаева, А. В. Немухин, И. М. Колесников, В. А. Винокуров, О. И. Монастырский

753

Энтальпия образования δ -Ga₂O₃ и энтальпия изменения координационного числа иона галлия

Л. А. Резницкий

756

Комплексообразование элементоорганических пероксидов
подгруппы кремния с алкил-N-фенилкарбаматами

В. В. Горбатов, Н. В. Яблокова, В. П. Хейдоров

758

Определение давления паров высокоперегретых жидкостей

О. Ф. Шлёнский, Н. М. Иевлева

760

Расчет самосогласованных термодинамических данных
и фазовых равновесий в системе кобальт–бор

Б. В. Михайловский, В. И. Горячева, И. Б. Куценко

763

Оценка фрактальной размерности макромолекулярного клубка
в разбавленном растворе по вязкостным характеристикам

Г. В. Козлов, К. Б. Темираев, В. А. Созаев

766

Contents

Vol. 73, No. 4, 1999

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Structural Criteria for Describing Crystallization–Melting Transition Region <i>G. N. Sarkisov and A. G. Vompe</i>	583
Topological Isomorphism of Phase Diagrams: Changes in the Chemical Potentials of a Part of System Components along Constant-Potential Lines of the Other Components under Isothermal-Isobaric Conditions <i>N. A. Charykov, A. V. Rumyantsev, B. A. Shakhmatkin, and M. M. Shul'ts</i>	588
Solvation of Tetramethylammonium Bromide in the Water–Hexamethylphosphotriamide System at 283.15–318.15 K <i>V. I. Savel'ev, A. V. Kustov, N. G. Manin, and V. P. Korolev</i>	593
Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Triethyl Phosphine <i>M. S. Sheiman, G. P. Kamelova, I. A. Zelyaev, and V. M. Sheiman</i>	598
The Thermochemical Characteristics of Cyclotrimers and Polycyclotrimers <i>E. G. Kiparisova and B. V. Lebedev</i>	602
The Thermodynamic Properties of L-Lactide in the Temperature Range 0–430 K <i>B. V. Lebedev, T. G. Kulagina, and E. G. Kiparisova</i>	609
The Thermodynamic Properties of Cobalt Borides in the Temperature Range 5–270 K <i>N. N. Sirota, V. D. Solomennik, V. V. Novikov, V. A. Vinokurov, and B. I. Kornev</i>	617
The Thermodynamic Properties of Oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3-x\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ Solid Solutions <i>M. V. Patrakeev, E. B. Mitberg, A. A. Lakhtin, I. A. Leonidov, L. G. Zagorskaya, V. L. Kozhevnikov, and V. I. Voronin</i>	620
Thermodynamic Calculation of the Concentration of Schottky Defects in Ionic Crystals with Divalent Cations <i>A. V. Khaneft</i>	626
The Thermodynamic Characteristics of Gaseous Beryllium Dichloride and Dibromide <i>G. V. Girichev, S. A. Shlykov, N. I. Giricheva, and A. G. Girichev</i>	632
Low-Temperature Heat Capacity and Characteristic Thermodynamic Functions of Cerium Hexaboride <i>N. N. Sirota, V. V. Novikov, V. A. Vinokurov, and L. V. Batova</i>	635
Standard Enthalpy of Formation of the VO^{3+} Ion and Solutions of VOCl_3 in Concentrated Perchloric Acid <i>P. N. Vorob'ev, N. G. Dmitrieva, and E. R. Pekina</i>	639

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Bonding Energy of Surface Oxygen on Multicomponent Oxide Catalysts of Deep Oxidation <i>A. Yu. Vodyankin, L. N. Kurina, and V. N. Popov</i>	643
Correlation Between the Catalytic Activity of Pentasils in Alkylation of Ethylbenzene by Aqueous Solutions of Ethanol and Ammonia TPD Spectra <i>V. V. Yushchenko and B. V. Romanovskii</i>	646
The Effect of 1-Oxyethylenediphosphonic Acid on the Kinetics and the Mechanism of Interaction of Mn_3O_4 with Sulfuric Acid Solutions <i>N. A. Kishkina, I. G. Gorichev, B. E. Zaitsev, A. D. Izotov, and V. S. Dukhanin</i>	653
Thermal Decomposition of Benzoyl Peroxide in Dipolar Aprotic Solvents <i>A. S. Lyavinets</i>	661

Reduction of Au^{3+} Ions in Absorption of Resonance Laser Radiation <i>A. B. Krynetskii, A. A. Rukhadze, and S. S. Fadeeva</i>	666
Hysteresis of Concentration Limits of Flame Propagation <i>V. V. Azatyan, Yu. N. Shebeko, V. Yu. Navtsenya, E. D. Zamyshchenskii, and D. Yu. Shebeko</i>	670

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Heats of Stepwise Glycyl-L-Asparagine Ionization in Aqueous Solutions <i>V. P. Vasil'ev, L. A. Kochergina, G. G. Gorboletova, and O. N. Popova</i>	677
An X-ray Diffraction Study of Hydration of the Nitrate Ion in a Nitric Acid Solution <i>E. L. Nikologorskaya, V. V. Kuznetsov, O. V. Grechin, and V. N. Trostin</i>	683
Acidity of Cations and the Solubility of Oxides in the Eutectic KCl-LiCl Melt at 700°C <i>V. L. Cherginets and T. P. Rebrova</i>	687

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Relation between Equilibrium Fractionation of Stable Isotopes and Temperature-Induced Shifts of Resonance Frequencies in Mössbauer Spectra <i>V. B. Polyakov</i>	690
A Model of Solvation of Molecules with Cavities: the Method of Integral Equations of the Theory of Liquids <i>D. A. Tikhonov and R. V. Polozov</i>	695
Molecular Dynamics Simulation of CaO-FeO Melts and Calculation of Their Thermodynamic Properties <i>D. K. Belashchenko and O. I. Ostrovskii</i>	704
Calculation of Mean Distances between Randomly Distributed Particles in the Model of Points and Hard Spheres <i>N. L. Lavrik and V. P. Voloshin</i>	710
On Correlation between Interatomic Bond Characteristics in Melts of Semiconductors <i>V. M. Glazov and O. D. Shchelikov</i>	714

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Physical Meaning of the Langmuir Capacity in Equations of Sorption of Vapors by Swelling Polymers <i>L. E. Klyuev</i>	720
Structure and Regularities of Formation of Cr^{5+} Complexes in a Number of Anionites as Studied by the EPR Technique <i>G. P. Vishnevskaya, R. Sh. Safin[†], and E. N. Frolova</i>	723

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

A Numerical Method for Solution of the Direct Problem of Nonlinear Gas Chromatography <i>V. P. Shkilev</i>	728
---	-----

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Photocatalytic Oxidation of Methanol to Formaldehyde on the Surface of Massive and Silica Gel-Supported Oxides of Vanadium, Molybdenum, and Tungsten <i>K. A. Kolmakov and V. N. Pak</i>	733
---	-----

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Adsorption and Catalytic Properties of Alkaline Phosphatase of Olfactory Epithelium <i>E. S. Chukhrai, L. F. Atyaksheva, O. M. Poltorak, A. A. Kozlenkov, V. V. Voznesenskaya, and C. J. Wysocki</i>	739
---	-----

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Kinetics of Evaporation of a Volatile Component from a Solid Nucleus Surrounded by a Liquid Film

A. G. Kesarev, V. V. Mansurov[†], and V. G. Postovalov

743

METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL RESEARCH

Determination of the Conversion of Solid Substances
during Thermal Decomposition by Acoustic Emission Technique

S. N. Sakiev and S. N. Rasulov

747

SHORT COMMUNICATIONS

Extrema of Parameters of r -Phase Equilibrium
in n -Component Systems Containing Constrained-Composition Phases

N. A. Charykov, A. V. Rumyantsev, and B. A. Shakhmatkin

750

Correlation between the Geometry of the Alumophenylsiloxane Molecule
and Its Catalytic Activity at 273–373 K as Studied by Molecular Dynamics Method

E. V. Isaeva, A. V. Nemukhin, I. M. Kolesnikov, V. A. Vinokurov, and O. I. Monastyrskii

753

Enthalpy of Formation of δ -Ga₂O₃ and the Enthalpy of Variation
of the Gallium Ion Coordination Number

L. A. Reznitskii

756

Complex Formation between Organoelemental Peroxides
of the Silicon Subgroup and Alkyl-N-Phenylcarbamates

V. V. Gorbatov, N. V. Yablokova, and V. P. Kheidorov

758

Determination of Vapor Pressures of Highly Superheated Liquids

O. F. Shlenskii and N. M. Ievleva

760

Calculation of Self-Consistent Thermodynamic Data
and Phase Equilibria for the Cobalt–Boron System

B. V. Mikhailovskii, V. I. Goryacheva, and I. B. Kutsenok

763

Evaluation of the Fractal Dimensionality of Macromolecular Coils in Diluted Solutions from Viscosity

G. V. Kozlov, K. B. Temiraev, and V. A. Sozaev

766

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.74

О СТРУКТУРНЫХ КРИТЕРИЯХ В ОПИСАНИИ ПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ–ПЛАВЛЕНИЕ

© 1999 г. Г. Н. Саркисов*, А. Г. Вомпе**

Российская академия наук

*Институт теоретической и экспериментальной биофизики, Пущино, Московской области

**Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 08.01.98 г.

Показано, что решения некоторых приближенных уравнений теории жидкости, таких как уравнение Перкуса–Йевики, Мартынова–Саркисова и новое уравнение, использованное в данной работе, содержат в себе параметры, которые могут быть связаны как с кристаллизацией жидкости, так и с плавлением кристалла. Показано, что расчеты, проведенные для флюида твердых сфер и для лонд-нард-джонсовской жидкости, однозначно предсказывают линии кристаллизации и плавления, практически совпадающие с результатами численных экспериментов.

Стандартная процедура описания фазовых переходов первого рода опирается на термодинамические условия равенства давлений p , температуры T и химического потенциала μ сосуществующих фаз. Реализация такого подхода обязательно предполагает равноправное в термодинамическом отношении существование метастабильных состояний наряду с состояниями стабильными. Тогда пересечение кривых $\mu_1(p_1)$ и $\mu_2(p_2)$, найденных для фаз 1 и 2 при заданной температуре T , определяет параметры фазового равновесия. Кривые $\mu(p)$ могут быть найдены с помощью различных приближений или методов численного эксперимента. Очевидно, что часть кривой $\mu(p)$ соответствует стабильным состояниям, а часть кривой соответствует метастабильным состояниям. Если, однако, исходить из строгих уравнений статистической механики, то эти уравнения вступают в противоречие с термодинамическим подходом. Уравнения статистической механики и точные уравнения теории жидкостей базируются на распределении Гиббса, строго справедливом в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $n = N/V = \text{const}$. Согласно теореме Ван-Хова [1], область метастабильных состояний в термодинамическом пределе недостижима, и пределом однофазных состояний является кривая равновесия двух фаз (бинодаль). Для конечных систем допустимы и однофазные метастабильные состояния, которые, однако, не могут описываться распределением Гиббса, и, таким образом, процедура сравнения свойств двух отдельных сосуществующих фаз оказывается невозможной в рамках строгих уравнений.

Решить задачу можно лишь опираясь на фундаментальную систему уравнений, описывающих

одновременно как однофазные, так и двухфазные состояния

$$\omega_1 = \omega(\mathbf{r}_1) = n \int g_2(\mathbf{r}_2) C_{12}^1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 + \ln a, \quad (1)$$

$$h_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_{12}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + n \int g_3(\mathbf{r}_3) C_{13}^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) h_{23}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3, \quad (2)$$

где $g_i = \exp(-\beta\Phi_i + \omega_i)$, ω_i – унарный термический потенциал, $g_{ij} = g_i g_j (1 + h_{ij})$ – бинарная функция распределения, $h_{ij} = \exp(-\beta\Phi_{ij} + \omega_{ij}) - 1$ – парная корреляционная функция, ω_{ij} – бинарный термический потенциал. Φ_{ij} – потенциал взаимодействия между частицами, Φ_i – потенциал внешнего поля, например, потенциал стенки, действующий на частицу i (в случае кристалла определяется фиксацией системы координат), $\beta = 1/kT$ – обратная температура, a – активность. Прямые корреляционные функции

$$C_{12}^1 = (h_{12} - \omega_{12}) - 1/2 h_{12}(\omega_{12} + B_{12}^1), \quad (3)$$

$$C_{12}^2 = h_{12} - \omega_{12} + B_{12}^2 \quad (4)$$

содержат в себе бридж-функционалы B_{12}^1 и B_{12}^2 , представляющие собой бесконечные ряды неприводимых диаграмм [2]. В случае пространственно однородных однофазных состояний $\omega_i = 0$, $g_i = 1$, и уравнение (2) принимает форму обычного уравнения Орнштейна–Цернике (ОЦ)

$$\gamma(r_{12}) = h(r_{12}) - C(r_{12}) = n \int C(r_{13}) h(r_{23}) d\mathbf{r}_3 \quad (5)$$

для радиальной функции распределения

$$g(r) = h(r) + 1 = \exp(-\beta\Phi(r) + \gamma(r) + B(r)). \quad (6)$$

Уравнение (1) при этом превращается просто в определение активности a . Нахождение решений системы (1), (2) для сосуществующих фаз оказывается, однако, трудноразрешимой задачей.

Наряду с термодинамической процедурой сравнения, фазовые равновесия можно попытаться описать на основе представлений о потере термодинамической устойчивости, происходящей при приближении к точкам фазового равновесия независимо от того, находится ли данная фаза в контакте с другой фазой или нет. Такой, присущий данной фазе, внутренний критерий мог бы быть сформулирован, исходя только лишь из уравнений ОЦ (5) для пространственно однородных систем. Действительно, уравнение (5) не может иметь физических решений в двухфазной области и не может иметь, согласно теореме Ван-Хова, метастабильных решений и, таким образом, граница исчезновения физических решений точного уравнения (5) должна отождествляться с линией фазового перехода. Проверить эту гипотезу, однако, невозможно, так как мы располагаем только лишь приближенными уравнениями ОЦ. Согласно современным представлениям, приближенные уравнения ОЦ уже не соответствуют термодинамическому пределу и поэтому могут давать метастабильные решения. Эта особенность приближенных уравнений уже позволяет использовать термодинамическую процедуру определения линий фазового равновесия жидкость–пар [3, 4]. С другой стороны, она не может быть использована для исследования фазовых равновесий жидкость–кристалл, так как для описания свойств как стабильного, так и метастабильного кристаллического состояния все равно необходимо знание как радиальной функции распределения, так и унарной корреляционной функции g_i уже не равной единице. Чтобы обойти эту трудность, для определения свойств кристалла был разработан метод, рассматривающий свободную энергию и другие термодинамические потенциалы в кристаллическом состоянии как функционалы плотности $F = F[n(r)]$. Проблемы и подходы этого метода подробно описаны в обзоре [5]. Основной чертой метода функционала плотности является его приспособленность для описания именно кристаллизации, причем входящими в теорию параметрами являются, с одной стороны, парные корреляционные функции жидкости, выбранной в качестве референтной жидкости, с другой стороны, некоторые параметры предполагаемой кристаллической структуры, в которую переходит жидкая фаза.

Как было упомянуто выше, другой возможный подход связан с поисками признаков (сигналов), свидетельствующих о приближении к линиям фазовых равновесий, исходя из свойств самой однофазной системы. Некоторые из таких признаков хорошо известны, например, эмпирическое правило Линдемана, в соответствии с которым кри-

сталл плавится, когда среднеквадратичное отклонение атома в решетке от соответствующего равновесного положения достигает определенной величины (примерно 15%) [5]. Аналогично, эмпирическое правило Хансена–Верле [6] утверждает, что кристаллизация простых жидкостей происходит, когда структурный фактор $S(k) = 1 + nh(k)$ достигает величины 2.85 при некотором значении k_0 вектора обратного пространства. В данной работе показано, что структурный критерий Хансена–Верле хорошо согласуется с расчетными значениями, полученными с помощью трех рассмотренных в данной работе приближенных уравнений. Анализ решений этих уравнений в переходной области позволил также сформулировать внутренний микроскопический структурный критерий плавления.

ПРИБЛИЖЕННЫЕ ИНТЕГРАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕОРИИ ЖИДКОСТИ

Уравнение ОЦ (5), так же как и общее уравнение (2), является незамкнутым, поскольку в каждом из них содержатся две неизвестные функции h и C . Из (4), (5) и (6) видно, что для того чтобы уравнение (5) стало замкнутым, необходимо определить бридж-функционал $B[r]$. Бесконечный ряд неприводимых диаграмм, определяющих B , просуммировать невозможно, поэтому обычная практика связана или с частичным суммированием рядов, или с поиском аппроксимаций в виде бридж-функций $B(f(r))$. В качестве $f(r)$ могут быть выбраны функции $h(r)$, $\gamma(r)$, $\omega(r)$. Теоретическая проблема об адекватном описании бридж-функционалов бридж-функциями решена не в полной мере и до сих пор является одной из центральных в современной теории жидкостей. Одним из наиболее применяемых является уравнение (замыкание) Перкуса–Йефика (ПЙ)

$$B(r) = -(e^{\omega(r)} - 1 - \omega(r)) = \ln(1 + \gamma(r)) - \gamma(r); \quad (7)$$

$$\gamma(r) = e^{\omega(r)} - 1,$$

$$g(r) = e^{-\beta\Phi(r)}(\gamma(r) + 1). \quad (8)$$

Интенсивное использование этого уравнения показало, что оно, в достаточно хорошем согласии с численными экспериментами, описывает свойства систем с короткодействующими потенциалами взаимодействия. Отметим, что уравнение ПЙ может быть получено путем частичного суммирования диаграмм определенного класса в разложении функции $g(r)$. При этом однако не удается оценить вклад, отбрасываемых диаграмм [7]. Сравнительно недавно было предложено замыкание Мартынова–Саркисова (МС) [8, 9] в виде

$$B = -(1/2)\omega^2 = (1 + 2\gamma)^{1/2} - \gamma - 1, \quad (9)$$

$$g = \exp[-\beta\Phi + (1 + 2\gamma)^{1/2} - 1]. \quad (10)$$

Уравнение МС оказалось весьма удовлетворительным для описания флюида твердых сфер. Для других систем, в частности для леннард-джонсовской жидкости при низких температурах, близких к температуре тройной точки, и высоких плотностях, термодинамическая согласованность уравнения МС падала значительно, а сами результаты плохо согласовывались с данными численных экспериментов. Заметим, что величины $\beta\Phi$ и ω (или γ) входят в функцию $g(r)$ формально равноправным образом (на самом деле ω является решением уравнения ОЦ для данных Φ , n , T и поэтому неявно зависит от Φ). Численные эксперименты [10, 11] по определению бридж-функционалов также показали, что в рамках одних только функций ω или γ невозможно построить бридж-функции, адекватные бридж-функционалам. Дальнейший анализ бридж-функционалов показал [12], что замыкание (9) может быть естественным образом модифицировано

$$B = -1/2\Omega^2 = [1 + 2(\gamma - n\beta\Phi_2)]^{1/2} + n\beta\Phi_2 - \gamma - 1, \quad (11)$$

$$g = \exp[-\beta\Phi + [1 + 2(\gamma - n\beta\Phi_2)]^{1/2} + n\beta\Phi_2 - 1], \quad (12)$$

где $\Omega = \omega - n\beta\Phi_2$, Φ_2 – притягивательная часть потенциала взаимодействия Φ . Потенциал $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$, при этом [13]

$$\Phi_1(r) = \begin{cases} \Phi(r) - \Phi(r_{\min}), & r \leq r_{\min}, \\ 0, & r \geq r_{\min}, \end{cases} \quad (13)$$

$$\Phi_2(r) = \begin{cases} \Phi(r_{\min}), & r \leq r_{\min}, \\ \Phi(r), & r \geq r_{\min}, \end{cases} \quad (14)$$

где $r_{\min}$ – точка минимума потенциала. Очевидно, что для флюида твердых сфер формулы (11), (12) превращаются в формулы (9), (10).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Большинство приближенных уравнений и самосогласующих процедур решения уравнений ОЦ не обладают теми свойствами, что приводят к исчезновению физических решений в окрестности линий фазовых равновесий. Сами функции распределения, получаемые, как правило, в численном виде, не содержат в себе каких-либо видимых особенностей, указывающих на различия между метастабильными и стабильными состояниями. Рассмотрим общее для замыканий (9), (11) решение для ω

$$\Omega = \omega - n\beta\Phi_2 = -1 + [1 + 2(\gamma - n\beta\Phi_2)]^{1/2} \quad (15)$$

Таблица 1. Параметры фазового перехода кристаллизация–плавление в системе твердых сфер ($P^* = n_0 kT$, где n_0 – плотность плотной упаковки)

Метод	$\rho_{\text{ж}}$	$\rho_{\text{кр}}$	P^*	k_0^*	$R_{\min}$
ПЙ	0.911	1.032	6.17	6.95	1.40
МС	0.928	1.018	7.58	6.95	1.40
Расчет [14]	0.935	1.032			
Расчет [6]	0.943	1.041	8.27		

(второе решение, соответствующее знаку “минус”, не удовлетворяет условию ослабления корреляций $\Omega \rightarrow 0$, $r \rightarrow \infty$ и поэтому должно быть отброшено). Очевидно, что предельными значениями являются

$$\gamma - n\beta\Phi_2 = -1/2, \quad \Omega = \omega - n\beta\Phi_2 = -1. \quad (16)$$

Согласно вышесказанному, условие (16) очерчивает всю область существования жидкой фазы, которая включает как стабильные, так и метастабильные состояния. Это может означать, что критерий (16) указывает на окрестность точки, после которой может существовать только кристалл, т.е. точку, определяемую критерием (16), можно отождествить с точкой плавления кристалла. В табл. 1 приведены результаты, полученные для флюида твердых сфер

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ 0, & r \geq \sigma. \end{cases} \quad (17)$$

Здесь σ – диаметр частиц, $\rho = (N/V)\sigma^3$ – приведенная плотность, k_0^* – значение волнового числа, при котором структурный вектор $S(k_0^*)$ достигает значения 2.85, $R_{\min} = r_{\min}/\sigma$ – расстояние, на котором Ω принимает свое минимальное значение, равное -1 . Удивительным является то, что хотя критерий плавления (16) является следствием особенностей замыкания (11), он согласуется и с уравнением ПЙ, хотя это уравнение не обладает свойством исчезновения решений, и решения в теории ПЙ существуют для плотностей, превышающих плотность плавления кристалла. Отметим, что в работе [15] методом Монте-Карло была рассчитана радиальная корреляционная функция искусственного кристалла при плотности $\rho \approx 1$, соответствующей метастабильной жидкости вблизи точки плавления. При этом оказалось, что значение $\omega_{\min}$ точно равно -1 в точке $R_{\min} = 1.40$. Таким образом, критерий Хансена–Верле и критерий (16) описывают и, как следует из табл. 1, весьма удовлетворительно переходную область кристаллизация–плавление для флюида твердых сфер. Принципиальным, однако, является то, что эти

Таблица 2. Параметры фазового перехода ($T^* = kT/\epsilon$) кристаллизация–плавление для леннард-джонсовской системы

Метод	$\rho_{\text{ж}}$	$\rho_{\text{кр}}$	$P^* = P\sigma^3/\epsilon$	k_0^*	R_{min}
$T^* = 2.74$					
ПЙ	1.061	1.208	23.29	7.26	1.32
(11)	1.080	1.208	27.10	7.26	1.36
Расчет [6]	1.113	1.179	32.2		
$T^* = 1.35$					
ПЙ	0.963	1.085	8.54	7.16	1.34
(11)	0.955	1.055	7.73	7.00	1.40
Расчет [6]	0.964	1.053	9.00		
$T^* = 1.15$					
ПЙ	0.947	1.060	6.57	7.10	1.34
(11)	0.930	1.021	5.37	6.95	1.42
Расчет [6]	0.936	1.024	5.68		
$T^* = 0.75$					
ПЙ	0.910	0.998	3.23	7.05	1.36
(11)	0.871	0.938	1.07	6.85	1.44
Расчет [6]	0.875	0.973	0.67		
$T^* = 0.67$					
(11)	0.857	0.912	0.39	6.80	1.46
Расчет [17]	0.86				

Примечание. Приведенная температура $T^* = 0.67$ соответствует температуре тройной точки.

два критерия содержатся в решениях рассмотренных уравнений.

В табл. 2 приведены результаты для потенциала Леннард-Джонса

$$\Phi(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]. \quad (18)$$

Фактор сжимаемости во всех случаях рассчитывался по стандартной формуле [2]

$$Z = \frac{P}{nkT} = 1 - \frac{n}{6kT} \int_0^\infty r \frac{d\Phi(r)}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr. \quad (19)$$

Из табл. 2 видно, что и для леннард-джонсовской системы критерий Хансена–Верле и критерий (16) весьма удовлетворительно описывают переходную область кристаллизации–плавления. Радиальная корреляционная функция $g(r)$ в приближении (11) в точке исчезновения решения имеет вид

$$g(R_{\text{min}}) = \exp[-\beta\Phi - 1 + \rho\beta\Phi_2]. \quad (20)$$

При низких температурах $T^* = kT/\epsilon \leq 2.0$ кристаллизация леннард-джонсовской жидкости происходит в окрестности плотности $\rho \approx 1$ и $\beta\Phi(R_{\text{min}}) \approx \rho\beta\Phi_2(R_{\text{min}})$, а при высоких температурах оба

члена $\beta\Phi$ и $\rho\beta\Phi_2$ стремятся к нулю. Это означает, что предельное значение радиальной корреляционной функции в окрестности точки плавления будет равно со стороны жидкой фазы величине $g_{\text{min}} \approx e^{-1}$. Этот результат полностью подтверждается расчетами радиальных корреляционных функций в численных экспериментах [16].

Поведение функции $g(r)$ в кристаллической фазе принципиально отличается от поведения в жидкой фазе, и это отличие связано со скачком минимального значения $g(r)$, которое в кристаллической фазе близко к нулю [15], это означает, что в кристаллической фазе $\omega_{\text{min}} \rightarrow -\infty$. По этой причине непосредственная реализация системы уравнений (1), (2) в численном виде для кристаллического состояния практически оказывается невозможной. Отметим, что для локализации линии кристаллизации, помимо критерия Хансена–Верле, существует и другой структурный критерий кристаллизации [17]. Он основан на анализе тонкой структуры энтропии в терминах вкладов многочастичных корреляций

$$S^{\text{ex}} = \sum_{n=2}^{\infty} S_n, \quad (21)$$

где S^{ex} есть избыточная энтропия (неидеальная часть), а парциальные энтропии S_n связаны с n -частичными корреляциями. Например, [17]

$$S_2 = -(1/2)\rho \int [g(r) \ln g(r) - h(r)] dr.$$

Как было показано [17], величина $\Delta S = (S^{\text{ex}} - S_2)$ является весьма чувствительным индикатором структурных изменений в жидкости с ростом плотности. Было найдено, что изменение знака величины ΔS с отрицательного на положительный точно соответствует точке кристаллизации и это действительно указывает на некоторый механизм потери термодинамической устойчивости. Нами не был рассмотрен этот вариант критерия из-за больших сложностей в его реализации.

В табл. 3 представлены термодинамические параметры леннард-джонсовской системы, рассчитанные в интервале температур от критической до тройной точек. Избыточная энергия определялась по формуле

$$E^{\text{ex}} = (\rho/2) \int_0^\infty \Phi(r) g(r) 4\pi r^2 dr. \quad (22)$$

Точное выражение для химического потенциала, согласно [19], определяется как

$$\ln a = \beta\mu^{\text{ex}} = \rho \int 4\pi r^2 dr \times \left[\frac{1}{2}h^2 - \frac{1}{2}hC - C + B + \int_0^1 d\lambda h(r, \lambda) \frac{\partial B(r, \lambda)}{\partial \lambda} \right], \quad (23)$$

Таблица 3. Термодинамические параметры леннард-джонсовской системы (сравнение замыкания (11) с численным экспериментом)

ρ	$-E_{\text{ч. э.}}/N_{\text{э}}$	$-E/N_{\text{э}}$	$Z_{\text{ч. э.}}$	Z	$\beta\mu_{\text{ч. э.}}$	$\beta\mu$	Примечание
$T^* = 0.7$							
0.7	5.12	5.10	-2.03	-1.65	-7.75	-7.69	ч. э. [16]
0.8	5.81	5.78	-0.91	-0.40	-6.97	-6.78	
0.85	6.14	6.10	0.10	0.71	-6.04	-5.68	
$T^* = 1.0$							
0.7	4.91	4.87	0.00	0.32	-3.54	-3.48	ч. э. [16]
0.75	5.23	5.19	0.52	0.78	-3.07	-3.00	
0.8	5.54	5.50	1.25	1.53	-2.36	-2.24	
0.85	5.82	5.79	2.24	2.52	-1.32	-1.14	
$T^* = 1.15$							
0.75	5.11	5.09	1.14	1.32	-1.79	-1.74	ч. э. [17]
0.85	5.68	5.65	2.80	2.99	-0.01	0.12	
0.93	6.02	5.99	4.90	5.03	2.42	2.63	
0.94	6.05	6.03	5.21	5.33	2.80	3.03	
0.95	6.08	6.06	5.54	5.65	3.20	3.44	
0.96	6.11	6.10	5.88	5.98	3.62	3.88	
0.97	6.14	6.12	6.25	6.33	4.06	4.34	
$T^* = 1.35$							
0.1	0.78	0.78	0.73	0.72	-0.57	-0.58	ч. э. [18]
0.2	1.50	1.53	0.50	0.49	-1.05	-1.07	
0.3	2.11	2.17	0.35	0.35	-1.44	-1.47	
0.4	2.73	2.77	0.27	0.28	-1.72	-1.75	
0.5	3.36	3.39	0.31	0.34	-1.89	-1.88	
0.6	4.03	4.02	0.55	0.64	-1.77	-1.73	
0.7	4.68	4.66	1.18	1.31	-1.14	-1.10	
0.8	5.25	5.23	2.42	2.53	0.19	0.25	
0.9	5.65	5.67	4.58	4.52	2.55	2.67	

где λ – параметр включения взаимодействия Кирквуда. Приближение (11) приводит к следующей формуле [20]:

$$\int_0^1 d\lambda h(r, \lambda) \frac{\partial B(r, \lambda)}{\partial \lambda} = \frac{h(r)}{\Omega(r)} \int_0^{\Omega} d\Omega \Omega \frac{\partial B(\Omega)}{\partial \Omega}. \quad (24)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе было показано, что на основе уточненного условия замыкания (11) уравнения ОЦ можно определить струк-

турный критерий плавления, который в совокупности с критерием кристаллизации Хансена–Верле определяет переходную область кристаллизации–плавления. Оба критерия могут быть использованы в совместно с другими приближенными уравнениями, например, с уравнением ПИ. Несмотря на то, что используемые представления носят приближенный характер, высокая точность предложенного замыкания и возможность извлечения структурных критериев из решений соответствующих уравнений позволяют проводить реальное исследование процессов кристаллизации и плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965.
2. Martynov G.A. Fundamental theory of fluids. Bristol; N.Y.: Adam Hilger, 1992.
3. Der-Ming Duh, Haymet A.D.J. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 7. P. 2625.
4. Der-Ming Duh, Henderson D. // Ibid. 1996. V. 104. № 17. P. 6742.
5. Baus M. // J. Stat. Phys. 1987. V. 47. № 5/6. P. 1129.
6. Hansen J.P., Verlet L. // Phys. Rev. 1969. V. 184. № 1. P. 151.
7. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978.
8. Мартынов Г.А., Саркисов Г.Н. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 6. С. 1348.
9. Martynov G.A., Sarkisov G.N. // Mol. Phys. 1983. V. 49. № 6. P. 1495.
10. Llano-Restrepo M., Chapman W.G. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 3. P. 2046.
11. Llano-Restrepo M., Chapman W.G. // Ibid. 1994. V. 100. № 7. P. 5139.
12. Вомпе А.Г., Мартынов Г.А., Саркисов Г.Н. // Докл. АН СССР. 1998. Т. 358. № 3.
13. Weeks J.D., Chandler D., Andersen C. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 10. P. 5237.
14. Verlet L. // Phys. Rev. 1968. V. 165. № 1. P. 201.
15. Kincaid J.M., Weis J.J. // Mol. Phys. 1977. V. 34. № 4. P. 931.
16. Nicolas J.J., Gubbins K.E., Street W.B., Tildesley J. // Ibid. 1979. V. 37. № 5. P. 1429.
17. Caccamo C., Giaquinta P.V., Guinta G. // J. Phys. Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 875.
18. Levesque D., Vertel L. // Phys. Rev. 1969. V. 182. № 1. P. 303.
19. Kjellander R., Sarman S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 5. P. 2768.
20. Саркисов Г.Н., Вомпе А.Г., Мартынов Г.А. // Докл. РАН. 1996. Т. 351. № 2. С. 218.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ИЗОМОРФИЗМ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ. ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ЧАСТИ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ ПРИ ДВИЖЕНИИ ПО ИЗОТЕРМЕ-ИЗОБАРЕ-ИЗОПОТЕНЦИАЛЕ ДРУГИХ КОМПОНЕНТОВ

© 1999 г. Н. А. Чарыков*, А. В. Румянцев*, Б. А. Шахматкин**, М. М. Шульц**

* Санкт-Петербургский технологический институт

** Российская академия наук, Институт химии силикатов, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 04.12.97 г.

Для случая r -фазных моновариантных равновесий получены общие правила, устанавливающие характер изменения химических потенциалов части компонентов системы при движении по изопотенциале других компонентов в изотермо-изобарических условиях и характер изменения давления в изотермических условиях при движении по изопотенциале части компонентов. Продемонстрирована их топологическая аналогия с правилом Сторонкина–Шульца (об изменении химических потенциалов компонентов при движении по изотермам-изобарам двухфазных равновесий в тройных системах) и с правилом Шрейнемакерса (об изменении давления при движении по изотерме трехфазных равновесий в тройных системах).

Основные положения о связи между химическими потенциалами компонентов и составом тройных двухфазных систем (изотермо-изобарические условия) получены в работах А.В. Сторонкина и М.М. Шульца [1–4]. В частности, было доказано следующее правило: “если при бесконечно малом смещении состава фазы по изотермо-изобаре двухфазного равновесия фигуративная точка нового состава фазы и вершина A_i концентрационного треугольника лежат по одну (по разные) стороны от ноды, соединяющей составы сосуществующих фаз, то химический потенциал i -го компонента системы возрастает (убывает)”. Дальнейшее развитие эта проблема получила в работах В.К. Филиппова: им был разобран случай четырехкомпонентных трехфазных равновесий [5], а также характер изменения химических потенциалов не только компонентов системы, но и любых соединений, образующихся в ней [5, 6].

Вопрос об изменении давления в тройной системе при движении по изотерме трехфазного равновесия был впервые рассмотрен Шрейнемакерсом [7]. Филиппов [5] обобщил правило Шрейнемакерса: “при бесконечно малом смещении состава раствора в n -компонентной системе по изотермической кривой n -фазного равновесия давление пара увеличивается (уменьшается), если фигуративные точки пара и нового состава раствора лежат по одну (по разные) стороны от гиперплоскости, проходящей через фигуративные точки исходных составов конденсированных фаз”.

Целью настоящей работы является распространение указанных правил на r -фазные ($r \geq 3$)

моновариантные равновесия в многокомпонентных ($n \geq 4$) системах в изотермо-изобарических ($T = \text{const}$, $P = \text{const}$) условиях, причем моновариантность равновесия обеспечивается фиксацией химических потенциалов части компонентов системы. Отметим, что подобный способ изменения состава не является надуманным – в ряде случаев он составляет сущность экспериментального метода (например, при изопиестических измерениях естественным путем закрепляется химический потенциал растворителя, изопотенциалами являются и поля кристаллизации соединений постоянного состава на диаграммах растворимости).

Итак, рассмотрим n -компонентную r -фазную систему в изотермо-изобарических условиях. Пусть химические потенциалы μ первых (для определенности) $r + 1$ компонентов системы могут изменяться, а оставшихся $n - r - 1$ компонентов закреплены

$$dT = dP = d\mu_{r+2} = d\mu_{r+3} = \dots = d\mu_n = 0. \quad (1)$$

Уравнение Гиббса–Дюгема для произвольной фазы τ в этом случае имеет следующий вид:

$$\sum_{i=1}^{r+1} x_i^{(\tau)} d\mu_i = 0, \quad (2)$$

где $x_i^{(\tau)}$ – мольная доля i -го компонента в фазе τ .

Сократим концентрационное пространство системы по $r + 2$, $r + 3$, ..., $n - 1$ и n -му компонен-

там, введя в рассмотрение индексы (или “относительные мольные доли” [8]) компонентов

$$y_i^{(\tau)} = x_i^{(\tau)} / \left(1 - \sum_{j=r+2}^n x_j^{(\tau)} \right) = x_i^{(\tau)} / \sum_{j=1}^{r+1} x_j^{(\tau)}. \quad (3)$$

С использованием этих величин уравнение Гиббса–Дюгема (2) примет вид

$$\sum_{i=1}^{r+1} y_i^{(\tau)} d\mu_i = 0. \quad (4)$$

Выберем из $r+1$ компонентов системы произвольный (например, первый) и разрешим систему r уравнений вида

$$\sum_{i=2}^{r+1} y_i^{(\tau)} d\mu_i = -y_1^{(\tau)} d\mu_1 \quad (5)$$

относительно $d\mu_i$ ($2 \leq i \leq r+1$)

$$d\mu_i = (-1)^{(i-1)} \frac{\Delta_i}{\Delta_1} d\mu_1, \quad (6)$$

где

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ y_1^{(1)} & y_2^{(1)} & \dots & y_{r+1}^{(1)} \\ y_1^{(2)} & y_2^{(2)} & \dots & y_{r+1}^{(2)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_1^{(r)} & y_2^{(r)} & \dots & y_{r+1}^{(r)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} y_2^{(1)} & y_3^{(1)} & \dots & y_{r+1}^{(1)} \\ y_2^{(2)} & y_3^{(2)} & \dots & y_{r+1}^{(2)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_2^{(r)} & y_3^{(r)} & \dots & y_{r+1}^{(r)} \end{vmatrix}, \quad (7)$$

$$\Delta_i = \begin{vmatrix} y_1^{(1)} & y_2^{(1)} & \dots & y_{i-1}^{(1)} & y_{i+1}^{(1)} & \dots & y_{r+1}^{(1)} \\ y_1^{(2)} & y_2^{(2)} & \dots & y_{i-1}^{(2)} & y_{i+1}^{(2)} & \dots & y_{r+1}^{(2)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_1^{(r)} & y_2^{(r)} & \dots & y_{i-1}^{(r)} & y_{i+1}^{(r)} & \dots & y_{r+1}^{(r)} \end{vmatrix}. \quad (8)$$

При этом мы полагаем, что $\Delta_i \neq 0$, т.е. составы r сосуществующих фаз в сокращенном r -мерном концентрационном пространстве линейно независимы. Или, другими словами, невозможно получить сокращенный (без учета содержания $r+2, r+3, \dots, n-1$ и n -го компонентов) состав какой-либо из фаз системы из сокращенных составов других сосуществующих с ней фаз смешением или выделением последних (случай линейной зависимости составов фаз в сокращенных концентрационных пространствах рассмотрен в работе [9]).

Рассмотрим теперь в условиях (1) критерии устойчивости какой-либо из r фаз (для определенности – первой) относительно непрерывных изменений состояния

$$\sum_{i=1}^{r+1} d\mu_i dx_i^{(1)} > 0 \quad (9)$$

или, с учетом определения (3),

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{r+1} d\mu_i d \left\{ y_i^{(1)} \left(1 - \sum_{j=r+2}^n x_j^{(1)} \right) \right\} = \\ & = \sum_{i=1}^{r+1} \left(1 - \sum_{j=r+2}^n x_j^{(1)} \right) d\mu_i dy_i^{(1)} + \\ & + \left[\sum_{i=1}^{r+1} y_i^{(1)} d\mu_i \sum_{j=r+2}^n dx_j^{(1)} \right] > 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Согласно (4), выражение в квадратных скобках тождественно равно нулю и, таким образом, условие устойчивости фазы можно записать в следующем виде:

$$\sum_{i=1}^{r+1} d\mu_i dy_i^{(1)} > 0. \quad (11)$$

Скомбинируем выражения (6) и (11)

$$\frac{d\mu_1}{\Delta_1} \sum_{i=1}^{r+1} (-1)^{(i-1)} \Delta_i dy_i^{(1)} > 0, \quad (12)$$

причем

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{r+1} (-1)^{(i-1)} \Delta_i dy_i^{(1)} \equiv \\ & \equiv \begin{vmatrix} y_1^{(1)} + dy_1^{(1)} & y_2^{(1)} + dy_2^{(1)} & \dots & y_{r+1}^{(1)} + dy_{r+1}^{(1)} \\ y_1^{(1)} & y_2^{(1)} & \dots & y_{r+1}^{(1)} \\ y_1^{(2)} & y_2^{(2)} & \dots & y_{r+1}^{(2)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_1^{(r)} & y_2^{(r)} & \dots & y_{r+1}^{(r)} \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (13)$$

Введем систему переобозначений

$$\begin{cases} \Delta^{(r+1)}(L'_1, L_1, L_2, \dots, L_r) \equiv \sum_{i=1}^{r+1} (-1)^{(i-1)} \Delta_i dy_i^{(1)}, \\ \Delta^{(r+1)}(A_1, L_1, L_2, \dots, L_r) \equiv \Delta_1, \end{cases} \quad (14)$$

где верхний индекс $(r+1)$ показывает размерность определителей, а в скобках указаны символы фаз, переменные состава (в сокращенном концентрационном пространстве) которых образуют строки определителей; A_i – координаты вершины i -го компонента в концентрационном симплексе (в том числе и в сокращенном пространстве), штрих при символе фазы отвечает смещению ее состава при движении по рассматриваемой изотерме-изобаре-изопотенциале. Окончательно имеем

$$\frac{\Delta^{(r+1)}(L'_1, L_1, L_2, \dots, L_r)}{\Delta^{(r+1)}(A_1, L_1, L_2, \dots, L_r)} d\mu_1 > 0. \quad (15)$$

Определители в неравенстве (15) отличаются только одной строкой, и следовательно, имеют один (разный) знак, если точки L_1' и A_1 лежат по одну (по разные) стороны по гиперплоскости, проходящей через фигуративные точки остальных ($L_1, L_2, \dots, L_r$) фаз. Поскольку компонент номер один мы выбрали только для определенности, можно сформулировать следующее правило (далее – правило I):

в n -компонентной r -фазной системе при движении по линии моновариантных равновесий – по изотерме-изобаре-изопотенциале k компонентов ($k = n - r - 1$) – химический потенциал i -го компонента возрастает (убывает), если в сокращенном k раз концентрационном пространстве фигуративная точка этого компонента и точка нового состава фазы лежат по одну (по разные) стороны от гиперплоскости, проходящей через фигуративные точки r фаз.

Рассмотрим некоторые частные случаи.

1) Пусть $n = 3, r = 2$. Тогда $k = 3 - 2 - 1 = 0$ (т.е. мы не закрепляем химические потенциалы ни одного из компонентов), концентрационное пространство полное, гиперплоскость, проходящая через фигуративные точки фаз – прямая, и правило I превращается в правило Сторонкина–Шульца, процитированное в начале статьи.

2) Пусть система n -компонента, $(n - 1)$ -фазна. Тогда k опять равно нулю, концентрационное пространство полное, и убрав из формулировки слова “изопотенциале k компонентов” и “в сокращенном k раз концентрационном пространстве”, мы получаем обобщение правила Сторонкина–Шульца на многокомпонентные моновариантные системы (при $n = 4, r = 3$ – правило Филиппова [5]).

3) Пусть система n -компонента и двухфазна. Тогда $k = n - 3$ (закреплены химические потенциалы $n - 3$ компонентов). Сокращенное концентрационное пространство – плоскость, проекция ноды в это пространство – прямая, и мы получаем топологический аналог правила Сторонкина–Шульца.

Теперь рассмотрим в изотермических условиях n -компонентную систему, состоящую из r равновесных фаз, одна из которых представляет собой пар (обозначим ее индексом “1”), а остальные – конденсированные. Пусть химические потенциалы μ первых (для определенности) r компонентов системы могут изменяться, а оставшихся $n - r$ компонентов – закреплены

$$dT = d\mu_{r+1} = d\mu_{r+2} = \dots = d\mu_n = 0, \quad dp \neq 0. \quad (16)$$

Пусть состояние системы далеко от критического, т.е. умеренные изменения давления не оказывают существенного влияния на свойства конден-

сированных фаз. Таким образом, к условиям (16) добавляются следующие:

$$V^{(1)} \gg V^{(\tau)} \approx 0, \quad dV^{(1)} \gg dV^{(\tau)} \approx 0 \quad (2 \leq \tau \leq r), \quad (17)$$

где $V^{(\tau)}$ – объем r -ой фазы, рассчитанный на 1 моль первых r компонентов.

Система уравнений Гиббса–Дюгема в этих условиях имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^r y_i^{(1)} d\mu_i = V^{(1)} dp, \\ \sum_{i=1}^r y_i^{(\tau)} d\mu_i = 0 \quad (2 \leq \tau \leq r), \end{cases} \quad (18)$$

где $y_i^{(\tau)}$ – индекс (3) i -го компонента в фазе τ . Повторив цепочку рассуждений (5) $\rightarrow$ (15) (критерий устойчивости относительно непрерывных изменений состояния какой-либо из конденсированных фаз (например, второй) запишется как

$$\sum_{i=1}^r d\mu_i dy_i^{(2)} > dV^{(2)} dp \approx 0, \quad (19)$$

с учетом системы переобозначений (14) и того факта, что $V^{(1)} > 0$, получаем

$$\frac{\Delta^{(r)}(L_2', L_2, L_3, \dots, L_r)}{\Delta^{(r)}(V, L_2, L_3, \dots, L_r)} dp > 0. \quad (20)$$

Таким образом,

в n -компонентной r -фазной системе при движении по линии моновариантных равновесий – по изотерме-изопотенциале k компонентов ($k = n - r$) – давление пара возрастает (убывает), если в сокращенном k раз концентрационном пространстве фигуративные точки пара и нового состава одной из конденсированных фаз лежат по одну (по разные) стороны от гиперплоскости, проходящей через фигуративные точки всех $(r - 1)$ конденсированных фаз (далее – правило II).

Рассмотрим два частных случая. Пусть $n = r = 3$. Тогда $k = 0$ (химические потенциалы компонентов не закрепляются) и правило II переходит в известное правило Шрейнемакерса. Аналогично, если $n = r \geq 4$ ($k = 0$), мы получаем правило Филиппова, процитированное в начале статьи.

Сделаем также ряд пояснений к выведенным правилам.

1) В качестве фазы, о “фигуративной точке нового состава” которой идет речь, может быть взята любая фаза, если она способна в рассматриваемых условиях изменять свой состав и содержит все компоненты системы. Если мы, напри-

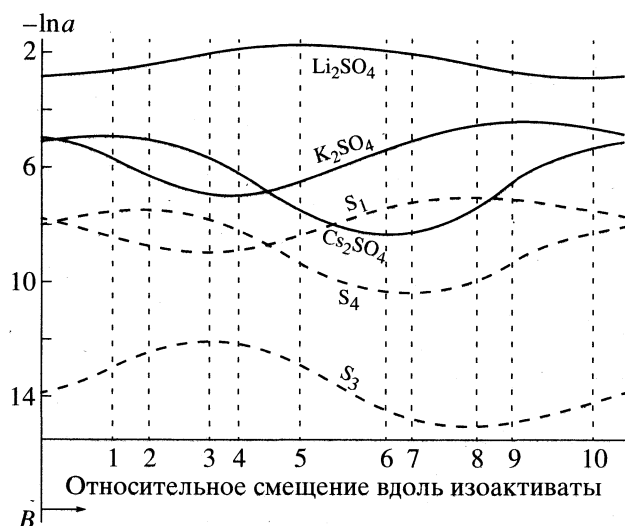


Рис. 2. Изменение химических потенциалов (точнее — логарифмов активности) компонентов (сплошные кривые) и веществ, образующих фазы постоянного состава (обозначения расшифрованы в подписи к рис. 1) в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--Cs}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ (пунктирные кривые), при движении (начиная с точки B) в изотермо-изобарических условиях по изображенной на рис. 1 изоактивате растворителя.

рассмотрение стало бы не более, чем абстрактным математическим упражнением.

Определенный интерес представляет поведение в рассматриваемых условиях не только химических потенциалов компонентов системы, но и химических потенциалов веществ, образующих в системе фазы постоянного состава (если они присутствуют). Преобразовав концентрационное пространство системы таким образом, что в качестве “новых” компонентов выступят соединения, образующие фазы постоянного состава, дополненные до необходимого числа “старыми” компонентами (такое преобразование, безусловно, возможно, если составы этих фаз линейно независимы), и еще раз повторив весь цикл рассуждений, легко убедиться, что правило I остается справедливым и для “новых” компонентов системы. Таким образом, можно заменить в формулировке данного правила слова “химический потенциал i -го компонента” на “химический потенциал соединения, образующего фазу постоянного состава” и “в сокращенном k раз концентрационном пространстве фигуративная точка этого компонента” на “в сокращенном k раз и преобразованном концентрационном пространстве фигуративная точка этой фазы постоянного состава”. Естественно, при этом данная фаза постоянного состава не принимает участие в рассматриваемом r -фазном равновесии.

В заключение проиллюстрируем правило I на примере диаграммы растворимости системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--Cs}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$, которая удобна тем,

что в ней образуется “внутреннее” соединение $9\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Cs}_2\text{SO}_4$, в поле кристаллизации которого изопотенциалы растворителя образуют замкнутые кривые. На рис. 1 представлен фрагмент изотермо-изобарической (25°C , 1 атм) фазовой диаграммы этой системы (расчет по данным работы [11]; полная диаграмма приведена в [12], там же см. замечание относительно корректности использования расчетных данных в иллюстративных целях), а на рис. 2 — изменение химических потенциалов компонентов системы и веществ, образующих фазы постоянного состава, при движении по изоактивате ($a_w = 0.934$) растворителя в области двухфазных равновесий между раствором и соединением состава $9\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Cs}_2\text{SO}_4$. Из последнего рисунка хорошо видно, что изменение химических потенциалов находится в полном соответствии с выведенным правилом. Аналогичный ход химических потенциалов наблюдался бы при движении по изотерме ликвидуса в поле кристаллизации “внутреннего” соединения на диаграмме плавкости трехкомпонентной системы, что еще раз подтверждает положение о топологическом изоморфизме различных типов фазовых диаграмм (при выборе соответствующей системы координат), выдвинутое В.К. Филипповым и В.А. Соколовым [8].

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32298а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сторонкин А.В., Шульц М.М. // Вестн. ЛГУ. 1954. № 11. С. 153.
2. Шульц М.М., Сторонкин А.В. // Там же. 1956. № 22. С. 111.
3. Сторонкин А.В., Шульц М.М. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 2167.
4. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 448 с.
5. Филиппов В.К. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 1. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. С. 125–156.
6. Филиппов В.К. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 2364.
7. Schreinmakers F.A.H. // Z. phys. Chem. 1901. В. 37. С. 129.
8. Филиппов В.К., Соколов В.А. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 8. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 3–34.
9. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Шахматкин Б.А. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 417.
10. Филиппов В.К. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. С. 20–35.
11. Филиппов В.К., Калинин А.М., Васин С.Н. // Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34. С. 3178.
12. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 39.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:541.1

СОЛЬВАТАЦИЯ БРОМИДА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ В СИСТЕМЕ
ВОДА–ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИД ПРИ 283.15–318.15 К

© 1999 г. В. И. Савельев*, А. В. Кустов*, Н. Г. Манин**, В. П. Королев**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 01.12.97 г.

Измерены теплоты растворения бромидов тетраметиламмония (Me_4NBr) в разбавленной по гексамети́лфосфортриамиду (ГМФТ) области смешанного растворителя при 283.15, 298.15 и 318.15 К. Рассчитаны стандартные энтальпии растворения и энтальпии переноса из воды в ее смеси с ГМФТ. Проведено сравнение с энтальпиями переноса бромидов щелочных металлов. Проанализировано влияние температуры. В рамках теории Макмиллана–Майера рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий Me_4NBr –ГМФТ. Сопоставлено поведение катионов Me_4N^+ и Cs^+ в исследованной области составов бинарной смеси.

Изучение растворов тетраалкиламмониевых солей, прежде всего, связано с исследованием гидрофобных эффектов, наблюдающихся при их растворении в воде и смешанных растворителях на ее основе. Наиболее подробно изучено в этом плане поведение катиона тетрабутиламмония, который, как известно [1–3], обладает ярко выраженными гидрофобными свойствами. Относительно катиона тетраметиламмония до последнего времени считалось, что гидрофобные свойства у него отсутствуют, и его поведение в растворе идентично поведению больших одноатомных неорганических катионов [3–5]. Однако результаты [6], полученные из данных по дифракции нейтронов в водном растворе бромидов тетраметиламмония (Me_4NBr), позволили сделать вывод о наличии слабых гидрофобных свойств у катиона. Кроме того, было выявлено некоторое отличие иона Me_4N^+ от одноатомных катионов по способу воздействия на воду, но замечено, что упорядочивание воды им чрезвычайно слабое.

Таким образом, значительную важность приобретает сравнение поведения крупных неорганических ионов и катиона тетраметиламмония в воде и ее смесях с органическими соразтворителями, например, такими как гексамети́лфосфортриамид (ГМФТ), который проявляет в водных растворах сильные гидрофобные свойства и обладает высокой донорной способностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводили на ампульном калориметре переменной температуры [7], который приспособлен для работы как в адиабатическом, так и изопериболическом режимах. В нашем случае, поскольку продолжительность главного периода не

превышала 10 мин, использовалась изотермическая оболочка. Термометрическая и тепловая чувствительность установки составляла 5×10^{-6} К/мм и 5×10^{-3} Дж/мм шкалы регистрирующего прибора соответственно. Точность поддержания температуры в термостате была не хуже 0.001 К. Измерение энтальпий растворения проводили сравнительным методом. Тепловое значение калориметра для начального состояния системы определяли электрическим способом. В зависимости от ожидаемого эффекта устанавливался предел чувствительности на Р341 и сопротивление на магистине сопротивления МСР-63 с таким расчетом, чтобы максимально использовать шкалу самописца КСП-4. Затем записывался начальный период опыта, разбивалась ампула с солью и записывались главный и конечный периоды, после чего проводилась калибровка электрическим током. Суммарная погрешность, по нашей оценке, не превышает 1.5%.

Очистка ГМФТ и Me_4NBr была проведена по стандартным методикам и подробно описана в [8, 9]; вода – бидистиллят имела электропроводность 1×10^{-6} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$.

Интегральные теплоты растворения Me_4NBr были представлены ранее [9], и поэтому здесь приводятся лишь только их средние значения с указанием концентрации и числа опытов. Эти данные приведены в табл. 1. Для расчета стандартных энтальпий растворения при бесконечном разведении использовалось уравнение, предложенное Соловьевым и Воробьевым [10]. Величины плотности и диэлектрической проницаемости, а также их производные по температуре были рассчитаны из данных работы [11]. Стандартные энтальпии растворения Me_4NBr в системе вода–гексамети́лфос-

Таблица 1. Средние величины моляльности ($m_{\text{ср}}$, моль/кг), экспериментальных энтальпий растворения ($\Delta_r H^m(\text{ср})$, кДж/моль) бромида тетраметиламмония в системе вода–ГМФТ при 283.15, 298.15 и 318.15 К и число опытов (N); x_2 – мол. доли ГМФТ

x_2	$m_{\text{ср}} \times 10^2$	$\Delta_r H^m(\text{ср})$	N	$m_{\text{ср}} \times 10^2$	$\Delta_r H^m(\text{ср})$	N	$m_{\text{ср}} \times 10^2$	$\Delta_r H^m(\text{ср})$	N
283.15 К				298.15 К			318.15 К		
0	1.08	24.97 ± 0.05	10	0.68	24.57 ± 0.07	10	1.76	23.54 ± 0.07	11
0.001	0.63	23.81 ± 0.09	7		–		1.42	23.39 ± 0.08	4
0.003	0.49	24.41 ± 0.15	5	0.90	24.98 ± 0.05	8	2.32	23.59 ± 0.03	6
0.005		–		0.61	24.84 ± 0.09	6	1.56	23.50 ± 0.06	6
0.010	0.96	26.00 ± 0.08	4	1.35	24.77 ± 0.11	6	1.06	23.72 ± 0.08	4
0.030		–		0.41	25.09 ± 0.02	2	1.22	23.72 ± 0.05	4
0.035	1.49	28.10 ± 0.07	4		–			–	
0.050	0.85	30.01 ± 0.09	4	1.79	25.53 ± 0.08	7	1.45	23.51 ± 0.14	6
0.070		–		1.30	25.44 ± 0.07	2			
0.100	0.36	27.12 ± 0.04	4	0.67	23.60 ± 0.32	5	1.79	23.87 ± 0.04	4
0.200		–		0.42	21.39 ± 0.12	2		–	
0.300		–		0.57	16.60 ± 0.26	3		–	

форттриамид при 283.15, 298.15 и 318.15 К представлены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Весьма интересным является изменение в энтальпиях переноса Me_4NBr при изменении температуры. Во-первых, наблюдаемый при 283.15 К

Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения бромида тетраметиламмония ($\Delta_r H^\circ$, кДж/моль) в системе вода–ГМФТ при 283.15, 298.15 и 318.15 К (x_2 – мол. доли ГМФТ)

x_2	283.15 К	298.15 К	318.15 К
0	24.81 ± 0.04	24.45 ± 0.04	23.32 ± 0.02
0.001	23.65 ± 0.05	–	23.23 ± 0.03
0.003	24.30 ± 0.13	24.84 ± 0.03	23.40 ± 0.03
0.005	–	24.73 ± 0.06	23.33 ± 0.03
0.010	25.85 ± 0.04	24.62 ± 0.08	23.60 ± 0.04
0.030	–	24.87 ± 0.02	23.56 ± 0.02
0.035	27.99 ± 0.06	–	–
0.050	29.92 ± 0.06	25.37 ± 0.04	23.31 ± 0.08
0.070	–	25.28 ± 0.09	–
0.100	27.09 ± 0.03	23.41 ± 0.27	23.65 ± 0.07
0.200	–	21.33 ± 0.10	–
0.300	–	16.42 ± 0.20	–

Примечание. Коэффициенты аппроксимирующих полиномов $\Delta_r H^\circ - f(x_2)$: Me_4NBr (298.15 К) – $A_0 = 24.52$, $A_1 = -442.97$, $A_2 = 677.14$, $A_3 = -310.99$; Me_4NBr (318.15 К) – $A_0 = 23.33$, $A_1 = 10.47$, $A_2 = -94.3$, $A_3 = 199.2$; NaNO_3 – $A_0 = 20.19$, $A_1 = 96.77$, $A_2 = -2101.46$; CsNO_3 – $A_0 = 39.60$, $A_1 = 122.91$, $A_2 = -2405.37$; NaBr – $A_0 = 0.69$, $A_1 = 66.82$, $A_2 = -848.28$, $A_3 = 2186.00$.

минимум эндотермичности переноса при мольной доле ГМФТ 0.001–0.003 (см. рисунок), составляющий более 1 кДж/моль, пропадает с увеличением температуры. Причина его появления малопонятна, а в литературе [3, 4, 12] не имеется сведений о наличии подобного минимума в других водно-органических системах. Это связано как с отсутствием данных при температурах, отличных от 298.15 К, так и с обычно недостаточной проработкой разбавленной по органическому компоненту области смешанного растворителя. Заметим также, что его появление только с некоторой натяжкой можно объяснить погрешностью в экспериментальных данных, так как, например, увеличение последней в два раза превращает минимум практически в плато.

Во-вторых, обращает на себя внимание тот факт, что максимум эндотермичности растворения, составляющий более 5 кДж/моль при 283.15 К, становится практически незаметным при 298.15 К, и совсем пропадает при 318.15 К. Причем оказывается, что в последнем случае энтальпия переноса (см. рисунок) в пределах погрешности опыта почти не зависит от состава смешанного растворителя, даже тогда, когда соотношение компонентов по объему составляет уже 1 : 1 (0.1 мол. доли ГМФТ).

Полезную информацию о состоянии веществ в растворе можно получить, используя формализм Макмиллана–Майера, справедливый при парно-аддитивном потенциале взаимодействия в ограниченном интервале составов смешанного растворителя [13]. Результаты расчета представлены в табл. 3. Как в общем-то и ожидалось, их величины не оказались достаточно большими, но позволяют говорить о наличии слабых гидрофобных свойств

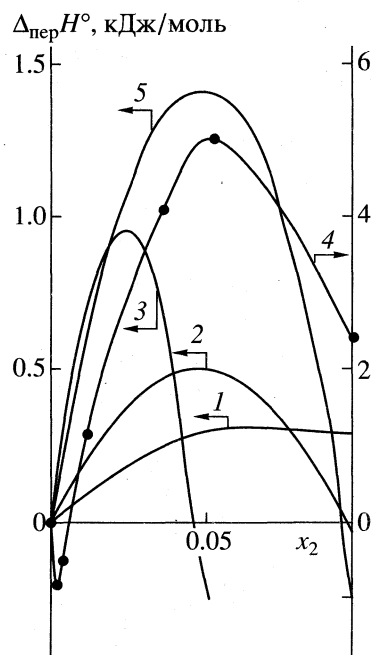
у катиона Me_4N^+ , которые практически не изменяются с повышением температуры. Для сравнения можно привести величины коэффициентов парных взаимодействий других аммониевых бромидов: NH_4Br и Bu_4NBr с ГМФТ в разбавленном водном растворе при 298.15 К [14]. Они составляют -0.75 ± 0.17 и 7.82 ± 0.51 (кДж моль)/кг² соответственно. Таким образом видно, что катион ТМА более гидрофобен, чем ион аммония, однако для пары Me_4N^+ и Bu_4N^+ наблюдается колоссальная разница в степени гидрофобности.

Как уже отмечалось, в литературе [3–6] не существует единой точки зрения относительно вопроса об идентичности поведения катиона тетраметиламмония и больших положительно заряженных ионов, например, Cs^+ , в водном растворе. Таким образом, для того, чтобы выявить отличие в их сольватации, необходимо привлекать те или иные модельные представления, поскольку термодинамика сама по себе не может дать молекулярной картины изучаемого процесса. Для этих целей требуются определенные допущения (гипотезы) в рамках тех или иных модельных подходов.

В нашем случае в рамках модели [15–17] были произведено описание экспериментальных данных и рассчитаны модельные параметры сольватации бромидов натрия, цезия и тетраметиламмония в смесях воды с гексаметилфосфортриамидом по уравнению (1). Используя данные работ [18, 19] по энтальпиям растворения бромида и нитрата натрия, а также нитрата цезия в смесях воды с ГМФТ при 298.15 К, и метод разностей [20], мы рассчитали энтальпии переноса бромида цезия в смесях воды с гексаметилфосфортриамидом в интересующей нас области составов. Поскольку в указанных работах исследования проводились при разных составах бинарной смеси, то мы аппроксимировали зависимости энтальпий растворения полиномами соответствующих степеней в интересующей нас области составов до 0.1 мол. доли ГМФТ. Таким образом, для расчетов нами были использованы аппроксимированные величины. Коэффициенты соответствующих полиномов приведены в примечании к табл. 2, а энтальпии переноса бромидов натрия, цезия и тетраметиламмония – на рисунке.

Видно, что высота и положение максимумов эндотермичности на зависимостях энтальпий переноса бромидов цезия и тетраметиламмония различаются, поэтому можно ожидать, что и параметры модели для электролитов также не будут одинаковыми

$$\Delta_{\text{пер}} H^\circ = [px_2/(x_1 + px_2)] \times \\ \times (\Delta H_{21}^\circ + (\alpha n + \beta N)\Delta\Delta_{12} H^\circ) - \\ - [(\alpha n + \beta N)/(x_1 + px_2)](x_1 L_1 + px_2 L_2). \quad (1)$$



Энтальпии переноса бромида тетраметиламмония при 318.15 (1), 298.15 (2) и 283.15 К (4), бромидов цезия (3) и натрия (5) при 298.15 К из воды в ее смеси с ГМФТ.

Здесь x_1 и x_2 молярные доли воды и гексаметилфосфортриамида в смеси; L_1 и L_2 – относительные парциальные молярные энтальпии компонентов; $\Delta\Delta H_{21}^\circ$ – разница в энтальпиях взаимодействия электролита с чистым ГМФТ и водой; α и β – коэффициенты, учитывающие ослабление или усиление связей между молекулами в смеси в ближ-

Таблица 3. Относительные парциальные молярные энтальпии (Дж/моль) воды и ГМФТ при 298.15 и 318.15 К (x_2 – мол. доли ГМФТ)

x_2	298.15 К		318.15 К	
	$-L_1$	$-L_2$	$-L_1$	$-L_2$
0	0	49684	0	41676
0.001	2	48778	1	41185
0.003	13	47728	2	40219
0.005	24	46501	6	39271
0.010	62	43569	23	36978
0.030	278	33512	185	28904
0.035	346	33370	244	27156
0.050	574	25733	448	22539
0.070	919	19781	746	17818
0.100	1467	13692	1121	13570
0.200	2909	4797	–	–
0.300	3653	2498	–	–

Таблица 4. Параметры модели, коэффициенты корреляции и энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий бромида тетраметиламмония с ГМФТ при 298.15 и 318.15 К

$(\alpha n + \beta N)$	$-\Delta H_{21}^\circ$, кДж/моль	p	R^2	h_{23} , (кДж кг)/моль ²
Me ₄ NBr (298.15 K)				
1.72 ± 0.4	73 ± 50	0.8 ± 0.2	0.993	0.46 ± 0.19
Me ₄ NBr (318.15 K)				
0.45 ± 0.2	11 ± 9	1.1 ± 0.3	0.999	0.20 ± 0.11
CsBr (298.15 K)				
4.95	202	0.9	0.987	—
NaBr (298.15 K)				
1.50	48	1.3	0.978	—

нем и дальнем окружении электролита соответственно, n и N среднее число этих молекул; коэффициент p показывает отличие состава сольватной оболочки от состава растворителя: при $p = 1$ селективной сольватации не наблюдается, если $0 > p > 1$, то электролит предпочтительно сольватируется молекулами воды, а при $p > 1$ — молекулами ГМФТ; $\Delta\Delta_{12}H^\circ$ — величина, обратная по знаку разнице в энтальпиях испарения воды и гексаметилфосфортриамида, и при 298.15 К составляет 12.6 кДж/моль. В рамках данного подхода параметр p является фактором соответствия состава сольватной оболочки x_2' составу смеси и связан с последним соотношением

$$px_2/(x_1 + px_2) = x_2'. \quad (2)$$

Парциальные молярные энтальпии компонентов смеси при 298.15 и 318.15 К, рассчитанные из данных работы [21], приведены в табл. 3, а результаты итерационной процедуры, проведенной для Me₄NBr при 298.15 К до 0.3, а в остальных случаях до 0.1 мол. доли ГМФТ — в табл. 4. Следует отметить, что в случае бромидов натрия и цезия нам не удалось оценить погрешности в модельных параметрах, что несколько затрудняет их интерпретацию. Однако, несмотря на это, имеется возможность провести сравнение поведения катионов Me₄N⁺ и Cs⁺ в исследованной области составов смеси. Из табл. 4 видно, что сольватация катионов цезия и тетраметиламмония в исследованной области составов смеси различается. Если составы сольватных оболочек практически равны (значение p одинаково и близко к единице), то для бромида цезия параметр $(\alpha n + \beta N)$ существенно выше; это указывает на то, что ион Cs⁺ более сильно дестабилизируют связи между молекулами в смешанном растворителе, чем катион тетраметиламмония. Кроме того, обращает на себя внимание существенная разница в энтальпиях

взаимодействия указанных ионов с чистыми компонентами смеси. Так, из табл. 4 видно, что ион Cs⁺ более сильно взаимодействует с ГМФТ, чем ион Me₄N⁺, этот факт при прочих равных условиях можно объяснить более сильными специфическими взаимодействиями с соразтворителем. Вместе с тем, вызывает сомнение слишком большая разница в энтальпиях взаимодействия как бромида цезия с ГМФТ и водой, так и катионов Cs⁺ и Na⁺ с компонентами смеси (см. табл. 4).

Заметим, что подобная ситуация не специфична для данной работы, так как, например, авторы [17] получили, что разница в энтальпиях взаимодействия бромида тетрабутиламмония с ацетонитрилом и водой составляет 350 ± 40 кДж/моль, а с диоксаном и водой 2500 ± 2400 кДж/моль. На наш взгляд, подобная ситуация возникает вследствие того, что величины энтальпий испарения, используемые авторами [15–17] в общем-то непригодны для оценки эффекта образования полости в растворителе. Следовательно, по этой причине и возникает неопределенность в энтальпиях взаимодействия, причем она может существенно меняться от системы к системе.

Проанализируем теперь влияние температуры. Очевидно, что на составе сольватных оболочек ее повышение практически не сказывается, так как величины p отличаются мало. Несколько сильнее ее влияние проявляется на другие параметры. Так, величина $\Delta\Delta_{21}H^\circ$ становится более положительной, а параметр $(\alpha n + \beta N)$ уменьшается. Поскольку данный параметр отражает влияние растворенного вещества на межмолекулярные взаимодействия в бинарной смеси, то полученные результаты свидетельствуют о том, что при 318.15 К взаимодействия между компонентами в бинарной смеси более слабые. К тому же выводу независимым образом можно прийти из анализа теплот смешения воды с ГМФТ [21], так как при 318.15 К этот процесс менее экзотермичен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. de Visser C., Somsen G. // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 17. P. 1719.
2. Крестов Г.А., Королев В.П., Вандышев В.Н. // Докл. АН СССР. 1988. № 302. № 1. С. 132.
3. Therm. and its appl. to chem. and biochem systems / Ed. by M.A.V. Ribeiro da Silva. D. Reid. Publ. Comp., 1984. P. 411.
4. Wen W.-Y. Water and aqueous solutions. N. Y. 1972. Chap. 15.
5. Dyffy E.M., Kovalczyk P.J., Jorgensen W.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. № 115. P. 9271.
6. Tuner J.Z., Soper A.K., Finney J.L. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 13. P. 5438.
7. Савельев В.И., Зайчиков А.М., Железняк Н.И. // Адиабатический калориметр для определения эф-

- фектов растворения и теплоемкости растворов. Иваново, 1983. 10 с. – Деп. в ОНИИТЭТИМ, Черкассы 21.09.83, № 880хп – Д 83. химии. 1983. Т. 57. № 1. С. 253.
8. *Фомичева М.Г., Кесслер Ю.М., Забусова С.Е., Алпатова Н.М.* // *Электрохимия*. 1975. Т. 11. № 1. С. 163.
9. *Савельев В.И., Железняк Н.И., Ломыга Н.А.* // *Термохимия растворения тетраалкиламмониевых бромидов в смесях воды с гексаметилфосфортриамидом*. Иваново, 1994. 10 с. – Деп. в ОНИИТЭТИМ, Черкассы 23.02.95, № 16хп – 95.
10. *Соловьев С.Н., Привалова Н.М., Воробьев А.Ф.* // *Журн. физ. химии*. 1976. Т. 50. С. 2719.
11. *Савельев В.И., Кустов А.В., Манин Н.Г.* // *Исследование плотности и диэлектрической проницаемости в системе вода–ГМФТ при 288.15–308.15 К*. Иваново, 1997. 10 с. – Деп. в ВИНТИ, Москва 15.04.97, № 1256 – В 97.
12. *Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов*. Справочник / Под ред. Г.М. Полторацкого. Л.: Химия, 1984.
13. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* *Сольвофобные эффекты: теория, эксперимент, практика*. Л.: Химия, 1989. 312 с.
14. *Saveliev V.I., Kustov A.V., Korolev V.P.* // *Abstr. of VII International Conference "The problems of solvation and complex formation in solutions"*. Ivanovo, 1998. P. 124.
15. *de Valera E., Feakins D., Waghorne W.E.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*. 1983. V. 1. № 79. P. 1061.
16. *Carthy G., Feakins D., Waghorne W.E.* // *Ibid.* 1987. V. 83. № 8. P. 2585.
17. *Hogan P., McStravick I., Mullally J., Waghorne W.E.* // *Ibid.* 1994. V. 90. № 18. P. 2691.
18. *Vandyshev V.N., Korolev V.P., Krestov G.A.* // *Thermochemica Acta*. 1990. V. 169. P. 57.
19. *Вандышев В.Н., Королев В.П., Крестов Г.А.* // *Журн. общ. химии*. 1985. Т. 40. № 11. С. 2409.
20. *Воробьев А.Ф.* // *Теорет. и эксперим. химия*. 1972. Т. 8. № 1. С. 37.
21. *Зайчиков А.М.* *Энтальпии смешения и межмолекулярные взаимодействия в бинарных системах вода–амид: Дис. ... канд. хим. наук*. Иваново: ИГХТА, 1993. 224 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТРИЭТИЛФОСФОРА

© 1999 г. М. С. Шейман, Г. П. Камелова, И. А. Зеляев, В. М. Шейман

Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 25.12.97 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре определена теплоемкость триэтилфосфора при 5.5–300 К. Определены также температура, энтропия и энтальпия его плавления. Рассчитаны термодинамические функции $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ во всей изученной области температур и энтропия образования триэтилфосфора в конденсированном состоянии при 298.15 К.

Сведения о термодинамических функциях триэтилфосфора при 298.15 К были ранее приведены в [1]. В настоящей работе представлены полные результаты исследования триэтилфосфора в области 5.5–300 К.

Триэтилфосфор был очищен на стеклянной вакуумной ректификационной колонне эффективностью 30 теоретических ступеней разделения. По данным хроматографического анализа содержание примесей в изучавшемся образце не превышало 0.05 мол. %.

Вакуумный адиабатический калориметр с платиновой калориметрической ампулой объемом 7.5 см³, использованный для измерения теплоемкости, температуры и энтальпии плавления $P(C_2H_5)_3$, подробно описан в [2, 3]. Конструкция калориметра, методика измерений и калибровки обеспечивали получение данных о теплоемкости исследуемого вещества с погрешностью в пределах 1.5% ниже 12 К, 0.5% в интервале 12–30 К и менее 0.2% при более высоких температурах. Триэтилфосфор загружали в ампулу переливанием под вакуумом через медный, золоченый с внутренней поверхности штуцер и гибкую тефлоновую трубку. Для измерений было взято 4.1352 г вещества. При этом теплоемкость триэтилфосфора составляла 60–70% от суммарной теплоемкости ампулы и вещества.

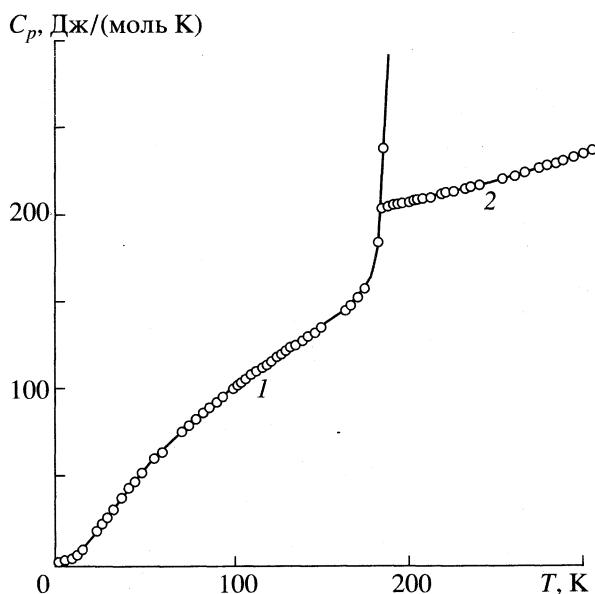
В табл. 1 приведены 87 экспериментальных значений теплоемкости триэтилфосфора по сериям измерений. Разница температур в сериях измерений соответствует подъему температуры в соответствующих опытах. Те же значения теплоемкости приведены на рисунке. Разброс точек относительно усредняющей их кривой не превышает 0.5% в интервале 5–15 К и 0.2% при других температурах.

В изученной области температур триэтилфосфор находится в жидком и кристаллическом со-

стояниях. Разрыв кривой $C_p = f(T)$ (рисунок) обусловлен плавлением вещества. Даже при больших скоростях охлаждения (8–12 К/мин) существенно переохладить и застекловать триэтилфосфор не удалось. Он переохлаждался не более, чем на 3–4 К ниже температуры плавления, после чего всегда начиналась кристаллизация.

Энтальпию плавления определяли дважды методом непрерывного ввода энергии в калориметр. Получены значения $\Delta_m H^\circ$, равные 10716.6 и 10747.5 Дж/моль. Средняя величина $\Delta_m H^\circ = 10732 \pm 15$ Дж/моль.

Температуру плавления изученного образца (T_m) и чистого триэтилфосфора ($T_{m,0}$) определили по графику зависимости температуры равнове-



Температурная зависимость теплоемкости триэтилфосфора.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости триэтилфосфора, Дж/(моль К)

T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°
серия 1		141.04	130.7	серия 9	
5.49	0.49	серия 4		184.68	205.7**
5.66	0.53	102.03	103.2	187.75	206.8**
7.30	1.44	104.20	104.7	191.41	207.0
8.22	1.78	106.40	106.5	195.06	208.4
9.27	2.42	109.19	108.5	серия 10	
11.43	4.28	серия 5		195.79	207.9
14.72	7.93	109.50	108.7	198.62	209.0
22.24	18.39	121.61	113.3	202.65	209.5
24.80	22.11	115.74	113.9	205.45	210.7
27.87	26.60	118.76	116.0	207.08	210.5
31.51	31.80	серия 6		208.37	210.8
35.95	37.91	114.05	114.2	серия 11	
40.44	43.45	119.08	116.2	211.56	211.3
43.83	47.59	122.57	118.7	214.56	212.5
47.34	51.75	серия 7		218.84	213.6
55.07	60.98	161.15	146.8	223.27	214.6
58.70	64.84	165.13	150.4	227.69	215.6
70.83	76.90	169.04	154.6	231.98	216.4
74.78	80.55	172.84	160.4	236.25	217.5
78.57	83.66	176.53	169.0	241.55	218.6
серия 2		180.02	186.5*	244.92	219.7
80.27	85.39	182.16	208.6*	249.25	221.0
82.22	87.03	184.70	334.2*	253.44	221.1
85.78	90.42	186.41	886.1*	257.82	223.4
89.13	93.07	187.20	2434*	262.32	224.7
92.49	95.87	187.54	5572*	серия 12	
95.76	98.45	серия 8		275.21	229.3
98.93	100.9	145.05	133.5	279.21	230.2
99.05	100.8	148.99	136.8	283.26	231.0
серия 3				287.62	233.3
126.01	120.9			293.00	234.9
127.85	122.1			298.34	236.1
132.26	125.0				
134.29	126.4				
137.42	128.4				

* Значения теплоемкости в области плавления вещества, ** значения теплоемкости переохлажденной жидкости.

сия его жидкой и твердой фаз от обратной величины доли расплавившегося вещества. Получено $T_{m,0} = 188.16 \pm 0.02$ К и $T_m = 188.09 \pm 0.02$ К. Энтропия плавления триэтилфосфора $\Delta_m S^\circ = 57.04 \pm \pm 0.10$ Дж/(моль К).

Рассчитаны также криоскопические константы триэтилфосфора, равные соответственно $A = 3.646 \times 10^{-2}$ К⁻¹, $B = 3.239 \times 10^{-3}$ К⁻¹ и $C = 1.36 \times 10^{-5}$ К⁻². Суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов с основным ве-

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции триэтилфосфора

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж}/(\text{моль } K)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^\circ(T), \text{Дж}/(\text{моль } K)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
10	2.90	0.0078	1.06	0.0028
20	14.95	0.0910	6.36	0.0361
30	29.75	0.3143	15.21	0.1420
40	42.85	0.6788	25.63	0.3463
50	55.05	1.169	36.52	0.6573
60	66.15	1.776	47.57	1.078
70	76.05	2.488	58.52	1.609
80	85.18	3.294	69.28	2.249
90	93.81	4.189	79.82	2.994
100	101.7	5.167	90.11	3.844
110	109.3	6.221	100.2	4.796
120	116.6	7.351	110.0	5.847
130	123.4	8.551	119.6	6.995
140	130.0	9.818	129.0	8.238
150	136.6	11.15	138.2	9.574
160	143.2	12.55	147.2	11.00
170	150.0	14.01	156.1	12.52
180	156.7	15.55	164.8	14.12
188.16	162.0	16.82	171.7	15.46
188.16	206.6	27.55	228.8	15.46
190	207.1	27.97	231.1	15.93
200	209.1	30.05	241.4	18.30
210	211.3	32.15	252.0	20.77
220	213.6	34.28	261.9	23.33
230	216.0	36.43	271.4	26.00
240	218.6	38.60	280.7	28.76
250	221.2	40.80	289.7	31.61
260	224.2	43.02	298.4	34.55
270	227.3	45.28	306.9	37.58
280	230.4	47.57	315.2	40.69
298.15	236.3	51.80	329.9	46.55
300	236.9	52.24	331.3	47.16

ществом, в изученном образце $P(C_2H_5)_3$ составило 0.26 мол. %.

По экспериментальным данным о теплоемкости триэтилфосфора рассчитаны термодинамические функции его при температурах 0–300 К. Необходимые для такого расчета значения теплоемкости ниже 5 К найдены экстраполяцией кривой $C_p = f(T)$ по уравнению $C_p = 0.00032 T^{-3}$, которое описывает экспериментальную кривую теплоемкости триэтилфосфора в области 5.5–11 К с погрешностью 0.3%. Считали, что и при более низ-

ких температурах это уравнение описывает теплоемкость изученного вещества с той же точностью. Энтальпия нагревания $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ и энтропия $S^\circ(T)$ рассчитаны численным интегрированием кривых $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$; функцию $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ – по данным об энтальпии нагревания и энтропии. Результаты расчета термодинамических функций приведены в табл. 2.

По величине стандартной энтропии жидкого триэтилфосфора $S^\circ[P(C_2H_5)_3, \text{ж}, 298.15 \text{ К}] = (329.9 \pm 1.5) \text{ Дж}/(\text{моль } K)$ при 298.15 К (табл. 2) с использованием энтропии соответствующих

простых веществ [4] рассчитана стандартная энтропия образования триэтилфосфора при 298.15 К, равная $\Delta_f S^\circ[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{ж}, 298.15 \text{ К}] = (-725.2 \pm \pm 1.6) \text{ Дж}/(\text{моль К})$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33475).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шейман М.С., Рабинович И.Б., Камелова Г.П. и др. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по термодинамике и материаловедению полупроводников. Москва, 1989. С. 271.
2. Rabinovich I.B., Nistratov V.P., Sheiman M.S., Burchalova G.V. // J. Chem. Thermodynamics. 1978. V. 10. P. 523.
3. Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 2414.
4. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965. Вып. 1; 1966. Вып. 2; 1968. Вып. 3.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:547.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА ЦИКЛОТРИМЕРОВ И ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРОВ

© 1999 г. Е. Г. Кипарисова, Б. В. Лебедев

Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
Поступила в редакцию 10.02.98 г.

По данным калориметрических измерений, выполненных авторами настоящей работы и опубликованным в литературе, получены энтальпии сгорания $\Delta_c H^\circ$, энтальпии $\Delta_f H^\circ$, энтропии $\Delta_f S^\circ$, энергии Гиббса $\Delta_f G^\circ$ образования и логарифмы термодинамических констант равновесия $\lg K_f^\circ$ реакций образования 1,3,5-трифенилбензола, 1,3,5-трифенилтриазина, политриазина, 2,4,6-трифенилпиридина, трифенилцианурата, полицианурата на основе дифеноксидиметилметандицианата, трифенилизоцианурата, полиизоцианурата на основе гексаметилендиизоцианата и полиизоцианурата на основе дифенилметандиизоцианата, гексафенилмеламина и гексафенилизомеламина в кристаллическом или аморфном состояниях из простых веществ в расчете на моль соответствующих циклотримеров и на моль повторяющихся звеньев полициклотримеров при температуре 298.15 К и стандартном давлении; рассмотрено влияние состава и структуры.

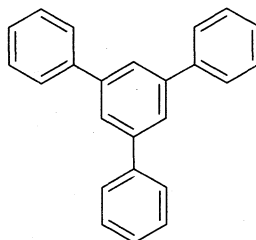
Циклотримеры и полициклотримеры образуются при циклотримеризации и соответственно полициклотримеризации мономеров, имеющих в своем составе одну или соответственно две функциональные группы типа $-C\equiv CH$, $-C\equiv N$, $-O-C\equiv N$, $-N=C=O$, $=N=C=N-$. В процессе полициклотримеризации эти группы образуют бензольные, S-триазиновые, изоциануратные, изомеламиновые и меламиновые циклы соответственно, которые в случае образования полициклотримеров регулярно располагаются в узлах пространственных полимерных сеток. Выявлено, что полициклотримеры обладают рядом ценных технических свойств, в частности, высокими тепло- и термостойкостью, а также особыми электрофизическими характеристиками [1]. В настоящее время разработаны промышленные технологии получения и переработки ряда полициклотримеров, нашедших широкое применение как конструкционные материалы в строительстве, на транспорте, в холодильной технике и других отраслях [2–4]. Проводятся систематические исследования по синтезу новых мономеров и полимеров [5, 6], причем в качестве модельных реакций используются процессы циклотримеризации мономеров, содержащих в своем составе одну из упомянутых функциональных групп [7]. В работах [8, 9] опубликованы результаты исследования термодинамических свойств некоторых циклотримеров и полициклотримеров. Очевидно, что наличие термодинамических характеристик широкого круга указанных соединений могли бы способствовать повышению эффективности научных и прикладных разработок в этой области полимерной химии.

В этой связи целью настоящей работы является калориметрическое измерение энергий сгорания

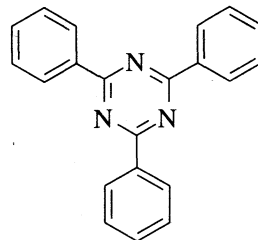
1,3,5-трифенилтриазина (II), политриазина (III), 2,4,6-трифенилпиридина (IV), трифенилцианурата (V), полицианурата на основе дифеноксидиметилметандицианата (VI), трифенилизоцианурата (VII), гексафенилизомеламина (X) и гексафенилмеламина (XI); расчет по полученным авторами и опубликованным в литературе экспериментальным данным энтальпий сгорания, энтальпий, энтропий и функций Гиббса образования, а также $\lg K_f^\circ$ для I–XI (I – 1,3,5-трифенилбензол, VIII – полиизоцианурат на основе гексаметилендиизоцианата, IX – полиизоцианурат на основе дифенилметандиизоцианата) в кристаллическом состоянии для циклотримеров и аморфном для полициклотримеров при $T = 298.15$ К и стандартном давлении; обобщение результатов и выявление возможных закономерностей изменения термодинамических характеристик циклотримеров и полициклотримеров в зависимости от состава и структуры изученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

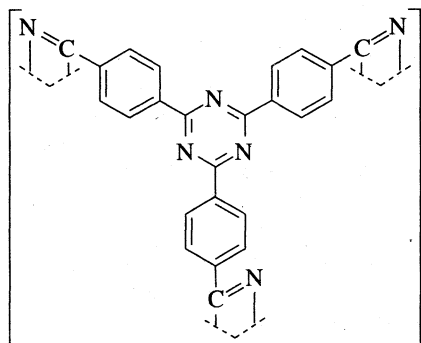
Исследуемые образцы. Характеристики всех использованных в работе образцов циклотримеров и полициклотримеров приведены в табл. 1. Их структурные формулы представлены ниже:



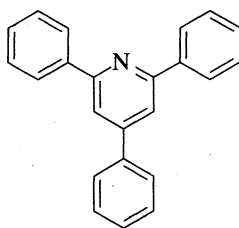
(I),



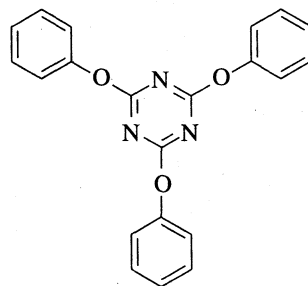
(II),



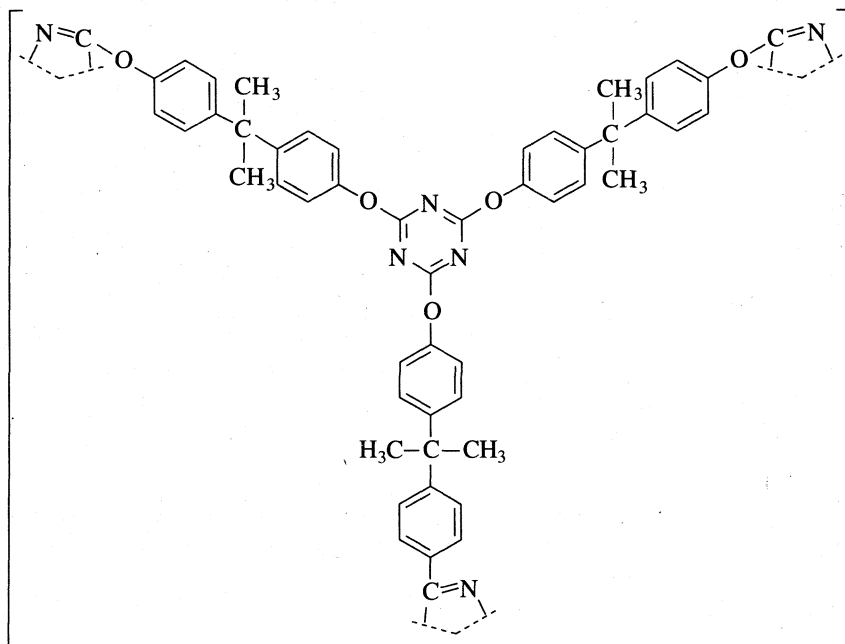
(III),



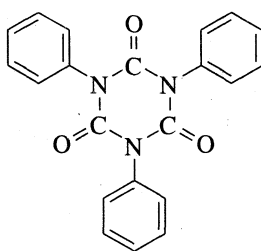
(IV),



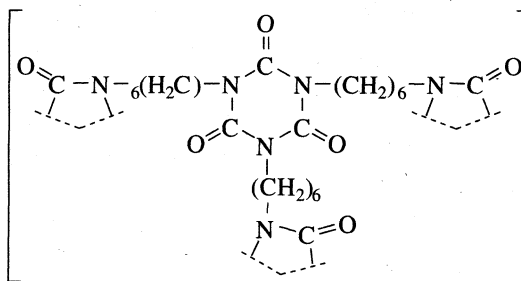
(V),



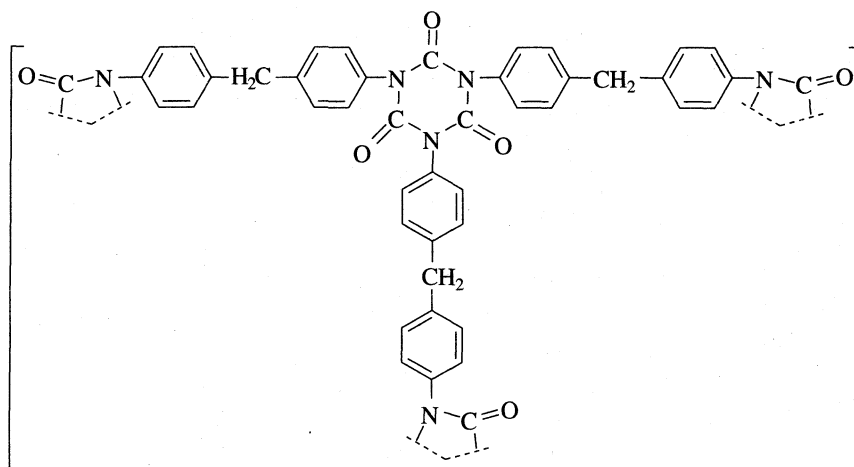
(VI),



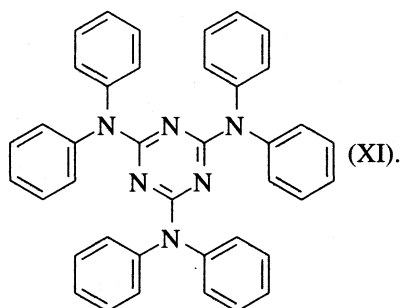
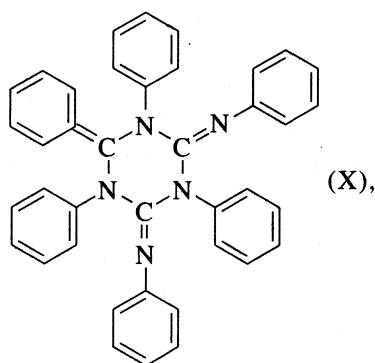
(VII),



(VIII),



(IX),



Образцы изученных циклотримеров и полициклотримеров [10–18] приготовлены в ИНЭОС

им. А.Н. Несмеянова РАН полимеризацией исходных циклотримеризующихся и полициклотримеризующихся мономеров. Суммарное содержание примесей в исходных мономерах определялось калориметрически по депрессии температуры плавления по методу Россини [19] в лаборатории авторов. Как правило, оно не превышало нескольких десятых молевых процентов. О чистоте циклотримеров и полициклотримеров судили по исходной чистоте мономеров и данным элементного анализа указанных продуктов. Заметим, что во всех случаях элементный анализ соответствовал формулам соответствующих циклотримеров в пределах 0.5%. По данным рентгеноструктурного анализа (прибор – ДРОН-3) все изученные полициклотримеры были аморфными, а циклотримеры – кристаллическими.

Калориметр, методика работы, результаты калибровок и проверок. В работе использовали калориметр В-08 с изотермической оболочкой и статической бомбой перевернутого типа, разработанный ВНИИМетрологии им. Д.И. Менделеева (ВНИИМ). Он вполне аналогичен описанному в работе [20]. С целью повышения точности измерений энергий сгорания в этом калориметре авторы [21] провели ряд усовершенствований, которые

Таблица 1. Характеристики изученных образцов циклотримеров и полициклотримеров (приведены брутто-формулы и молекулярная масса циклотримера или повторяющегося звена полициклотримера)

Образец	Формула	M	Элементный анализ, %				Литература
			способ	C	H	N	
(I)	C ₂₄ H ₁₈	306.380	расчет	94.08	5.92		[10]
(II)	C ₂₁ H ₁₅ N ₃	309.371	опыт	94.85	6.14		[11]
			расчет	81.54	4.88	13.58	
(III)	C ₂₄ H ₁₂ N ₆	384.399	опыт	81.55	5.07	13.58	[12]
			расчет	74.99	3.15	21.86	
(IV)	C ₂₃ H ₁₇ N	307.394	опыт	74.76	3.09	22.01	[13]
			расчет	89.87	5.58	4.55	
(V)	C ₂₁ H ₁₅ O ₃ N ₃	357.368	опыт	89.93	5.57	4.50	[14]
			расчет	70.58	4.23	11.76	
(VI)	C ₅₁ H ₄₂ O ₆ N ₆	834.942	опыт	69.63	4.62	11.12	[15]
			расчет	73.37	5.07	10.07	
(VII)	C ₂₁ H ₁₅ O ₃ N ₃	357.368	опыт	73.35	5.18	10.03	[16]
			расчет	70.58	4.23	11.76	
(VIII)	C ₂₄ H ₃₆ O ₆ N ₆	504.585	опыт	70.50	4.17	11.94	[17]
			расчет	57.13	7.19	16.66	
(IX)	C ₄₅ H ₃₀ O ₆ N ₆	750.771	опыт	57.78	7.30	17.07	[18]
			расчет	—	—	—	
(X)	C ₃₀ H ₃₀ N ₆	582.706	опыт	80.39	5.19	14.42	[18]
			расчет	80.50	5.79	13.71	
(XI)	C ₃₉ H ₃₀ N ₆	582.706	опыт	80.39	5.19	14.42	[18]
			расчет	80.42	5.49	14.09	

Таблица 2. Данные опытов по сжиганию циклотримеров и полициклотримеров при $T = 298.15 \text{ K}$

Веще- ство	n	m	$-\Delta_c U'$, Дж	$\frac{m^3(\text{CO}_2)}{m^p(\text{CO}_2)} \times 100, \%$	$-\Delta_c U$	$-\Delta_c U^\circ$	$-\Delta_c H^\circ$
					кДж/моль		
II	7	0.3942–0.4573	26712–29406	99.90–99.97	10688 ± 6.3	10681 ± 6.3	10690 ± 6.3
III	7	0.4727–0.5259	27271–30419	99.67–99.98	11590 ± 5.0	11581 ± 5.0	11581 ± 5.0
IV	7	0.2741–0.3356	25524–28049	99.63–99.71	11753 ± 8.3	11748 ± 8.3	11757 ± 8.3
V	7	0.2815–0.3381	27581–28935	99.70–99.82	10294 ± 4	10287 ± 4	10289 ± 4
VI	7	0.3090–0.3701	28518–30112	99.67–99.75	25826 ± 22.5	25808 ± 22.5	25819 ± 22.5
VII	6	0.2901–0.3251	27152–28112	99.80–99.90	10069 ± 3	10061 ± 3	10063 ± 3
X	6	0.2163–0.3410	23497–27756	99.85–99.94	20254 ± 14.2	20249 ± 14.2	20253 ± 14.2
XI	6	0.1947–0.2489	26077–28435	99.60–99.70	20092 ± 10.0	20088 ± 10.0	20092 ± 10.0

позволили получать результаты с воспроизводимостью $\sim 0.02\%$. Существо усовершенствований описано в работах [21, 22].

Методика проведения опытов по измерению энергий сгорания принципиально не отличается от описанной в работе [20]. Давление кислорода в калориметрической бомбе составляло $\sim 3 \times 10^3$ кПа. Используемый в опытах кислород по данным хроматографического анализа содержит в качестве примесей (мол. %) азот (0.8), оксид и диоксид углерода (0.002) и углеводороды (0.001). Газообразные продукты сгорания каждого опыта анализировались на содержание CO_2 и CO . Погрешность определений CO_2 составляла 0.04 мас. %, оксид углерода не обнаружен ни в одном из опытов, хотя чувствительность анализа на CO составляет 6 мг. Энергетический эквивалент калориметра $W = 75981 \pm 12$ Дж/Ом (средний результат 10 определений) найден из данных опытов по сжиганию эталонной бензойной кислоты марки К-1, полученной из ВНИИМ ($\Delta_c U = -26454.4$ Дж/г). Значение W указано вместе с удвоенной среднеквадратичной ошибкой измерения σ , вычисленной по формуле

$$\sigma = 2 \left\{ \sum X^2 / n(n-1) \right\}^{1/2},$$

где X – отклонение каждого результата от среднего, n – число опытов. Определение величины W проводили перед началом сжигания каждого соединения, изученного в данной работе. Надежность работы калориметра проверяли в опытах по сжиганию эталонной янтарной кислоты, также приготовленной во ВНИИМ. Значение стандартной энтальпии сгорания янтарной кислоты в кристаллическом состоянии $\Delta_c H^\circ = -1492.1 \pm 0.3$ кДж/моль, полученное нами, совпало с указанным в паспорте $\Delta_c H^\circ = -1492.4 \pm 0.2$ кДж/моль с погрешностью 0.017%.

В опытах по сжиганию циклотримеров и полициклотримеров в качестве вспомогательного вещества использовали бензойную кислоту, энергия сгорания которой приведена выше.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные опытов по сжиганию циклотримеров и полициклотримеров приведены в табл. 2. Приняты следующие обозначения: $\Delta_c U'$ – количество энергии, выделившееся в опыте при сжигании веществ в условиях калориметрической бомбы в расчете на навеску вместе со вспомогательными веществами; $m^3(\text{CO}_2)$ и $m^p(\text{CO}_2)$ – массы углекислого газа, найденного в продуктах сгорания и вычисленного по химической формуле соединения; $\Delta_c U$ – мольная энергия сгорания исследуемого соединения в условиях калориметрической бомбы, $\Delta_c U^\circ$ и $\Delta_c H^\circ$ – мольные энергии и энтальпии сгорания изученных соединений при стандартном давлении; n – число опытов, m – навеска. Во всех опытах сгорание веществ было полным, однако анализ газообразных продуктов сгорания на CO_2 показал, что количество его практически было немного меньше вычисленного по реакции полного окисления кислородом соответствующих соединений. В последующих расчетах это не учитывалось. При расчете величин $\Delta_c H^\circ$ вносили обычные термодинамические поправки: на сгорание вспомогательного вещества, хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания веществ; образование раствора HNO_3 . По значениям $\Delta_c U$ вычислили $\Delta_c U^\circ$ и $\Delta_c H^\circ$. Методики расчетов $\Delta_c U^\circ$ по значениям $\Delta_c U$, а также $\Delta_c H^\circ$ по значениям $\Delta_c U^\circ$ аналогичны опубликованным в работе [20].

Термодинамические характеристики циклотримеров и полициклотримеров приведены в табл. 3. Для (I) они взяты из работы [10]. Энтальпию сгорания (I) вычисляли исходя из энтальпии его образования. Значения $\Delta_c H^\circ$ для (VIII) и (IX)

Таблица 3. Энтальпии сгорания и термодинамические параметры образования циклотримеров и полициклотримеров при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа (ΔH и ΔG – в кДж/моль, ΔS – Дж/(моль К))

Вещество	$-\Delta_c H^\circ$	$\Delta_f H^\circ$	$-\Delta_f S^\circ$	$\Delta_f G^\circ$	$\lg K_f^\circ$
I (к)	12236 ± 5.4	218.8 ± 5.4	936.9 ± 4.3	498.1 ± 6.7	87.25
II (к)	10690 ± 6.3	282.7 ± 6.3	1037.1 ± 2.8	591.9 ± 7.1	103.7
III (с)	11581 ± 5.0	422.0 ± 5.0	1043.8 ± 3.3	733.2 ± 6.0	128.4
IV (к)	11757 ± 8.3	276.6 ± 8.3	965.6 ± 3.1	564.5 ± 9.2	98.88
V (к)	10289 ± 4	-119 ± 4	1267.0 ± 4.0	258.8 ± 1.6	45.33
VI (с)	25819 ± 22.5	-252.6 ± 22.5	3245.4 ± 9.6	715.0 ± 25.5	125.3
VII (к)	10063 ± 3	-344 ± 3	1280.5 ± 3.8	37.8 ± 4.1	6.621
VIII (с)	13142.7 ± 7.5	-1446.6 ± 7.5	2950.8 ± 5.1	-566.7 ± 9.0	-43.02
IX (с)	21537 ± 9	-459 ± 9	2523.6 ± 9.0	293.4 ± 11.7	51.40
X (к)	20253 ± 14.2	621.7 ± 14.2	2049.7 ± 3.2	1232.9 ± 17.4	216.0
XI (к)	20092 ± 10.0	460.2 ± 10.0	2082.6 ± 3.1	1081.1 ± 13.1	189.4

Примечание. Для полициклотримеров значения всех величин приведены в расчете на моль повторяющегося звена. В круглых скобках приведены обозначения фазовых состояний: к – кристаллический, с – стеклообразный.

вычислены по энтальпиям полимеризации гексаметилендиизоцианата и дифенилметандиизоцианата в аморфные полициклотримеры и энтальпиям образования указанных мономеров, опубликованным в работах [17, 23].

По значениям $\Delta_c H^\circ$ (табл. 3) и абсолютным значениям энтропий циклотримеров и полициклотримеров при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа, взятым из работ [10–18], энтальпиям образования жидкой воды, газообразного диоксида углерода, энтропиям углерода в форме графита, газообразных водорода и азота [24] вычислили энтальпии $\Delta_f H^\circ$ и энтропии $\Delta_f S^\circ$ образования всех изученных соединений. Энергии Гиббса образования $\Delta_f G^\circ$ циклотримеров и полициклотримеров вычислили по значениям $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$ для них. Логарифмы термодинамических констант равновесия реакций образования циклотримеров и полициклотримеров из простых веществ $\lg K_f^\circ$ в стандартном состоянии рассчитали по значениям $\Delta_f G^\circ$ по уравнению

$$\lg K_f^\circ = -\Delta_f G^\circ / (2.303R \times 298.15).$$

Полученные результаты позволяют сделать несколько полезных заключений и выводов. В частности, используя значения $\Delta_f G^\circ$ (табл. 3), можно расположить изученные циклотримеры и полициклотримеры в ряд по их термодинамической устойчивости при 298.15 К и стандартном давлении. Оказалось, что циклотримеры по мере увеличения значений $\Delta_f G^\circ$ – убывали термодинамической устойчивости – располагаются в следующий ряд: (VII) > (V) > (I) > (IV) > (II) > (XI) > (X); соответственно полициклотримеры: (VIII) > (IX) > (VI) > (III).

Если сравнить теперь термодинамические устойчивости пар “циклотример–соответствующий полициклотример”, то получается, что они в свою очередь располагаются в следующей последовательности:

$$(VII-VIII) > (VII-IX) > (V-VI) > (II-III).$$

Это означает, что термодинамическая устойчивость полициклотримера соответствует положению в ряду устойчивости его циклотримерного анализа. Из этого в свою очередь с большей вероятностью следует, что все полициклотримеры располагаются в ряду термодинамической устойчивости в той же последовательности, что и их циклотримерные аналоги.

Функция Гиббса образования изученных циклотримеров варьирует от 37.8 до 1233 кДж/моль, а полициклотримеров от -566.7 до 733.2 кДж/моль. Причиной столь значительных интервалов варьирования величин $\Delta_f G^\circ$ являются, конечно, соответствующие изменения стандартных энтальпий и энтропий образования, которые в свою очередь определяются составом, структурой и физическими состояниями рассматриваемых соединений. Например, кристаллические трифенилцианурат (V) и трифенилизоцианурат (II) имеют одинаковый атомный состав, но различаются структурой циануратного и изоциануратного колец и это приводит к значительным различиям в их термодинамических параметрах образования (табл. 4). То же справедливо для гексафенилмеламина (XI) и гексафенилизомеламина (X). Приведенные в табл. 4 значения различий термодинамических характеристик являются термодинамическими параметрами реакций изомеризации (V) $\rightarrow$ (VII) и (XI) $\rightarrow$ (X). Интересно, что для обоих процессов изомериза-

ция приводит к тому, что в молекулах (V) и (XI) гетерогенные шестичленные циклы, содержащие систему из трех сопряженных связей $C=N$ -, заменяются на циклы того же размера и состава, не содержащие указанных сопряженных связей, однако энтальпии процессов (V) $\rightarrow$ (VII) и (XI) $\rightarrow$ (X) все же имеют большие отрицательные значения. Это, по-видимому, связано с тем, что энергии стабилизации молекул (VII) и (X) существенно больше, по сравнению соответственно с теми, которые имели место в исходных соединениях (V) и (XI). Изменение энтропии в рассматриваемых процессах мало, поэтому функции Гиббса в них определяются в основном изменением энтальпий.

Сравнение термодинамических характеристик 1,3,5-трифенилбензола (I) с 2,4,6-трифенилпиридином (IV) и 1,3,5-трифенилтриазином (II) показывает, что переход от (I) к (IV) и (II) приводит к увеличению энтальпий образования, уменьшению энтропий и, как следствие, увеличению функций Гиббса образования (табл. 4). По-видимому, это не в последнюю очередь связано с уменьшением энергии стабилизации молекул в ряду (I) > (IV) > (II).

Полиизоцианураты, полученные на основе дифенилметандиизоцианата (IX) и гексаметилендиизоцианата (VIII), содержат в узлах пространственных полимерных сеток изоциануратные кольца, соединенные в (IX) дифенилметановыми группами, в (VIII) – гексаметиленовыми цепочками. Оба полимера аморфны. Пространственная сетка в (IX), по-видимому, более жесткая, чем в (VIII), и это отражается на их энтропиях образования: у (IX) она больше, чем у (VIII). Трудно указать на преобладающее влияние какого-либо фактора на значения энтальпий образования этих соединений, кроме, пожалуй, резко различающихся молекулярных масс их повторяющихся звеньев (750.77 и 504.59). Два других полициклотримера (III) и (VI) в узлах пространственных полимерных сеток содержат триазиновые кольца, соединенные в (VI) дифеноксидиметилметановыми и в (III) дифениленовыми группами. Прямое сравнение термодинамических параметров образования этих полимеров из простых веществ также не имеет смысла из-за более, чем в 2 раза различающихся молекулярных масс повторяющихся звеньев. Однако можно сравнить, например, убыль энтропии при образовании (III) и (VI) в расчете на один моль связывающихся частиц (атомов) (в (III) их 42, а в (VI) – 135). Получается, что убыль энтропии в расчете на 1 моль частиц в (III) составляет 25 Дж/(моль К), а в (VI) составляет 24 кДж/(моль К). Совпадение полученных значений может указывать, вероятно, на приблизительно одинаковую жесткость полимерного каркаса у (III) и (VI) (оба полимера находятся в аморфном состоянии при рассматриваемых физических условиях).

Таблица 4. Различия термодинамических характеристик циклотримеров и полициклотримеров, обусловленные влиянием структурной изомерии и замещением одних атомов или их групп на другие при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа

Вещество	$\Delta(\Delta_c H^\circ)$	$\Delta(\Delta_f H^\circ)$	$\Delta(\Delta_f S^\circ)$	$\Delta(\Delta_f G^\circ)$
V–VII(к)	226 ± 5	-225 ± 5	-14 ± 5	-221 ± 4
XI–X(к)	161 ± 17	-162 ± 17	33 ± 5	152 ± 22
I–IV(к)	479 ± 7	58 ± 7	-29 ± 6	66 ± 7
I–II(к)	1546 ± 8	64 ± 8	-100 ± 5	94 ± 10
VIII–IX(с)	-8394 ± 12	988 ± 12	427 ± 10	860 ± 15
III–VI(с)	-14238 ± 23	169 ± 23	-220 ± 10	-18 ± 26

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-07-89026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. С. 581.
2. Шабанова Н.А., Житинкина А.К., Дементьев А.Г. и др. // Пласт. массы. 1979. № 8. С. 34.
3. Житинкина А.К., Толстых Т.Ф., Окунева А.Г. и др. // Там же. 1979. № 8. С. 35.
4. Wertz D.H., Preversek D.C. // Polym. Eng. and Sci. 1985. № 13. Р. 804.
5. Панкратов В.А., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 3. С. 530.
6. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Панкратов В.А. // Там же. 1979. Т. 48. № 1. С. 148.
7. Коршак В.В., Панкратов В.А., Шукуров Г.И., Кутепов Д.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 3. С. 681.
8. Бонецкая А.К., Панкратов В.А., Кравченко М.А. и др. // Там же. 1980. № 7. С. 1794.
9. Кравченко М.А., Бонецкая А.К., Френкель Ц.М. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Горький, 1982. С. 88.
10. Лебедев Б.В., Быкова Т.А., Смирнова Н.Н., Кулагина Т.Г. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 11. С. 2630.
11. Лебедев Б.В., Быкова Т.А., Кипарисова Е.Г. и др. // Там же. 1984. Т. 54. № 6. С. 1352.
12. Лебедев Б.В., Быкова Т.А., Кипарисова Е.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30Б. № 3. С. 179.
13. Лебедев Б.В., Быкова Т.А., Кипарисова Е.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 2. С. 301.
14. Быкова Т.А., Васильев В.Г., Кулагина Т.Г. и др. // Термодинамика фенилцианата, процесса его циклотримеризации и образующегося трифенилцианурата в области 0–330 К. М., 1987. 11 с. – Деп. в ВИНТИ 10.03.87, № 231.

15. Лебедев Б.В., Арон Б.М., Кипарисова Е.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 17А. № 12. С. 2694.
16. Быкова Т.А., Васильев В.Г., Кулагина Т.Г. и др. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 11. С. 2591.
17. Лебедев Б.В., Быкова Т.А., Кипарисова Е.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27А. № 7. С. 1411.
18. Лебедев Б.В., Быкова Т.А., Кипарисова Е.Г. и др. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 2. С. 417.
19. Александров Ю.И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 44.
20. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч. II. М.: Изд-во МГУ, 1966. С. 13.
21. Кирьянов К.В., Тельной В.И. // Труды по химии и химической технологии. Межвуз. сб. Горький: Изд-во ГГУ, 1975. Вып. 4. С. 109.
22. Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351.
23. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б., Кипарисова Е.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 2. С. 383.
24. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1972.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:541.64

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА L-ЛАКТИДА В ОБЛАСТИ 0–430 К

© 1999 г. Б. В. Лебедев, Т. Г. Кулагина, Е. Г. Кипарисова

*Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского*

Поступила в редакцию 17.02.98 г.

Калориметрическими методами измерены теплоемкость L-лактида в области 5–430 К, термодинамические параметры плавления и энергия сгорания. По полученным данным вычислены термодинамические функции C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0–430 К; определены стандартные значения энтальпий сгорания $\Delta_c H^\circ$ и образования $\Delta_f H^\circ$, энтропии $\Delta_f S^\circ$ и энергии Гиббса $\Delta_f G^\circ$ образования, а также логарифм термодинамической константы реакции образования L-лактида из простых веществ $\lg K$ при температуре 298.15 К и стандартном давлении. Рассчитаны термодинамические характеристики реакций превращения L- и DL-молочной кислоты в L-лактид, а также DL-молочной кислоты в DL-лактид и DL-лактида в L-лактид при 298.15 К. Оценена изохорная теплоемкость C_V и ее решеточное $C_{V, \text{реш}}$ и атомное $C_{V, \text{ат}}$ слагаемые. Проведено сравнение термодинамических свойств L- и DL-лактидов.

Соединение L-лактид(3,6-диметил-2,5-диоксо-1,4-диоксан), $C_6H_8O_4$ (ЛЛ) – это оптически активный внутренний циклический эфир молочной кислоты, использующейся для получения полилактида [1, 2] и сополимеров L-лактида с гликолидом [3, 4] и этиленоксалатом [5], способных полностью биодеструктурировать в тканях живого организма с образованием нетоксичных продуктов. Благодаря указанным свойствам, полимер и сополимеры нашли применение в медицине [1]. Несмотря на это, термодинамические свойства ЛЛ практически не изучены, хотя знание их необходимо для расчетов термодинамических характеристик реакций с его участием с целью оптимизации соответствующих технологических процессов.

Цель данной работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости ЛЛ в области 5–430 К, измерение температуры и энтальпии плавления, а также энергии сгорания, расчет по экспериментальным результатам термодинамических функций для области 0–430 К, стандартных термохимических параметров образования, а также термодинамических характеристик реакций синтеза ЛЛ из L-, DL-молочной кислоты (МК), DL-лактида из DLMK и реакции изомеризации DLL в ЛЛ; оценка изохорной теплоемкости ЛЛ и ее слагаемых (решеточных и атомных вкладов), сравнение термодинамических свойств ЛЛ и DLL.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый образец. Оптически активный ЛЛ синтезировали из LMK по методике [6] и очищали

путем многократной перекристаллизации в этилацетате в атмосфере сухого аргона. По данным потенциометрического титрования остаточное содержание LMK в ЛЛ не превышало 2×10^{-3} моль/л. Состав исследуемого образца следующий (мас. %):

Элемент	С	Н	О
Опыт	50.19	5.76	44.05
Расчет	50.04	5.59	44.44

Аппаратура и методики. Для изучения теплоемкости (C_p°) образцов ЛЛ в области 5–330 К использовали адиабатический вакуумный калориметр (ТАУ-1) с автоматизированной системой поддержания адиабатичности условий измерения. Конструкция калориметра и методика исследования описаны в [7, 8]. Здесь отметим лишь, что калориметр позволяет получать значения C_p° веществ в твердом и жидком состояниях с погрешностью 1.5% вблизи 5 К, 0.5% в интервале 10–40 К и 0.2% в области 40–330 К. Для изучения теплоемкости ЛЛ в области 340–430 К применяли автоматизированный термоаналитический комплекс (АДКТТМ), работающий по принципу тройного теплового моста. Конструкция прибора и методика работы описаны в [9, 10]. Устройство калориметра и методика измерений позволяют получать значения C_p° с погрешностью 0.5–1.5% в указанном интервале температур, измерять температуры физических превращений с погрешностью 0.1 К, а энтальпии превращений – с погрешностью до 0.8%. Энергию сгорания ЛЛ измеряли в калориметре марки В-08 со статической бомбой и изотермической оболочкой, усовершенствованном в

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (C_p° , Дж/(моль К)), L-лактоида ($M = 144.13$ г/моль)

T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°
серия 1		20.75	14.00	58.13	50.97	112.98	90.03	172.57	122.3	235.31	154.5	серия 8*		380.03	1421				
5.08	0.4252	22.40	15.97	60.68	53.18	116.24	92.35	175.83	123.8	244.66	159.5	307.78	186.8	384.64	1082				
5.26	0.4460	24.20	18.08	63.25	54.87	119.29	95.14	178.77	125.0	249.91	161.2	311.66	187.5	390.23	742.0				
5.59	0.5668	25.98	20.14	65.82	57.38	серия 4		181.93	126.8	254.73	162.6	314.75	189.5	394.88	548.5				
6.08	0.7407	29.24	23.95	68.39	58.96	124.37	97.74	185.59	128.6	258.77	163.3	318.64	191.3	398.05	461.1				
6.80	1.043	30.66	25.48	70.98	60.95	126.44	98.05	189.22	130.3	серия 7		323.23	194.3	401.03	403.7				
7.63	1.438	32.03	26.59	73.94	62.79	128.69	98.98	192.42	132.3	271.47	170.1	326.45	194.5	405.72	351.6				
8.42	1.894	33.75	28.71	77.07	65.17	131.45	101.1	195.40	133.3	274.66	171.4	328.15	196.3	409.74	330.7				
9.28	2.432	35.81	30.88	80.15	67.47	134.41	102.0	199.30	136.7	277.97	174.5	334.31	198.3	412.74	320.7				
10.15	3.063	37.97	32.97	83.40	68.20	138.85	105.3	202.37	138.2	281.68	174.8	340.40	202.9	415.25	315.4				
11.03	3.772	серия 2		86.72	71.20	141.99	106.0	205.43	140.2	285.48	176.1	346.60	209.7	420.67	310.3				
11.99	4.638	39.59	35.02	90.01	72.15	148.00	109.6	208.31	141.4	289.28	178.1	351.97	213.0	423.50	308.5				
13.02	5.546	41.59	36.85	93.42	76.29	151.14	109.6	серия 6		293.05	179.8	358.20	216.8	426.78	307.8				
13.94	6.449	47.03	40.25	серия 3		156.89	114.4	214.34	143.4	296.65	180.4	363.68	220.1	430.83	306.8				
14.84	7.315	47.69	42.45	95.83	79.24	159.96	116.2	217.54	144.5	300.37	182.4	368.28	224.3	432.15	306.7				
15.33	8.484	49.17	44.34	99.41	81.41	серия 5		221.01	147.0	301.80	182.9	371.60	238.1	435.05	306.8				
16.09	8.670	51.02	45.40	102.97	83.21	163.12	117.2	224.45	149.2			374.11	682.6	438.90	306.9				
17.05	10.27	53.12	47.02	106.28	86.42	166.21	119.9	227.66	150.4			376.95	1282						
19.15	12.15	55.59	49.55	109.52	87.88	169.14	120.5					378.13	1445						

* Значения C_p° получены в динамическом калориметре при скорости нагрева 1.6×10^{-2} К/с (приведены значения каждого третьего измерения).

Таблица 2. Температурные интервалы плавления ($\Delta T_{\text{пл}}$), максимальные значения кажущейся теплоемкости ($C_{p, \text{max}}^{\circ}$) и соответствующие им температуры ($T_{\text{пл}}^{\circ}(\nu)$), энтальпии плавления ($\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$) при разных скоростях нагрева (ν) калориметра с веществом

Опыт	$\nu \times 10^2$, К/с	$\Delta T_{\text{пл}}$, К	$C_{p, \text{max}}^{\circ}$ Дж/ (моль К)	$T_{\text{пл}}^{\circ}(\nu)$, К	$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ кДж/моль
1	1.6	370–405	1444	378.1	17.03
2	2.5	370–410	1104	382.2	16.99
3	3.3	372–415	997	383.4	16.78

Примечание. Среднее значение: $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ} = 16.94 \pm 0.10$ кДж/моль.

НИИХимии при Нижегородском государственном университете [11]. Отметим, что при проверке калориметра по сжиганию янтарной кислоты, приготовленной в НИИМетрологии им. Д.И. Менделеева (г. Санкт-Петербург), нами получено значение стандартной энтальпии сгорания ее, совпадающее с паспортным с погрешностью 0.017%.

Теплоемкость. Масса образца ЛЛ, помещенного в калориметрическую ампулу адиабатического вакуумного калориметра, 12.35×10^{-3} кг, в ампулу динамического калориметра – 1.08030×10^{-3} кг. В восьми сериях измерений, отражающих последовательность проведения опытов, получено 135 экспериментальных значений C_p° (табл. 1). Усреднение точек C_p° проводили на ЭВМ. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p° от соответствующей усредняющей кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ не превышало 0.4% в интервале 5–80 К, 0.25% – в области 80–250 К и

0.05% – и в интервале 250–330 К. Значения C_p° L-лактида, полученные в адиабатическом вакуумном и дифференциальном калориметрах в интервале 300–330 К, совпали в пределах погрешности измерений с величинами C_p° , полученными в динамическом калориметре (в указанном интервале она составляет 0.5%).

На рис. 1 представлены температурные зависимости теплоемкости ЛЛ в интервале 300–430 К с проявлениями его плавления, полученные при различных скоростях нагрева калориметрической ампулы с исследуемым образцом. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Энергия сгорания. В табл. 3 представлены данные опытов по сжиганию ЛЛ. Принятые обозначения: $m(\text{ЛЛ})$, $m(\text{п. э.})$ – массы навесок исследуемого образца ЛЛ и полиэтилена соответственно; $\Delta R + \Delta(\Delta R)$ – изменение сопротивления Pt-термометра сопротивления с поправкой на теплообмен; $\Delta_c U$ – общее количество энергии, выделяющееся при сжигании веществ в опыте в условиях калориметрической бомбы; $\Delta_c U(\text{ЛЛ})$, $\Delta_c U(\text{п. э.})$, $\Delta_c U(\text{х. н.})$, $\Delta_f U(\text{HNO}_3)$ – количество энергии, выделившейся в опыте при тех же физических условиях при сгорании ЛЛ, полиэтилена (п. э.) и хлопчатобумажной нити (х. н.), используемой для поджигания вещества, а также энергия образования раствора азотной кислоты соответственно; $m^* = (m^3(\text{CO}_2)/m^b(\text{CO}_2)) \times 100\%$ – отношение масс CO_2 , найденных в продуктах сгорания ЛЛ и вычисленных по его химической формуле; $\Delta_c U^m(\text{ЛЛ})$ – мольные энергии сгорания ЛЛ в условиях калориметрической бомбы. Во всех опытах сгорание основного и вспомогательных веществ было полным. При расчете $\Delta_c U^m(\text{ЛЛ})$ вносили обычные термохимические поправки: на сгорание полиэтилена, хлопчатобу-

Таблица 3. Экспериментальные значения энергии сгорания кристаллического L-лактида ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, $M = 144.13$ г/моль)

Параметр	Номер эксперимента				
	1	2	3	4	5
$m(\text{ЛЛ})$, г	0.2425	0.3751	0.3030	0.3862	0.4041
$m(\text{п. э.})$, г	0.4308	0.4512	0.4022	0.4365	0.4377
$\Delta R + \Delta(\Delta R)$, Ом	0.32489	0.37031	0.32235	0.36441	0.36959
$-\Delta_c U$, Дж	24685.6	28136.6	24492.7	27688.4	28082.2
$-\Delta_c U(\text{ЛЛ})$, Дж	4603.6	7125.8	5858.0	7349.2	7685.6
$-\Delta_c U(\text{п. э.})$, Дж	19998.3	20945.5	18670.7	20265.2	20318.8
$-\Delta_c U(\text{х. н.})$, Дж	50.21	46.86	53.55	58.58	53.55
$\Delta_f U(\text{HNO}_3)$, Дж	33.47	18.41	10.46	15.48	24.25
$m^*/-\Delta_c U(\text{ЛЛ})$, кДж/моль	99.81	99.84	99.92	99.89	99.95
	2741.0	2738.3	2739.0	2742.1	2741.2

Примечание. Среднее значение: $-\Delta_c U^m(\text{ЛЛ}) = 2740.4 \pm 1.2$ кДж/моль.

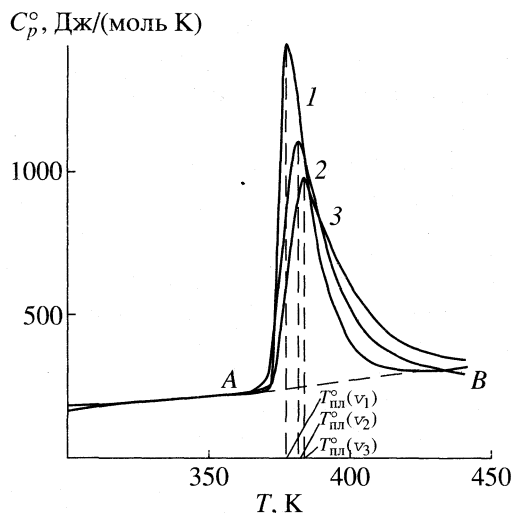


Рис. 1. Теплоемкость L-лактида с проявлениями плавления, полученная в динамическом калориметре при разных скоростях нагрева (v): 1 – $v_1 = 1.6 \times 10^{-2}$, 2 – $v_2 = 2.5 \times 10^{-2}$, 3 – $v_3 = 3.3 \times 10^{-2}$ К/с; $T_{\text{пл}}^{\circ}(v_1)$, $T_{\text{пл}}^{\circ}(v_2)$, $T_{\text{пл}}^{\circ}(v_3)$ – температуры, соответствующие максимальным значениям теплоемкости в интервале плавления.

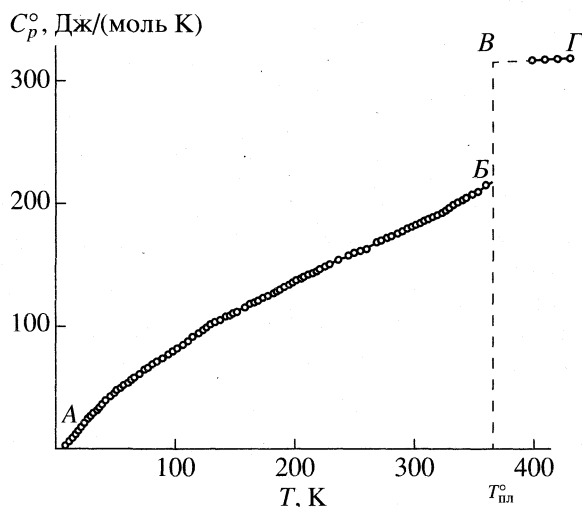


Рис. 2. Теплоемкость L-лактида: AB – кристаллического, BG – жидкого, $T_{\text{пл}}^{\circ}$ – температура плавления, BG – увеличение теплоемкости при плавлении кристаллов ЛЛ, BG получена в динамическом калориметре при скорости нагрева 1.6×10^{-2} К/с.

мажной нити, используемой для поджигания вещества, образование раствора HNO_3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. В изученной области температуры ЛЛ существует в кристаллическом и жидком состояниях (кривые AB и BD соответственно,

рис. 2). Разрыв графика $C_p^{\circ}-T$ обусловлен плавлением кристаллов. В остальном температурная зависимость теплоемкости не имеет каких-либо особенностей: она плавно увеличивается с ростом температуры. Отметим лишь, что для мономера в жидком состоянии рост C_p° в зависимости от T происходит существенно медленнее, чем в кристаллическом состоянии. Обращает на себя внимание существенное увеличение C_p° при переходе ЛЛ из кристаллического в жидкое состояние $\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пл}}^{\circ}) = 97.5$ Дж/(моль К), т.е. почти на 45%. Очевидно, что это дополнительный вклад в величину C_p° молекулярных движений ЛЛ, появившихся в жидкости, после перехода кристалл $\rightarrow$ жидкость.

Кажущаяся теплоемкость в интервале плавления ЛЛ (кривые 1–3, рис. 1) зависит от скорости нагрева калориметра с веществом – явление обычное при измерении величин C_p° в динамических калориметрах. Теплоемкость при температурах ниже и выше температурного интервала плавления не зависит от скорости нагрева.

По экспериментальным данным о теплоемкости ЛЛ рассчитаны изохорная теплоемкость C_V и ее слагаемые: решеточные $C_{V,\text{реш}}$ и атомные $C_{V,\text{ат}}$ вклады (рис. 3). Для оценки C_V использовали формулу Нернста–Линдемана [12]

$$C_p^{\circ} - C_V = A_0 (C_V)^2 T / T_{\text{пл}}^{\circ}, \quad (1)$$

где $A_0 = 0.0052$ моль/(К Дж) – универсальная константа, $T_{\text{пл}}^{\circ}$ – температура плавления. Для расчета $C_{V,\text{реш}}$ и $C_{V,\text{ат}}$ применяли метод Лорда, Альберта, Эндрюса [13]. Согласно [13],

$$C_V = C_{V,\text{реш}} + C_{V,\text{ат}} = 6RD(\Theta_D/T) + R \sum E(\Theta_{E,i}), \quad (2)$$

D и E – символы функции теплоемкости Дебая и Эйнштейна соответственно; Θ_D и $\Theta_{E,i}$ – характеристические температуры; R – универсальная газовая постоянная; i – число атомных колебаний в молекулах рассматриваемых соединений. Функция теплоемкости Дебая описывает решеточный вклад, а функция Эйнштейна – атомный вклад. При этих расчетах принимают, что при $T < 50$ К теплоемкость молекулярных кристаллов представляет собой решеточный вклад, а атомные колебания еще не возбуждены. При этом условии для вычисления значений $C_{V,\text{реш}}$ по экспериментальным данным о C_p° при $T = 30$ К нашли параметр $\Theta_D = 121.72$ К для функции теплоемкости Дебая (2) с шестью степенями свободы ($n = 6$). С этими значениями по уравнению $C_V = 6D(121.72/T)$ вычислили решеточный

вклад теплоемкости ЛЛ для области $0-T_{\text{пл}}^{\circ}$. Атомный вклад в величину C_V рассчитали по уравнению: $C_{V,\text{ат}} = C_V - C_{V,\text{реш}}$, полученному из выражения (2), поскольку соответствующие наборы частот атомных колебаний неизвестны. Получилось, что зависимость $C_{V,\text{реш}}$ от T для ЛЛ – кривая с насыщением (кривая 2, рис. 3); величина $C_{V,\text{реш}}$ становится постоянной уже при $T = 150$ К. Атомное слагаемое плавно увеличивается с ростом температуры (кривая 3, рис. 3), причем вклад атомных колебаний в теплоемкость C_V у ЛЛ появляется только при 40 К. Вклады в C_V атомного и решеточного слагаемых одинаковы при $T = 170$ К.

В заключение отметим, что соотношение $C_p^{\circ}/C_V = \gamma$ для ЛЛ изменяется от 1 до 1.7 с ростом температуры от 0 до $T_{\text{пл}}^{\circ} = 366.6$ К, что в общем обычно для органических кристаллов [14] и обусловлено большим значением отношения α^2/β в формуле $C_p^{\circ} = C_V + \alpha^2 TV/\beta$ (где α – коэффициент термического расширения, V – мольный объем, β – изотермическая сжимаемость), чем у неорганических кристаллов.

Термодинамические параметры плавления. По экспериментальным данным (табл. 2) получили следующие термодинамические параметры плавления ЛЛ при $p = 101.325$ кПа: $T_{\text{пл}}^{\circ} = 366.6 \pm 0.1$ К, $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ} = 16.94 \pm 0.10$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ} = 46.2 \pm 0.3$ Дж/(моль К), $\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пл}}^{\circ}) = 97.5$ Дж/(моль К) – увеличение теплоемкости при переходе от кристаллического к жидкому ЛЛ при температуре плавления. Температура плавления $T_{\text{пл}}^{\circ}$ найдена по экспериментальным данным о $T_{\text{пл}}^{\circ}(v)$ (табл. 2) путем приведения $T_{\text{пл}}^{\circ}(v)$ к $v = 0$. Для этого использовали метод, описанный в [15, 16]. Зависимость $T_{\text{пл}}^{\circ}(v)$ от $v^{1/2}$ экстраполировали к $v^{1/2} = 0$. Энтальпию плавления $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ рассчитали графически, как разность интегралов кажущихся (кривые 1–3, рис. 1) и нормальной (пунктирная линия АВ, рис. 1) зависимости C_p° по температуре в интервале плавления. Средний результат трех опытов принят в качестве мольной энтальпии плавления ЛЛ. Энтропию плавления $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$ вычислили по формуле

$$\Delta S_{\text{пл}}^{\circ} = \Delta H_{\text{пл}}^{\circ}/T_{\text{пл}}^{\circ} \quad (3)$$

Получилось, что энтальпия плавления ЛЛ составляет 5.5 коммунальных энтропий. Коммунальная энтропия, согласно теории плавления Леннарда-Джонса и Девоншира [17], равна $R = 8.314$ Дж/(моль К). Полученное большое значение $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$ для ЛЛ связано, конечно, с различием

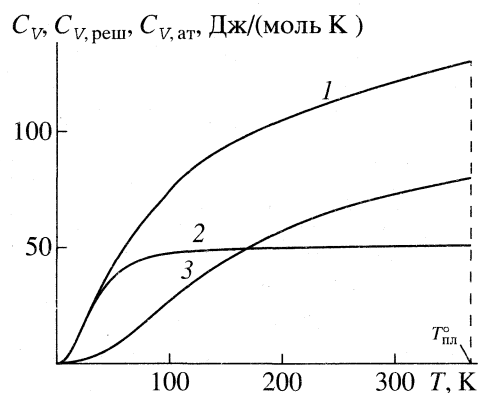


Рис. 3. Изохорная теплоемкость L-лактида C_V (1) и ее слагаемые: решеточный $C_{V,\text{реш}}$ (2) и атомный $C_{V,\text{ат}}$ (3) вклады.

ем упорядоченности молекул в кристаллической решетке и разупорядоченностью в жидкости.

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций (табл. 4) температурную зависимость C_p° экстраполировали от 5 до 0 К по функции теплоемкости Дебая $C_p^{\circ} = nD(\Theta_D/T)$ с

Таблица 4. Термодинамические функции L-лактида ($M = 144.13$ г/моль) при $p = 101.325$ кПа

$T, \text{ К}$	$C_p^{\circ}, \text{ Дж/} / (\text{моль К})$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0), \text{ кДж/моль}$	$S^{\circ}(T), \text{ Дж/} / (\text{моль К})$	$G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0), \text{ кДж/моль}$
кристаллы				
5	0.4044	0.0005	0.1112	0.0001
10	2.950	0.0078	1.023	0.0024
15	7.580	0.0335	3.047	0.0122
20	13.20	0.0852	5.979	0.0343
25	18.95	0.1656	9.543	0.0730
30	24.67	0.2747	13.51	0.1304
40	35.20	0.5747	22.06	0.3078
50	44.36	0.9827	31.11	0.5728
100	82.30	4.173	73.85	3.211
150	110.5	9.016	112.7	7.895
200	135.1	15.18	148.0	14.43
250	160.3	22.60	181.0	22.66
298.15	181.5	30.84	211.1	32.11
300	182.3	31.17	212.2	32.50
350	210.0	40.95	242.3	43.87
366.6	219.5	44.51	252.3	47.97
жидкость				
366.6	317.0	61.45	298.5	47.97
400	318.5	72.06	301.4	58.42
430	320.0	81.64	349.3	68.56

Таблица 5. Стандартные значения энтальпий сгорания и термохимических параметров образования кристаллического L-лактида; $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа

$-\Delta_c H^\circ$	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta_f G^\circ$	$\Delta_f S^\circ$	$\lg K$
кДж/моль			Дж/(моль К)	
2737.9 ± 1.2	765.6 ± 1.2	540.3 ± 1.6	755.5 ± 1.5	94.8

параметрами $n = 6$ и $\Theta_D = 106.47$ К. С этими параметрами функция теплоемкости Дебая описывает экспериментальные значения C_p° в интервале 5–10 К с погрешностью ~1%. При расчете функций принимали, что при $T < 5$ К уравнение Дебая воспроизводит значения C_p° приблизительно с той же погрешностью. Функции вычислены по данным зависимости $C_p^\circ = f(T)$, температурам и

энтальпиям физических превращений по известным методикам [18]. Полагаем, что погрешность вычисленных значений функций составляет от 2 до 1% при $T < 30$ К, 0.5% – в интервале 30–80 К, 0.2% в интервале 80–330 К и около 1–1.5% – в интервале 330–430 К.

Энтальпия сгорания и термохимические параметры образования. По среднему значению $\Delta_c U(\text{ЛЛ})$ вычислили $\Delta_c U^\circ(\text{ЛЛ})$ и $\Delta_c H^\circ(\text{ЛЛ})$ при стандартном давлении (табл. 3). Методики расчета $\Delta_c U^\circ$ по значению $\Delta_c U$, а также $\Delta_c H^\circ$ по значению $\Delta_c U^\circ$ аналогичны опубликованным в [19]. В табл. 3 приведены также энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования ЛЛ. При расчете $\Delta_f H^\circ$ использовали стандартные энтальпии образования жидкой воды и газообразной двуокиси углерода, приведенные в работе [20]. Энтропию образования рассчитали по нашим калориметрическим данным об энтропии ЛЛ (табл. 4) и литературным

Таблица 6. Термодинамические параметры получения L-лактида ($p = 101.325$ кПа)

T , К	Состояние*	$-\Delta H_f^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S_f^\circ$, Дж/(моль К)	$-\Delta G_f^\circ$, кДж/моль	Литература
I: L-молочная кислота $\longrightarrow$ L-лактид + 2H ₂ O					
298.15	к; к; ж	-50.9	-66.4	-31.1	данные авторов, [22–24]
II: DL-молочная кислота $\longrightarrow$ L-лактид + 2H ₂ O					
298.15	ж; к; ж	-11.7	33.0	-21.5	данные авторов, [23–25]
400	ж; ж; г	-10.3	182.2	-30	
III: DL-молочная кислота $\longrightarrow$ DL-лактид + 2H ₂ O					
298.15	ж; к; ж	14.8	31.4	5.4	данные авторов, [23–27]
400	ж; ж; г	-81	-219	7	
IV: DL-лактид $\longrightarrow$ L-лактид					
298.15	к; к	-26.5	1.6	-24.0	данные авторов, [26, 27]
400	ж; ж	-21.0	36.8	-32.0	

* к – кристаллический, ж – жидкий, г – газообразный.

Таблица 7. Термодинамические свойства кристаллического DL-лактида и L-лактида при $T = 298.15$ К

Свойство	DL-лактид ^{а)}	L-лактид	Δ
$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	31.17	30.84	-0.33
$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	213.1	211.1	-2
$G^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	-32.37	-32.11	-0.26
$T_{пл}^\circ$, К	397.1	366.61	-30.5
$\Delta H_{пл}^\circ$, кДж/моль	24.7 ± 0.2	16.94 ± 0.10	-7.8
$\Delta S_{пл}^\circ$, Дж/(моль К)	62.2 ± 0.5	46.20 ± 0.30	-16
$\Delta_c H^\circ$, кДж/моль	-2712.5 ± 1.7	-2737.9 ± 1.2	-25.4
ΔH_f° , кДж/моль	-792.1 ± 1.7	-765.6 ± 1.2	26.5
$\Delta_f S^\circ$, Дж/(моль К)	-753.3 ± 0.7	-755.5 ± 1.5	-2.2
$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	-567.7 ± 1.9	-540.3 ± 1.6	-27.4

а) Свойства DL-лактида опубликованы нами ранее в работах [26, 27].

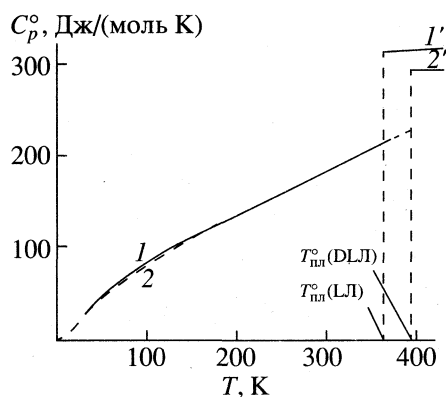
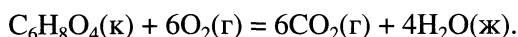


Рис. 4. Теплоемкости ЛЛ и DLЛ: непрерывная кривая C_p° L-лактида (1 – кристаллического, 1' – жидкого), пунктирная – C_p° DL-лактида (2 – кристаллического, 2' – жидкого).

данным [20] об энтропиях газообразных водорода и кислорода, а углерода в форме графита.

Энергию Гиббса образования вычислили по значениям $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$. Значения всех величин, приведенных в табл. 5, относятся к процессу при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа:



В круглых скобках приведены физические состояния реагентов: к – кристаллический, ж – жидкий, г – газообразный.

Термодинамические параметры реакций получения L-лактида. В табл. 6 представлены термодинамические параметры реакций получения ЛЛ из LMK, DLMK и DLЛ, вычисленные по нашим калориметрическим и литературным данным [21–27]. Как видно из табл. 6, при $T = 298.15$ К и стандартном давлении равновесие процесса I практически полностью сдвинуто влево. Однако повышение температуры и давления приводит к смещению равновесия I вправо и используется при промышленном получении ЛЛ [6]. Оказывается, что процесс получения ЛЛ из DLMK (процесс II) термодинамически затруднен. При тех же физических условиях возможна самопроизвольная реакция превращения DLMK и DLЛ (процесс III). Превращение DLЛ в ЛЛ при тех же физических условиях термодинамически затруднено и повышение температуры приводит к росту значения ΔG_r° (процесс IV).

Сравнение термодинамических свойств DL- и L-лактоидов. Теплоемкости кристаллических DLЛ и ЛЛ совпадают в пределах погрешностей измерений (рис. 4). Однако значения C_p° жидких изомеров различаются приблизительно на 7%: C_p° у ЛЛ больше, чем у DLЛ.

В табл. 7 сравнены термодинамические свойства ЛЛ и DLЛ. В колонке “Δ” приведены различия свойств ЛЛ и DLЛ. Видно, что термодинамические функции и энтропии образования изомеров различаются сравнительно мало. Однако сильно различаются параметры плавления. Интересно, что температура плавления у DLЛ примерно на 30 К больше, чем у ЛЛ, а энтальпия плавления почти на 8 кДж/моль. Это, в свою очередь, обуславливает различие энтальпий сгорания и образования, а также функции Гиббса образования изомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hyon S.-Y., Jamshidi K., Okada J. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1983. V. 24. № 1. P. 7.
2. Postema A.R., Luiten A.H., Penning A.Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 39. № 6. P. 1265.
3. Хомяков А.К., Власова Т.В., Людвиг Е.Б. // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. № 10. С. 2217.
4. Crijsma D.W., Nijenhuis A.J., Pennings A.J. // Polymer. 1990. V. 30. T11. H. 2201.
5. Овчинникова Т.Н., Петровский П.В., Богачев Ю.С., Людвиг Е.Б. // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31А. № 5. С. 935.
6. Kulkarni R.K., Pani K.C., Neuman C., Leonard F. // Arch. surg. 1966. V. 93. P. 839.
7. Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
8. Косов В.И., Мальшев В.М., Мильнер Г.А. и др. // Измер. техника. 1985. № 11. С. 195.
9. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 1620.
10. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vechor A.A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
11. Лебедев Б.В., Купарисова Е.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351.
12. Физика и химия твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1986. С. 97 (Physics and Chemistry of the organic solid state / Ed. by D. Tox, M.M. Lates, A. Weissberger. N.Y.; L.: 1965. V. 1.)
13. Lord R.C., Ahlberg J.E., Andrews D.H. // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 649.
14. Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 305 с.
15. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
16. Illers K. // Europ. Polym. J. 1974. V. 10. P. 911.
17. Lennard-Jons J.E., Devonshire A.F. // Proc. Roy. Soc. (London). 1937. V. A163. № A912. P. 53; 1938. V. A165. № A920. P. 1.
18. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Изд-во ГГУ, 1989. 112 с.
19. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч. II. М.: Изд-во МГУ, 1966. С. 13.

20. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1972. Т. 2.
21. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. I. Ч. I.
22. *Huffman H.M., Ellis E.L., Borsook H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 297.
23. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 805 с.
24. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. I. Кн. 2. Таблицы термодинамических свойств. М.: Наука, 1978. Таблица Д. 3. С. 310.
25. *Parks S., Thomas S.B., Light D.W.* // J. Chem. Phys. 1936. V. 4. № 1. P. 64.
26. *Кулагина Т.Г., Лебедев Б.В., Купарисова Е.Г. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24А. № 7. С. 1496.
27. *Кулагина Т.Г., Лебедев Б.В., Купарисова Е.Г.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 11. С. 2665.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРИДОВ КОБАЛЬТА В ОБЛАСТИ 5–270 К

© 1999 г. Н. Н. Сирота*, В. Д. Соломенник**,
В. В. Новиков**, В. А. Винокуров**, Б. И. Корнев**

* Московский государственный университет природообустройства

** Брянский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 05.03.98 г.

Измерена низкотемпературная теплоемкость боридов кобальта Co_3B в области температур от 5 до 286 К и Co_2B – от 5 до 266 К. Образцы синтезированы из чистого кобальта и аморфного бора. Рентгенографически установлены гомогенность образцов и соответствие их стехиометрическому составу. Теплоемкость измерена в низкотемпературном калориметре типа Нернста–Стрелкова. По данным о C_p рассчитаны термодинамические функции ΔH_T° , S_T° и ΔG_T° в интервале температур 5–300 К.

В системе Co-B существуют бориды Co_3B , Co_2B , CoB дальтониidного типа с узкой концентрационной областью [1]. В некоторых метастабильных условиях протекает эвтектическая реакция $\text{Co-Co}_2\text{B}$, исключая появление борида Co_3B . В табл. 1 приведены данные, характеризующие структуру, температуры плавления и некоторые свойства указанных боридов [2].

В настоящей работе исследована температурная зависимость теплоемкости, рассчитаны характеристические термодинамические функции боридов кобальта Co_3B , Co_2B в дополнение к данным о термодинамических свойствах CoB [4].

Исследуемые бориды были получены прямым синтезом из дисперсных порошков электролитического кобальта чистотой 99.996% и аморфного бора. Перемешанная и растертая смесь порошков стехиометрического состава брикетировалась под давлением 5 кбар и подвергалась отжигу в атмосфере очищенного гелия при температуре, близкой к температуре плавления в течение 1.5–2 ч. Брикет после синтеза растирался. Из полученного порошка выпрессовывались образцы для калориметрических измерений в форме цилиндров диаметром 12 мм, высотой 12–15 мм, которые затем отжигались при температуре синтеза в течение 3 сут. Гомогенность исследуемых образцов и соответствие стехиометрическому составу контролировались рентгенографически.

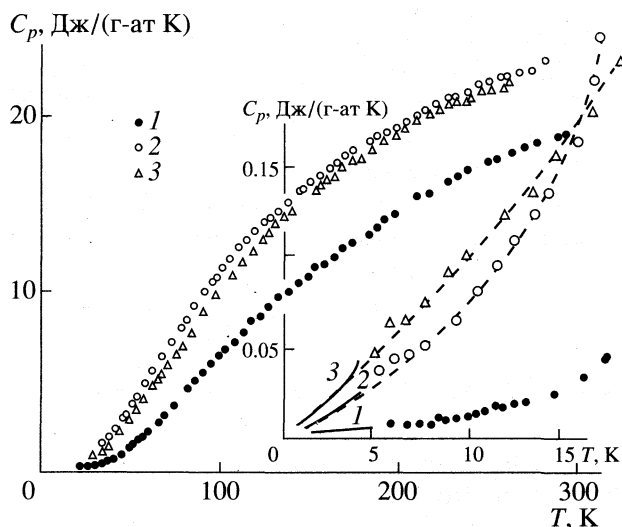
Измерения температурной зависимости теплоемкости в интервале 4–300 К производились в низкотемпературном калориметре типа Нернста–Стрелкова с шагом 1–1.5 К в диапазоне 4–20 К и 2–5 К – в диапазоне 20–300 К. Описание калориметра и принятой методики измерений дано в работе [5]. Погрешность измерений по отношению

к измеряемой величине в интервале 4–20 К не превышает 2.5%, при 20–300 К – ~0.5%.

В табл. 2 приведены экспериментальные величины удельной теплоемкости боридов Co_2B и Co_3B в изученном интервале температур. На рисунке представлены экспериментальные зависимости теплоемкости изученных боридов, сопоставленные с низкотемпературными (1.5–4.2 К) данными [6]. В области 10–30 К кривые температурной зависимости теплоемкости аппроксимированы полиномами вида

$$c = aT + bT^{3/2} + cT^3. \quad (1)$$

Коэффициенты a , b , c определяют соответствен-



Экспериментальные значения теплоемкости боридов кобальта: 1 – CoB , 2 – Co_3B , 3 – Co_2B . Сплошные кривые – соответствующие зависимости $C_p(T)$ по данным [6], пунктир – расчет по соотношению (1).

Таблица 1. Характеристики боридов кобальта [2]

Соединение	Структура	Параметры решетки, нм			$T_{пл}$, К [3]	$\rho \times 10^8$, Ом м (293 К)	T_c , К
		a	b	c			
Co ₃ B	ромб., D_{2h}^{16} , Fe ₃ C	0.5225	0.6629	0.4408	1383	28	747
Co ₂ B	тетр., D_{4h}^{18} , CuAl ₄	0.5016	—	0.4220	1538	33	433
CoB	ромб., D_{2h}^{16} , FeB	0.5253	0.3043	0.3956	1460	76	477

Таблица 2. Экспериментальные значения удельной теплоемкости боридов кобальта, Дж/(г К)

T , К	$C_p(\text{Co}_2\text{B})$	T , К	$C_p(\text{Co}_2\text{B})$	T , К	$C_p(\text{Co}_3\text{B})$	T , К	$C_p(\text{Co}_3\text{B})$
5.28	0.00109	109.76	0.2540	5.02	0.00079	123.51	0.2866
5.86	0.00149	116.13	0.2711	6.59	0.00102	128.10	0.2961
6.85	0.00158	122.17	0.2854	7.89	0.00114	132.55	0.3049
7.85	0.00174	126.56	0.2999	9.31	0.00145	137.03	0.3142
9.17	0.00219	130.84	0.3072	11.82	0.00206	141.62	0.3232
10.25	0.00249	135.96	0.3214	13.88	0.00270	146.74	0.3329
12.42	0.00293	140.22	0.3302	17.57	0.00472	150.14	0.3381
13.86	0.00319	144.20	0.3368	21.29	0.00733	154.27	0.3439
15.41	0.00389	157.81	0.3649	25.24	0.01217	159.67	0.3538
17.46	0.00496	160.39	0.3694	29.40	0.01780	164.31	0.3608
19.31	0.00564	163.94	0.3763	34.49	0.02844	169.22	0.3685
21.37	0.00783	168.41	0.3834	37.49	0.03584	174.37	0.3762
23.61	0.01012	173.70	0.3913	40.49	0.04323	178.69	0.3825
26.30	0.01294	178.74	0.4013	43.45	0.05151	186.89	0.3932
28.55	0.01620	184.71	0.4080	46.60	0.06041	191.71	0.3998
31.23	0.01916	190.38	0.4174	49.95	0.07081	197.16	0.4048
34.55	0.02658	195.89	0.4255	53.44	0.08192	202.58	0.4097
39.19	0.03700	201.32	0.4331	57.01	0.09284	207.86	0.4152
45.09	0.05153	207.96	0.4428	60.64	0.1046	213.07	0.4233
50.65	0.06852	212.39	0.4518	64.29	0.1166	218.21	0.4279
55.10	0.08097	216.92	0.4549	69.98	0.1388	223.56	0.4338
58.97	0.09731	221.57	0.4705	74.99	0.1569	229.14	0.4378
65.41	0.1144	226.31	0.4684	79.57	0.1749	234.64	0.4432
66.40	0.1177	231.15	0.4726	83.06	0.1803	239.69	0.4499
68.09	0.1236	236.29	0.4770	88.14	0.1926	243.98	0.4512
72.12	0.1376	241.69	0.4808	93.40	0.2166	249.48	0.4586
77.45	0.1562	244.84	0.4839	97.95	0.2255	254.92	0.4599
81.15	0.1609	250.09	0.4898	100.42	0.2317	260.23	0.4723
84.78	0.1795	255.52	0.4941	104.86	0.2435	265.59	0.4721
93.69	0.2080	260.67	0.4991	109.29	0.2546	270.10	0.4732
99.80	0.2274	265.86	0.5076	113.99	0.2654	274.89	0.4781
104.13	0.2348			118.77	0.2762	285.87	0.4917

но электронный, магнитный и решеточный вклады в теплоемкость.

Для Co₂B и Co₃B получены следующие значения коэффициентов: $a = 9.71 \times 10^{-3}$ и 5.02×10^{-3} Дж/(г-ат К²), $b = 0$ и 2.91×10^{-4} Дж/(г-ат К^{5/2}), $c = 4.75 \times 10^{-6}$ и 1.55×10^{-5} Дж/(г-ат К⁴) соответственно.

При повышенных температурах ($T > 30$ К) зависимости теплоемкости сглажены полиномами пятой степени:

для Co₂B

$$C_p(T) = -4.0419 \times 10^{-2}T + 2.9107 \times 10^{-3}T^2 - 2.1197 \times 10^{-5}T^3 + 6.4680 \times 10^{-8}T^4 - 7.3969 \times 10^{-11}T^5,$$

Таблица 3. Сглаженные значения теплоемкости ($C_p(T)$, Дж/(г-ат К)) энтальпии ($\Delta H_T^\circ = H_T^\circ - H_0^\circ$, Дж/г-ат), энтропии (S_T° , Дж/(г-ат К)), энергии Гиббса ($\Delta G_T^\circ = G_T^\circ - G_0^\circ$, Дж/г-ат) боридов кобальта

T, K	Co ₂ B				Co ₃ B			
	C_p	H_T°	S_T°	$-\Delta G_T^\circ$	C_p	H_T°	S_T°	$-\Delta G_T^\circ$
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0.048	0.12	0.049	0.125	0.0302	0.071	0.028	0.069
10	0.103	0.52	0.099	0.470	0.0748	0.47	0.067	0.200
20	0.276	2.23	0.219	2.15	0.291	2.18	0.169	1.21
30	0.775	7.16	0.409	5.11	0.910	7.11	0.388	4.53
40	0.663	19.06	0.798	12.90	1.988	21.72	0.787	9.76
50	2.841	41.40	1.23	20.10	3.377	48.37	1.38	20.63
60	4.191	76.49	1.87	35.71	4.907	89.73	2.13	38.07
70	5.599	125.4	2.62	58.00	6.457	146.6	3.00	63.41
80	7.000	188.4	3.46	88.41	7.959	218.7	3.96	98.09
90	8.353	265.2	4.36	127.2	9.375	305.5	4.98	142.7
100	9.638	355.2	5.31	158.8	10.69	405.9	6.03	197.1
120	11.97	571.9	7.28	301.7	13.03	643.7	8.19	338.9
140	14.01	832.0	9.28	467.2	15.00	924.6	10.35	524.4
160	15.74	1130	11.26	671.6	16.63	1242	12.47	753.2
180	17.26	1460	13.22	919.6	18.08	1589	14.51	1023
200	18.57	1819	15.09	1199	19.29	1963	16.48	1333
220	19.72	2202	16.92	1520	20.34	2360	18.34	1675
240	20.74	2607	18.68	1876	21.26	2776	20.15	2060
260	21.63	3031	20.37	2265	22.06	3209	21.88	2480
273.15	22.16	3321	21.44	2535	22.53	3504	22.97	2770
280	22.43	3472	22.00	2688	22.77	3658	23.54	2933
290	22.80	3698	22.80	2914	23.10	3887	24.35	3175
300					23.40	4120	25.14	3422

для Co₃B

$$C_p(T) = -5.0952 \times 10^{-2}T + 3.6470 \times 10^{-3}T^2 - 2.8962 \times 10^{-5}T^3 + 9.4513 \times 10^{-8}T^4 - 1.1298 \times 10^{-10}T^5.$$

Различие величин теплоемкости Co₂B и Co₃B при низких температурах (ниже 30 К) обусловлено, главным образом, различным вкладом в теплоемкость газа свободных электронов и заметной магнитной составляющей Co₃B. При повышенных температурах определяющим становится решеточный вклад, различный для веществ с разной кристаллической структурой.

По сглаженным значениям теплоемкости $C_p(T)$ рассчитаны температурные изменения энтропии S_T° , энтальпии $\Delta H_T^\circ = H_T^\circ - H_0^\circ$, энергии Гиббса $\Delta G_T^\circ = G_T^\circ - G_0^\circ$, приведенные в табл. 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. М.: Металлургия, 1976. 500 с.
2. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолапова. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
3. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
4. Сирота Н.Н., Винокуров В.А., Новиков В.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 785.
5. Sirota N.N., Antjukhov A.M., Novikov V.V., Fjodorov V.A. // Cryst. Res. and Technology. 1982. V. 17. № 3. P. 279.
6. Kuentzler M.R. // Comp. rend. 1968. V. 266B. № 17. P. 1099.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.31:536:541.22

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3-x\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$

© 1999 г. М. В. Патракеев*, Э. Б. Митберг*, А. А. Лахтин*, И. А. Леонидов*,
Л. Г. Загорская*, В. Л. Кожевников*, В. И. Воронин**

Российская академия наук, Уральское отделение

**Институт химии твердого тела, Екатеринбург*

***Институт физики металлов, Екатеринбург*

Поступила в редакцию 16.03.98 г.

Методом кулонометрического титрования определено равновесное содержание кислорода в твердом растворе $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$) в диапазоне температур 600–850°C и давлений кислорода $10^{-5} \leq p(\text{O}_2) \leq 1$ атм. Рассчитаны концентрационные зависимости парциальной энтальпии и энтропии растворения кислорода. Измерены зависимости коэффициента термо-ЭДС и электропроводности от параметров δ и x . Полученные данные интерпретированы в предположении о наличии в твердом растворе нескольких типов интеркалированных ионов кислорода, отличающихся энергией связи.

Известно, что соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ допускает селективную замену меди в структурно неэквивалентных позициях [1, 2]. Например, ионы цинка и никеля замещают медь $\text{Cu}(2)$ в комплекстных плоскостях $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ и практически не влияют на содержание кислорода в базовой плоскости переменного состава $\text{Cu}(1)\text{O}_\delta$. Ионы кобальта занимают позиции $\text{Cu}(1)$, причем содержание кислорода может быть даже несколько больше, чем в исходном купрате. Различие, впрочем, не так велико, как следовало бы ожидать для тетрагональной решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$, поскольку число заполненных кислородных позиций базовой плоскости (структурно, казалось бы, эквивалентных) не превышает 60% даже для составов с $x = 1$ [3]. Поэтому исследование поведения термодинамических функций и электрических свойств $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ в широком диапазоне значений δ представляет интерес, так как может прояснить, является ли причиной относительно низкой заселенности нарастающее отталкивание ионов кислорода и локальное нарушение тетрагональной симметрии, приводящее к энергетической неравноценности позиций кислорода в базовой плоскости.

Независимо от характера допирования и даже при условии сохранения достаточно высокой концентрации кислорода замещение меди быстро приводит к переходу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ в состояние с полупроводниковым характером температурной зависимости электропроводности, однако, механизм перехода, по-видимому, не является единым. Так, наличие ионов никеля или цинка нарушает структурную когерентность плоскостей $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ и усиливает локализацию носителей заряда. Введение

кобальта в позиции $\text{Cu}(1)$, казалось бы, не должно приводить к подобным катастрофическим изменениям в проводящей плоскости, а концентрация дырок могла бы и увеличиться за счет роста содержания кислорода. Тем не менее электропроводность падает, а ее температурная зависимость приобретает все более выраженный полупроводниковый характер [4]. Понимание причин изменений свойств $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при допировании кобальтом возможно на основе данных о природе, энергетике и подвижности преобладающих дефектов в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$. Такую информацию в первую очередь могут дать зависимости равновесного содержания кислорода и электрофизических свойств твердого раствора $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ от концентрации кобальта, давления кислорода и температуры, однако, соответствующие систематические данные в литературе отсутствуют. Поэтому целью настоящей работы стало экспериментальное построение равновесных $p(\text{O}_2)$ – T – δ -диаграмм для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$, определение соответствующих изменений парциальной энтальпии и энтропии растворения кислорода, а также измерение высокотемпературных электропроводности и термо-ЭДС в зависимости от значений x и δ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$, где $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$, синтезировали из оксидов Y_2O_3 , CuO , Co_3O_4 и карбоната BaCO_3 . Соответствующие стехиометрические смеси исходных реагентов отжигали в динамическом форвакууме при 820–850°C до полного разложения карбоната бария. Последующие отжижки проводили на воздухе при

900–950°C. На промежуточных стадиях синтеза материал гомогенизировали и таблетировали.

Контроль фазового состава осуществляли методом рентгеновского анализа с помощью дифрактометра ДРОН 2.0 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Полученные образцы являлись однофазными в пределах точности метода. Для уточнения структурных параметров дополнительно использовали метод порошковой нейтрографии. Анализ нейтрографических данных, полученных при комнатной температуре, выполняли с помощью программы, предложенной в работе [5]. Структура всех синтезированных образцов с $x \neq 0$ являлась тетрагональной. Концентрация кобальта, определенная по заселенности структурных позиций $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$, соответствовала его номинальному содержанию.

Содержание кислорода в синтезированных образцах определяли методом термогравиметрии при помощи термоанализатора TG-DTA-92 (Setaram) с использованием газовой смеси 5% H_2 + 95% N_2 . Значение абсолютной погрешности в определении величины δ не превышало 0.005. Измерение равновесного содержания кислорода в зависимости от температуры и давления проводили методом кулонометрического титрования. Основная погрешность метода в случае его обычной реализации, подробно описанной в работах [6, 7], обусловлена неконтролируемым переносом кислорода в измерительную ячейку вследствие небольшой собственной электронной проводимости твердого электролита, из которого сделана ячейка. С целью снижения экспериментальной ошибки в данной работе измерительную электрохимическую ячейку помещали в дополнительную изолирующую ячейку, которую использовали для минимизации градиента давления кислорода по стенке измерительной ячейки и снижения неконтролируемого массопереноса кислорода (рис. 1). Парциальное давление кислорода в объеме измерительной ячейки определяли, используя соотношение

$$\lg(p(\text{O}_2)) = \frac{20.159}{T}(E_i + E_e) - 0.69, \quad (1)$$

где E_i – потенциал на датчике измерительной ячейки, E_e – потенциал на датчике изолирующей ячейки. Кулонометрическое титрование проводили дискретно, изменяя содержание кислорода в объеме измерительной ячейки электрохимическим насосом. При этом насос изолирующей ячейки работал в режиме автоматического поддержания минимального потенциала на датчике измерительной ячейки. Величина потенциала E_i в процессе эксперимента не превышала по абсолютной величине 2 мВ. В результате погрешность определения δ относительно реперной точки не превышала 0.001.

Для измерений высокотемпературной проводимости четырехзондовым методом и определе-

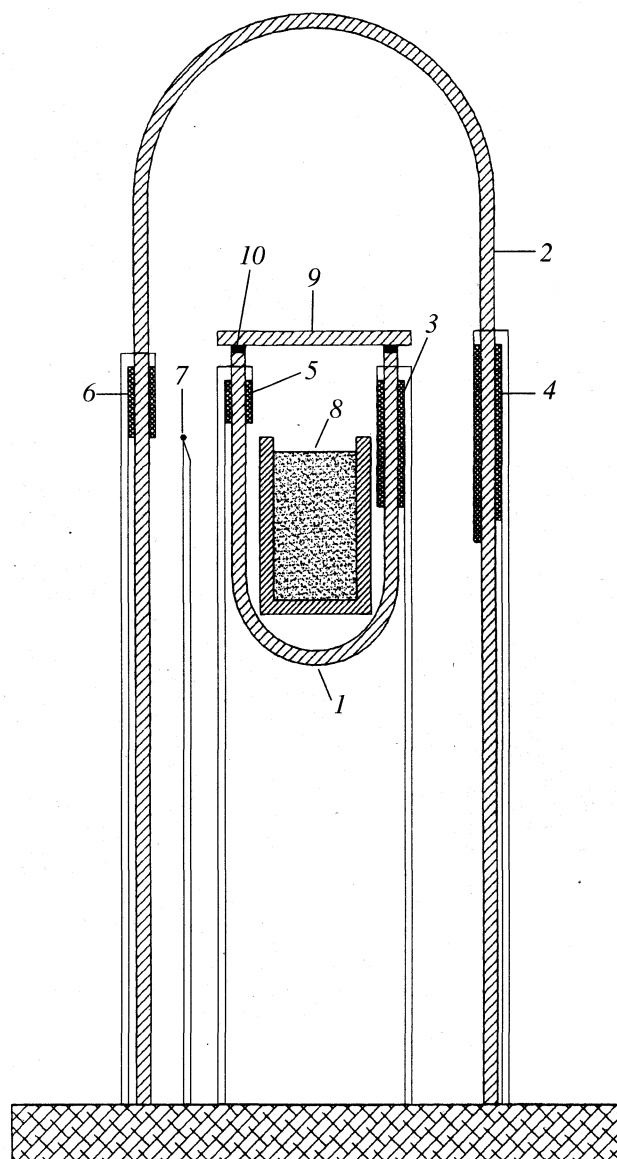


Рис. 1. Схема эксперимента по кулонометрическому титрованию; 1 и 2 – измерительная и изолирующая электрохимические ячейки из твердого электролита $\text{ZrO}_2(\text{Sc}_2\text{O}_3)$, 3 и 4 – внутренний и внешний кислородные насосы, 5 и 6 – внутренний и внешний кислородные датчики, 7 – термопара, 8 – исследуемый материал (масса ≈ 200 мг, объем ≈ 0.5 см³), 9 – крышка из $\text{ZrO}_2(\text{Sc}_2\text{O}_3)$, 10 – высокотемпературный клей.

ния термо-ЭДС использовали прямоугольные керамические образцы $2 \times 2 \times 18$ мм. Токовые и потенциальные электроды были изготовлены из платины. Температурный градиент вдоль образца составлял ~ 10 К/см. Измеренную термо-ЭДС корректировали с учетом абсолютных значений термо-ЭДС платины [8]. Измерения осуществляли в ячейке, аналогичной показанной на рис. 1, что позволяло менять и независимо контролировать парциальное давление кислорода над образ-

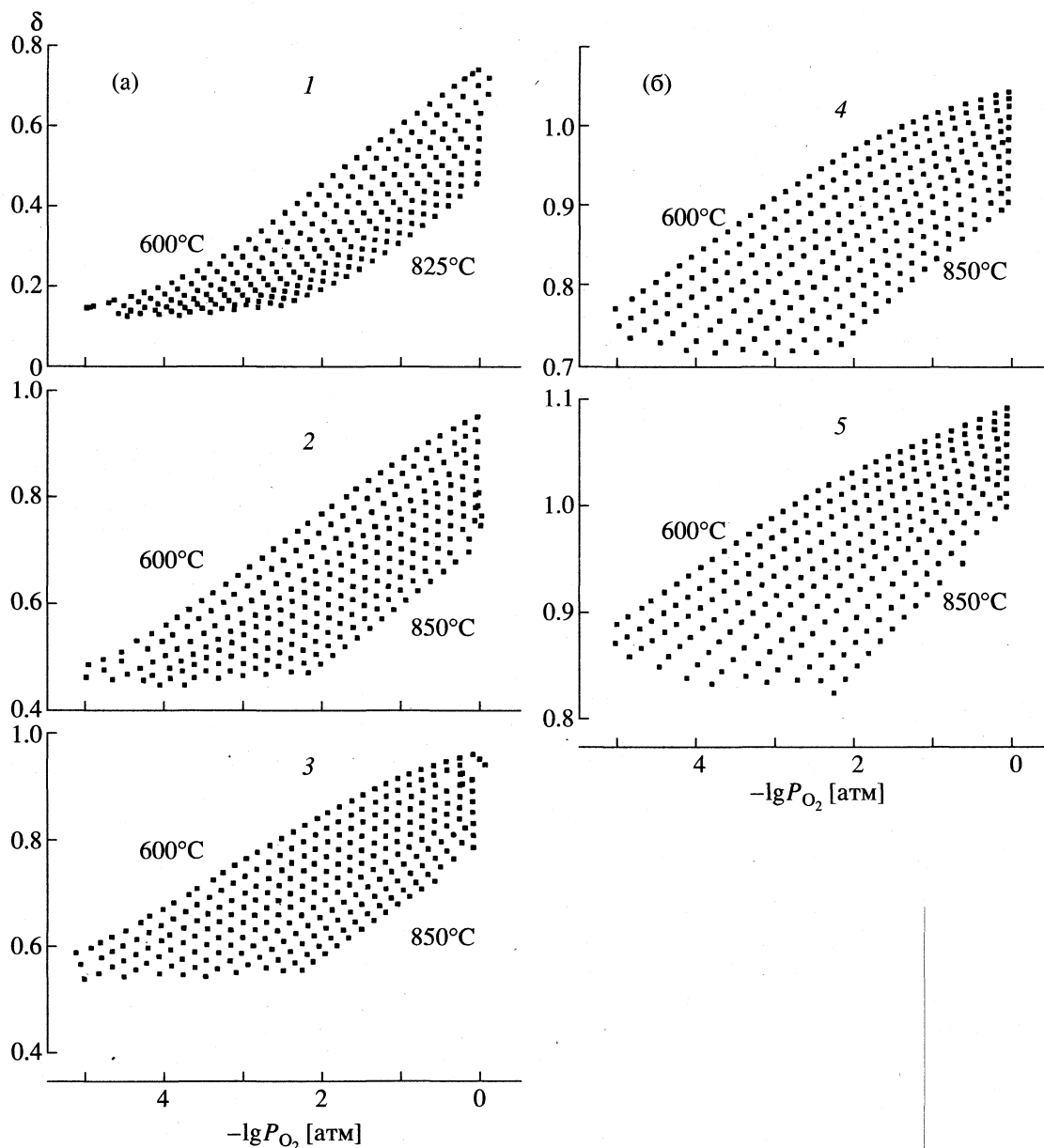


Рис. 2. Зависимости равновесного содержания кислорода в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ от давления кислорода при различных температурах. Температурный интервал между изотермами составляет 25°C ; а: $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3); б: $x = 0.6$ (4), 0.8 (5).

цом. Электрические параметры измеряли с помощью универсального нановольтметра Solartron 7081. Содержание кислорода в образце при заданных давлениях кислорода и температуре рассчитывали, используя полученные в кулонометрических экспериментах данные.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости содержания кислорода δ от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ с $x = 0, 0.2,$

0.4, 0.6, 0.8. Соответствующие изменения химического потенциала интеркалированного кислорода при его постоянной концентрации являются практически линейными функциями температуры во всем диапазоне изученных давлений и значений x . Аналогичные линейные зависимости ранее получены для ряда других купратов [9–12]. Данное поведение химического потенциала позволяет рассчитать парциальную энтальпию $\Delta\bar{H}_0(\delta)$ и энтропию $\Delta\bar{S}_0(\delta)$ кислорода и указывает на их независимость от температуры в изученном диапазоне. Результаты приведены на рис. 3.

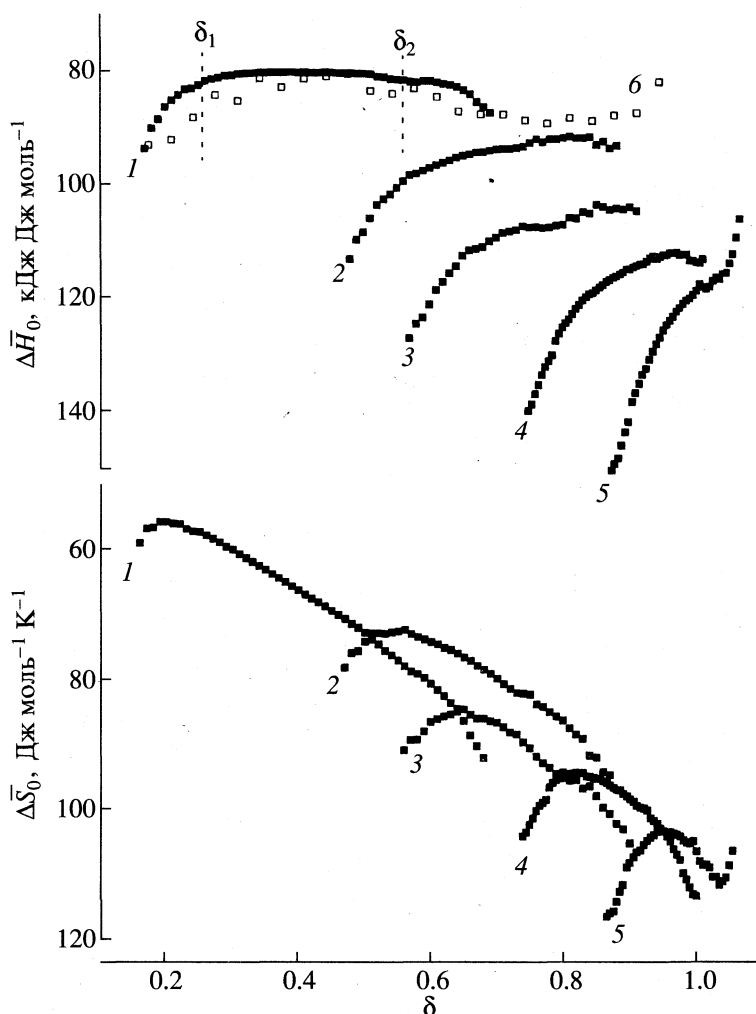


Рис. 3. Зависимости парциальной мольной энтальпии и энтропии кислорода от содержания кислорода в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$; $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5); 6 – данные [13] для $x = 0$.

На концентрационных зависимостях термодинамических функций можно выделить три характерных области, границы которых отвечают некоторым значениям δ_1 и δ_2 , обозначенным на рис. 3 для случая $x = 0$. Значения энтальпии кислорода для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ в интервале $0.25 \leq \delta \leq 0.55$ практически постоянны и хорошо согласуются с полученными для тетрагональной фазы 77–84 кДж/моль [13–16], а энтропия монотонно уменьшается с ростом δ . Это указывает на то, что модель идеального решеточного газа является хорошим приближением для описания свойств интеркалированного кислорода. Аналогичные участки $\delta_1 < \delta < \delta_2$ со слабой концентрационной зависимостью энтальпии и монотонным уменьшением энтропии можно видеть и для составов $x \neq 0$, хотя протяженность соответствующих интервалов δ_1 – δ_2 уменьшается по мере роста x . Очевидно, что это связано с уменьшением в базовой плоскости доли ионов кислорода, координиро-

ванных ионами меди. Монотонное понижение энтальпии этих участков с увеличением содержания кобальта указывает на возрастание энергии связи подвижного кислорода с базовой плоскостью.

Уменьшение $\Delta\bar{H}_0(\delta)$ и более быстрое падение $\Delta\bar{S}_0(\delta)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ при содержаниях кислорода выше характерных значений δ_2 указывает на образование локально упорядоченных металл-кислородных кластеров в базовой плоскости в пределах в среднем тетрагональной фазы. В случае $x = 0$ это приводит к переходу структуры в орторомбическую модификацию при $\delta \approx 0.6$ [15, 16], тогда как образцы с $x \neq 0$ остаются тетрагональными. В целом ход термодинамических функций при $\delta > \delta_1$ показывает, что поведение интеркалированного кислорода в базовой плоскости может быть описано моделью слабо взаимодействующего решеточного газа. Учет небольшого эффективного отталкивания позволяет весьма точ-

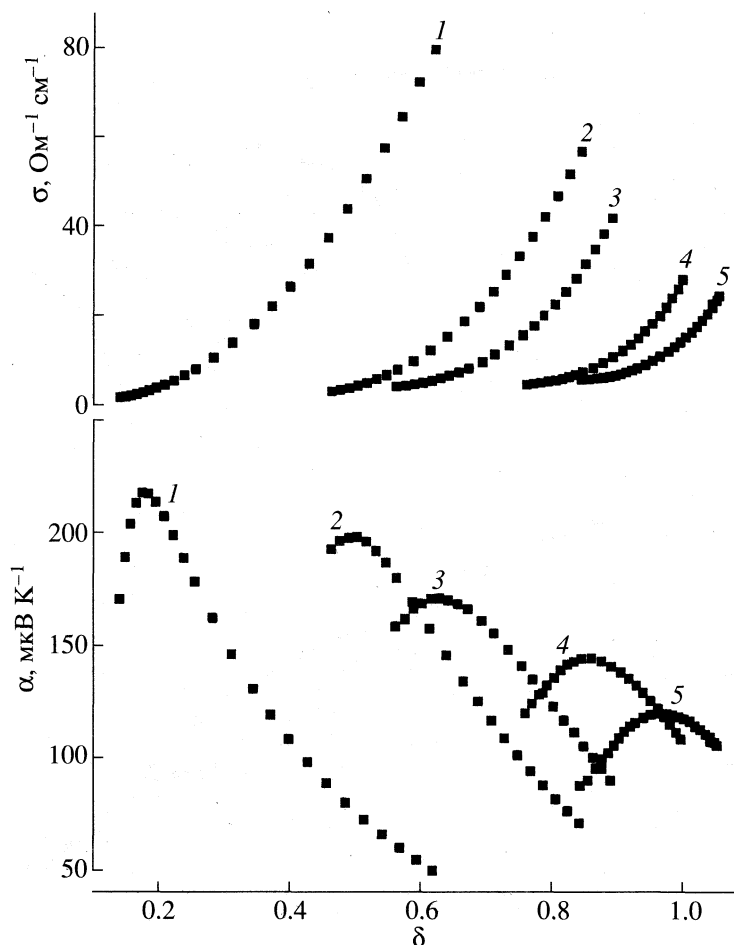


Рис. 4. Зависимости удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС от содержания кислорода при 700°C; $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5).

но описать параметры структурного перехода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ и не приводит к сильной концентрационной зависимости энтальпии вне пределов области перехода [17] вплоть до значений $\delta \approx 1$. Дальнейшее увеличение содержания кислорода должно приводить к началу заполнения позиций, уже имеющих ионы кислорода в ближних узлах, а именно позиций O(5), окруженных в орторомбической фазе занятыми узлами O(1). Тогда энтальпия реакции растворения кислорода должна резко возрасти.

Действительно, в образце с наиболее высоким содержанием кобальта ($x = 0.8$), несмотря на тетрагональную структуру, наблюдаются резкое увеличение энтальпии и характерная особенность концентрационной зависимости энтропии в области $\delta > 1$, что свидетельствует о начале заполнения кислородом менее энергетически выгодных позиций. На фоне отсутствия в этой области каких-либо особенностей на зависимостях электрофизических свойств (рис. 4) такое поведение свидетельствует в пользу того, что в квадратной решетке кислородных позиций базовой плос-

кости тетрагональной фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ существует локальное упорядочение ионов кислорода, вероятно, аналогичное цепочкам орторомбической фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. Разрастанию микроскопических орторомбических доменов и установлению дальнего порядка, вероятно, препятствует в целом неупорядоченное расположение ионов кобальта и меди в базовой плоскости или, как это предложено в работе [4], формирование множественных плоскостей двойникования.

Уменьшение содержания кислорода ниже значений δ_1 также приводит к заметному изменению хода термодинамических функций. Изменение более резко отражается на парциальной энтропии, отклонение которой от "идеального" поведения наблюдается при $\delta_1 \approx 0.25, 0.57, 0.65, 0.81, 0.93$ для образцов $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ соответственно. В случае $x = 0$ это частично можно объяснить истощением позиций кислорода в базовой плоскости и образованием небольшого количества вакансий в энергетически менее выгодных для их возникновения положениях, например, апексных O(4) на связи Cu(1)–O(4)–Cu(2). Ясно, что та-

кой механизм изменения энергетики процесса интеркаляции не может играть заметной роли в составах $x \neq 0$, где заселенность базовой плоскости является высокой. Однако в этом случае аналогичную роль "сильно связанного кислорода" могут играть ионы кислорода самой базовой плоскости, координированные кобальтом. Следует заметить, что частичное катионное упорядочение в базовой плоскости [18] может приводить к нетривиальному виду зависимости доли "сильно" связанных кислородных позиций от содержания кобальта и соответственно характерных значений δ_1 . Возникает вопрос, является ли координированный кобальтом кислород таким же эффективным источником подвижных дырок, каким принято считать кислород базовой плоскости $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$? Для его пояснения нами измерены электропроводность σ и термо-ЭДС α в рассматриваемом диапазоне температур и давлений кислорода.

На рис. 4 представлены в качестве примера зависимости коэффициента термо-ЭДС и электропроводности от содержания кислорода при 700°C в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$. Кривые $\alpha(\delta)$ имеют вид, характерный для полупроводника p -типа [19]. Значения термо-ЭДС в области $\delta > \delta_1$ уменьшаются с ростом δ , следуя достаточно удовлетворительно зависимости типа Хейкеса [20, 21]. Увеличение содержания кобальта при фиксированном содержании кислорода приводит к увеличению термо-ЭДС и уменьшению проводимости. При условии не слишком сильной зависимости от δ и x подвижности носителей заряда это указывает на уменьшение их концентрации с ростом содержания кобальта. Правые от максимумов участки зависимостей термо-ЭДС отвечают режиму примесной проводимости и в основном обусловлены появлением подвижных дырок при увеличении концентрации кислорода в базовой плоскости [22, 23]. Быстрое уменьшение термо-ЭДС слева от максимумов указывает на переход в режим собственной проводимости при уменьшении концентрации кислорода. Положение максимумов соответствует значениям δ_1 , отмеченным нами на зависимостях $\Delta\bar{H}_0(\delta)$ и $\Delta\bar{S}_0(\delta)$ и связанным с переходом от заполнения кислородом позиций, координированных кобальтом, к заполнению позиций, координированных медью. Таким образом, интеркаляция кислорода в координированные кобальтом позиции базовой плоскости не приводит к образованию подвижных носителей заряда в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$.

В настоящей работе изучена термодинамика растворения кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$. Показано, что замещение меди в позициях Cu(1) ионами кобальта приводит не только к общему увеличению энергии связи кислорода с базовой плоскостью, но и к появлению позиций кислорода с еще большей энергией связи, вероятно, коорди-

нированных кобальтом. Заполнение этих позиций не приводит к появлению подвижных носителей заряда в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$. Результаты, по крайней мере, для $x = 0.8$, указывают также на существование локального упорядочения кислорода в пределах в среднем тетрагональной структуры, препятствующего увеличению концентрации кислорода в базовой плоскости.

Работа выполнена при частичной поддержке фонда U. S. Civilian Research & Development Foundation (проект RC-215) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 98-03-3251а). Один из авторов (Э. Б. М.) также признателен Международной научно-образовательной программе за поддержку работы в рамках гранта А97-1839.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tao Y.K., Swinnea J.S., Manthiram A. et al. // J. Mater. Res. 1988. V. 3. № 2. P. 248.
2. Sonntag R., Hohlwein D., Hoser A. et al. // Physica C. 1989. V. 159. P. 141.
3. Tarascon J.M., Barboux P., Miceli P.F. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 13. P. 7458.
4. Pollert E., Sedmidubsky D., Knizek K. et al. // Physica C. 1992. V. 197. P. 371.
5. Rodrigues-Carvajal J. // Physica B. 1993. V. 192. P. 55.
6. Патракеев М.В., Леонидов И.А., Лахтин А.А. и др. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 12. С. 2239.
7. Патракеев М.В., Лахтин А.А., Леонидов И.А. и др. // Там же. 1995. Т. 69. № 3. С. 403.
8. Cusak N., Kendall P. // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 72. P. 898.
9. Патракеев М.В., Леонидов И.А., Лахтин А.А. и др. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 1952.
10. Fueki K., Ydemoto Ya., Ishizuka H. // Physica C. 1990. V. 166. P. 261.
11. Idemoto Ya., Fueki K. // Ibid. 1992. V. 190. P. 502.
12. Idemoto Ya., Fueki K. // Ibid. 1990. V. 168. P. 167.
13. Brabers V.A.M., de Jonge W.J.M., Bosch L.A. et al. // J. Phys. Chem. Sol. 1988. V. 49. P. 1063.
14. Verweij H., Bruggink W.H.M. // Ibid. 1989. V. 50. P. 75.
15. Yamaguchi S., Terabe K., Saito A. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. № 2. P. L179.
16. Meuffels P., Naeven R., Wenzl H. et al. // Physica C. 1989. V. 161. № 4. P. 539.
17. Tsidilkovskii V.I., Leonidov I.A., Lakhtin A.A. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. V. 168. P. 233.
18. Bridges F., Boyce J.B., Claeson T. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 16. P. 11603.
19. Jonker G.H. // Philips Res. Rep. 1968. V. 23. P. 131.
20. Doumerc J.-P. // J. Solid State Chem. 1994. V. 110. P. 419.
21. Zhou J.-S., Goodenough J.B. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 17. P. 12488.
22. Obertelli S.D., Cooper J.R., Tallon J.L. // Ibid. 1992. V. 46. № 22. P. 14928.
23. Tallon J.D., Cooper J.R., de Silva P.S.I.P.N. et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. № 22. P. 4114.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 537.222.2:539.211

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕФЕКТОВ ШОТТКИ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ С ДВУХВАЛЕНТНЫМ КАТИОНОМ

© 1999 г. А. В. Ханефт

Кемеровский государственный университет

Поступила в редакцию 26.02.98 г.

На основе термодинамического подхода получены выражения для концентраций дефектов Шоттки на поверхности и в объеме ионного кристалла типа $M^{2+}(X^-)_2$. Решено одномерное уравнение Пуассона для собственных дефектов при $L \leq L_D$, где L – характерный размер кристалла, L_D – длина Дебая. Получены выражения для потенциалов в центре кристалла и на поверхности. Для кристаллов, размеры которых соизмеримы с L_D , поверхностный потенциал изменяется таким образом, что при уменьшении L поверхностный заряд кристалла снижается, а объемный заряд возрастает.

Галогениды свинца, такие как $PbCl_2$ и $PbBr_2$, являются разупорядоченными по Шоттки ионными соединениями и применяются как светочувствительные материалы в бессеребрянной фотографии. Механизм фотолиза галогенидов тяжелых металлов включает в себя стадии образования галогена и атомов свинца с участием поверхностных анионных и катионных вакансий [1]. Наиболее подвижные дефекты в галогенидах свинца – анионные вакансии. Начальная концентрация вакансий в беспримесном кристалле определяется термодинамическим разупорядочением кристалла. В [2] рассмотрен кинетический подход для определения равновесных концентраций собственных дефектов на поверхности и в объеме ионного кристалла с двухвалентным катионом. В данной работе рассматривается термодинамический подход для определения равновесных концентраций дефектов Шоттки. Естественно, оба подхода должны приводить к одинаковым выражениям для равновесных концентраций собственных дефектов [3].

Рассмотрим образование вакансий на поверхности и в объеме идеального ионного кристалла с двухвалентным катионом типа $M^{2+}(X^-)_2$, следуя работе [4]. Такой кристалл можно представить как двухфазную систему “поверхность–объем” [5]. При образовании дефектов Шоттки энергия Гиббса кристалла изменяется на величину ΔG

$$\Delta G = G - G_0,$$

где G и G_0 – энергии Гиббса разупорядоченного и бездефектного кристалла соответственно. Запишем изменение энергии Гиббса при образовании дефектов Шоттки как в объеме, так и на поверхности ионного соединения. При этом учтем только конфигурационный вклад в изменение энергии, пренебрегая изменением колебательной составляющей энтропии и взаимодействием дефектов

между собой. В одномерном приближении изменение ΔG равно

$$\begin{aligned} \Delta G = & \int_0^L \left\{ n_1 G_1 + n_2 G_2 - q\phi(n_1 - 2n_2) - \right. \\ & \left. - k_B T \ln \left[\frac{(2N)!}{(2N - n_1)! n_1! (N - n_2)! n_2!} \right] \right\} dx + \\ & + m_1 G_{s1} + m_2 G_{s2} - q\phi_s(m_1 - 2m_2) - \\ & - k_B T \ln \left[\frac{(2M)!}{(2M - m_1)! m_1! (M - m_2)! m_2!} \right], \end{aligned} \quad (1)$$

где n_1 и m_1 (n_2 и m_2) – концентрации анионных (катионных) вакансий в объеме и на поверхности; G_1 и G_{s1} (G_2 и G_{s2}) – энергии Гиббса образования анионных (катионных) вакансий в объеме и на поверхности кристалла; $2N$ и N ($2M$ и M) – концентрации анионных и катионных узлов в объеме (на поверхности) кристалла; ϕ и ϕ_s – электрический потенциал в объеме и на поверхности кристалла; k_B – постоянная Больцмана; T – температура; L – характерный размер ионного кристалла. В выражении для ΔG учтено, что разная энергия образования вакансий в анионной и катионной подрешетках приводит к заряджению поверхности и перераспределению дефектов в электрическом поле [6–9].

Уравнение (1) для самосогласованности задачи необходимо дополнить уравнением электронейтральности

$$2m_2 - m_1 = \int_0^L (n_1 - 2n_2) dx. \quad (2)$$

Используя формулу Стирлинга ($n! = n \ln n$), преобразуем выражение (1) к виду

$$\begin{aligned} \Delta G = & \int_0^L \{ n_1 G_1 + n_2 G_2 - q\phi(n_1 - 2n_2) - \\ & - k_B T [2N \ln(2N) - (2N - n_1) \ln(2N - n_1) - n_1 \ln n_1 + \\ & + N \ln N - (N - n_2) \ln(N - n_2) - n_2 \ln n_2] \} dx + \\ & + m_1 G_{s1} + m_2 G_{s2} - q\phi_s(m_1 - 2m_2) - \\ & - k_B T [2M \ln(2M) - (2M - m_1) \ln(2M - m_1) - \\ & - m_1 \ln m_1 + M \ln M - (M - m_2) \ln(M - m_2) - m_2 \ln m_2]. \end{aligned}$$

Вариация энергии Гиббса кристалла G с учетом вариации уравнения электронейтральности (2)

$$2\delta m_2 = \delta m_1 + \int_0^L (\delta n_1 - 2\delta n_2) dx$$

определяется выражением

$$\begin{aligned} \delta G = & \int_0^L \left\{ \delta n_1 \left[G_1 + k_B T \ln \left(\frac{n_1}{2N - n_1} \right) \right] + \right. \\ & + \delta n_2 \left[G_2 + k_B T \ln \left(\frac{n_2}{N - n_2} \right) \right] - (\delta n_1 - 2\delta n_2) \times \\ & \times \left[q(\phi - \phi_s) - G_{s2}/2 - (k_B T/2) \ln \left(\frac{m_2}{M - m_2} \right) \right] \Big\} dx + \\ & + \delta m_1 \left[G_{s1} + k_B T \ln \left(\frac{m_1}{2M - m_1} \right) + G_{s2}/2 + \right. \\ & \left. + (k_B T/2) \ln \left(\frac{m_2}{M - m_2} \right) \right]. \end{aligned}$$

В состоянии теплового равновесия энергия Гиббса кристалла минимальна. После минимизации энергии Гиббса кристалла по независимым переменным и соответствующих преобразований получим

$$\begin{aligned} n_1^2 m_2 / (2N - n_1)^2 (M - m_2) = \\ = \exp[-(2G_1 + G_{s2} + 2q(\phi - \phi_s))/k_B T], \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} n_1^2 n_2 / (2N - n_1)^2 (N - n_2) = \\ = \exp[-(2G_1 + G_2)/k_B T], \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} m_1^2 m_2 / (2M - m_1)^2 (M - m_2) = \\ = \exp[-(2G_{s1} + G_{s2})/k_B T]. \end{aligned} \quad (5)$$

Рассмотрим образование дефектов Шоттки в ионных кристаллах. На рис. 1 изображена качественная энергетическая диаграмма образования вакансий на поверхности и в объеме ионного кристалла

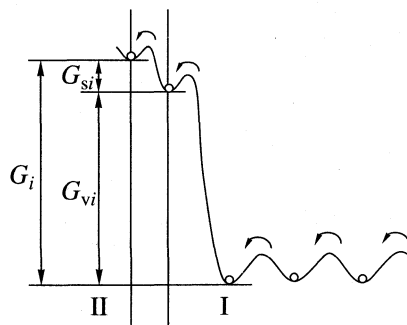


Рис. 1. Энергетическая диаграмма образования вакансий на поверхности и в объеме ионного кристалла ($i = 1, 2$): I – кристалл, II – вакуум.

ная энергетическая диаграмма образования вакансий в кристалле. Анионные и катионные вакансии образуются и рекомбинируют на поверхности кристалла взаимозависимо (триадами), иначе на поверхности кристалла появится слой ионов одного знака, что невозможно. Следовательно, энергии Гиббса образования вакансий на поверхности кристалла равны

$$G_{s1} = G_{s2} = G_s/3.$$

Этот вывод также следует и из кинетического подхода [2]. Кроме образования вакансий на поверхности кристалла происходит их перераспределение между поверхностью и объемом до установления равновесия между двумя фазами. В связи с этим энергии Гиббса образования вакансий в объеме кристалла можно записать в виде суммы двух энергий

$$G_1 = G_{v1} + G_{s1}, \quad G_2 = G_{v2} + G_{s2},$$

где G_{v1} и G_{v2} – энергии Гиббса переноса аниона и катиона из узла решетки в объеме кристалла на соответствующие поверхностные анионные и катионные вакансии.

Из соотношений (3)–(5) и условия электронейтральности кристалла в объеме при $L = \infty$

$$\phi = 0, \quad n_1 = 2n_2 = 2n$$

получим уравнения для определения вакансий как в объеме, так и на поверхности кристалла

$$n = (N - n) \exp(-G_v/3k_B T), \quad (6)$$

$$n_1 = (2N - n_1) \exp[-(G_v/3 - q\phi)/k_B T], \quad (7)$$

$$n_2 = (N - n_2) \exp[-(G_v/3 + 2q\phi)/k_B T], \quad (8)$$

$$m_1 = (2M - m_1) \exp[-(G_v/3 - G_{v1} - q\phi_s)/k_B T], \quad (9)$$

$$m_2 = (M - m_2) \exp[-(G_v/3 - G_{v2} + 2q\phi_s)/k_B T], \quad (10)$$

где $G_v = 2G_1 + G_2$ – энергия образования триады вакансий. Поверхностный потенциал определяется из решения уравнения электронейтральности

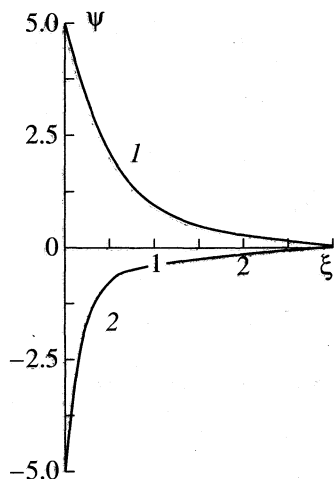


Рис. 2. Зависимости распределения электрического потенциала от координаты ξ при значениях поверхностного потенциала $\psi_s = 5$ (1) и -5 (2).

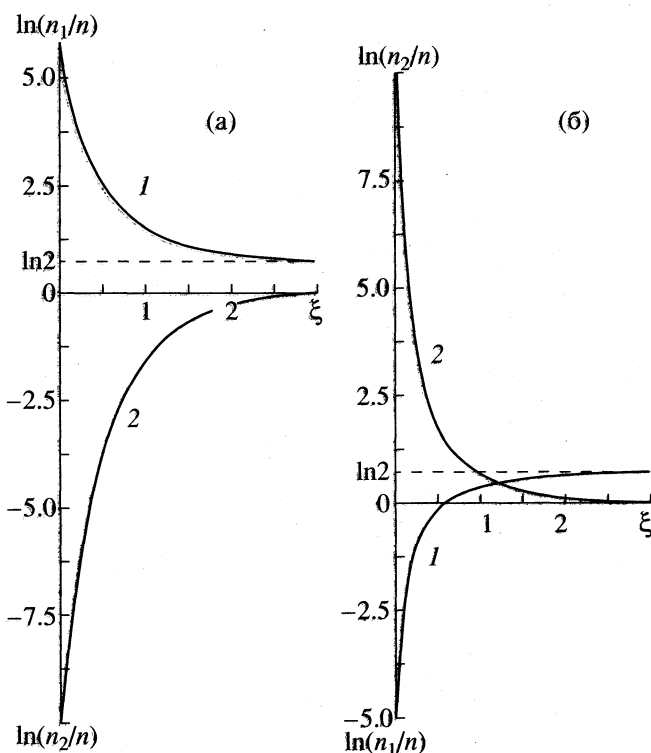


Рис. 3. Зависимости распределения концентраций анионных (1) и катионных (2) вакансий от координаты ξ при значениях поверхностного потенциала $\psi_s = 5$ (а) и -5 (б).

ти (2), а распределение потенциала из решения уравнения Пуассона

$$d^2\phi/dx^2 = (q/\epsilon\epsilon_0)(n_1 - 2n_2), \quad (11)$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость вещества, ϵ_0 — электрическая постоянная.

Уравнение Пуассона имеет следующие граничные условия на поверхности и в объеме кристалла:

$$x = 0, \quad \phi = \phi_s, \quad (12)$$

$$x = L, \quad \phi = \phi_L, \quad d\phi/dx = 0,$$

где ϕ_L — потенциал в центре кристалла.

В дальнейшем будем полагать, что в уравнениях (7)–(10) выполняются неравенства: $N \gg n, n_1, n_2$ и $M \gg m_1, m_2$. С учетом этого выражения для точечных дефектов в объеме твердого тела (7) и (8) примут вид

$$n_1 = 2n \exp(q\phi/k_B T), \quad n_2 = n \exp(-2q\phi/k_B T), \quad (13)$$

а уравнение Пуассона (11) после преобразований к безразмерному виду будет выглядеть следующим образом:

$$d^2\psi/d\xi^2 = \exp\psi - \exp(-2\psi), \quad (14)$$

где $\psi = q\phi/k_B T$, $\xi = x/L_D$. Здесь $L_D = (\epsilon\epsilon_0 k_B T / (2q^2 n))^{1/2}$ — длина экранирования Дебая.

Первый интеграл от уравнения Пуассона с учетом граничных условий (12) равен

$$d\psi/d\xi = \pm [2\exp\psi + \exp(-2\psi) - 2\exp\psi_L - \exp(-2\psi_L)]^{1/2}, \quad (15)$$

где $\psi_L = q\phi_L/k_B T$. Знак перед корнем в уравнении (15) зависит от знака поверхностного потенциала. В случае $L \gg L_D$ потенциал в центре образца $\psi_L = 0$, а решение уравнения (15) имеет вид [2]

$$\psi = \ln\{3 \operatorname{cth}^2[3^{1/2}(\xi - \xi_s)/2] - 1\}, \quad \psi > 0, \quad (16)$$

$$\psi = \ln\{3 \operatorname{th}^2[3^{1/2}(\xi - \xi_s)/2] - 1\}, \quad \psi < 0, \quad (17)$$

где ξ_s определяется выражением

$$\xi_s = 3^{-1/2} \times$$

$$\times \ln[(1 + 2\exp\psi_s)^{1/2} - 3^{1/2}] / [(1 + 2\exp\psi_s)^{1/2} + 3^{1/2}].$$

На рис. 2 и 3 представлены результаты расчета распределения потенциала и дефектов по координате при значениях поверхностного потенциала $\psi_s = \pm 5$. Распределение потенциала и вакансий по координате несимметрично относительно изменения знака ψ_s . Это обусловлено тем, что катионные вакансии двухзарядны. В случае $|\psi| \ll 1$ распределение потенциала по координате определяется выражением

$$\psi = \psi_s \exp(-3^{1/2}\xi). \quad (18)$$

Получим приближенное выражение решения уравнения (15) в случае $\psi_L \neq 0$. По-видимому, впервые подобная задача была рассмотрена в [10] для полупроводника в области собственной проводимости. Рассмотрим вначале случай, когда $|\psi| \ll 1$. Тогда, разлагая в (15) под корнем экспоненты в

ряд до членов второго порядка малости, после интегрирования получим уравнение для распределения потенциала

$$\psi = \psi_L \operatorname{ch}[3^{1/2}(\xi_L - \xi)], \quad (19)$$

где $\xi_L = L/L_D$, а ψ_L определяется выражением

$$\psi_L = \psi_s / \operatorname{ch}(3^{1/2}\xi_L).$$

Уравнение (19) можно преобразовать к виду

$$\psi = \psi_s [\operatorname{ch}(3^{1/2}\xi) - \operatorname{sh}(3^{1/2}\xi) \operatorname{th}(3^{1/2}\xi_L)],$$

которое при $\xi_L \rightarrow \infty$ переходит в уравнение (18).

Рассмотрим теперь решение уравнения Пуассона для тонких пленок, плоских кристаллов галогенида свинца, характерные размеры которых сравнимы с длиной Дебая и $|\psi_s| \gg 1$. Пусть $\psi_s > 0$, и выполняется неравенство $\exp \psi_L \gg \exp(-\psi_L)$, т.е. $n_1 \gg n_2$ в области объемного заряда. Данное неравенство выполняется уже удовлетворительно при $\psi_L \approx 1$. С учетом этого уравнение (15) можно преобразовать к виду

$$d\psi/d\xi = -2^{1/2}(\exp \psi - \exp \psi_L)^{1/2}. \quad (20)$$

Интегрируя уравнение (20), получим

$$\operatorname{arctg}(y/y_L - 1)^{1/2} = (y_L/2)^{1/2}(\xi_L - \xi), \quad (21)$$

где $y = \exp \psi$, $y_L = \exp \psi_L$. Уравнение (21) после преобразований имеет вид

$$y = y_L \sec^2[(y_L/2)^{1/2}(\xi_L - \xi)],$$

а распределение потенциала будет определяться выражением

$$\psi = \psi_L + 2 \ln \{ \sec[(y_L/2)^{1/2}(\xi_L - \xi)] \}. \quad (22)$$

При $\xi = 0$ из формулы (21) получаем трансцендентное уравнение для определения потенциала в центре кристалла

$$\operatorname{arctg}(y_s/y_L - 1)^{1/2} = \xi_L(y_L/2)^{1/2}. \quad (23)$$

Здесь $y_s = \exp \psi_s$. При выполнении условия $(y_s/y_L - 1)^{1/2} \gg 1$ функция

$$\operatorname{arctg}(y_s/y_L - 1)^{1/2} \approx \pi/2.$$

Следовательно, при большом поверхностном потенциале ψ_s потенциал в центре тонкого плоского кристалла стремится к асимптотическому значению

$$y_L = \pi^2/2\xi_L^2, \quad \psi_L = 2 \ln(\pi/2^{1/2}\xi_L).$$

Разность потенциалов между поверхностью и объемом, которую и можно измерить экспериментально, будет равна согласно (22)

$$\Delta\psi = \psi_s - \psi_L = 2 \ln \{ \sec[\xi_L(y_L/2)^{1/2}] \}.$$

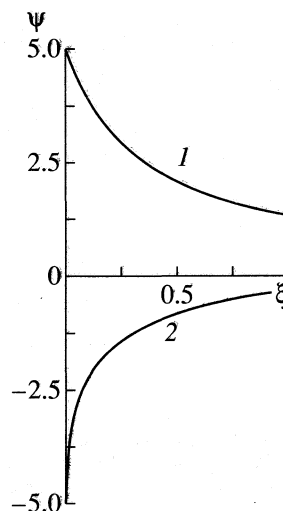


Рис. 4. Зависимости распределения электрического потенциала от координаты ξ при значениях поверхностного потенциала $\psi_s = 5$ (1) и -5 (2) и $\xi_L = 1$.

Пусть теперь поверхностный потенциал отрицательный и выполняется неравенство $\exp \psi_L \ll \exp(-\psi_L)$, т.е. $n_1 \ll n_2$ в области объемного заряда. В этом случае уравнение (15) примет вид

$$d\psi/d\xi = [\exp(-2\psi) - \exp(-2\psi_L)]^{1/2},$$

а его решение будет следующим:

$$\psi = \psi_L - \ln \{ \sec[y_L(\xi_L - \xi)] \}. \quad (24)$$

Здесь $y_L = \exp(-\psi_L)$. Потенциал в центре плоского кристалла вычисляется из трансцендентного уравнения

$$y_L^2 = \operatorname{arctg}[(y_s/y_L)^2 - 1]^{1/2}, \quad (25)$$

где $y_s = \exp(-\psi_s)$. При $[(y_s/y_L)^2 - 1]^{1/2} \gg 1$ потенциал ψ_L стремится к значению

$$\psi_L = -\ln(\pi/2\xi_L).$$

Разность потенциалов между поверхностью и объемом при отрицательном поверхностном потенциале будет равна

$$\Delta\psi = -\ln \{ \sec(\xi_L y_L) \}.$$

На рис. 4 и 5 представлены результаты расчета распределения потенциала по выражениям (22), (24) и собственных дефектов по толщине кристалла при значениях поверхностного потенциала $\psi_s = \pm 5$ и $\xi_L = 1$. Предварительно по трансцендентным уравнениям (23) и (25) методом итерации были вычислены потенциалы в центре кристалла для $\psi_s = 5$ и -5 соответственно. Как видно из этих рисунков, распределение потенциала и вакансий несимметрично относительно изменения знака поверхностного потенциала.

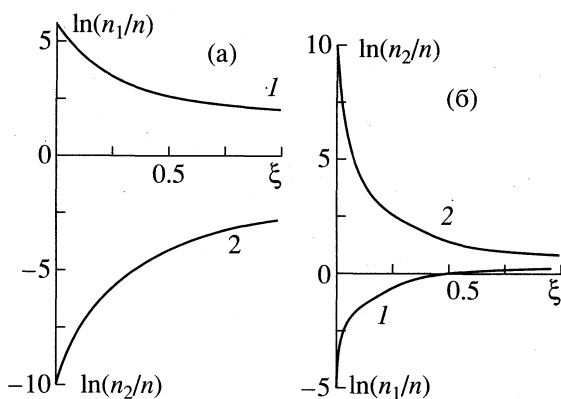


Рис. 5. Зависимости распределения концентраций анионных (1) и катионных (2) вакансий от координаты ξ при $\xi_L = 1$ и значениях поверхностного потенциала $\psi_s = 5$ (а) и -5 (б).

Определим поверхностный потенциал из условия электронейтральности кристалла (2). Ранее была получена взаимосвязь между ψ_s и энергиями образования вакансий для кристаллов, размеры которых значительно превышали размеры объемного заряда [2]. Естественно в этом случае ψ_s от L не зависело. Пусть размеры плоского кристалла таковы, что концентрация анионных вакансий значительно превышает концентрацию катионных вакансий, т.е. $n_1 \gg n_2$. Тогда распределение потенциала будет определяться уравнением (22), а уравнение электронейтральности примет вид

$$2m_2 = \int_0^L n_1 dx.$$

Общее число анионных вакансий в объеме равно

$$\begin{aligned} \int_0^L n_1 dx &= 2nL_D \int_0^{\xi_L} \exp \psi d\xi = \\ &= 2ny_L L_D \int_0^{\xi_L} \sec^2[(y_L/2)^{1/2}(\xi_L - \xi)] d\xi. \end{aligned}$$

Интегрируя последнее выражение и учитывая, что из равенства (23) следует

$$\operatorname{tg}[(\xi_L(y_L/2)^{1/2})] = (y_s/y_L - 1)^{1/2},$$

получим

$$m_2 = nL_D [2(y_s - y_L)]^{1/2}. \quad (26)$$

Концентрацию катионных вакансий на поверхности можно записать в виде

$$m_2 = (nM/y_s^2 N) \exp g_{v2},$$

где $g_{v2} = G_{v2}/k_B T$. С учетом этого уравнение (26) примет вид

$$y_s^4 (y_s - y_L) = (a \exp g_{v2} / 2^{1/2} L_D)^2 \equiv C, \quad (27)$$

где $a = M/N$ — величина порядка постоянной решетки ионного кристалла. Обычно $y_s \gg y_L$. Поэтому в нулевом приближении

$$y_{s0} = C^{1/5}, \quad \psi_{s0} = (2/5)[g_{v2} + \ln(a/2^{1/2} L_D)].$$

Получим решение уравнения (27) в линейном приближении. Пусть

$$y_s = y_{s0} + \Delta y_s. \quad (28)$$

Причем $\Delta y_s \ll y_{s0}$. Подставив выражение (28) в (27), получим

$$\Delta y_s = y_{s0} y_L / (5y_{s0} - 4y_L) \approx y_L / 5,$$

откуда

$$\Delta \psi_s = \psi_L - \ln 5.$$

Потенциал ψ_L с уменьшением L возрастает. Следовательно, и поверхностный потенциал с уменьшением L также возрастает, что приведет естественно с уменьшением L к возрастанию средней концентрации анионных вакансий. Таким образом, средняя концентрация анионных вакансий, а следовательно, и проводимость мелкодисперсных образцов будет возрастать не только в связи с уменьшением размеров кристаллов, но и вследствие увеличения поверхностного потенциала. Эффект увеличения ψ_s с уменьшением L обусловлен следующим. При $L < L_D$ суммарный заряд в объеме кристалла, если бы поверхностный заряд не изменялся, стал бы меньше поверхностного заряда. Однако этого не может быть, так как кристалл должен быть электронейтрален. Поэтому при $L < L_D$ с уменьшением L поверхностный потенциал начинает увеличиваться. Это приводит к росту концентрации анионных вакансий в объеме и к уменьшению концентрации катионных вакансий на поверхности ионного кристалла.

Если поверхностный потенциал отрицательный и $n_1 \ll n_2$ в области объемного заряда, изменение ψ_s с уменьшением L будет равно

$$\Delta \psi_s = \psi_L + (1/2) \ln 3.$$

Таким образом, можно сделать общий вывод: при уменьшении размеров ионных кристаллов поверхностный потенциал, согласно принципу электронейтральности, изменяется так, что объемный заряд возрастает, а поверхностный заряд наоборот уменьшается.

Данный эффект можно обнаружить по зависимости проводимости кристаллов галогенидов свинца от их размеров. Например, в случае $\psi_s > 0$

и $\mu_1 \gg \mu_2$ относительная проводимость кристалла будет равна

$$\gamma/\gamma_0 = \frac{1}{2nL} \int_0^L n_1 dx = \xi_L^{-1} [2(y_s - y_L)]^{1/2},$$

где $\gamma_0 = 2qn\mu_1$ – проводимость кристалла при $\psi_s = 0$, μ_1 и μ_2 – подвижности анионных и катионных вакансий. К сожалению, экспериментальные данные по влиянию размеров кристаллов для галогенидов свинца автору неизвестны. Однако ранее нами была решена подобная задача для разупорядоченных по Френкелю ионных кристаллов, что позволило не только объяснить экспериментальные зависимости ионной проводимости от размеров эмульсионных микрокристаллов бромида серебра, но и оценить поверхностный потенциал и потенциал в центре микрокристалла [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еремин Л.П. Фотолиз галогенидов свинца и фотографические процессы. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1989. 152 с.
2. Ханефт А.В., Кригер В.Г. // Поверхность. 1992. № 7. С. 79.
3. Винецкий В.Л., Холодарь Г.А. Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев: Наук. думка, 1969. 188 с.
4. Ханефт А.В., Кригер В.Г. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 9. С. 2424.
5. Маргвелашвили И.Г., Саралидзе З.К. // Поверхность. 1988. № 8. С. 107.
6. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
7. Лифшиц И.М., Гегузин Я.Е. // ФТТ. 1965. Т. 7. № 1. С. 62.
8. Kliever K.L., Koehler J.S. // Phys. Rev. 1965. V. 140. № 4A. P. 1226.
9. Poppel R.B., Blakely J.M. // Surf. Sci. 1969. V. 15. № 3. P. 507.
10. Пешев О. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 2. С. 370.
11. Ханефт А.В., Кригер В.Г. // ФТТ. 1996. Т. 38. № 4. С. 977.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.12+539.27

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗООБРАЗНЫХ ДИХЛОРИДА И ДИБРОМИДА БЕРИЛЛИЯ

© 1999 г. Г. В. Гиричев, С. А. Шлыков, Н. И. Гиричева, А. Г. Гиричев

*Ивановский государственный химико-технологический университет**Ивановский государственный университет*

Поступила в редакцию 02.03.98 г.

Исследованы процессы сублимации дихлорида ($T = 547$ К) и дибромида ($T = 466$ – 507 К) бериллия. Для BeBr_2 впервые зарегистрировано присутствие димерных молекул в насыщенном паре. Уточнены величины энтальпий (кДж/моль, при $T = 0$ К) димеризации дихлорида бериллия (-91.9 ± 3.5), сублимации мономеров BeBr_2 (132 ± 4), а также образования газообразных Be_2Cl_4 (-816.4 ± 4.7) и BeBr_2 (-224 ± 9). Впервые получены энтальпия сублимации димеров Be_2Br_4 (179 ± 11), энтальпия димеризации дибромида бериллия (-86 ± 12) и энтальпия образования газообразного Be_2Br_4 (-533 ± 14).

В литературе имеются достаточно надежные данные по энтальпиям образования, сублимации и димеризации для дихлорида бериллия. Значение энтальпии сублимации $\Delta_s H^\circ(\text{BeCl}_2, \text{к}, 0) = 134.2 \pm 2.0$ кДж/моль, рекомендованное в [1], является результатом обобщения нескольких работ по измерению давления пара над BeCl_2 . В парах были обнаружены мономерные и димерные формы, изучение равновесия между которыми позволило найти энтальпию образования димера [2–6]. Однако погрешность рекомендуемой авторами [1] величины $\Delta_f H^\circ(\text{Be}_2\text{Cl}_4, \text{г}, 0) = -820 \pm 20$ кДж/моль существенно превосходит полученную для мономера.

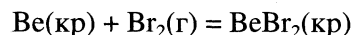
Данные по дибромиду и диiodиду бериллия существенно беднее. В работе [7] были определены энтальпии растворения BeBr_2 и BeI_2 в соляной кислоте. Авторами [1] эти данные были использованы для расчета энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(\text{BeBr}_2, \text{к}, 298) = -358 \pm 8$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ(\text{BeI}_2, \text{к}, 298) = -191 \pm 8$ кДж/моль. Значения энтальпий сублимации $\Delta_s H^\circ(\text{BeBr}_2, \text{к}, 0) = 130 \pm 15$ кДж/моль и $\Delta_s H^\circ(\text{BeI}_2, \text{к}, 0) = 130 \pm 15$ кДж/моль основаны на измерениях давления пара, выполненных методом точек кипения в работе [4], причем постулировалось, что насыщенный пар состоит только из мономерных молекул. Данные по энтальпии димеризации дибромида и диiodида бериллия, а также энтальпиям образования димеров этих соединений в литературе отсутствуют.

В настоящей работе масс-спектрометрическим методом исследован процесс сублимации BeBr_2 , а также в рамках синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента найден состав насыщенных паров BeCl_2 . Эти данные позволяют определить энтальпии сублимации и образования мономерной и димерной форм газообразного дибромида бериллия, а также уточнить энтальпии димеризации

для газообразных дибромида и дихлорида и энтальпию образования димера Be_2Cl_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах с BeCl_2 использовался коммерческий препарат (Fluka) 97% (Cl). Кристаллический дибромид бериллия был синтезирован по реакции



в герметичном реакторе, выполненном из пирекса, в который помещался кристаллический бериллий Be(кр) и жидкий бром $\text{Br}_2(\text{ж})$. Перед запаиванием реактора бром охлаждался до температуры жидкого азота, и внутренний объем вакуумировался до $p \approx 10$ мм рт. ст. Во время синтеза BeBr_2 зона, содержащая Be(кр) нагревалась до 550 – 600°C .

Препараты загружались в эффузионную ячейку в сухой камере. Чистота препарата на предмет отсутствия летучих примесей проверялась масс-спектрометрическим методом. Эксперименты по сублимации выполнялись на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [8, 9]. Эффузионные ячейки были изготовлены из нержавеющей стали, отношение площадей испарения и эффузионного отверстия составляли ~ 200 в случае хлорида и 500 в случае бромида. Для дихлорида бериллия состав насыщенного пара определялся при обработке как электронограмм, так и масс-спектров, зарегистрированных в ходе эксперимента одновременно.

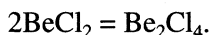
ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Дихлорид бериллия. Масс-спектр паров BeCl_2 приведен в таблице. Расшифровка приводит к концентрации мономера BeCl_2 97.5 мол. % и диме-

Относительная интенсивность ионных токов в масс-спектрах насыщенных паров над твердыми дихлоридом и дибромидом бериллия ($U_{\text{иониз}} = 50 \text{ В}$)

Соединение	$T, \text{ К}$	Be^+	BeHal^+	BeHal_2^+	$\text{Be}_2\text{Hal}_3^+$	$\text{Be}_2\text{Hal}_4^+$
BeCl_2	547	2.0	36.0	100.0	4.6	2.7
BeBr_2	486	2.4	25.3	100.0	3.3	2.5

ра Be_2Cl_4 2.5 мол. % (предполагалось, что предшественниками ионов Be^+ , BeCl^+ и BeCl_2^+ являются мономеры, а ионов Be_2Cl_3^+ и Be_2Cl_4^+ – димеры; отношение сечения ионизации димер/мономер принято равным 2). Отметим, что в результате анализа электронографических данных было получено то же соотношение мономер/димер, равное 97.5/2.5 (мол. %), что свидетельствует о надежности определения состава пара. По этим данным была рассчитана константа равновесия $K_p(T)$ реакции димеризации



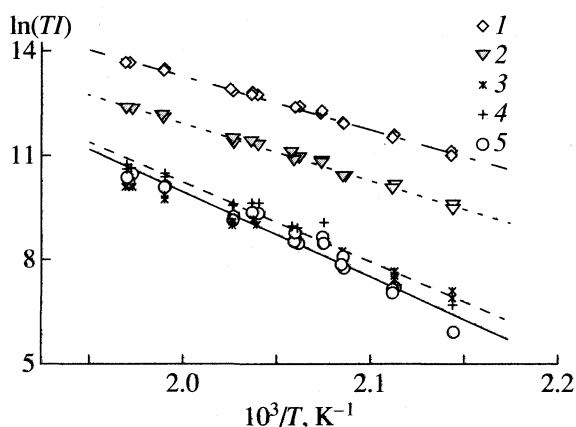
Необходимая величина общего давления $P_{\text{общ}}$ определялась как среднее арифметическое значений, получаемых из интерполяционных формул [2, 10]. Рассчитанное по III закону термодинамики значение энтальпии реакции димеризации составило $\Delta_{\text{дим}}H^\circ(\text{BeCl}_2, \text{ г, 0}) = -91.9(3.5) \text{ кДж/моль}$. Погрешность учитывает неопределенность в значениях частот колебаний димерной молекулы (3 кДж/моль) и погрешность в $P_{\text{общ}}$ ($\approx 50\%$ от величины общего давления). Термодинамические функции рассчитаны в приближении “жесткий ротатор–гармонический осциллятор” (ЖР–ГО) по молекулярным постоянным BeCl_2 и Be_2Cl_4 [11].

С использованием найденной величины энтальпии димеризации была уточнена энтальпия образования газообразного димера Be_2Cl_4 : $\Delta_f H^\circ(\text{Be}_2\text{Cl}_4, \text{ г, 0}) = 2\Delta_f H^\circ(\text{BeCl}_2, \text{ г, 0}) + \Delta_{\text{дим}}H^\circ(\text{BeCl}_2, \text{ г, 0})$. Новое значение составляет $\Delta_f H^\circ(\text{Be}_2\text{Cl}_4, \text{ г, 0}) = -816.4(4.7) \text{ кДж/моль}$. Погрешность рассчитана по формуле $\sigma = ((2\sigma_1)^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$, где σ_1 и σ_2 – погрешности в определении $\Delta_f H^\circ(\text{BeCl}_2, \text{ г, 0})$ и $\Delta_{\text{дим}}H^\circ(\text{BeCl}_2, \text{ г, 0})$ соответственно.

Изменение энтропии в процессе димеризации $\Delta_{\text{дим}}S^\circ(\text{BeCl}_2, 298)$, рассчитанное по молекулярным постоянным [11], составляет $-133(2) \text{ Дж/(моль К)}$. Погрешность связана с неопределенностью частот колебаний молекулы Be_2Cl_4 .

Дибромид бериллия. Процесс сублимации BeBr_2 изучался в интервале температур 466–507 К. Масс-спектр насыщенного пара над твердым дибромидом бериллия при 486 К представлен в таблице. Наличие ионов Be_2Br_3^+ и Be_2Br_4^+ указывает на то, что наряду с мономерными молекулами BeBr_2 в на-

сыщенном паре присутствуют димеры Be_2Br_4 . Температурные зависимости ионных токов Be^+ , BeBr^+ , BeBr_2^+ , Be_2Br_3^+ , Be_2Br_4^+ показаны на рисунке. Коэффициент, характеризующий наклон линейной регрессии, составил для перечисленных зависимостей соответственно $-18.12(0.43)$, $-16.36(0.26)$, $-15.37(0.21)$, $-20.27(0.87)$ и $-20.24(1.02)$, где в скобках приведена величина $\sigma_{\text{мнк}}$. Обработка зависимостей для ионов BeBr_2^+ , Be_2Br_3^+ и Be_2Br_4^+ в рамках II закона термодинамики приводит к значению энтальпии сублимации мономерной формы $\Delta_s H^\circ(\text{BeBr}_2, 486) = 126.8 \text{ кДж/моль}$ и димерной формы $\Delta_s H^\circ(\text{Be}_2\text{Br}_4, 486) = 168.5 \text{ кДж/моль}$. Для пересчета найденных величин к 0 К использованы термодинамические функции газообразного мономера и димера, рассчитанные по молекулярным постоянным [12] в приближении ЖР–ГО. Для твердого дибрида бериллия при вычислении интеграла $H_T^\circ - H_0^\circ$ использована зависимость $C_p = f(T)$ и значение $H_{298}^\circ - H_0^\circ$, взятые из [1]. Найденные энтальпии сублимации составляют $\Delta_s H^\circ(\text{BeBr}_2, 0) = 132(4) \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_s H^\circ(\text{Be}_2\text{Br}_4, 0) = 179(11) \text{ кДж/моль}$. Приведенная в скобках величина включает случайную и методическую погрешности.



Температурные зависимости ионных токов в масс-спектре насыщенного пара дибрида бериллия: 1 – BeBr_2^+ , 2 – BeBr^+ , 3 – Be^+ , 4 – Be_2Br_3^+ , 5 – Be_2Br_4^+ .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные значения $\Delta_{\text{дим}}H^\circ(\text{BeCl}_2, \text{г}, 0) = 91.9(3.5)$ и $\Delta_fH^\circ(\text{Be}_2\text{Cl}_4, \text{г}, 0) = -816.4(4.7)$ кДж/моль согласуются с рекомендованными в справочнике [1], но существенно уточняют их.

Для дибромид бериллия впервые установлено, что насыщенный пар имеет сложный состав и содержит наряду с мономерными также и димерные молекулы. В этой связи необходимо с осторожностью подходить к результатам интерпретации данных, полученных в работе [4], поскольку пренебрежение заметной концентрацией димеров, которую можно ожидать в насыщенном паре с высоким общим давлением, может привести к существенной погрешности в величине $\Delta_sH^\circ(\text{BeBr}_2, 0)$, определяемой в рамках II закона термодинамики.

Впервые найденная величина $\Delta_sH^\circ(\text{Be}_2\text{Br}_4, 0)$ позволила получить энтальпию образования газообразного димера $\Delta_fH^\circ(\text{Be}_2\text{Br}_4, \text{г}, 0) = -533(14)$ кДж/моль, а также энтальпию димеризации дибромид бериллия $\Delta_{\text{дим}}H^\circ(\text{BeBr}_2, 0) = -86(12)$ кДж/моль, которая оказалась лишь незначительно выше аналогичной величины для дихлорида бериллия.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09852а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. Т. III. Кн. 1. М.: Наука, 1981. 472 с.
2. Hildenbrand D.L., Theard L.P. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 12. P. 5350.
3. Schafer H., Binnewies M. // Z. anorg. und allg. Chem. 1974. B. 410. S. 251.
4. Fisher W., Rahlfs O. // Ibid. 1933. B. 211. S. 349.
5. Рябчиков Л.Н., Тихинский Г.Ф. // Физика металлов и металловедение. 1960. Т. 10. С. 635.
6. Ko H.C., Greenbaum M.A., Farber M., Selph C.C. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 254.
7. Biltz W., Klatte K., Rahlfs E. // Z. anorg. und allg. Chem. 1927. B. 166. S. 339.
8. Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф. // ПТЭ. 1986. № 4. С. 167.
9. Шлыков С.А., Гиричев Г.В. // Там же. 1988. № 2. С. 141.
10. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Спр. Л.: Химия, 1983. 392 с.
11. Girichev A.G., Giricheva N.I., Vogt N. et al. // J. Mol. Struct. 1996. № 384. P. 175.
12. Гиричев А.Г. Структура и энергетика дигалогенидов бериллия: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Ивановская химико-технологическая академия, 1997. 124 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.2

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГЕКСАБОРИДА ЦЕРИЯ

© 1999 г. Н. Н. Сирота*, В. В. Новиков**, В. А. Винокуров**, Л. В. Батова**

*Московский государственный университет природообустройства

**Брянский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 05.03.98 г.

Адиабатическим методом в области температур 4.6–304 К измерена теплоемкость кристаллического гексаборида церия. Гомогенность образца и отсутствие в нем избыточных фаз доказана рентгенографическим анализом. Табулированы экспериментальные величины теплоемкости, а также сглаженные значения C_p и термодинамических функций ΔH_T° , S_T° и ΔG_T° . Проведено сопоставление полученных данных с имеющимися в литературе. Оценены вклады антиферромагнитных и парамагнитных составляющих теплоемкости CeB_6 . Выявлены и объяснены аномалии термодинамических функций в области температур 0–20 К. Проанализирована роль двух характеристических температур, описывающих решеточную теплоемкость CeB_6 в изученной области температур.

Гексаборид церия до настоящего времени был исследован при низких температурах, главным образом, в области магнитных превращений [1–5]. Однако практически отсутствовало систематическое изучение термодинамических свойств в более широком диапазоне температур (кроме [4]). Цель настоящей работы – определение температурной зависимости теплоемкости гексаборида церия в интервале 5–300 К, а также его характеристических термодинамических функций.

Кристаллическая структура гексаборида церия аналогична структуре CsCl , в которой в вершине куба расположены атомы металла, а в его центре октаэдр атомов бора (B_6). Своеобразие структуры, особенности межатомного взаимодействия и физических свойств обуславливают значительный интерес исследователей к его всестороннему изучению.

Измерение низкотемпературной теплоемкости осуществлялось адиабатическим методом с периодическим вводом тепла. Конструкция калориметра и методика исследования были аналогичны описанным ранее [6, 7].

Погрешности измерений при температурах до 20 К не превышали 1%, при более высоких температурах составляли ~0.6%. При температурах до 20 К измерения производились через 0.3–0.5 К, выше 20 К – через 2–5 К.

Объектом исследования служил порошок гексаборида церия Донецкого завода химреактивов, полученный боротермическим восстановлением оксида церия. Проведенный нами рентгенографический анализ подтвердил гомогенность ис-

следуемого порошка, отсутствие в нем каких-либо избыточных фаз. Рентгенограммы образца соответствовали картотеке ASTM и не имели посторонних линий. Для калориметрических измерений прессованием был изготовлен цилиндрический образец, подвергнутый затем обжигу в атмосфере гелия.

На рис. 1 полученная нами температурная зависимость молярной теплоемкости (экспериментальные точки) сопоставлена с результатами [3], близкими к данным [4]. Видно, что в интервале 8–10 К наши данные согласуются с результатами [3], при $T < 8$ К лежат несколько ниже. При более высоких температурах ($T > 40$ К) значения из [3] превышают наши, что, возможно, связано со

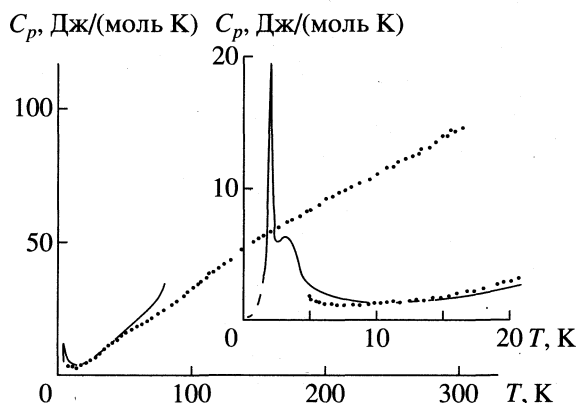


Рис. 1. Теплоемкость гексаборида церия. Точки – данные настоящей работы; сплошная кривая – данные [3]; пунктир – расчетная экстраполяция.

Таблица 1. Экспериментальные величины удельной теплоемкости гексаборида церия C_p (Дж/(г К)), полученные в трех сериях измерений

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
Первая серия		Третья серия		109.24	0.1725
4.62	0.00873	4.79	0.00790	111.38	0.1857
4.87	0.00784	5.29	0.00732	119.64	0.1959
5.17	0.00744	5.92	0.00675	123.82	0.2028
6.03	0.00706	6.59	0.00648	128.36	0.2086
7.20	0.00669	7.26	0.00638	134.71	0.2181
8.32	0.00676	8.07	0.00623	139.56	0.2281
9.46	0.00645	8.91	0.00633	144.77	0.2353
10.51	0.00705	9.77	0.00651	151.29	0.2478
11.38	0.00751	10.72	0.00686	157.37	0.2574
12.04	0.00737	11.78	0.00711	162.18	0.2651
Вторая серия		12.96	0.00764	165.51	0.2654
4.51	0.00861	14.16	0.00913	170.43	0.2803
4.99	0.00732	16.21	0.01028	176.25	0.2848
5.82	0.00692	18.44	0.01387	179.19	0.2921
7.01	0.00658	20.20	0.01734	183.17	0.2941
8.21	0.00647	22.77	0.02384	188.21	0.3052
9.34	0.00669	24.54	0.02569	191.16	0.3110
10.28	0.00701	28.92	0.03714	196.24	0.3148
11.13	0.00722	31.33	0.04252	200.41	0.3263
12.00	0.00735	33.41	0.04521	206.29	0.3301
12.90	0.00772	35.32	0.04761	212.35	0.3375
14.89	0.00962	37.21	0.05191	217.91	0.3464
16.09	0.01078	39.14	0.05435	279.54	0.3514
17.48	0.01273	41.07	0.05885	286.10	0.3590
18.94	0.01452	43.03	0.06334	292.46	0.3663
20.46	0.01756	45.13	0.06763	297.87	0.3724
22.09	0.02051	47.43	0.07145	304.51	0.3781
23.71	0.02446	49.82	0.07594	221.19	0.3888
25.21	0.02771	52.28	0.07798	226.91	0.3924
26.77	0.03130	54.84	0.07919	232.19	0.4013
28.46	0.03690	57.34	0.08712	236.36	0.4082
30.30	0.04168	59.68	0.09131	241.94	0.4183
32.58	0.04471	63.21	0.09804	247.40	0.4291
34.99	0.04809	67.14	0.1029	254.38	0.4373
37.73	0.05281	70.79	0.1094	261.25	0.4435
40.76	0.05849	75.12	0.1152	266.34	0.4495
43.92	0.06578	79.01	0.1213	273.29	0.4521
47.10	0.07273	82.44	0.1282	279.54	0.4291
50.37	0.07590	88.21	0.1396	286.10	0.4373
53.79	0.07954	92.39	0.1452	292.46	0.4435
57.46	0.08930	97.11	0.1533	297.87	0.4495
		103.56	0.1671	304.51	0.4521

снижением точности показаний германиевого термометра, как это отмечают авторы [3]. При более низких температурах данные разных авторов заметно различаются. Это связано со снижением точности измерений в температурном интервале магнитного превращения, возросшего влияния примесей и различием в происхождении образцов.

Полученные в настоящей работе экспериментальные величины удельной теплоемкости гексаборида церия приведены в табл. 1. Для расчетов абсолютных значений характеристических термодинамических функций ниже 9.5 К нами использовалась зависимость $C_p(T)$, представляющая собой графическое усреднение полученных нами величин и данных работы [3]. При более высоких температурах в расчетах использовались только наши данные.

В области 0.5–2 К данные [3, 4] аппроксимировались выражением

$$C_p(T) = a_3 T + (b_{a-f} + b_{реш}) T^3, \quad (1)$$

а наши данные в интервале 8–25 К выражением

$$C_p(T) = a_3 T + b_{реш} T^3 + c_{п-м} T^{-2},$$

аналогичным примененным в работе [7]. Это позволило рассчитать значение коэффициентов электронной a_3 , антиферромагнитной b_{a-f} , решеточной $b_{реш}$ и парамагнитной $c_{п-м}$ составляющих теплоемкости исследуемого гексаборида церия: $a_3 = 2.56 \times 10^{-4}$ Дж/(моль К²), $b_{a-f} = 1.01$ Дж/(моль К⁴), $b_{реш} = 2.56 \times 10^{-4}$ Дж/(моль К⁴), $c_{п-м} = 45.1$ Дж К/моль. Зависимость $C_p(T)$ экстраполирована к абсолютному нулю в соответствии с выражением, принятым для интервала 0.5–2 К.

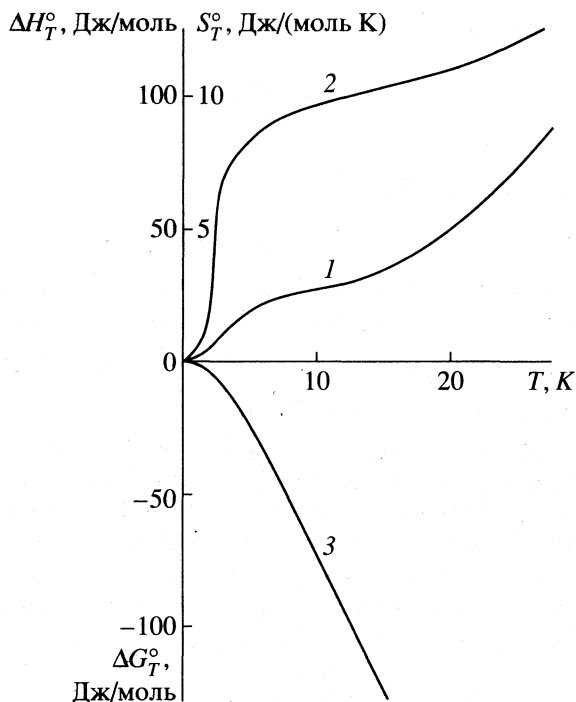


Рис. 2. Температурные изменения энтальпии ΔH_T^0 (1), энтропии S_T^0 (2) и энергии Гиббса ΔG_T^0 (3) гексаборида церия при низких температурах.

С использованием полученной зависимости $C_p(T)$ в интервале 0–300 К рассчитаны температурные изменения энтальпии

$$\Delta H_T^0 = H_T^0 - H_0^0 = \int_0^T C_p dT,$$

Таблица 2. Температурные изменения энтальпии $\Delta H_T^0 = H_T^0 - H_0^0$ (Дж/моль), энтропии S_T^0 (Дж/(моль К)) и энергии Гиббса $\Delta G_T^0 = G_T^0 - G_0^0$ (Дж/моль) гексаборида церия в области температур 0–300 К

T, К	ΔH_T^0	S_T^0	$-\Delta G_T^0$	T, К	ΔH_T^0	S_T^0	$-\Delta G_T^0$
0	0	0	0	80	933.7	28.51	1327
1	0.291	0.398	0.107	90	1229	31.75	1629
2	4.346	2.921	1.496	100	1541	35.03	1964
3	13.54	6.997	7.451	120	2272	41.68	2729
4	17.09	7.879	14.43	140	3146	48.40	3630
5	19.80	8.494	22.67	160	4151	55.10	4655
10	28.38	9.738	69.00	180	5284	61.77	5835
20	49.24	11.10	172.8	200	6544	68.40	7136
30	104.4	13.28	294.0	220	7922	74.97	8571
40	201.0	16.03	440.2	240	9412	81.45	10140
50	335.6	19.02	615.3	260	11010	87.83	11830
60	507.2	22.14	821.0	280	12710	94.13	13650
70	713.5	25.31	1058	300	14510	100.3	15580

энтропии

$$S_T^\circ = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT,$$

энергии Гиббса

$$\Delta G_T^\circ = G_T^\circ - G_0^\circ = \Delta H_T^\circ - TS_T^\circ,$$

значения которых приведены в табл. 2. Стандартные значения составили $\Delta H_{298.15}^\circ = 14340$ Дж/моль, $S_{298.15}^\circ = 99.73$ Дж/(моль К), $\Delta G_{298.15}^\circ = -15400$ Дж/моль.

На рис. 2 показаны низкотемпературные части термодинамических функций CeB_6 , аномалии температурных изменений которых обусловлены процессами магнитного упорядочения.

В настоящей работе впервые получены значения характеристических термодинамических функций CeB_6 в широком интервале температур (0–300 К) и сделана оценка антиферро- и парамагнитных составляющих теплоемкости.

Как следует из рассмотрения полученных данных, температурные зависимости решеточной теплоемкости и термодинамических функций могут быть описаны при учете двух характеристиче-

ских температур: θ_1 , роль которой отчетливо выявляется при $T < 200$ К, и θ_2 , роль которой существенна при более высоких температурах. Величина θ_1 отвечает части спектра, обусловленного колебаниями атомов металла, а θ_2 связана с частью фононного спектра, обусловленного, главным образом, колебаниями атомов бора в октаэдре, находящимся в центре элементарной ячейки гексаборида церия. Подобные соотношения типичны для всех соединений типа MB_6 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawakami M., Kunii S., Komatsubara T., Kasuya T. // Solid State Comm. 1980. V. 36. P. 435.
2. Takase A., Kojima K., Komatsubara T., Kasuya T. // Ibid. 1980. V. 36. P. 461.
3. Fujita T., Suzuki M., Komatsubara T. et al. // Ibid. 1980. V. 35. P. 569.
4. Peysson Y., Ayache C., Rossat-Mignod J. et al. // J. Phys. 1986. V. 47. P. 113.
5. Gruhl H., Winzer K. // Solid State Comm. 1986. V. 57. № 1. P. 67.
6. Сирота Н.Н., Новиков В.В., Антюхов А.М. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 3. С. 542.
7. Сирота Н.Н., Новиков В.В., Антипов С.В. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 5. С. 913.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:(546.881.4+546.137-32)

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА VO^{3+} И РАСТВОРОВ VOCl_3 В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЕ

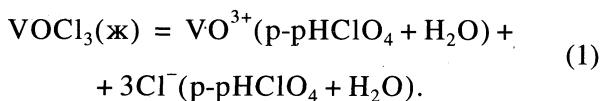
© 1999 г. П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, Е. Р. Пекина

Ивановская государственная химико-технологическая академия

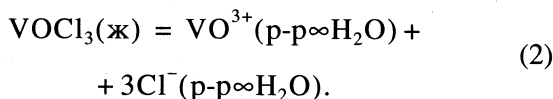
Поступила в редакцию 24.03.98 г.

При 298.15 К калориметрическим методом измерены энтальпии растворения жидкого VOCl_3 в растворах хлорной кислоты концентрации от 5.10 до 9.01 М. Рассчитаны стандартная энтальпия образования иона VO^{3+} в водном растворе и стандартные энтальпии образования растворов VOCl_3 в концентрированной хлорной кислоте.

Известно [1–5], что в сильноокислых растворах ($[\text{H}^+] \geq 5 \text{ М}$) ванадий(V) существует в виде иона VO^{3+} , устойчивость хлоридных комплексов ванадия(V) невелика [6]. В разбавленных кислых растворах ванадия ($c_V < 10^{-2}$ моль/л) полимерные частицы не образуются, поэтому процесс растворения VOCl_3 в растворах концентрированной хлорной кислоты можно представить схемой:



При стандартных условиях, т.е. при нулевой ионной силе процесс растворения VOCl_3 можно записать в виде



По стандартной энтальпии реакции (2) может быть рассчитана стандартная энтальпия образования иона VO^{3+} . В связи с этим вызывает интерес энтальпия растворения VOCl_3 в концентрированных растворах хлорной кислоты как один из возможных путей определения стандартной энтальпии образования иона VO^{3+} в водном растворе. Данные по энтальпии растворения VOCl_3 имеют также самостоятельное прикладное и научное значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения энтальпии растворения VOCl_3 в растворах хлорной кислоты использовали прецизионный калориметр с изотермической оболочкой [7, 8]. Все детали калориметра, соприкасающиеся с агрессивной средой, изготовлены из металлического тантала и тефлона. Работу калориметра проверяли по энтальпии растворения в воде хлорида калия квалификации “ос. ч.”. Хорошее согласо-

вание полученных результатов проверки (например, $\Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{KCl}, \text{p-p } 1600 \text{ H}_2\text{O}) = 17467 \pm 18 \text{ Дж/моль}$) со справочными значениями энтальпии растворения ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{KCl}, \text{p-p } 1600 \text{ H}_2\text{O}) = 17460 \pm 21 \text{ Дж/моль}$ [9]) свидетельствует об отсутствии систематических ошибок в работе калориметра.

При измерении энтальпии растворения жидкого VOCl_3 в стаканчик калориметра вносили 40.02 мл раствора хлорной кислоты концентрации от 5.10 до 9.01 моль/л. В запаянную стеклянную ампулу помещали навеску жидкого VOCl_3 , взвешенную с точностью $\pm 0.05 \text{ мг}$ на весах марки ВЛР-20. Исходный препарат VOCl_3 квалификации “х. ч.” при заполнении ампул на специальной установке [8] подвергали дополнительной очистке двукратной перегонкой. Анализ очищенного продукта методом редоксиметрии на ванадий и меркуриметрическим – на хлорид-ион [10] показал содержание 29.40% V и 61.34% Cl. Для VOCl_3 рассчитано 29.40 V и 61.37% Cl. Применяемая хлорная кислота имела квалификацию “х. ч.”. Концентрации растворов устанавливали обычными аналитическими методами.

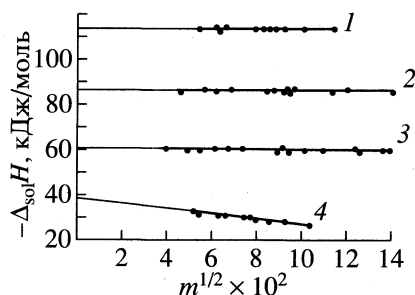


Рис. 1. Зависимости энтальпии растворения VOCl_3 от $m^{1/2}$ (m – моляльность) в растворах хлорной кислоты различной концентрации: 1 – 5.891, 2 – 7.250, 3 – 8.346, 4 – 9.011 М.

Стандартная энтальпия образования растворов VOCl_3 (моляльности m) в хлорной кислоте при 298.15 К ($\Delta_f H^\circ$, кДж/моль)

$\text{VOCl}_3 : \text{HClO}_4 : \text{H}_2\text{O}$	$m \times 10^3$	$m^{1/2} \times 10^2$	$bm^{1/2}$	$-\Delta_{\text{sol}} H$	$-\Delta_f H^\circ$
$c = 5.097 \text{ M}$, $-\Delta_{\text{sol}} H' = 135.59 \pm 0.28$ кДж/моль, $b = 101.93$					
1 : 200 : 1700	196.97	14.03	14.30	121.29 ± 0.28	822.99 ± 1.33
1 : 1000 : 8530	39.37	6.27	6.39	129.19	830.89
1 : 2000 : 17000	19.69	4.44	4.52	131.07	832.77
$c = 5.891 \text{ M}$, $-\Delta_{\text{sol}} H' = 114.55 \pm 0.67$ кДж/моль, $b = 13.95$					
1 : 400 : 2830	10.97	10.48	1.46	113.09 ± 0.67	814.79 ± 1.46
1 : 800 : 5660	5.49	7.41	1.03	113.52	815.22
1 : 1500 : 10600	2.93	5.41	0.75	113.80	815.50
$c = 7.250 \text{ M}$, $-\Delta_{\text{sol}} H' = 86.67 \pm 0.42$ кДж/моль, $b = 6.21$					
1 : 300 : 1600	16.98	13.03	0.81	85.86 ± 0.42	787.56 ± 1.37
1 : 900 : 4800	5.66	7.52	0.47	86.20	787.90
1 : 2000 : 10640	2.55	5.05	0.31	86.36	788.06
$c = 8.346 \text{ M}$, $-\Delta_{\text{sol}} H' = 60.28 \pm 0.44$ кДж/моль, $b = 5.32$					
1 : 300 : 1300	18.68	13.67	0.73	59.55 ± 0.44	761.25 ± 1.37
1 : 1000 : 4340	5.60	7.49	0.40	59.88	761.58
1 : 3000 : 13000	1.87	4.32	0.23	60.05	761.45
$c = 9.011 \text{ M}$, $-\Delta_{\text{sol}} H' = 37.95 \pm 0.36$ кДж/моль, $b = 105.92$					
1 : 600 : 2300	9.82	9.91	10.50	27.45 ± 0.36	729.15 ± 1.35
1 : 900 : 3460	6.55	8.09	8.57	29.38	731.08
1 : 2000 : 7700	2.95	5.43	5.75	32.20	733.90

Обозначения: c – концентрация HClO_4 ; $-\Delta_{\text{sol}} H$, кДж/моль = $\Delta_{\text{sol}} H' + bm^{1/2}$.

Экспериментальные данные по энтальпии растворения VOCl_3 в растворах хлорной кислоты приведены на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из рис. 1, зависимости энтальпии растворения VOCl_3 ($-\Delta_{\text{sol}} H$, кДж/моль) от корня квадратного из моляльности ($m^{1/2}$) линейны для всех полученных концентраций хлорной кисло-

ты. Продолжения этих прямых отсекают на оси ординат отрезки, равные энтальпии растворения VOCl_3 при фиксированной концентрации кислоты (ионной силе раствора I) и бесконечном разведении по VOCl_3 ($-\Delta_{\text{sol}} H'$, кДж/моль). Полученные зависимости можно представить уравнением

$$\Delta_{\text{sol}} H = \Delta_{\text{sol}} H' + bm^{1/2}. \quad (3)$$

Численные значения $\Delta_{\text{sol}} H'$ и b , найденные методом наименьших квадратов, приводятся в таблице. Для вычисления энтальпии растворения VOCl_3 при нулевой ионной силе было использовано уравнение

$$\Delta_{\text{sol}} H' - \Delta Z^2 \psi = \Delta_{\text{sol}} H^\circ + iI, \quad (4)$$

где $\Delta_{\text{sol}} H^\circ$ – энтальпия растворения при нулевой ионной силе, ψ – теоретически вычисленная функция ионной силы (значения ψ взяты из [11]); i – эмпирический коэффициент; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов. Если процесс растворения VOCl_3 представить схемой (1), то $\Delta Z^2 = 20$.

Зависимость левой части уравнения (4) от I должна быть линейной. На рис. 2 приведена зависимость величины $-(\Delta_{\text{sol}} H' + \Delta Z^2 \psi)$ от ионной силы раствора. Как видно из рис. 2, точки в преде-

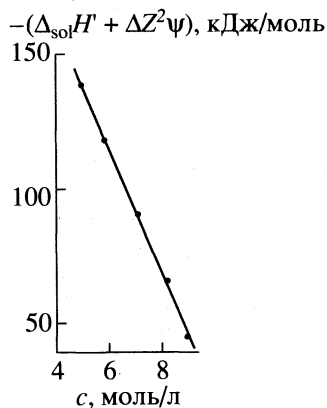


Рис. 2. Зависимость величины $-(\Delta_{\text{sol}} H' + \Delta Z^2 \psi)$ от ионной силы раствора (c – концентрация HClO_4).

лах погрешности измерения укладываются на прямую, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный энтальпии растворения VOCl_3 при нулевой ионной силе. Обработкой данных рис. 2 по методу наименьших квадратов получено $\Delta_{\text{sol}}H^\circ(298.15) = -263.95 \pm 0.57$ кДж/моль. Линейный характер зависимости может быть объяснен тем, что либо в области высоких концентраций хлорной кислоты доминирует одна и та же частица, а энтальпийный вклад других частиц близок к нулю, либо, что менее вероятно, энтальпийный вклад различных форм существования ванадия(V) в растворе примерно одинаков.

В связи с этим вызывало интерес изучение зависимости энтальпии растворения VOCl_3 от концентрации хлорид-иона при фиксированной концентрации ионов водорода и ионной силе. Для поддержания фиксированной концентрации ионов водорода ($[\text{H}^+] = 7.0$ М) была выбрана хлорная кислота, так как ванадий не образует комплексов с перхлорат-ионом. Для получения дополнительной информации были измерены также оптические плотности растворов, полученных в результате этих калориметрических опытов. Измерения проводились на фотоэлектроколориметре КФК-2 при $\lambda = 400$ нм и $l = 1$ см. Экспериментальные данные приведены на рис. 3 и 4. Как можно видеть из рис. 3, значения оптической плотности растворов в зависимости от концентрации VOCl_3 в пределах погрешности измерения укладываются на две прямые. Можно сделать предположение, что хлоридные комплексы ванадия(V) образуются, и в присутствии 1 М хлороводородной кислоты процесс образования хлоридных комплексов завершен.

Из данных рис. 4 видно, что для всех изученных концентраций хлорид-ионов зависимости энтальпии растворения VOCl_3 от $m^{1/2}$ линейны, причем энтальпии растворения VOCl_3 в 7.0 М HClO_4 и смесях 1.0 М HCl + 6.0 М HClO_4 и 2.0 М HCl + 5.0 М HClO_4 укладываются на одну прямую, т.е. энтальпия растворения VOCl_3 в этой области не зависит от присутствия хлорид-иона. При 3.0 и 4.0 М HCl происходит увеличение экзотермичности растворения с ростом концентрации хлороводородной кислоты с постепенным приближением к энтальпии растворения VOCl_3 в чистой 7.0 М HCl . Исходя из данных рис. 3 и 4 можно сделать вывод, что энтальпия образования хлоридных комплексов ванадия(V) близка к нулю, а изменение энтальпии растворения VOCl_3 с ростом концентраций хлорид-иона происходит за счет изменения среды. В связи с тем, что энтальпия образования хлоридных комплексов ванадия близка к нулю, процесс растворения VOCl_3 при нулевой ионной силе, с точки зрения термодинамики, можно представить схемой (2) и

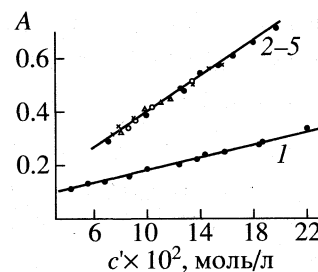


Рис. 3. Зависимости оптической плотности растворов от концентрации VOCl_3 (c') в смеси HCl (c'') + HClO_4 (c); $c'' = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4) и 4 М (5), $c = 7$ (1), 6 (2), 5 (3), 4 (4) и 3 М (5).

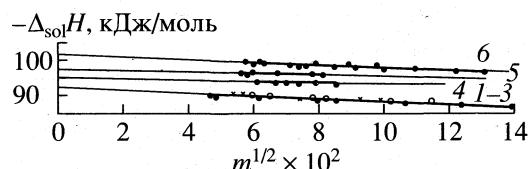


Рис. 4. Зависимости энтальпии растворения VOCl_3 от $m^{1/2}$ в растворах смесей хлороводородной и хлорной кислот; 1–5 – см. рис. 3, 6 – $c = 0$, $c'' = 7$ М.

рассчитать стандартную энтальпию образования иона VO^{3+} (при 298.15 К) по уравнению:

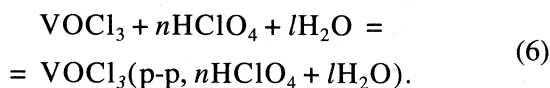
$$\Delta_f H^\circ(\text{VO}^{3+}, \text{p-p} \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15) = \Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж}, 298.15) -$$

$$- 3\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{p-p} \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15) + \Delta_{\text{sol}} H^\circ(298.15),$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж}, 298.15) = -701.7 \pm 1.3$ кДж/моль [12]; $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{p-p} \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15) = -167.11 \pm 0.21$ кДж/моль [9]; $\Delta_{\text{sol}} H^\circ(298.15) = -263.95 \pm 0.57$ кДж/моль – стандартная энтальпия растворения VOCl_3 при нулевой ионной силе, найденная по данным рис. 2. При подстановке численных значений в уравнение (5) получаем $\Delta_f H^\circ(\text{VO}^{3+}, \text{p-p} \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15) = -464.32 \pm 1.47$ кДж/моль. Стандартная энтальпия образования иона VO^{3+} определена впервые.

В термодинамических справочниках данные по энтальпии образования соединений в растворах относятся к концентрациям, обычно выраженным величиной разведения, т.е. числом молей растворителя на моль растворенного вещества без рассмотрения конкретной химической формы его существования. В исследуемых системах растворителем являются водные растворы хлорной кислоты. Величина разведения поэтому выражалась числом молей кислоты ($n\text{HClO}_4$) и числом молей воды ($l\text{H}_2\text{O}$) на один моль VOCl_3 . С этой формально-термодинамической точки зрения,

процесс растворения VOCl_3 в растворах хлорной кислоты можно представить схемой



Согласно этой схеме, стандартная энтальпия образования жидкого VOCl_3 в растворах хлорной кислоты может быть рассчитана по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{p-p}, 298.15) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж}, 298.15) + \Delta_{\text{sol}} H^\circ(298.15), \end{aligned} \quad (7)$$

где $\Delta_{\text{sol}} H(298.15)$ – изменение энтальпии при растворении VOCl_3 . Стандартную энтальпию образования хлорнокислых растворов VOCl_3 рассчитывали при целочисленных разведениях по кислоте, используя уравнение (3) и соответствующие для каждой концентрации кислоты коэффициенты. Полученные значения стандартной энтальпии образования хлорнокислых растворов VOCl_3 приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сырокомский В.С., Клименко Ю.В. Ванадатометрия. М.: Металлургиздат, 1950. С. 14.
2. Бабко А.К., Волкова А.И. // Журн. общ. химии. 1952. Т. 22. С. 1108.
3. Золотавин В.Л., Безруков И.Я., Санников Ю.И. // Журн. неорганической химии. 1961. Т. 6. С. 581.
4. Mishra H.C., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc. 1962. P. 4411.
5. Gellespie R.J., Kapoor R. // Canad. J. Chem. 1966. V. 44. P. 1203.
6. Ивакин А.А., Курбатов Л.Д., Кричина М.В., Козлов В.А. // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. № 5. С. 1180.
7. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 30. № 4. С. 699.
8. Васильев В.П., Воробьев П.Н. // Там же. 1969. Т. 33. № 9. С. 2859.
9. Термические константы веществ / Справочник под ред. В.П. Глушко и др. в 10 т. М.: Наука, 1982. Вып. 10.
10. Кольтгоф И.М., Белчер А., Стенгер В.А., Матсуяма Д. Объемный анализ. М.: Госхимиздат, 1961.
11. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982.
12. Васильев В.П., Дмитриева Н.Г., Воробьев П.Н. // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1728.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ ПОВЕРХНОСТНОГО КИСЛОРОДА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ

© 1999 г. А. Ю. Водянкин, Л. Н. Курина, В. Н. Попов

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 16.03.98 г.

Методом температурно-программированной десорбции изучен характер связи кислорода с поверхностью Zn-Cu-Co-Fe-O -катализатора, а также с поверхностью индивидуальных оксидов и тройных композиций, составляющих данную систему. Показано, что повышенная активность многокомпонентного катализатора связана с появлением слабосвязанного кислорода в результате взаимодействия оксидов Cu и Co с образованием нестехиометрической шпинели. Установлено, что Fe_2O_3 способствует стабилизации Co^{3+} в высшем валентном состоянии, т.е. позволяет повысить термостабильность многокомпонентного катализатора.

В [1, 2] приведены данные о каталитических свойствах оксидного Zn-Cu-Co-O -катализатора шпинельной структуры. Катализатор позволяет провести глубокое окисление метана при 500°C , этана – при 300°C , пропана – при 250°C , бутана – при 200°C . Добавление оксида железа повышает термостабильность катализатора без снижения его активности [3]. Оксид железа выступает в качестве текстурного промотора, препятствуя спеканию катализатора. Можно ожидать, что повышение каталитической активности кобальтовой шпинели при добавлении оксидов двухвалентных металлов сопровождается изменением энергии связи поверхностного кислорода. Основанием для этого является известная концепция об определяющей роли поверхностного кислорода оксидов для изменения каталитической активности в реакциях глубокого окисления, развития в значительной степени на примере индивидуальных оксидов [4, 5]. Для многокомпонентных оксидных систем, в том числе и для шпинельных структур, этот вопрос изучен недостаточно.

Активность шпинелей в процессах полного окисления связывают с легкостью перестройки структуры, что облегчает диффузию кислорода к окисляемой молекуле [6]. В настоящей работе для характеристики энергии связи поверхностного кислорода многокомпонентных оксидных катализаторов использован метод термопрограммированной десорбции. Выбор метода обусловлен рядом соображений. Реакции глубокого окисления протекают при высоких температурах. Следовательно, изучать свойства поверхностного кислорода необходимо в широком температурном интервале. Во многих случаях лимитирующей стадией элементарного акта в процессах глубокого окисления является отрыв образовавшегося кис-

лородного комплекса от поверхности [4, 6]. Поэтому наиболее значимой характеристикой прочности связи кислорода с поверхностью может быть энергия активации его десорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы катализаторов приготовлены из водных растворов нитратов металлов высушиванием, термическим разложением и дальнейшим прокаливанием при 700°C в течение 3 ч. Термодесорбционные измерения проведены на хроматографической установке. Образец перед опытом тренировался в токе гелия 3 ч при 600°C . Адсорбция кислорода проводилась в интервале температур $150\text{--}500^\circ\text{C}$. Скорость нагрева варьировалась в интервале $5\text{--}45\text{ К/мин}$ с помощью температурного программатора РИФ 101. Кинетические параметры процесса десорбции рассчитывались по уравнению Поляни–Вигнера.

Каталитическая активность образцов изучена на проточно-циркуляционной установке с газохроматографическим анализом продуктов реакции. В качестве реакционной использована 1%-ная смесь CO в воздухе. Условия экспериментов: температура $100\text{--}450^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи газовой смеси $1500\text{--}15000\text{ ч}^{-1}$. Рентгенофазовый анализ образцов проведен на дифрактометре Дрон-3.5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Среди оксидов переходных металлов наибольшая удельная каталитическая активность в процессах глубокого окисления отмечена у Co_3O_4 [7]. Однако, как видно из табл. 1, активность слож-

Таблица 1. Каталитические свойства оксидных систем (скорость окисления СО при 150°C)

Катализатор	W, моль/(г с)
CuO*	6.05×10^{-9}
Co ₃ O ₄	1.92×10^{-7}
Zn–Cu–Co–O (1 : 1 : 6)	1.11×10^{-6}
Zn–Co–Fe–O (1 : 3 : 1)	3.57×10^{-7}
Cu–Co–Fe–O (1 : 3 : 1)	7.59×10^{-7}

* При 105 °С.

ных оксидных систем в окислении СО выше, чем индивидуальных оксидов, в том числе и Co₃O₄.

Рентгенофазовый анализ показал, что создание многокомпонентного оксидного катализатора на основе Co₃O₄ позволяет сохранить шпинельную структуру образцов (рис. 1). При введении Me₂O₃ возможно его растворение в основной фазе с образованием твердого раствора “нестехиометрической шпинели”, обладающей сверхстехиометрическим избыточным кислородом δ: Me_x(II)Me_{3-x}(III)O_{4+δ}. Избыточный кислород должен иметь низкую энергию связи с поверхностью катализатора, что приведет к повышению каталитической активности образца.

На рис. 2 показан ТПД-спектр кислорода с поверхности образца Zn–Cu–Co–Fe–O. Сложный ха-

рактер спектра обусловлен наличием в образце ионов нескольких переходных металлов, способных быть центрами адсорбции кислорода. Можно полагать, что наибольшее влияние на каталитическую активность оказывает наличие в сложной системе кислорода с температурой максимума газовыделения 90°C, т.е. наименее прочно связанного с поверхностью образца.

Для более детальной идентификации центров адсорбции изучена десорбция кислорода в интервале 50–500°C с поверхности индивидуальных оксидов. Для Fe₂O₃, ZnO и CoO слабосвязанный с поверхностью кислород отсутствует, что согласуется с их незначительной активностью в процессах полного окисления [5]. ТПД-спектр CuO имеет один пик с $t_m = 295^\circ\text{C}$ (табл. 2). Очевидно, наблюдаемый пик обусловлен десорбцией молекулярного кислорода с ионов Cu²⁺. Оксид Co₃O₄ кристаллизуется в шпинельной структуре (частично обращенная шпинель [6]), характеризующейся наличием двух подрешеток с различной координацией. Поэтому наблюдаемые два пика десорбции кислорода, очевидно, связаны с наличием центров адсорбции кислорода в обеих подрешетках. Так как CoO пиков десорбции кислорода не дает, наличие двух центров адсорбции можно связать с расположением ионов Co³⁺ как в октаэдрической, так и в тетраэдрической подрешетках.

Обращает на себя внимание отличие ТПД-спектров сложного образца и составляющих его оксидов. Можно предположить, что при приготовлении многокомпонентного катализатора происходит взаимодействие оксидов с образованием соединений со сложной координацией ионов, соответственно изменяются адсорбционные свойства поверхности оксидов. Для того чтобы оценить фактор взаимодействия и его влияние на состояние поверхностного кислорода, проведены ТПД-исследования трехкомпонентных оксидных систем. В этом случае использован метод ступенчатой термодесорбции [8], заключающийся в стабилизации температуры в промежутках между термодесорбционными пиками.

Как видно из табл. 3, все термодесорбционные пики имеют первый порядок, что свидетельствует о десорбции молекулярного кислорода. Десорбционный пик второго порядка с $t_m = 452^\circ\text{C}$ и $E_a = 113$ кДж/моль наблюдается лишь для системы Zn–Cu–Co–O и свидетельствует о десорбции атомарного кислорода. Для систем, содержащих оксид железа, такой пик отсутствует. Десорбция атомарного кислорода в системе Zn–Cu–Co–O может сопровождать процесс разложения Co₃O₄ на CoO и кислород. Полученные факты позволяют объяснить наблюдаемое ранее явление повышения термической устойчивости системы Zn–Cu–Co–O при введении в нее оксида железа [3]. Очевидно, Fe₂O₃ подавляет восстановление Co³⁺, стабилизирует ионы кобальта в максимальной степени окисления,

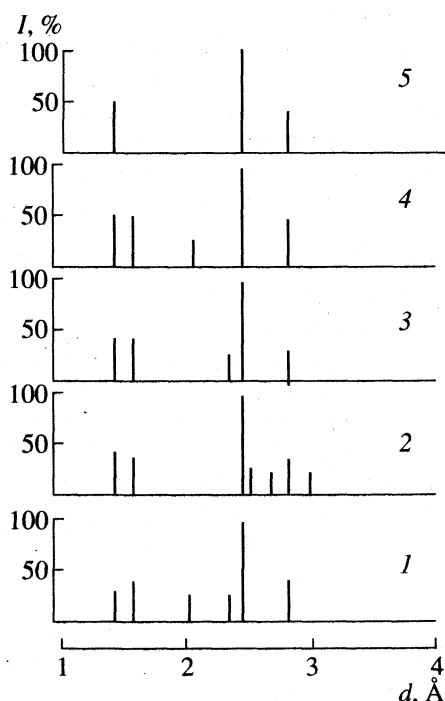


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы Zn–Cu–Co–O (1), Zn–Cu–Co–Fe–O (2), CuCo₂O₄ (3), ZnCo₂O₄ (4), Co₃O₄ (5); 3–5 – данные [10].

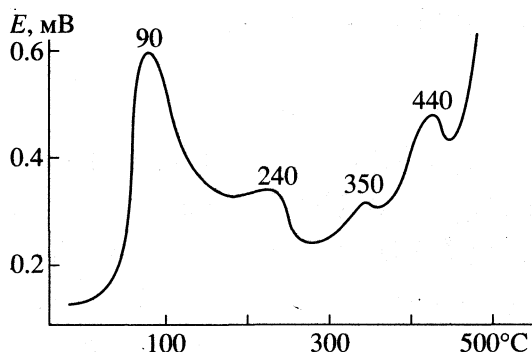


Рис. 2. ТПД-спектр кислорода с поверхности Zn-Cu-Co-Fe-O-катализатора; температура адсорбции 500°C, скорость нагрева 25 К/мин.

что повышает термостабильность многокомпонентного оксидного катализатора.

Комбинации оксидов Zn и Fe, не имеющих слабосвязанного кислорода, с оксидами Cu и Co не приводит к значительным изменениям в характере термодесорбционного спектра по сравнению со спектрами индивидуальных оксидов (табл. 2, 3). Взаимодействие имеющих слабосвязанный кислород оксидов Cu и Co значительно изменяет свой-

ва поверхности. ТПД-спектры систем Zn-Cu-Co-O и Fe-Cu-Co-O содержат пики, энергетические характеристики которых близки к полученным для Co_3O_4 . В обоих случаях присутствуют пики с энергией активации ≈ 40 и 60 кДж/моль, несколько сдвинутые в высокотемпературную область. Одновременно появляется пик с $t_m = 100\text{--}130^\circ\text{C}$ и $E_a = 25\text{--}30$ кДж/моль, характеризующий присутствие наименее прочно связанного с поверхностью кислорода и, следовательно, соответствующий повышенной каталитической активности образца. Появление низкотемпературного пика десорбции кислорода с близкими кинетическими параметрами было отмечено для Co_3O_4 [9]. Так как этот пик появляется после частичного восстановления образца, авторы полагают, что появление слабосвязанного кислорода в Co_3O_4 обусловлено присутствием дефектов в системе вследствие ее нестехиометричности. В наблюдаемом случае появление слабосвязанного кислорода в системе, содержащей оксиды Cu и Co, происходит, очевидно, вследствие образования нестехиометрической шпинели при взаимодействии оксидов.

Таким образом, на основании приведенных экспериментальных данных, можно полагать, что повышенная активность Zn-Cu-Co-Fe-O-катализатора процессов полного окисления является следствием взаимодействия оксидов Cu и Co с образованием нестехиометрической шпинели, обладающей слабосвязанным кислородом.

Таблица 2. Кинетические параметры десорбции кислорода с поверхности оксидов (температура адсорбции 500°C, скорость нагрева 25 К/мин)

Оксид	$t_m, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
CuO	295	82 ± 8
Co_3O_4	200	44 ± 5
	300	59 ± 6

Примечание. t_m – температура максимума газовыделения, E_a – энергия активации десорбции; порядок десорбции для CuO и Co_3O_4 равен 1.

Таблица 3. Кинетические параметры десорбции кислорода с поверхности трехкомпонентных оксидных систем (температура адсорбции 500°C, скорость нагрева 25 К/мин)

Система	$t_m, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
Zn-Co-Fe-O	200	40
	300	60
Cu-Co-Fe-O	130	23
	263	40
	368	59
Cu-Zn-Fe-O	310	85
	105	30
Zn-Cu-Co-O	236	36
	355	54
	452	113

Примечание. Порядок десорбции во всех случаях равен 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водянкин А.Ю., Галанов С.И., Курина Л.Н. // Тез. докл. Межд. семинара "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры". Т. 1. Новосибирск: Наука, 1995. С. 62.
2. Водянкин А.Ю., Галанов С.И., Курина Л.Н. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 6. С. 1021.
3. Курина Л.Н., Водянкин А.Ю. // Там же. 1997. Т. 70. № 8. С. 1389.
4. Поповский В.В. // Механизмы гетерогеннокаталитических реакций окисления. Новосибирск: Наука, 1993. С. 37.
5. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики (Избранные труды). Новосибирск: Наука, 1987. С. 158.
6. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985. 186 с.
7. Боресков Г.К., Поповский В.В., Сазонов В.А. // Основы предвидения каталитического действия. Т. 1. М.: Наука, 1970. С. 343–354.
8. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А., Смирнова Н.Г. О современном методе термодесорбции и его применении в адсорбции и катализе. Алма-Ата: Наука, 1985. 50 с.
9. Razdobarov V.A., Sadykov V.A., Veniaminov S.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1990. V. 37. № 1. P. 109.
10. Рентгенометрическая картотека ASTM.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.183

КОРРЕЛЯЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕНТАСИЛОВ В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ЭТАНОЛА И ТПД-СПЕКТРОВ АММИАКА

© 1999 г. В. В. Ющенко, Б. В. Романовский

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

Поступила в редакцию 26.02.98 г.

Методом регионального анализа скоростей реакции установлена корреляция каталитических и кислотных свойств модифицированных пентасилов в реакции алкилирования этилбензола этанолом, при этом выделена “контролирующая” полоса спектра кислотности, центры которой проявляют максимальную активность. Установлено, что *пара*- и *мета*-изомеры диэтилбензола образуются на кислотных центрах разной силы.

В работах [1–3] нами методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака были определены спектры кислотности высококремнистого пентасила ЦВК и его модифицированных форм. Эти катализаторы оказались весьма активными и селективными в алкилировании толуола [4, 5] и этилбензола [6] водным раствором этанола, моделирующим так называемый “биоэтанол” – продукт ферментационной переработки целлюлозосодержащего сырья. Было установлено [4], что вода оказывает существенное влияние на каталитические свойства этих систем. Для количественной оценки способности воды и каталитических субстратов конкурировать при адсорбции на активных кислотных центрах были определены величины адсорбции и энергии активации десорбции воды, этанола, толуола и этилбензола методом ТПД [6–8]. Адсорбция воды на всех катализаторах оказалась много выше, чем ароматических углеводородов, причем максимальная энергия активации десорбции воды превысила соответствующие величины для этих адсорбатов. Отсюда следует, что каталитические свойства пентасилов в алкилировании будут определяться не исходными спектрами кислотности, а существенно измененными под влиянием большого избытка воды в реакционной среде. Поэтому при сопоставлении каталитических и кислотных свойств необходим количественный учет воздействия реакционной среды на катализатор, что позволит сделать более обоснованные выводы о роли кислотного фактора в каталитических процессах и таким образом вести целенаправленный поиск наиболее эффективных систем для их реализации. В настоящей работе такое сопоставление проведено методом регионального анализа скоростей реакции (МРА) [9], который позволяет вычислить активность кислотных центров разной силы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован отечественный пентасил марки ЦВК с величиной отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 69$ в Н-форме (Н-ЦВК, образец 1) и образцы, полученные при его модифицировании различными способами: термopаровой обработкой 100%-ным паром при 550°C в течение 1 ч (ТПО(1)-ЦВК, образец 2) и 3 ч (ТПО(3)-ЦВК, образец 3), а также химическим нанесением разных количеств оксида магния 3 мас. % (MgO(3)-ЦВК, образец 4) и 5 мас. % (MgO(5)-ЦВК, образец 5). Более подробные характеристики катализаторов приведены в работах [1–8]. Методики проведения ТПД-экспериментов описаны нами в [1–3, 7, 10]. Каталитическое алкилирование этилбензола водным раствором этанола (10 мас. % спирта) изучено проточным методом [6] при 340°C, времени контакта реагентов $\tau_0 = 0.14$ ч, и мольном соотношении этанол : этилбензол = 1 : 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При использовании МРА [9] необходимо выделить каталитическую активность через константу скорости или начальную скорость реакции, которые пропорционально зависят от числа кислотных центров, доступных для реагентов. Кислотные свойства могут быть определены любым методом, дающим информацию о количестве и распределении кислотных центров по силе.

Зависимость конверсии этилбензола (так же, как и толуола в [4]) от τ_0 в области малых времен контакта (до 0.25 ч) удовлетворительно описывалась формально-кинетическим уравнением реакции первого порядка по этилбензолу, что позволило рассчитать величины эффективных констант скорости превращения этилбензола (k_i^e), по которым оценивали каталитическую активность

Таблица 1. Каталитические свойства исследованных образцов

Образец	$k_i^e \times 10^3, \text{ч}^{-1}$	$x_{pi}^e, \%$	$x_{mi}^e, \%$
1	1380	15.69	5.80
2	921	11.54	3.25
3	770	11.06	1.45
4	755	11.40	0.86
5	690	11.25	0.00

Обозначения: k_i^e – экспериментальные эффективные константы скорости, x_{pi}^e и x_{mi}^e – экспериментальные величины выходов *пара*- и *мета*-изомеров диалкилбензола.

пентасилов, определяли также величину выхода *пара*-изомера (x_{pi}^e) (табл. 1).

В соответствии с классическим механизмом электрофильного замещения, при алкилировании ароматических соединений спиртами и олефинами *мета*-изомер может образоваться лишь путем вторичной изомеризации *пара*- и *орто*-изомеров. Однако вследствие стерических ограничений в каналах пентасилов при $t < 350^\circ\text{C}$ *ор*-

то-изомер почти не образуется [4–6, 11]. Поэтому выход *мета*-изомера (x_{mi}^e) может быть использован как показатель изомеризующей способности исследованных катализаторов.

Ранее в [1, 2, 12] методом ТПД аммиака были определены величины суммарной кислотности и распределение кислотных центров по энергетическим регионам протяженностью 6 кДж/моль (в дальнейшем – малые регионы) во всем интервале энергий активации десорбции аммиака от минимальной ($E_{\min}$) до максимальной ($E_{\max}$). Сила центров в каждом малом регионе считалась одинаковой и характеризовалась величиной E_i , соответствующей его середине (табл. 2). Изменения спектра кислотности цеолита Н-ЦВК при модифицировании подробно обсуждены в [1–3], здесь лишь отметим, что существенное уменьшение величины суммарной кислотности (a_0) наблюдалось при его термопаровой обработке, химическое нанесение небольших количеств оксида магния (образцы 4 и 5) незначительно уменьшало эту величину.

Сопоставление спектров кислотности пентасилов [1, 2] и распределения адсорбционных центров по энергиям активации десорбции воды [6–8] показало, что при температуре катализа 340°C на исходном Н-ЦКВ адсорбировано 42 мкмоль/г во-

Таблица 2. Распределение кислотных центров (мкмоль/г) по энергиям активации десорбции (E_i , кДж/моль) аммиака для образцов 1–5

Регион	E_i	1	2	3	4	5
1	84	9.8	0.0	0.0	0.1	0.0
2	90	26.4	2.8	2.5	0.6	0.0
3	96	18.3	0.0	0.0	1.0	3.4
4	102	25.8	12.7	1.8	0.0	0.0
5	108	27.2	36.7	31.4	45.6	20.5
6	114	30.1	29.9	24.6	42.6	33.3
7	120	31.2	28.9	27.3	34.1	30.5
8	126	23.6	20.9	21.1	38.0	32.8
9	132	20.2	12.7	15.2	30.9	29.7
10	138	17.8	13.7	10.6	26.9	26.2
11	144	24.3	11.4	13.6	22.5	20.0
12	150	25.2	14.6	12.3	28.9	18.2
13	156	30.2	12.9	5.7	20.3	17.0
14	162	41.4	7.7	5.8	11.5	13.1
15	168	8.4	5.1	2.7	9.2	13.8
16	174	6.9	4.4	2.4	8.4	11.1
17	180	1.1	2.7	1.8	3.9	4.8
18	186	0.0	0.8	0.6	6.4	5.4
19	192	0.0	0.0	0.0	7.9	2.5
20	201	0.0	0.0	0.0	1.9	6.0

Примечание. Величины общей кислотности a_0 для образцов 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно равны 368, 218, 180, 341 и 288.

Таблица 3. Региональные константы скорости превращения этилбензола

Вариант расчета	k_j для регионов, г/(мкмоль ч)			R	F	σ , %
	I	II	III			
V_s	19.1	8.30	-8.10	1.0	25.4	8.0
V	12.3	4.60	-3.80	1.0	14.0	10.6
	(1-5)	(6-10)	(11-20)			
V_{sw}	21.8	9.10	-14.8	1.0	133	4.0
V_{swd}	5.54	5.48	1.21	1.0	148	3.3
V_{wd}	5.41	5.24	0.49	1.0	150	3.3
	(1-4)	(5-11)	(12-14)			
V_{wd}	4.80	5.84	2.19	1.0	134	3.5
	(1-5)	(6-9)	(10-14)			
V_{wd}	4.82	4.81	0.72	0.98	107	3.9
	(1-6)	(7-12)	(13-14)			
V_{wd}^+	3.69	11.0	3.33	1.0	185	3.0
	(1-6)	(7-7)	(8-14)			

Обозначения: R – коэффициент корреляции, F – критерий Фишера, σ – ошибка аппроксимации, выражена в процентах от максимальной величины экспериментального выхода соответствующего изомера ДЭБ. В скобках указано объединение малых регионов табл. 2 в большие (I–III). Нижние индексы: s – стандартное объединение малых регионов в большие, w – учет хемосорбированной воды, d – учет неполной доступности кислотных центров образцов 4 и 5.

ды, т.е. свободными оказываются все слабые центры, центры средней силы и $\sim 2/3$ сильных кислотных центров, причем только самые сильные из них ($c E_i \approx 160$ кДж/моль) оказываются занятыми молекулами воды. Эта величина E_i аммиака и была принята за “границу” свободных от воды и занятых ею кислотных центров для всех исследованных катализаторов.

При изучении ТПД этилбензола [6] уменьшение величин его начальной адсорбции при переходе от исходного ($a_{OЭБ} = 184$ мкмоль/г) к MgO-содержащему катализатору ($a_{OЭБ} = 112$ мкмоль/г, образец 5) не соответствовало незначительному уменьшению количества кислотных центров по сравнению с H-ЦВК (табл. 2). Действительно, близкая величина $a_{OЭБ} = 114$ ммоль/г наблюдалась для образца 3 с одновременным резким падением для него количества кислотных центров.

Рассмотрение данных по каталитической активности и кислотности (табл. 1, 2) приводит к аналогичному заключению, что наблюдаемое резкое уменьшение величин эффективных констант скорости (k_i^e) алкилирования этилбензола этанолом при переходе от исходного к MgO-содержащим катализаторам не соответствует незначительному уменьшению для них количества кислотных центров. Модифицирование оксидом магния, как известно, приводит к частичной блокаде каналов пентасилов, вследствие чего уменьшаются коэффициенты диффузии алкил-

ароматических углеводородов [13]. По-видимому, и в нашем случае определенная часть кислотных центров MgO-ЦВК-катализаторов недоступна для молекул этилбензола (особенно в присутствии большого количества сорбированной на модификаторе воды), что и привело к сильно заниженным величинам активности и адсорбционной емкости этих образцов. Расчет количества доступных для адсорбции и катализа центров в первом приближении можно сделать, введя коэффициент доступности, равный отношению величин $a_{OЭБ}$ на MgO-модифицированном и исходном образцах. По нашим данным величина этого коэффициента $\delta_{ЭБ} = 0.61$.

В схеме метода регионального анализа скоростей реакции, вообще говоря, нет никаких ограничений на соотношение числа образцов (M) и числа регионов (N), указывается только, что по возможности следует увеличивать число степеней свободы $L = M - N$. В настоящей работе было выбрано $N = 3$, поэтому малые регионы (табл. 2) при всех расчетах объединяли в три больших региона (I–III). Стандартное разбиение, как и в [1–3] соответствовало температурным и энергетическим границам α -, β - и γ -пикум на кривой ТПД аммиака для исходного пентасила, т.е. слабым, средней силы и сильным кислотным центрам: I – (1–3), II – (4–10) и III – (11–20) (в таблицах помечено как V_s), однако просчитывались и другие варианты, результаты расчетов приведены в табл. 3, 4 и на рис. 1–3.

Таблица 4. Региональные выходы *n*- и *m*-диэтилбензолов

Вариант расчета	x_j для регионов, г/мкмоль			R	F	σ , %
	I	II	III			
<i>n</i> -диэтилбензол						
V_s	0.15	0.01	-0.07	1.00	4.7	11.5
V_{sw}	0.18	0.11	-0.14	1.00	8.5	8.3
V_{swd}	-0.07	0.05	0.11	1.00	8.0	8.3
$V_{wd}^{(4)}$	0.006	0.12	0.008	0.99	56.2	3.3
	(1-6)	(7-11)	(12-14)			
$V_{wd}^{(5)}$	-0.03	0.26	0.07	0.98	91.2	2.6
	(1-6)	(7-7)	(8-14)			
V_{wd}^+	0.03	0.40	-0.10	1.00	94.6	2.5
	(1-9)	(10-11)	(12-14)			
<i>m</i> -диэтилбензол						
V_s	0.14	0.03	-0.06	0.91	26.6	15.3
V_{sw}	0.15	0.04	-0.09	0.90	26.4	15.5
V_{swd}	0.14	0.03	-0.08	0.90	27.5	15.2
V_{wd}	0.08	0.00	-0.02	0.98	132	3.9
	(1-5)	(6-11)	(12-14)			
$V_{swd}^{(4)}$	0.17	0.04	-0.11	0.85	14.6	19.5
$V_{swd}^{(5)}$	0.12	0.03	-0.06	0.83	12.7	18.6
V_{wd}^+	0.07	-0.03	-0.006	1.00	466	3.7
	(1-6)	(7-11)	(12-14)			

Примечание. Расчеты $V_{wd}^{(4)}$, $V_{swd}^{(4)}$ и $V_{wd}^{(5)}$, $V_{swd}^{(5)}$ проведены с исключением образцов 4 и 5 соответственно.

Статистическая обработка проводилась, как и ранее [14] в соответствии с [15]. Мера точности аппроксимации экспериментальных величин эффективных констант скорости (k_i^e) и выходов

пара- и *мета*-изомеров (x_{pi}^e , x_{mi}^e) их расчетными значениями (k_i^c , x_{pi}^c , x_{mi}^c) оценивалась значением корня из выборочной дисперсии (σ), выраженной в % от соответствующей максимальной экспери-

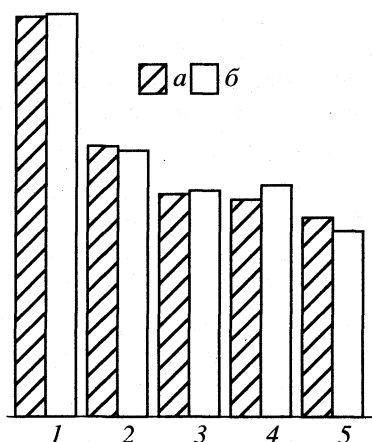


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных (а) и расчетных (б) величин эффективных констант скорости (для варианта V_{swd} , табл. 3). Номера образцов соответствуют указанным в табл. 1.

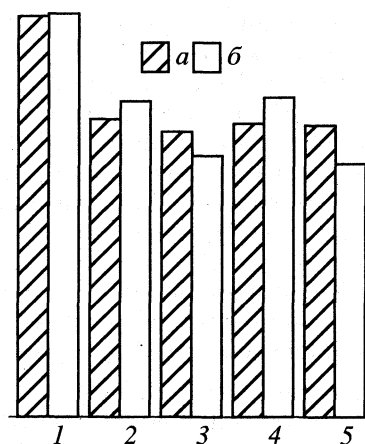


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных и расчетных величин выходов *n*-диэтилбензола (для варианта V_{swd} , табл. 4). Номера образцов см. табл. 1.

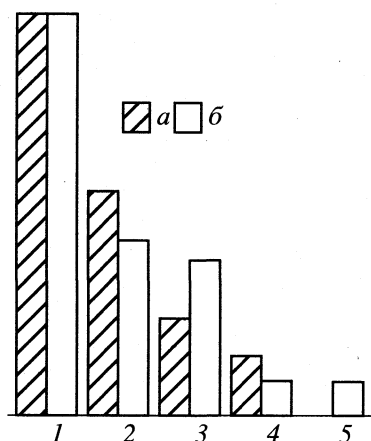


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных и расчетных величин выходов *m*-диэтилбензола (для варианта V_{swd} , табл. 4). Номера образцов см. табл. 1.

ментальной величины (табл. 1, 3, 4). Расчетные величины вычисляли по уравнениям линейной регрессии:

$$(k_i^c, x_{pi}^c, x_{mi}^c) = \sum_j (k, x_p, x_m)_j a_{ij}, \quad (1)$$

где $(k, x_p, x_m)_j$ – усредненные по всем M образцам региональные константы скорости и региональные выходы соответствующих изомеров в j -м регионе, a_{ij} – концентрация кислотных центров в j -м регионе на i -м катализаторе. Поскольку число регионов $N = 3$ меньше числа образцов $M = 5$, то величины $(k, x_p, x_m)_j$ рассчитывали по методу наименьших квадратов, минимизируя функционал:

$$\Phi = \sum_i^M (k_i^c, x_{pi}^c, x_{mi}^c) - \sum_j^N (k, x_p, x_m)_j a_{ij}. \quad (2)$$

Взаимозависимость каталитических и кислотных свойств характеризовалась также коэффициентом корреляции (R), вычисленным с учетом числа степеней свободы (табл. 3, 4). Для проверки гипотезы о линейной зависимости величин, отражающих эти свойства, использовался критерий Фишера (F) для уровня значимости 0.95, при этом корень из табличного значения F для числа степеней свободы $L = 2$ равен 4.4. В наших опытах среднеквадратичная ошибка определения k составляла ~ 2 –3%, для x_p, x_m – ~ 5 %. В таком случае, когда ошибка аппроксимации (σ) для $k \geq 10$ %, а для x_p, x_m – ~ 15 %, то можно сделать заключение, что гипотеза о линейности не подтверждается.

В табл. 3, 4 приведены результаты разных вариантов расчета корреляции каталитической активности, выходов изомеров диэтилбензола и кислотности. Представляется интересным проследить влияние на качество корреляции учета влияния количества хемосорбированной воды (в таблицах эти

варианты помечены как V_w), учета влияния количества хемосорбированной воды и неполной доступности кислотных центров для MgO -содержащих катализаторов (помечены как V_{wd}), или неучета этих обстоятельств (помечены как просто V), а также произвольного изменения границ больших регионов спектра кислотности (в этих случаях в скобках указаны номера малых регионов табл. 2, объединенных в большие). Проведение расчетов с автоматическим поиском объединения малых регионов (табл. 3, 4) по принципу максимального значения критерия Фишера (эти варианты помечены как V^+) позволило выделить более узкую “контролирующую” полосу спектра кислотности, центры которой максимально активны.

Рассмотрим результаты расчетов корреляции каталитической активности и распределения кислотных центров по силе (табл. 3). Видно, что как для V_s-1 , так и для $V-2$ (с более равномерным распределением малых регионов на большие) получились отрицательные значения k_{III} (возможные причины, приводящие к появлению отрицательных значений региональных констант обсуждены нами в [14]), ошибка аппроксимации σ довольно велика и возрастает при попытке нарушения “естественных” (т.е. соответствующих α -, β - и γ -пикам) границ больших регионов.

Учет влияния количества хемосорбированной воды (V_{sw}) улучшил ситуацию, хотя величина k_{III} снова получилась отрицательной, но сильно возросло значение F и уменьшилась σ . Учет влияния количества хемосорбированной воды и неполной доступности кислотных центров образцов 4 и 5 (V_{swd}) резко улучшил качество корреляции: исчезли отрицательные региональные константы, еще более возросло значение F и уменьшилась величина σ . Сопоставление для варианта V_{swd} экспериментальных и расчетных значений эффективных констант скорости (рис. 1) показывает хорошее соответствие между ними для всех исследованных пентасилов. Передвижение границ (V_{wd}) мало влияло на качество корреляции кислотности и активности. Автоматический поиск наилучшей корреляции (V_{wd}^+) привел к еще большему значению F и дальнейшему уменьшению σ и выделил из довольно широкого региона II узкую полосу кислотных центров (от 117 до 123 кДж/моль), обладающих максимальной активностью в этой реакции.

Таким образом, рассмотрение результатов табл. 3 позволяет заключить, что при учете влияния количества хемосорбированной воды и неполной доступности кислотных центров можно получить высокое качество корреляции спектров кислотности и каталитической активности в реакциях в присутствии воды в реакционной среде. Значения региональных констант показывают, что в соответствии с данными [16, 17] основной

вклад в активность алкилирования этилбензола этанолом на стабильно работающем катализаторе вносят центры умеренной силы. Максимальную активность в наших условиях проявляют кислотные центры с E_i аммиака 120 кДж/моль.

Рассмотрение результатов корреляции выходов *n*-диэтилбензола (x_{pi}^e , табл. 1) со спектрами кислотности показывает, что и в этом случае учет влияния количества хемосорбированной воды (переход от V_s к V_{sw}), и неполной доступности кислотных центров MgO-содержащих катализаторов (переход от V_s к V_{swd}) приводит к улучшению качества корреляции (табл. 4). Сопоставление экспериментальных и расчетных величин выходов *пара*-изомера для варианта V_{swd} показало их удовлетворительное соответствие для всех образцов (рис. 2). Интересно, что путем передвижения границ больших регионов (V_{wd}) удалось выделить довольно широкую энергетическую полосу кислотных центров средней силы, "только на которых" и производится *n*-ДЭБ, поскольку региональные константы его образования x_{pi} и x_{piii} оказались практически равными нулю (табл. 4, $V_{wd}^{(4)}$).

С помощью автоматического поиска (V_{wd}^+) из нее была выделена более узкая энергетическая полоса центров с E_i от 135 до 147 кДж/моль, максимально активных в образовании *n*-ДЭБ, качество корреляции при этом резко возросло. Таким образом, анализ данных табл. 4 позволяет сделать вывод о наличии корреляции между выходами *пара*-изомера диалкилбензола и кислотностью, хотя в целом ее качество несколько ниже, чем при корреляции активности и кислотности (табл. 3). Это может быть связано как с меньшей точностью определения величин x_{pi}^e (табл. 1), так и с тем, что выход *пара*-изомера на пентасилах определяется не только кислотным, но и структурным фактором.

Активность катализаторов во вторичной реакции изомеризации *пара*- в *мета*-изомер оценивалась нами по выходу последнего (табл. 1), данные по корреляции с кислотностью приведены в табл. 4 и на рис. 3. Обращает на себя внимание независимость при стандартном объединении малых регионов в большие значений региональных выходов *m*-ДЭБ от учета или неучета влияния количества хемосорбированной воды и неполной доступности кислотных центров образцов 4 и 5. При этом $x_{mi} \gg x_{mii}$, $x_{miii} < 0$ (см. V_s , V_{sw} , V_{swd} , табл. 4), т.е. слабые кислотные центры показали максимальную активность в изомеризации *пара*- в *мета*-изомер ДЭБ. По-видимому, это связано с тем, что во-первых, наиболее активным в изомеризации является исходный Н-ЦВК, единственный из исследованных образцов, в спектре кислотности которого в значительном количестве присутству-

ют слабые кислотные центры (α -пик), расположенные, как принято считать, главным образом, на внешней поверхности пентасилов, свободные от хемосорбированной воды и полностью доступные для молекул субстратов. Во-вторых, на MgO-содержащих катализаторах *мета*-изомер либо вообще не образуется (образец 5), либо его выход значительно меньше (образец 4), чем для Н-ЦВК и даже для ТПО-катализаторов (табл. 1). При этом концентрация сильных кислотных центров составляет значительную долю в спектрах кислотности как для исходного, так и для образцов 4 и 5 (табл. 1, 2).

Исключение из расчетов образца 5, содержащего наибольшее количество MgO и не дающего *мета*-изомера, ($V_{swd}^{(5)}$) практически не изменило соотношения и даже величин региональных констант; проведение расчета без образца 4, но с включением образца 5 ($V_{swd}^{(4)}$) также мало изменило ситуацию, причем в обоих случаях качество корреляции ухудшилось (табл. 4). Поэтому полученное соотношение региональных констант кажется нам вполне корректным, и более того, становится понятным, почему учет неполной доступности кислотных центров MgO-содержащих катализаторов, а также влияния хемосорбции воды в условиях каталитических опытов практически не отразилось на общих результатах расчета x_{mj} и качестве корреляции кислотности и активности в изомеризации *пара*- в *мета*-изомер ДЭБ. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений x_{mi} (V_{swd} , табл. 4) показало удовлетворительное соответствие этих величин для всех образцов (рис. 3).

Автоматический поиск наилучшей корреляции (V_{wd}^+ —6), резко увеличив значение F и снизив σ , выделил в качестве наиболее благоприятного для образования *мета*-изомера регион-I, объединив в него малые регионы 1–6 табл. 2, что соответствует участку спектра кислотных центров с E_i от 81 до 117 кДж/моль. Интересно отметить, что при этом для региона II (малые регионы 7–11), т.е. для участка спектра, производящего *n*-ДЭБ (табл. 4), получилось большое отрицательное значение x_{mii} . Отсюда следует, что, по-видимому, *пара*- и *мета*-изомеры диэтилбензола действительно образуются на кислотных центрах разной силы.

Полученное соотношение региональных констант для *мета*-изомера соответствует представлению о том, что *n*-диалкилбензол, образовавшийся на центрах умеренной силы внутри каналов, при выходе из них претерпевает изомеризацию в *мета*-изомер на более слабых центрах, расположенных на внешней поверхности пентасилов. Поэтому Н-формы пентасилов и не отличаются высокой *пара*-селективностью при получении диалкилбен-

золов [4, 6, 11, 13, 16, 17]. Разумеется, и более сильные кислотные центры активны в этой реакции [17], однако, стерические затруднения для диффузии *о*- и *м*-диалкилбензолов из узких каналов модифицированных пентасилов, особенно в нашем случае в присутствии хемосорбированной воды, приводят к полному отсутствию в продуктах алкилирования *орто*- и крайне низкому содержанию *мета*-изомера даже для *Н*-формы пентасила (табл. 1 и [4–6] в отличие от [11]).

Таким образом, расчеты, проведенные методом регионального анализа скоростей реакции с учетом влияния количества хемосорбированной воды и неполной доступности кислотных центров, позволили не только установить наличие корреляции кислотности пентасилов с их активностью и выходами изомеров диалкилбензолов в алкилировании этилбензола водным раствором этанола и изомеризации *n*-диэтилбензола в *м*-изомер, но и выделить наиболее эффективные для этих процессов участки спектра кислотных центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ющенко В.В., Ван Сяюй, Романовский Б.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 1012.
2. Ющенко В.В., Ван Сяюй, Романовский Б.В. // Там же. 1997. Т. 71. № 7. С. 1303.
3. Ющенко В.В., Ван Сяюй, Романовский Б.В. // Там же. 1997. Т. 71. № 9. С. 1660.
4. Ван Сяюй, Синицына О.А., Романовский Б.В. // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 2. С. 122. № 5. С. 425.
5. Ван Сяюй, Синицына О.А., Романовский Б.В. // Там же. 1995. Т. 35. № 6. С. 545.
6. Ющенко В.В., Ван Сяюй, Романовский Б.В. // Там же. (В печати).
7. Ющенко В.В., Романовский Б.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 324.
8. Ющенко В.В., Романовский Б.В. // Там же. (В печати).
9. Yoneda Y. // J. Catal. 1967. V. 9. P. 51.
10. Ющенко В.В., Романовский Б.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 11. С. 2048.
11. Kulkarni S.J., Kulkarni S.B., Ratnasamy P. et al. // Appl. catal. 1983. V. 8. P. 43.
12. Ющенко В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 628.
13. Derewinski M., Haber J., Ptaszynski J. et al. // Struct. React. Modified Zeol. Proc. 6th Int. Zeolite Conf. Prague, 1984. V. 18. P. 209.
11. Ющенко В.В. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 11. С. 2892.
15. Ахназаров С.Л., Кафаров В.В. // Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высш. школа, 1978.
16. Степанова Е.А., Комаров В.С., Пилатов С.В., Ширинская Л.П. // Весті АН БССР. 1990. Т. 4. С. 17.
17. Kim J.-H., Namba S., Yashima T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61. № 4. P. 1051.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 532.73.45:546.56.31

ВЛИЯНИЕ 1-ГИДРОКСИЭТИЛЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Mn_3O_4 С РАСТВОРАМИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© 1999 г. Н. А. Кишкина*, И. Г. Горичев*, Б. Е. Зайцев**,
А. Д. Изотов***, В. С. Духанин*

*Московский государственный открытый педагогический университет, Москва

**Российский университет дружбы народов, Москва

***Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

Поступила в редакцию 20.03.98 г.

Изучены кинетика взаимодействия Mn_3O_4 с растворами серной кислоты и влияние 1-гидроксиэтилендифосфоновой кислоты (H_5L) на этот процесс. Найдено, что скорость диспропорционирования Mn_3O_4 до MnO_2 и ионов Mn^{2+} уменьшается с ростом концентрации серной кислоты в пределах от 0.1 до 5 н. и увеличивается с добавлением ионов Mn^{2+} ; добавки H_5L резко увеличивают скорость полного растворения Mn_3O_4 ; порядок реакции по ионам H^+ и H_5L^{2-} составляет $+0.5 \pm 0.1$. Предложен механизм процесса ускорения растворения Mn_3O_4 добавками H_5L .

Наиболее важным направлением интенсификации процессов выщелачивания марганцевых руд является использование восстановителей и комплексообразователей (комплексонов) [1]. Одним из перспективных реагентов является 1-гидроксиэтилендифосфоновая кислота (H_5L). Однако при изучении влияния этого комплексона на скорость растворения оксидов марганца не установлены природа лимитирующей стадии и механизм процесса [2–6]. В качестве объекта исследования и моделирования растворения выбрана система $Mn_3O_4-HL-H_2SO_4-H_2O$, так как в ней наиболее ярко проявляются особенности комплексообразования, восстановления и диспропорционирования оксидов марганца. Данная работа посвящена выявлению лимитирующей стадии при взаимодействии Mn_3O_4 с серной кислотой, содержащих добавки H_5L , с позиций гетерогенной и химической кинетики с привлечением основ электрохимии.

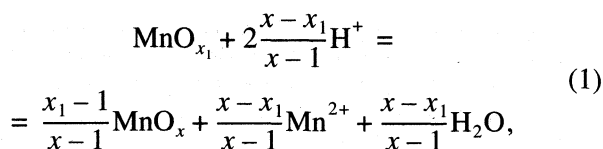
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения кинетики взаимодействия Mn_3O_4 с серной кислотой в присутствии H_5L выбиралась беспористая фракция оксида марганца размером 80–100 мкм (чтобы предотвратить внутреннюю диффузию). Навеску оксида 500 мг вводили в термостатируемый сосуд ($V = 1000$ мл), содержащий смесь серной кислоты и H_5L при их различных концентрациях, рН и T . Для снятия внешнелиффузионных затруднений растворение проводили при интенсивном перемешивании ($\omega = 500$ – 800 об/мин). Основные результаты по кинетике процесса взаимодействия получены при 325 и 353 К. За кинетикой процесса следили по суммарной концентрации ионов марганца, определяемой в пробе фильтра фотокалориметрическим методом при помощи формальдоксима [7]. Долю растворенного оксида рассчитывали по уравнению $\alpha = D_t/D_\infty$, где D_t и D_∞ – оптическая плотность раствора, содержащего ионы марганца в момент времени t и при полном растворении навески соответственно.

тикой процесса следили по суммарной концентрации ионов марганца, определяемой в пробе фильтра фотокалориметрическим методом при помощи формальдоксима [7]. Долю растворенного оксида рассчитывали по уравнению $\alpha = D_t/D_\infty$, где D_t и D_∞ – оптическая плотность раствора, содержащего ионы марганца в момент времени t и при полном растворении навески соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ кинетических данных по взаимодействию Mn_3O_4 с H_2SO_4 методами гетерогенной кинетики. Как видно из рис. 1, особенностью взаимодействия оксида марганца с серной кислотой является его неполное растворение. Процесс заканчивается при достижении $\alpha = 0.66$ (α – отношение концентрации ионов марганца(II), перешедших в раствор, к общему количеству марганца в оксиде). Двухволновые кинетические кривые, согласно данным рентгенофазового анализа, указывают на то, что вначале процесс идет до образования $MnOOH$ (при $\alpha = 0.33$), а затем – до $MnO(OH)_2$ ($\alpha = 0.66$) или MnO_2 (при длительном выдерживании конечного продукта). Наличие продуктов $MnOOH$ и MnO_2 при взаимодействии с кислотой показано в работах [3, 6]. Процесс можно представить схемой диспропорционирования Mn_3O_4 :



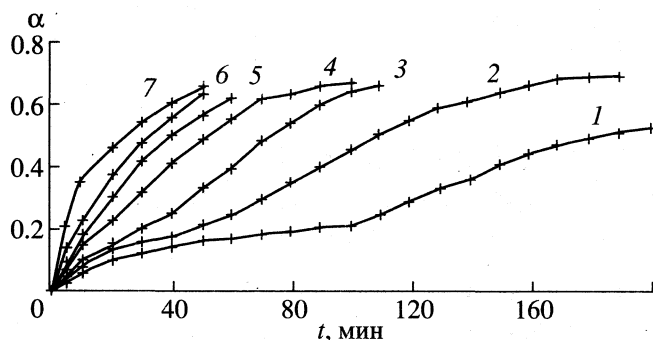


Рис. 1. Зависимости доли растворенного оксида Mn_2O_3 (α) от времени t при 353 К и различной концентрации серной кислоты: 1 – 2.5, 2 – 1.5, 3 – 1.0, 4 – 0.75, 5 – 0.5, 6 – 0.25, 7 – 0.05 моль/л.

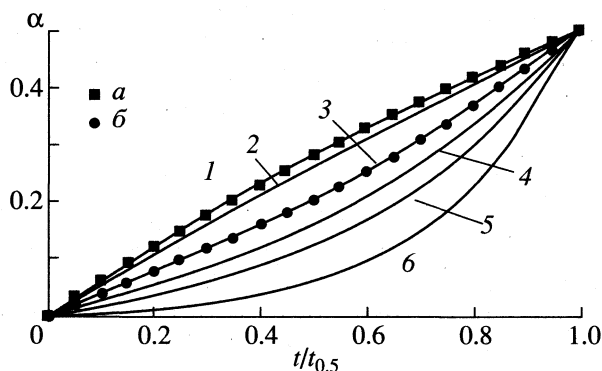


Рис. 2. Зависимости доли растворенного оксида Mn_2O_3 (α) от приведенного времени ($t/t_{0.5}$) при 353 К и различных концентрациях серной кислоты (обозначения экспериментальных точек для Mn_2O_3 (а) и Mn_2O_3 (б) см. рис. 1). Линии – графическое изображение уравнения (2) при различных значениях A : 1 – 1, 2 – 0.5, 3 – 0.2, 4 – 0.1, 5 – 0.05, 6 – 0.01.

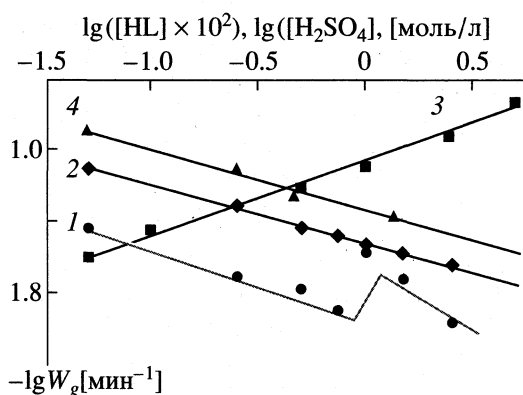


Рис. 3. Зависимости логарифма удельной скорости растворения Mn_2O_3 (1–3) и Mn_2O_3 (4) от логарифма концентрации серной кислоты и H_2SO_4 при 353 К (1, 4) и 323 К (2, 3), $[\text{H}_2\text{L}] = 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л (2), $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.426$ моль/л (3).

где x_1 и x – исходное и конечное отношения $\text{O}^{2-}/\text{Mn}^{n+}$ в оксидной фазе соответственно.

Поскольку оксид Mn_2O_3 представляют в виде $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ или $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$, а при взаимодействии с кислотой в раствор переходят ионы Mn^{2+} , то реакцию его взаимодействия можно записать в общей форме в виде уравнения (1).

Обращает на себя внимание, что, согласно экспериментально подтвержденному термодинамическому уравнению (1), скорость процесса должна увеличиваться с ростом $[\text{H}^+]$ и уменьшаться с увеличением $[\text{Mn}^{2+}]$. Это противоречит опытной кинетике диспропорционирования (рис. 1). Нами обнаружено, что с ростом $[\text{H}^+]$ скорость растворения образца (Mn_2O_3) уменьшается. Анализ экспериментальных результатов начинали с построения кинетических данных в координатах $\alpha-t/t_{0.5}$, где $t_{0.5}$ – время растворения 50% навески. Из инвариантности кинетических данных, представленных на рис. 2, следует, что механизм взаимодействия во времени не меняется при $[\text{H}_2\text{SO}_4] < 1.5$ н. При $[\text{H}_2\text{SO}_4] > 2.0$ н. кинетические кривые (при α от 0.1 до 0.25) переходят в инвариантные кривые, которые характерны для Mn_2O_3 при его взаимодействии с серной кислотой [8, 9]. Таким образом, из рис. 1 и 2 следует, что при взаимодействии оксида Mn_2O_3 с кислой средой определенную роль играет, вероятно, промежуточное соединение Mn_2O_3 .

С целью выбора модельных уравнений гетерогенной кинетики, с помощью которых спрямляются экспериментальные данные, кинетические кривые в координатах $\alpha-t/t_{0.5}$ сопоставлялись с различными теоретическими зависимостями:

$$-\ln(1 - \alpha) = A \text{sh}(W_g t),$$

$$-\ln \left[\frac{-\ln(1 - \alpha) + (A^2 + \ln^2(1 - \alpha))^{1/2}}{A} \right] = W_g t, \quad (2)$$

$$d\alpha/dt = W_g(1 - \alpha)[A^2 + \ln^2(1 - \alpha)]^{1/2},$$

$$t/t_{0.5} =$$

$$= \frac{\ln \{ -\ln(1 - \alpha) + [A^2 + \ln^2(1 - \alpha)]^{1/2} \} / A}{\ln \{ 0.6931 + [A^2 + \ln^2(1 - 0.5)]^{1/2} \} / A} \quad (3)$$

Наиболее оптимальна функция Хилла (2), которой соответствует механизм образования активных центров за счет процесса, протекающего по дислокациям и границам зерен оксидной фазы [8, 9].

При подстановке экспериментальных значений τ и $W_g t$ найдено, что в уравнении (2) при $[\text{H}_2\text{SO}_4] < 1.5$ н. имеем $A = 1$, $\tau_{0.5} = 0.647$, а при $[\text{H}_2\text{SO}_4] > 2.0$ н. значение $A = 0.2$, $\tau_{0.5} = 1.956$. На рис. 2 представлено графическое решение уравнения (3) при различных значениях A .

Таблица 1. Зависимость кинетических постоянных растворения Mn_3O_4 в серной кислоте при различных концентрациях H_2SO_4

$[H_2SO_4]$, моль/л	$T = 353 \text{ K}, [H_5L] = 0$			$T = 323 \text{ K}, [H_5L] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$		
	$t_{0.5}$, мин	$W_g \times 10^2$, мин ⁻¹	$W_i \times 10^2$, мин ⁻¹	$t_{0.5}$, мин	$W_g \times 10^2$, мин ⁻¹	$W_i \times 10^2$, мин ⁻¹
0.05	17	3.8	1.2	8	8.1	2.6
0.25	30	2.0	0.7	13	5.0	1.6
0.50	43	1.6	0.5	18	3.6	1.2
0.75	52	1.2	0.4	20	3.2	1.0
1.00	64	2.6	0.3	23	2.8	0.9
1.50	84	1.8	0.3	26	2.5	0.8
2.50	140	1.1	0.2	30	2.2	0.7

По значению A рассчитывалась величина удельной скорости растворения (диспропорционирования)

$$W_g = \tau_{0.5}/t_{0.5}.$$

Результаты расчета удельной скорости диспропорционирования в зависимости от концентрации H_2SO_4 представлены в табл. 1, 2 и рис. 3. Из анализа данных табл. 1, следует, что с ростом концентрации ионов H^+ скорость реакции уменьшается. Из рис. 3 следует, что порядки реакции диспропорционирования, определенные из зависимости $\lg W_g - pH$ и $\lg W_g - \lg[Mn^{2+}]$ равны:

$$\partial \lg W_g / \partial \lg [H^+] = -0.5, \quad \partial \lg W_g / \partial \lg [Mn^{2+}] = +0.5.$$

Энергия активации процесса, рассчитанная по зависимости $\lg W - 1/T$ из данных табл. 1, составляет $E_a = 80 \text{ кДж/моль}$.

Первичный анализ влияния различных факторов на кинетику процесса показывает, что результаты спрямляются в координатах $1/W_g - [H^+]$ и $1/W_g - [Mn^{2+}]$. Это позволяет описать скорость взаимодействия Mn_3O_4 с H_2SO_4 уравнением

$$W_g = W_g^0 [H^+]^{-0.5} [Mn^{2+}]^{0.5} =$$

$$= W_g^0 \left(\frac{K_{a1}}{[H^+] + K_{a1}} \right) \left(\frac{[Mn^{2+}]}{[Mn^{2+}] + K_{a2}} \right),$$

где K_{a1}, K_{a2}, W_g^0 – кинетические постоянные.

Анализ кинетических данных по влиянию H_5L на скорость взаимодействия Mn_3O_4 с серной кислотой. На рис. 4 и 5 представлены результаты исследования влияния H_5L на скорость взаимодействия Mn_3O_4 с растворами серной кислоты различной концентрации в координатах $\alpha - t$. Из анализа рис. 4 следует, что скорость растворения увеличивается с ростом концентрации H_5L (при постоянном значении $[H_2SO_4] = 0.859 \text{ н.}$). При $[H_5L] \geq$

$\geq 0.0025 \text{ моль/л}$ происходит полное растворение Mn_3O_4 . Из рис. 5 следует, что с ростом концентрации серной кислоты скорость процесса уменьшается, хотя и наблюдается полное растворение Mn_3O_4 .

Для выбора модели гетерогенной кинетики и оценки ее применимости кинетические кривые представлялись в координатах $\alpha - t/t_{0.5}$. Найдено, что наблюдается инвариантность зависимости $\alpha - t/t_{0.5}$ от концентраций H_5L и серной кислоты и температуры. Это позволяет утверждать, что механизм процесса не меняется с ростом концентраций H_2SO_4 и H_5L .

Для оценки метода расчета удельной скорости растворения проводили сопоставление теоретических моделей с экспериментальными результатами. Установлено, что они хорошо описываются как уравнением цепного механизма Хилла (2), так и “сжимающейся сферы”

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = W_i t,$$

где

$$W_i = 0.2063/t_{0.5}. \quad (4)$$

В табл. 1 приводятся значения констант, рассчитанных с использованием моделей (2) и (4).

Таблица 2. Зависимость кинетических постоянных растворения Mn_3O_4 в серной кислоте при различных концентрациях H_5L ($T = 323 \text{ K}, [H_2SO_4] = 0.426 \text{ моль/л}$)

$[H_5L]$, моль/л	$t_{0.5}$, мин	$W_g \times 10^2$, мин ⁻¹	$W_i \times 10^2$, мин ⁻¹
0.0005	27	2.5	0.8
0.001	18	3.6	1.2
0.0025	14	4.6	1.5
0.005	11	5.9	1.9
0.01	8	8.1	2.6
0.025	6	11.8	3.8
0.05	4	18.6	5.9

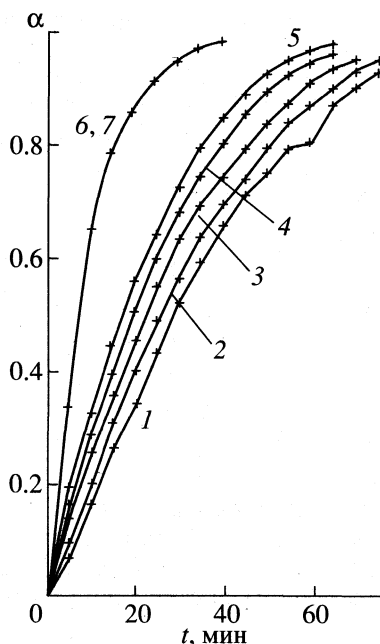


Рис. 4. Зависимости доли растворенного оксида Mn_3O_4 (α) от времени (t) при 323 К, $[\text{H}_2\text{L}] = 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л и различных концентрациях серной кислоты; 1–7 – см. рис. 1.

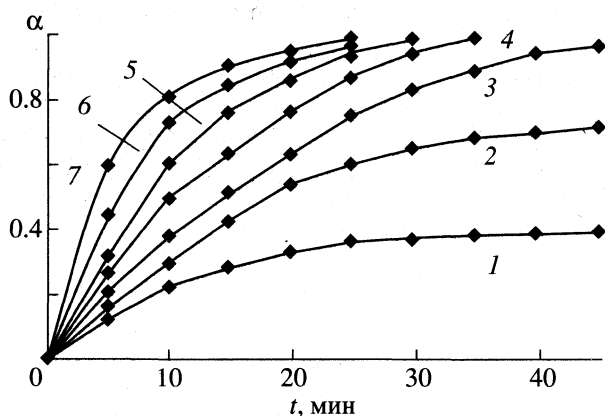


Рис. 5. Зависимости доли растворенного оксида Mn_3O_4 (α) от времени (t) при $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.426$ моль/л и различной концентрации $[\text{H}_2\text{L}]$: 1 – 5×10^{-2} , 2 – 2.5×10^{-2} , 3 – 1×10^{-2} , 4 – 5×10^{-3} , 5 – 2.5×10^{-3} , 6 – 1×10^{-3} , 7 – 5×10^{-4} моль/л.

Порядки скорости растворения в серной кислоте и H_2L соответственно равны

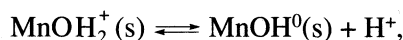
$$\left(\frac{\partial \lg W_i}{\partial \lg [\text{H}_2\text{SO}_4]} \right)_{[\text{H}_2\text{L}]} = -0.5 \pm 0.1,$$

$$\left(\frac{\partial \lg W_i}{\partial \lg [\text{H}_2\text{L}]} \right)_{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = +0.5 \pm 0.1.$$

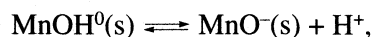
Порядки скоростей не зависят от выбранной модели расчета кинетических постоянных растворения.

Анализ экспериментальных данных по адсорбции ионов. Из полученных данных следует, что кинетика растворения определяется как электрохимическими процессами диспропорционирования Mn_3O_4 , так и адсорбционными явлениями, возникающими на поверхности твердой фазы за счет адсорбции и десорбции иона H^+ при взаимодействии оксида с растворами электролита.

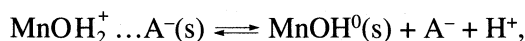
Рассмотрим адсорбцию ионов водорода. При соприкосновении Mn_3O_4 с кислыми растворами электролитов наблюдается адсорбция потенциалопределяющих ионов водорода (H^+) за счет возникновения двойного электрического слоя (ДЭС) [10, 11]. При описании ионной части ДЭС на границе оксид/электролит допускают, что между оксидом и раствором существуют четыре вида равновесия с константами равновесия, зависящими от потенциала (ϕ_0) и заряда (q):



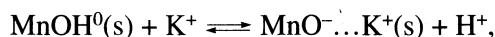
$$K_1 = K_1^0 \exp \left[\frac{\phi_0 F}{RT} \right] = \frac{[\text{MnOH}^0(s)][\text{H}^+]}{[\text{MnOH}_2^+(s)]}, \quad (5)$$



$$K_2 = K_2^0 \exp \left[\frac{\phi_0 F}{RT} \right] = \frac{[\text{MnO}^-(s)][\text{H}^+]}{[\text{MnOH}^0(s)]}, \quad (6)$$



$$K_3 = K_3^0 \exp \left(\frac{qF}{K_{01} RT} \right) = \frac{[\text{MnOH}^0(s)][\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{MnOH}_2^+ \dots \text{A}^-(s)]}, \quad (7)$$



$$K_4 = K_4^0 \exp \left(\frac{qF}{K_{01} RT} \right) = \frac{[\text{MnO}^- \dots \text{K}^+(s)][\text{H}^+]}{[\text{MnOH}^0(s)][\text{K}^+]}, \quad (8)$$

где $\text{MnOH}^0(s)$ – незаполненная гидратированная поверхность, (s) обозначает поверхностные соединения на Mn_3O_4 ; R – универсальная постоянная, F – число Фарадея, K_{01} – емкость ДЭС между поверхностью оксида и внутренней плоскостью Гельмгольца, ϕ_0 и q – скачок потенциала и заряд на границе оксид/раствор.

Методом потенциометрического титрования определены константы равновесия, возникающие на границе оксид марганца(II), (IV)/электролит [12–14].

Расчет констант равновесий осуществляли путем определения заряда поверхности из кривых титрования суспензий Mn_3O_4 при различных значениях pH по методике [15]. В результате расчета были найдены значения констант равновесия [16–19], приведенные в табл. 3.

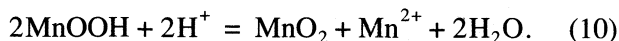
Как видно из уравнений (5)–(8), адсорбция ионов H^+ на Mn_3O_4 в кислой среде сопровождается образованием поверхностных комплексов $MnOH_2^+(s)$, $MnOH_2^+ \dots A^-(s)$, на которых адсорбируются отрицательно заряженные ионы (H_4L^- , H_3L^{2-}).

Анионы H_4L^- и H_3L^{2-} адсорбируются как за счет групп $P-O^-$, так и за счет групп $PO-H$. Согласно предлагаемой модели, активными центрами растворения являются поверхностные центры $MnOH_2^+ \dots H_4L^-(s)$. При десорбции ионов H^+ образуются поверхностные соединения $MnO^-(s)$, $MnO^+ \dots K^+(s)$, которые являются центрами анодного окисления. Количественно адсорбция ионов H^+ описывается уравнением:

$$\theta = [H^+]/([H^+] + Ka_1),$$

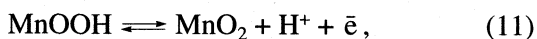
что эквивалентно изотерме Ленгмюра, где Ka_1 – величина, обратная константе адсорбционного равновесия.

Реакции диспропорционирования Mn_3O_4 и $MnOOH$ – электрохимический процесс. Кинетику процесса двухступенчатого диспропорционирования оксидов марганца (рис. 1) можно выразить уравнениями суммарных реакций [20–22]:

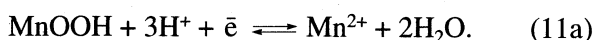


Суммарные процессы (9) и (10) состоят из анодных и катодных парциальных сопряженных стадий электрохимического процесса (например, для $MnOOH$):

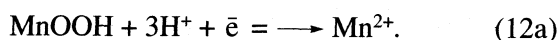
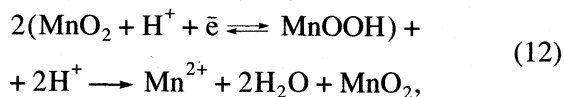
анодного



катодного



Проведенный нами анализ поляризационных кривых в координатах i – ϕ (рис. 6) при восстановлении оксидов марганца обнаруживает две волны катодного тока. В кислой области (до $[H_2SO_4] \approx 2.5$ моль/л) пики соответствуют двум процессам:



На поверхности Mn_3O_4 при его диспропорционировании присутствуют $MnO_2 \cdot nH_2O$ и $MnOOH$. Форма зависимости тока восстановления оксидов при катодной поляризации симбатна зависимости тока растворения от потенциала [20, 21].

Таблица 3. Значения отрицательных логарифмов констант равновесия

Оксид	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0	$pH_{ТНЗ}$
Mn_3O_4	1.5	6.0	3.0	4.5	3.75
MnO_2	0.6	4.3	1.65	3.25	2.45

Значения потенциалов максимумов зависят от концентрации ионов Mn^{2+} , pH и нестехиометрического состава оксида [20, 21]. В области небольших катодных перенапряжений получены следующие электрохимические параметры:

до максимума

$$\frac{\partial \phi}{\partial \lg i} = 0.12 \text{ В}, \quad Z_{-}\beta_{-} = 0.5, \quad \frac{\partial \lg i}{\partial \lg H^+} \approx 1,$$

после максимума

$$\frac{\partial \phi}{\partial \lg i} = 0.12 \text{ В}, \quad \frac{\partial \lg i}{\partial \lg H^+} \approx 0.$$

Зависимость катодного тока восстановления (i_k) от потенциала (ϕ) можно в первом приближении представить уравнением

$$i_k = k_- [H^+(s)]^n f(\phi) = k_- \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + Ka_1} \right) \exp \left(-\frac{(1 - \beta_-) Z_- F}{RT} \phi \right), \quad (13)$$

где k_- , Ka_1 , β_- – коэффициент переноса, Z_- – количество электронов.

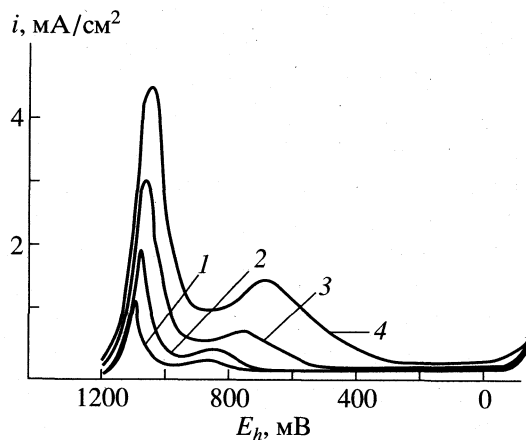


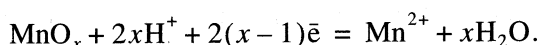
Рис. 6. Зависимости тока катодного процесса восстановления диоксида марганца, нанесенного на поверхность платины, от потенциала (E_h) в серной кислоте (pH 1.0, $c_{Mn(II)} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л) при различных скоростях развертки потенциала: 1 – 250, 2 – 500, 3 – 750, 4 – 1000 мВ/мин.

Таблица 4. Экспериментальные значения потенциала (E_h) оксидно-марганцевого электрода (MnO_x)

pH	E_h , В	x
$\lg[\text{Mn}^{2+}] = -1.825$		
1.40	1.220	1.895
2.54	1.079	1.876
3.54	0.951	1.840
4.54	0.824	1.800
$\lg[\text{Mn}^{2+}] = -2.824$		
1.40	1.250	1.917
2.54	1.112	1.895
3.54	0.988	1.867
$\lg[\text{Mn}^{2+}] = -3.825$		
1.40	1.280	1.938
2.54	1.143	1.922
3.54	1.021	1.895
4.54	0.895	1.840
$\lg[\text{Mn}^{2+}] = -4.824$		
1.40	1.310	1.957
2.54	1.175	1.938
3.54	1.053	1.917
4.54	0.930	1.862
$\lg[\text{Mn}^{2+}] = -5.825$		
1.40	1.339	1.968
2.54	1.204	1.965
3.54	1.084	1.935
4.54	0.963	1.878

Примечание. Фоновый электролит 0.1 М K_2SO_4 , $T = 293$ К, $[\text{Mn}^{2+}]$ – в моль/л.

Анодные процессы окисления $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnOOH}$ и $\text{MnOOH}/\text{MnO}_2$ изучены недостаточно. Известно, что их скорость увеличивается с ростом как значения pH, так и концентрации ионов Mn^{2+} [19–22]. Поэтому для количественного описания зависимости скорости диспропорционирования от pH и $[\text{Mn}^{2+}]$ нами были решены совместно два уравнения: уравнение зависимости катодного восстановления оксидов марганца и уравнение зависимости стационарного потенциала ϕ от pH, $[\text{Mn}^{2+}]$ и нестехиометрического состава [23, 24]. Конечный состав (x) при диспропорционировании оксидов марганца, как видно из табл. 4, определяется величиной скачка потенциала (ϕ) на границе оксид/электролит, зависящего от x , pH и $\lg a_{\text{Mn}^{2+}}$, и описываемого общим уравнением реакции [23, 24]:



Полуэмпирическая зависимость ϕ от pH, $\lg a_{\text{Mn}^{2+}}$, приведенная в табл. 4, может быть представлена уравнением [23, 24]:

$$\phi(\text{MnO}_x/\text{Mn}^{2+}) = \phi^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0) + (14) \\ + 0.687 \frac{x^2 - 0.211x}{x-1} - \frac{x}{x-1} 0.059\text{pH} - \frac{0.029}{x-1} \lg[\text{Mn}^{2+}].$$

Подставив значение ϕ из (14) в (13), найдем, что скорость диспропорционирования равна

$$W_g = k \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a1}} \right)^{(1-x(1-\beta_-)Z_-/(x-1))} \times (15) \\ \times [\text{Mn}^{2+}]^{(1-\beta_-)Z_-/2(x-1)}.$$

При $\beta_- = 0.5$, $Z_- = 1$, $[\text{H}^+] \ll K_{a1}$ значения порядков по ионам водорода ($n\text{H}^+$) и марганца ($n\text{Mn}^{2+}$) согласно (15) будут равны:

x	2.0	1.5	1.33
$n\text{H}^+$	0.0	0.5	1.0
$n\text{Mn}^{2+}$	0.25	0.5	0.9

Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными. Из уравнения (13) и (15) следует, что скорость диспропорционирования зависит от концентрации ионов водорода и величины ϕ , причем влияние ϕ более существенно. Отрицательный порядок по ионам водорода объясняется тем, что увеличение их концентрации вызывает сдвиг потенциала в положительную сторону, что, согласно (13) и (15), приводит к уменьшению тока переноса протонов в оксидную фазу, а также к увеличению значения параметра (x). Влияние ионов марганца объясняется тем, что они сдвигают потенциал в отрицательную область, что приводит к увеличению скорости процесса диспропорционирования.

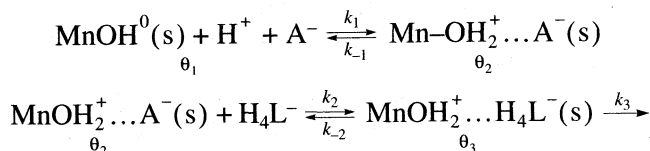
Таким образом, полученная закономерность, описываемая уравнениями (13) и (15), позволяет снять противоречия между экспериментальными термодинамическими и кинетическими зависимостями.

Механизм влияния H_5L на скорость растворения Mn_3O_4 в серной кислоте. Необходимо, чтобы предлагаемая схема механизма позволила объяснить ряд экспериментальных данных:

- ускорение процесса добавками H_5L ,
- замедление реакции ионами H^+ ,
- полное растворение образца в присутствии H_5L .

Согласно предлагаемой нами модели, растворение Mn_3O_4 протекает по активным центрам, которыми являются поверхностные комплексы MnOH_2^+ (s) и $\text{Mn}-\text{OH}_2^+ \dots \text{A}^-(\text{s})$ и на них адсорбиру-

ются ионы H_4L^- , проявляющие восстановительные свойства [25]. С позиций моделей формальной химической кинетики, реакцию растворения можно представить схемой



→ продукты растворения,

где θ_1 , θ_2 , θ_3 – степени заполнения поверхности оксида поверхностными комплексами: $\text{MnOH}^0(\text{s})$, $\text{MnOH}^+ \dots \text{A}^-(\text{s})$, $\text{MnOH}^+ \dots \text{H}_4\text{L}^-(\text{s})$.

Используя метод кинетического анализа [25–28], из экспериментальных данных можно определить зависимость W_i от концентрации H^+ и H_4L^- .

Согласно принципу Боденштейна–Семенова, можно записать [26–28]

$$\partial \theta_3 / \partial t = k_2 \theta_2 [\text{H}_4\text{L}^-] - (k_{-2} + k_3) \theta_3 [\text{A}^-] \approx 0,$$

$$\partial \theta_2 / \partial t = k_1 \theta_1 [\text{H}^+] [\text{A}^-] + k_2 \theta_3 [\text{A}^-] -$$

$$- (k_{-1} + k_2) \theta_2 [\text{H}_4\text{L}^-] \approx 0, \quad (16)$$

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3,$$

$$W_i = k_3 \theta_3.$$

Решая совместно уравнения (16), найдем значения θ_3 и W_i :

$$\begin{aligned} \theta_3 &= \theta \times \\ &\times \frac{[\text{H}^+][\text{H}_4\text{L}^-]}{[\text{H}^+][\text{H}_4\text{L}^-] + K_{a1}K_{a2}[\text{H}_4\text{L}^-][\text{A}^-] + K_{a2}[\text{H}^+][\text{A}^-]}, \\ W_i &= k_3 \theta_3 = W_i^0 \times \\ &\times \frac{[\text{H}^+][\text{H}_4\text{L}^-]}{[\text{H}^+][\text{H}_4\text{L}^-] + K_{a1}K_{a2}[\text{H}_4\text{L}^-][\text{A}^-] + K_{a2}[\text{H}^+][\text{A}^-]}, \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$W_i^0 = k_3 \theta, \quad K_{a1} = k_{-1}/k_1, \quad K_{a2} = k_{-2}/k_2.$$

Уравнение (17) позволяет описать полученные экспериментальные зависимости W_i от pH и концентрации HL, объяснить линейность зависимостей $1/W_i - 1/[\text{H}^+]$ и $1/W_i - 1/[\text{H}_5\text{L}]$, а также проходные зависимости скорости W_i от pH через максимум при pH ≈ 2.5 в области концентрации $[\text{H}_2\text{SO}_4] > 0.5$ ($[\text{H}_5\text{L}] > 0.005$). Наличие максимума связано с распределением ионов H_4L^- в объеме раствора и их адсорбцией на поверхностных центрах $>\text{MnOH}^+ \dots \text{A}^-(\text{s})$ [29–33]. Увеличение скорости процесса растворения Mn_3O_4 с ростом pH и $[\text{H}_5\text{L}]$

объясняется ростом концентрации ионов H_4L^- (pH ≈ 2.5), находящихся в растворе. Кислота H_5L выступает как восстановитель, т.е. ионы H_4L^- проявляют восстановительные свойства, что приводит к уменьшению поверхностного стехиометрического состава $x = \text{O/Mn}$, вызывающему увеличение скорости процесса растворения.

Таким образом, проведенное экспериментальное и теоретическое изучение растворения и диспропорционирования Mn_3O_4 в растворах H_2SO_4 с добавками H_5L показало, что механизм растворения связан с адсорбцией ОЭДФ и последующим восстановлением поверхностных слоев. Лимитирующей стадией является восстановление поверхностных продуктов (MnOOH , MnO_2) оксидной фазы.

Данная работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33433).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.Н. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
2. Blesa M.A., Maroto A.J.G. // J. Chim. Phys. 1986. V. 83. № 11–12. P. 757.
3. Veglio F., Toro L. // Hydrometallurgy. 1994. V. 36. № 2. P. 215.
4. Mulvaner P., Cooper R., Ujzieser F., Meisel P. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 21. P. 8339.
5. Jones C.F., Smart R.St., Turner R.S. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1990. V. 86. № 6. P. 947.
6. Dresler W. // Can Met. Quart. 1984. V. 23. № 3. P. 271.
7. Лаврухина А.К., Юхина Л.В. Аналитическая химия марганца. М.: Наука, 1974. С. 60–61.
8. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
9. Барпе П. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1976. 399 с.
10. Davis J.A., James R.O., Leskle J.O. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1974. V. 70. P. 1807.
11. Westall J., Holth H. // Adv. in Colloid Interface Sci. 1980. V. 12. № 4. P. 265.
12. Hasany S.M., Sholdhart M.H. // J. Radioanal and Nuclear Chem. Art. 1989. V. 131. № 2. P. 425.
13. Бекренев А.В., Партиман А.К., Холодкевич Е.В. // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40. № 6. С. 943.
14. Tamura H., Odo T., Nagayama M., Furuichi R. // Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 10. P. 2782.
15. Горичев И.Г., Коньков С.А., Батраков В.В. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 1. С. 310.
16. Morimoto T., Kittara S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. P. 1586.
17. Murrey J.W. // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 46. № 3. P. 371.
18. Healy T.W., Herring A.P., Fuestendiy D.W. // Ibid. 1989. V. 31. № 1. P. 103.

19. Kanungo S.B., Mahapatra D.M., Tye F.L. // J. Electroanal. Chem. 1977. V. 79. № 1. P. 79.
20. Lee J.A., Maskell W.C., Tye F.L. // Ibid. 1977. V. 79. № 1. P. 79.
21. Maskell W.C., Shaw J.E.A., Tye F.L. // Electrochem. Acta. 1985. V. 30. № 1. P. 17.
22. Brenet O. // Acad. des Sci. (Paris). 1968. V. 267. P. 1749.
23. Горичев И.Г., Киприянов Н.А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 712.
24. Киприянов Н.А., Горичев И.Г., Шаплыгин И.С., Ротмистрова Г.Б. // Неорган. материалы 1992. Т. 28. № 6. С. 1305.
25. Батраков В.В., Горичев И.Г., Киприянов Н.А. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 444.
26. Шмидт Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. М.: Мир, 1985. 364 с.
27. Безденежных А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. Л.: Химия, 1973. 256 с.
28. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. М.: Наука, 1980. 324 с.
29. Stone A.T. // Environ. Sci. Tech. 1987. V. 21. P. 979.
30. Stone A.T., Morgan J.J. // Ibid. 1984. V. 18. P. 450, 617.
31. Stone A.T., Morgan J.J. Reductive Dissolution of Metal Oxides in Aquatic Surface Chemistry / Ed. by W. Stumm. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1987. Ch. 9. P. 221–254.
32. Stone A.T., Ulrich H.J. // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 132. № 2. P. 509.
33. Lakind J.S., Stone A.T. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. V. 53. P. 961.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 661.729.542.92

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА
В ДИПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 1999 г. А. С. Лявинец

Черновицкий государственный университет им. Ю. Федьковича

Поступила в редакцию 30.03.98 г.

Изучена кинетика термического разложения пероксида бензоила в гексаметилфосфортриамиде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде и триметилфосфате в интервале 298–368 К. Рассчитаны основные кинетические параметры процесса и проведено их сопоставление с некоторыми физико-химическими характеристиками растворителей. Установлено, что в этих условиях пероксид бензоила окисляет диметилсульфоксид до диметилсульфона.

Термическое разложение ацилпероксидов существенным образом зависит от природы реакционной среды. Природа растворителя влияет на скорость термоллиза как на стадии гомоллиза связи $-O-O-$, так и на стадии вторичных процессов индуктированного разложения [1, 2]. При использовании высокополярных растворителей, наряду с радикальным механизмом термодеструкции, возможен ионный механизм [3, 4]. Однако не все исследователи придерживаются такой точки зрения. Так, в работе [5] повышение доли нерадикальных реакций разложения ацилпероксидов с повышением полярности растворителя объясняют снижением количества радикалов, которые выходят из “клетки” растворителя. Гетеролитический механизм распада частично реализуется при термоллизе ацилпероксидов в присутствии полярной дисперсной фазы – аэросила [6], а также в присутствии щелочи [7]. В целом литературные данные о возможности ионных стадий при термическом разложении ацилпероксидов довольно разрозненные, а систематических исследований влияния диполярных апротонных растворителей (ДАР) практически не проводилось.

В данной работе исследовано влияние некоторых ДАР на термическое разложение пероксида бензоила (ПБ). Использованы следующие растворители: гексаметилфосфортриамид (ГМФА), диметилформамид (ДМФА), триметилфосфат (ТМФ) и диметилсульфоксид (ДМСО).

Пероксид бензоила получали по известной методике [8]. После трехкратной перекристаллизации из этанола его чистота составляла 99,5–99,8%. Растворители очищали согласно методики [9]. Опыты проводили в термостатируемых реакторах в интервале температур 298–368 К в атмосфере аргона. В реактор вносили необходимый объем растворителя, термостатировали 30 мин, а затем добавляли ПБ. Контроль за ходом реакции осуществляли иодометрическим методом. Жид-

кие продукты анализировали на хроматографе “Chrom-5”. Электропроводность реакционных смесей измеряли компенсационным методом, используя мост переменного тока Р 577, ноль-индикатор Ф 582.

Термическое разложение ПБ в указанных растворителях удовлетворительно описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка

$$W = k_{эф}[\text{ПБ}]. \quad (1)$$

Зависимость эффективной константы скорости ($k_{эф}$) разложения ПБ от температуры соответствует уравнению Аррениуса

$$k_{эф} = \exp(-E/RT). \quad (2)$$

Численные значения кинетических параметров термодеструкции пероксида бензоила в используемых растворителях сопоставлены с некоторыми физико-химическими характеристиками ДАР: донорными (DN) и акцепторными (AN) числами, полярностью (Y) и поляризуемостью (P), см. табл. 1. При разложении ПБ в среде ГМФА энергия активации и предэкспоненциальный множитель возрастают при переходе от интервала температур 298–338 К до температурного интервала 338–368 К. Это обусловлено, по-видимому, изменением соотношения между различными направлениями распада пероксида бензоила с повышением температуры. Для сравнения с другими растворителями взяты значения кинетических параметров разложения ПБ в ГМФА, полученные в интервале 338–368 К.

Из сравнения этих параметров с физико-химическими характеристиками растворителей видно, что за исключением ДМСО, изменения энергии активации и предэкспоненциального множителя симбатно изменению акцепторного числа и антибатно изменению донорного числа и поляризуемости ДАР (табл. 1). Корреляция с полярностью отсутствует.

Таблица 1. Кинетические параметры процесса разложения ПБ в ДАР и некоторые физико-химические характеристики растворителей

ДАР	[ПБ] ₀ , моль/л	ΔT, К	A ₀ , с ⁻¹	E ₀ , кДж/моль	AN	DN	Y	P
ГМФА	0.150	298–338	4.90 × 10 ⁴	50.0	10.6	38.8	0.4751	0.3606
ГМФА	0.150	338–368	1.72 × 10 ⁹	78.7	10.6	38.8	0.4751	0.3606
ДМСО	0.080	298–338	1.12 × 10 ⁸	67.9	19.3	29.8	0.4840	0.3727
ДМФА	0.115	328–358	4.16 × 10 ¹⁰	94.2	16.0	26.6	0.4798	0.3435
ТМФ	0.120	328–358	1.65 × 10 ¹³	113.0	21.2	23.0	0.4625	0.3220

Суммарная реакция термического разложения ПБ, наряду с первичным гомолитическим разрывом связи –О–О–, включает и вторичные реакции цепного разложения [10]. Кинетика процесса в этом случае описывается уравнением

$$W = k_0[\text{ПБ}] + k_{\text{ц}}[\text{ПБ}]^n, \quad (3)$$

$$k_{\text{эф}} = k_0 + k_{\text{ц}}[\text{ПБ}]^{n-1}, \quad (4)$$

где k_0 и $k_{\text{ц}}$ – константы скорости гомолитического и цепного (индуцированного) разложения соответственно; n – кинетический порядок индуцированного распада ПБ.

При наличии индуцированного распада уравнение (4) предусматривает зависимость константы $k_{\text{эф}}$ от концентрации пероксида. Это наблюдается при проведении процесса в растворе ГМФА, ДМФА и ТМФ. В ДМСО эффективная константа скорости не меняется с изменением концентрации ПБ (табл. 2), что свидетельствует об отсутствии цепного разложения.

Таблица 2. Значения эффективных констант скорости термолитиз ПБ в ДМСО в зависимости от концентрации пероксида и наличия ингибитора, $T = 328$ К

[ПБ], моль/л	[α-нафтол] × 10 ³ , моль/л	$k_{\text{эф}} \times 10^3$, с ⁻¹
0.045	–	1.33
0.080	–	1.37
0.116	–	1.37
0.160	–	1.38
0.179	–	1.35
0.082	6.02	1.34
0.129	5.56	1.38
0.174	5.00	1.38

Таблица 3. Кинетические параметры термического разложения пероксида бензоила в ДАР ($V_{\text{ДАР}} = 15$ мл)

ДАР	T, К	$k_0 \times 10^4$, с ⁻¹	n	$k_{\text{ц}} \times 10^4$, л ^{0.5} /(моль ^{0.5} с)	$k_{\text{ц}} \times 10^3$, л/(моль с)
ГМФА	328	1.10	2	–	1.60
ДМФА	348	1.81	1.5	4.00	–
ТМФ	348	0.71	1.5	3.39	–

Для определения константы скорости гомолитического распада (k_0) изучено разложение ПБ в присутствии ингибитора свободнорадикальных реакций α-нафтола. Зависимость k_0 от концентрации пероксида в исследуемых растворителях представлена на рис. 1 и в табл. 2. В присутствии α-нафтола термолитиз ПБ в среде ГМФА, ДМФА и ТМФ замедляется, что свидетельствует о наличии индуцированного распада. В растворе ДМСО ингибитор не влияет на величину константы скорости (табл. 2). При использовании ДМФА и ТМФ константа скорости ингибированного разложения не зависит от концентрации пероксида (рис. 1) и характеризует гомолитический распад (табл. 3). В растворе ГМФА константа скорости ингибированного разложения линейно возрастает с увеличением концентрации ПБ, а затем наступает насыщение (рис. 1). Из этого следует, что в ГМФА в присутствии α-нафтола кроме гомолитического расщепления связи –О–О– протекает молекулярный или ионный распад, осуществляющийся по реакции второго порядка по концентрации пероксида

$$k_{\text{инг}} = k_0 + k_{\text{x}}[\text{ПБ}]. \quad (5)$$

Следовательно, кинетика разложения пероксида бензоила в ГМФА описывается уравнением

$$W = k_0[\text{ПБ}] + k_{\text{x}}[\text{ПБ}]^2 + k_{\text{ц}}[\text{ПБ}]^n, \quad (6)$$

$$k = k_0 + k_{\text{x}}[\text{ПБ}] + k_{\text{ц}}[\text{ПБ}]^{n-1}, \quad (7)$$

где k_{x} – константа скорости молекулярного или ионного разложения, численное значение которой равно 9.4×10^{-4} л/(моль с). Экстраполяцией на нулевую концентрацию полученной на рис. 1 (кривая 1) зависимости рассчитано значение k_0 для разложения ПБ в ГМФА (табл. 3).

Для расчета порядка и константы скорости индуцированного разложения ($k_{\text{ц}}$) пероксида бензоила в указанных растворителях уравнение (4) представлено в виде

$$\lg(k_{\text{эф}} - k_0) = \lg k_{\text{ц}} + (n - 1) \lg[\text{ПБ}] \quad (8)$$

и построена зависимость $\lg(k_{\text{эф}} - k_0)$ от $\lg[\text{ПБ}]$ (рис. 2). Полученные линейные зависимости свидетельствуют о соответствии уравнения (3) кинетике термолитиз пероксида бензоила в ГМФА,

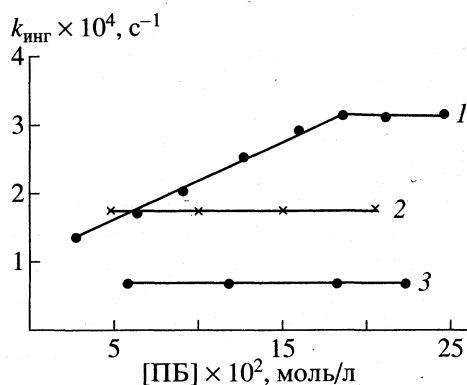


Рис. 1. Зависимости константы скорости ингибированного разложения ПБ от его концентрации в ГМФА (1), ДМФА (2), ТМФ (3) при 328 (ГМФА) и 348 К (ДМФА, ТМФ): $[\alpha\text{-нафтол}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л.

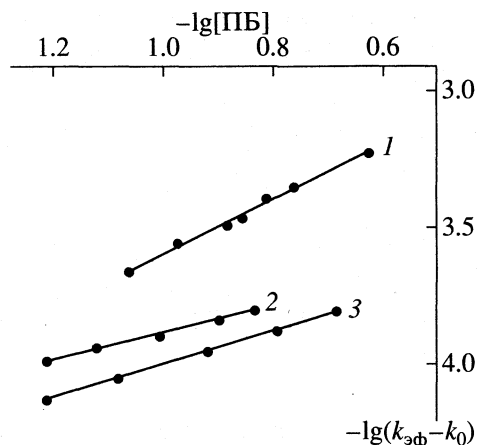


Рис. 2. Зависимости $\lg(k_{эф} - k_0)$ от $\lg[ПБ]$ при разложении пероксида бензоила в ГМФА (1), ДМФА (2), ТМФ (3) при 328 (ГМФА) и 348 К (ДМФА, ТМФ).

ДМФА и ТМФ. Из этих зависимостей рассчитаны значения кинетических порядков и констант скорости индуцированного разложения ПБ (табл. 3). Кинетические порядки цепного разложения ПБ равны: в ГМФА — 2, а в ДМФА и ТМФ — 1.5.

Таким образом, разложение пероксида бензоила в ДАР описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$W = k_0[ПБ] + (k_{ц} + k_x)[ПБ]^2, \quad (9)$$

в ДМФА и ТМФ

$$W = k_0[ПБ] + k_{ц}[ПБ]^{1.5}. \quad (10)$$

Полученные результаты подтверждают существование зависимости $k_{эф}$ от $[ПБ]^{n-1}$ (рис. 3). Экстраполяцию этих зависимостей на нулевую концентрацию дает значения констант скорости гомолитического распада, которые совпадают с величинами k_0 , полученными в присутствии α -нафтола. Из этого следует, что используемый ингибитор полностью тормозит индуцированное разложение ПБ. Линейный характер зависимостей, приведенных на рис. 3, служит дополнительным подтверждением соответствия уравнений (9) и (10) кинетике исследуемого процесса. Рассчитанные отсюда значения констант скорости индуцированного разложения совпадают с величинами $k_{ц}$, определенными из уравнения (8).

Для ГМФА, согласно уравнений (8) и (9), рассчитанное значение константы k является суммой констант ионного или молекулярного и собственно индуцированного разложения

$$k = k_x + k_{ц}, \quad k_{ц} = 1.60 \times 10^{-3} \text{ л/(моль с)}.$$

Численные значения основных кинетических параметров термолитиза ПБ в изученных ДАР представлены в табл. 3 и 4. Как видно из приведенных таблиц, значения констант k_0 и $k_{эф}$ возра-

стают в ряду растворителей $\text{ТМФ} < \text{ДМФА} < \text{ГМФА}$. В этом же ряду увеличиваются величины донорных чисел и поляризуемость указанных ДАР. Корреляция с полярностью растворителей отсутствует (табл. 1).

Что касается соотношения направлений разложения ПБ в ДАР, то прямая связь со свойствами растворителей отсутствует (табл. 4 и табл. 1). Доля гомолитического расщепления наибольшая в ДМФА, а индуцированный распад максимальный в ТМФ. При использовании ГМФА вклад гомолитиза связи $-\text{O}-\text{O}-$ в суммарный процесс мини-

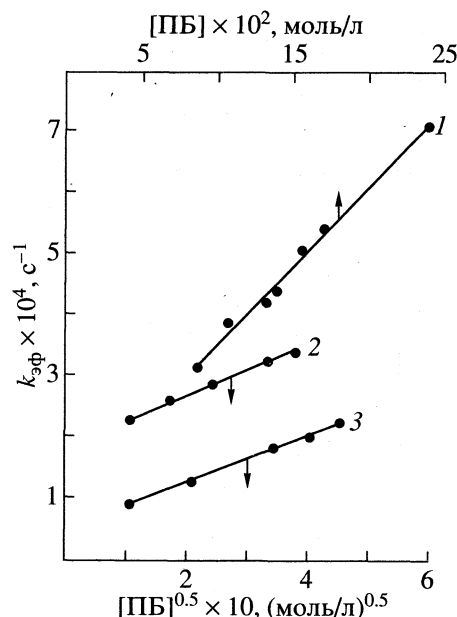


Рис. 3. Зависимости $k_{эф}$ от $[ПБ]^{n-1}$ при разложении пероксида бензоила в ГМФА (1), ДМФА (2), ТМФ (3) при 328 (ГМФА) и 348 К (ДМФА, ТМФ).

Таблица 4. Значения эффективных констант скорости и направления распада ПБ в ДАР ([ПБ] – 0.15 моль/л, $V_{\text{ДАР}} = 15$ мл).

ДАР	T, K	$k_{\text{эф}} \times 10^4, \text{с}^{-1}$	I	II	III
ГМФА	328	4.46	23	49	28
ДМФА	348	3.40	54	46	–
ТМФ	348	2.04	33	67	–

Примечание. Римскими цифрами обозначены вклады (%) гомолитического (I), индуцированного (II) и нерадикального (III) распада.

мальный (табл. 4). Кроме того, в ГМФА наблюдается нерадикальный распад (молекулярный или ионный), доля которого при 328 К составляет 28%.

Для определения возможности протекания термоллиза ПБ ионным путем изучена кинетика изменения электропроводности при его разложении в ДАР (рис. 4). Во всех растворителях электропроводность системы после введения ПБ возрастает и достигает, за исключением ГМФА, насыщения. В ГМФА величина электропроводности проходит через максимум.

Электропроводность систем ДАР–ПБ увеличивается в ряду растворителей ТМФ < ГМФА < ДМФА < ДМСО. В этом же ряду возрастает полярность растворителей. Корреляция с другими параметрами растворителей отсутствует. Повышение электропроводности после введения ПБ в случае ТМФ и ГМФА незначительное (рис. 4). Из

этого следует, что вклад ионных реакций в суммарный процесс термоллиза пероксида в этих растворителях незначительный. Таким образом, рассчитанная нами константа k_x (в ГМФА) характеризует молекулярный распад. В ТМФ пероксид бензоила разлагается гомолитическим и индуцированным путем. При использовании ДМФА и ДМСО увеличение электропроводности довольно существенно (рис. 4), что свидетельствует о наличии ионных стадий в механизме термоллиза пероксида бензоила в этих растворителях. Из кинетических данных следует, что ионное разложение в ДМФА протекает с первым порядком по ПБ, а рассчитанная нами константа k_0 является суммой двух констант: ионного и собственно гомолитического распада.

В ДМСО индуцированный распад ПБ отсутствует. Значительный рост электропроводности системы после введения ПБ (рис. 4) свидетельствует о наличии ионных стадий в механизме превращения пероксида в этом растворителе. В литературе имеются данные об окислении диметилсульфоксида гидропероксидами и перкислотами до диметилсульфона [11, 12]. Этот процесс существенно ускоряется добавками щелочей [13]. Не исключено, что и в наших условиях протекает аналогичная реакция. Методом газовой хроматографии в реакционной смеси обнаружен диметилсульфон. Продукты гомолитического расщепления практически отсутствуют. На этом основании можно допустить, что в исследуемом интервале темпера-

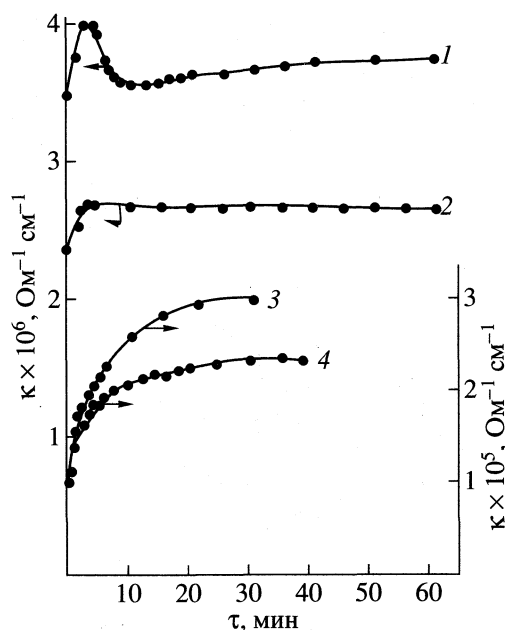


Рис. 4. Кинетика изменения электропроводности при разложении пероксида бензоила в ГМФА (1), ТМФ (2), ДМСО (3), ДМФА (4) при 328 (ДМСО) и ~348 К (ГМФА, ТМФ, ДМФА); [ПБ] – 0.10 моль/л.

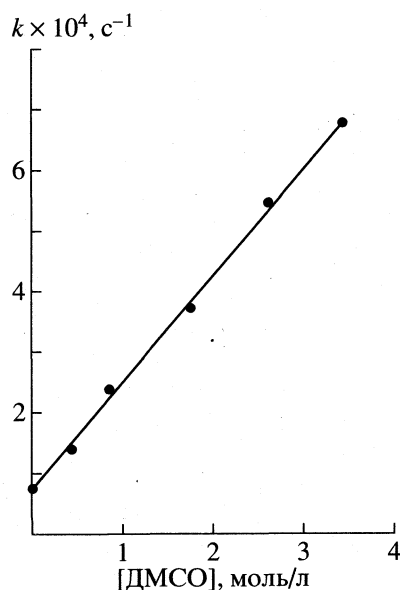


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции взаимодействия пероксида бензоила с диметилсульфоксидом от концентрации ДМСО: $T = 338$ К; [ПБ] = 0.12 моль/л; $[\alpha\text{-нафтол}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; растворитель – ДМФА.

тур (298–338 К) пероксид бензоила окисляет ДМСО до диметилсульфона.

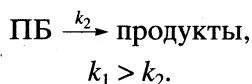
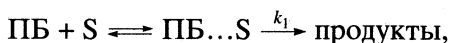
Рассчитанная нами величина k_0 (в ДМСО) является константой скорости реакции окисления, которая протекает по ионному и молекулярному механизму. Поэтому введение α -нафтола не влияет на ее величину (табл. 3).

Для определения порядка реакции окисления по ДМСО изучена кинетика расходования ПБ при разных концентрациях диметилсульфоксида. В качестве инертного растворителя использован ДМФА. Для подавления цепного разложения ПБ эту серию опытов проводили в присутствии α -нафтола. Установлено, что константа $k_{эф}$ линейно зависит от концентрации диметилсульфоксида, что указывает на первый порядок реакции по ДМСО (рис. 5)

$$W = k[\text{ПБ}][\text{ДМСО}]. \quad (11)$$

Рассчитано численное значение константы скорости окисления ДМСО пероксидом бензоила, которое равно 1.46×10^{-3} л/(моль с).

Полученные результаты позволяют высказать некоторые соображения относительно влияния ДАР на термоллиз ПБ. Как следует из кинетических данных, наиболее существенно на величины констант k_0 и $k_{эф}$ влияет донорное число растворителя (DN). С увеличением DN растет скорость как гомолитического, так и суммарного разложения. Это обусловлено возможностью образования комплекса между пероксидом и растворителем, устойчивость которого, по-видимому, ниже, чем свободного ПБ



Очевидно, чем выше основность растворителя, которая характеризуется донорным числом, тем больше значение константы k_1 и соответственно ниже значение энергии активации (табл. 1).

Возможность ионного разложения ПБ в ДАР определяется их полярностью. Чем выше поляр-

ность растворителя, тем больше вероятность протекания ионных реакций при термоллизе пероксида бензоила. Этот вывод подтверждается данными по измерению электропроводности реакционных смесей (рис. 4). Кроме того, в диплярных апротонных растворителях возможна реализация молекулярного механизма (при использовании ГМФА). Порядок реакции индуцированного разложения также зависит от DN растворителя. С его ростом порядок реакции индуцированного разложения увеличивается от 1.5 до 2. Отклонение свойств ДМСО от указанных выше закономерностей обусловлено изменением механизма и направления протекания процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дудка В.С., Панкевич Р.В., Ковальский Я.П. // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 4. С. 429.
2. Дудка В.С., Цветков Н.С., Марковская Р.Ф. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 5. С. 1071.
3. Walling C., Waits H.P., Milovanovic J. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 16. P. 4927.
4. Цветков Н.С., Жуковский В.Я., Пириг Я.Н., Макитра Р.Г. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 6. С. 1418.
5. Дудка В.С. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 9. С. 973.
6. Цветков Н.С., Марковская Р.Ф., Остапович Б.В. // Там же. 1986. Т. 52. № 4. С. 434.
7. Шашин С.С., Эмануэль Н.М., Скибида И.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2223.
8. Карножицкий В. Органические перекиси. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 61.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
10. Былина Н.С., Матвеевцева М.С., Ольдекоп Ю.А. // Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. № 11. С. 2237.
11. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. С. 291.
12. Дудка В.С., Панкевич Р.В., Деркач Ю.В. // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63. № 1. С. 51.
13. Лявинец А.С., Чобан А.Ф., Червински К.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1364.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 621.375.826:541.141.1

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ Au^{3+} ПРИ ПОГЛОЩЕНИИ РЕЗОНАНСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 1999 г. А. Б. Крынецкий, А. А. Рухадзе, С. С. Фадеева

Российская академия наук, Институт общей физики, Москва

Поступила в редакцию 30.03.98 г.

Изучена кинетика процесса восстановления $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ в растворе HCl в присутствии органических редокс-реагентов. Установлено влияние посторонних примесей (Fe^{3+}) на кинетику процесса. Измерены квантовые выходы фото процесса и константы скорости процесса фотовосстановления. Сделан вывод, что редокс-процесс возбужденных ионов, имеющий конечной стадией восстановление молекулярного иона до нейтрального состояния, является одним из возможных процессов, способных сохранить селективность лазерного воздействия. Показано, что выбором редокс-реагента и его концентрации можно получить высокий квантовый выход фото процесса; наличие примесей влияет на величину квантового выхода фото процесса и способно увеличить скорость реакции восстановления.

Анализ показывает, что тип химических процессов, пригодных для лазерного синтеза кластеров, ограничивается редокс-процессами и реакциями фотозамещения. В частности, в результате стимулированного лазерным излучением процесса переноса электрона возбужденные молекулярные ионы металла могут быть восстановлены до нейтрального состояния и переведены в другое состояние – металлические кластеры [1].

Цель настоящей работы – исследование химической кинетики процесса восстановления, фиксирующего возбужденное состояние ионов в растворе при резонансном лазерном возбуждении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ спектроскопических данных для ионов золота $[\text{AuCl}_4]^-$ в растворе HCl показал, что центр полосы переноса заряда “лиганд–металл” практически совпадает с длиной волны излучения XeCl -лазера, что делает ион Au^{3+} удобным объектом для изучения процессов при резонансном воздействии.

В эксперименте по селективной лазерной фотохимии ионов использовали XeCl -лазер со следующими характеристиками: длина волны излучения $\lambda = 308$ нм, длительность импульса генерации $\tau = 22$ нс, частота повторения $F = 10$ Гц, выходная мощность $P = 100$ мВт.

Оптическая УФ-система трансформировала излучение эксимерного лазера, имеющего выходную апертуру 22×10 мм, в апертуру размером

45×10 мм, обеспечивая равномерное облучение исследуемого раствора.

Растворы золота $[\text{AuCl}_4]^-$ с редокс-реагентом помещали в кварцевой кювете в луч лазера и облучали в течение 3 мин с равными интервалами экспозиции ($t = 15$ с). После каждого облучения снимали спектры поглощения растворов, отфильтрованных от восстановленного металлического золота, и определяли оптическую плотность оставшегося раствора.

Оптические спектры растворов $[\text{AuCl}_4]^-$ в HCl с редокс-реагентом измеряли на спектрофотометре Хитачи 330 с разрешением ± 0.07 нм. Точность определения расположения центра полосы поглощения составила ± 0.2 нм; точность измерения коэффициента поглощения $\pm 0.1\%$.

В качестве редокс-реагентов использовали соединения, способствующие протеканию редокс-процессов по механизму межмолекулярного переноса электрона. Экспериментально исследовали органические кислоты: муравьиная (HCOOH), уксусная (CH_3COOH) и щавелевая ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) – соединения, традиционно используемые как восстановители в координационной химии. Концентрация редокс-реагентов (R_A) в наших экспериментах составляла 0.05, 0.1 и 1 М.

В экспериментах по кинетике определяющими являются измерения констант скорости фотохимических реакций, стимулированных лазерным излучением (k_1), и квантовых выходов фото процесса (Q).

Константу скорости химической реакции определяли из зависимости квантового выхода реакции от концентрации реагента [2]:

$$Q = \frac{k_1[R_A]}{k_2 + (k_1 + k_3)[R_A]}, \quad (1)$$

где Q – квантовый выход фотохимической реакции, k_1 – константа скорости фотохимической реакции, k_2 – константа скорости спонтанного распада, k_3 – константа скорости безызлучательной дезактивации, $[R_A]$ – концентрация реагента восстановителя. Во всех экспериментах выдерживали соотношение $[M^{z+}] \ll [R_A]$.

Из (1) видно, что величина Q (или k_1) линейно связана с концентрацией редокс-реагента $[R_A]$. В то же время очевидно, что существует оптимальное соотношение между $[M^{z+}]$ и $[R_A]$, при котором реализуется наибольшая селективность лазерного воздействия на ионы металлов в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспериментально было исследовано влияние концентрации редокс-реагента на кинетику фотопроцесса. На рис. 1–3 представлена кинетика процесса восстановления $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ для различных концентраций HCOOH , CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Анализ полученных результатов показывает, что для исследованного диапазона концентраций квантовый выход Q процесса фотовосстановления зависит линейно от $[R_A]$. Результаты измерений квантовых выходов процессов фотовосстановления золота для различных концентраций редокс-реагентов представлены в табл. 1.

Была изучена зависимость квантового выхода Q и константы скорости k_1 реакции фотовосстановления от мощности лазерного излучения – одного из определяющих параметров процесса фотовосстановления. Результаты экспериментов показывают, что в диапазоне мощностей лазерного излучения от 20 до 100 мВт процесс фотовосстановления описывается линейной зависимостью константы скорости реакции от мощности лазерного излучения ($k_1 = 1.45P_{\text{л}}$ для муравьиной кислоты и $k_1 = 0.57P_{\text{л}}$ для уксусной кислоты, рис. 4. Эти данные указывают на то, что изменение мощности излучения сильнее влияет на скорость реакции фотовосстановления Au^{3+} в присутствии муравьиной кислоты, чем в присутствии уксусной кислоты.

Влияние примесей других металлов, содержащихся в растворе, на скорость и квантовый выход процесса фотохимического восстановления $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ было исследовано на примере ионов Fe^{3+} . Ионы Fe^{3+} являются сильными редокс-реагентами в условиях лазерного облучения [3], и

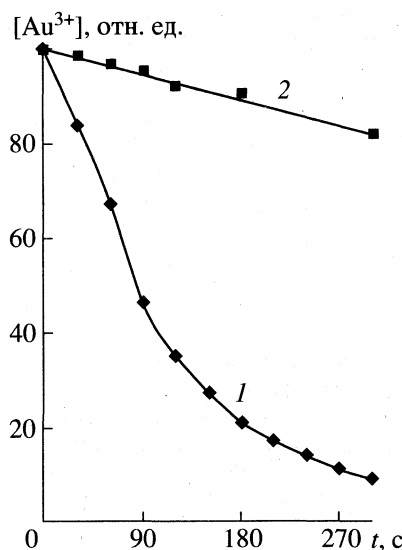


Рис. 1. Кинетика восстановления $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ под действием резонансного излучения ($[\text{Au}^{3+}] = 1 \text{ mM}$; $R_A = \text{HCOOH}$, 0.5 M HCl); 1 – 0.1 M , 2 – 1 M HCOOH .

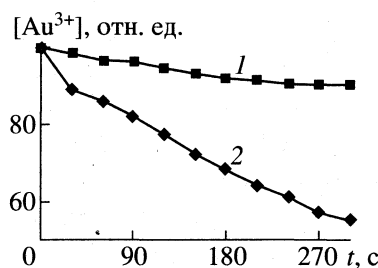


Рис. 2. Кинетика фотовосстановления $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ под действием резонансного лазерного излучения ($[\text{Au}^{3+}] = 1 \text{ mM}$; $R_A = \text{CH}_3\text{COOH}$, 0.5 M HCl); 1 – 0.1 M , 2 – $1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$.

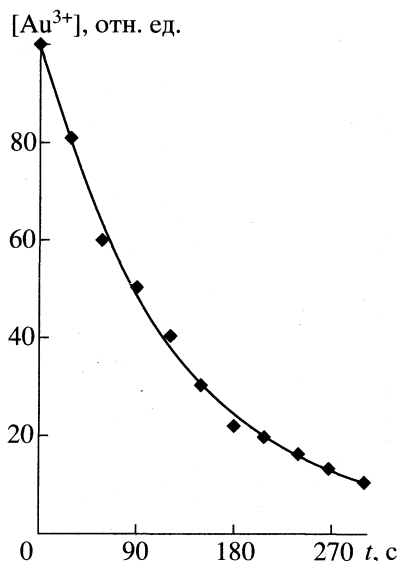


Рис. 3. Кинетика фотовосстановления $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ под действием резонансного лазерного излучения ($[\text{Au}^{3+}] = 1 \text{ mM}$; $R_A = 1 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0.5 M HCl).

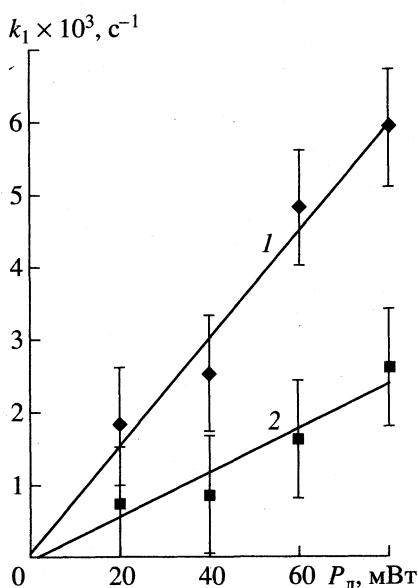
Таблица 1. Квантовый выход процесса резонансного фотовосстановления $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$

R_A	$[R_A], \text{M}$	Q
НСООН	0.1	0.04
	1.0	0.42
CH ₃ COOH	0.1	0.03
	1.0	0.27
H ₂ C ₂ O ₄	0.05	0.8

Таблица 2. Константы скорости процесса резонансного фотовосстановления $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ в присутствии Fe^{3+} (k_{Fe}) и в чистой дистиллированной воде (k_1)

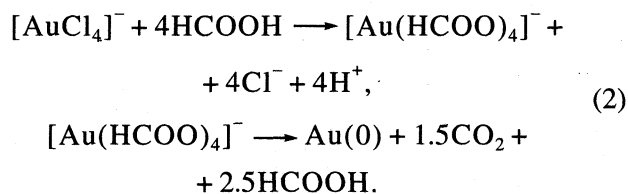
R_A	$[R_A], \text{M}$	$k_1, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{Fe}}, \text{с}^{-1}$
НСООН	1.0	0.008	0.021
CH ₃ COOH	1.0	0.021	0.01
H ₂ C ₂ O ₄	0.05	0.083	0.027

присутствие в растворе их даже в малых количествах ($[R_i] \ll [R_A]$, $[M^{z+}]$) влияет на квантовый выход процесса Q и скорость реакции фотовосстановления. На рис. 5 представлена кинетика процесса восстановления ионов Au^{3+} в 0.5 М НСl в присутствии малой примеси ионов железа ($[R_i] = 0.02 \text{ мМ}$). Результаты измерений для процессов фотовосстановления золота в присутствии ионов Fe^{3+} и различных редокс-реагентов представлены в табл. 2.

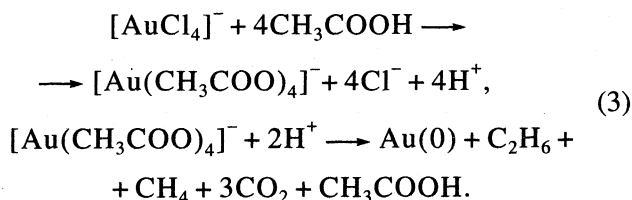
**Рис. 4.** Зависимость константы скорости реакции k_1 фотовосстановления от мощности лазерного излучения ($[\text{Au}^{3+}] = 1 \text{ мМ}$, 0.5 М НСl , $[R_A] = 1 \text{ М}$, $R_A = \text{НСООН}$ (1), CH_3COOH (2)).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

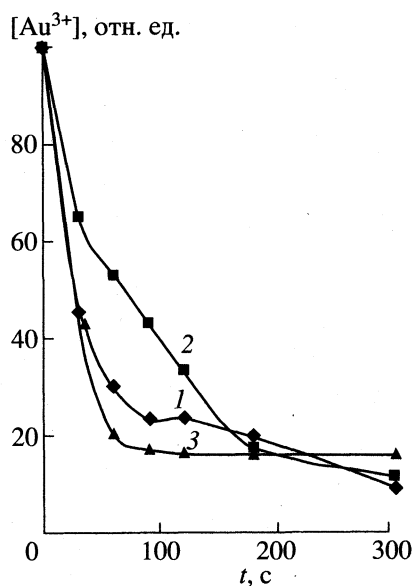
Экспериментальные исследования кинетики процесса фотовосстановления, стимулированного резонансным лазерным излучением, базировались на модели процессов, протекающих в кислом растворе, содержащем молекулярные ионы $[\text{AuCl}_4]^-$. При облучении таких растворов фотовосстановление Au^{3+} протекает по внутримолекулярному механизму по схеме



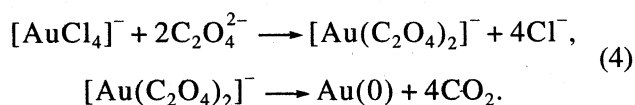
В случае уксусной кислоты фотовосстановление протекает по схеме



Щавелевая кислота является двухосновной и значительно легче (по сравнению с муравьиной и, особенно, уксусной кислотами) встраивается в координационную сферу Au^{3+} с образованием устой-

**Рис. 5.** Кинетика процесса фотовосстановления Au^{3+} в присутствии Fe^{3+} ($[\text{Au}^{3+}] = 1 \text{ мМ}$, 0.5 М НСl , $[R_i] = 0.02 \text{ мМ}$, $[R_A] = 1 \text{ М}$); R_A : 1 – НСООН, 2 – CH₃COOH, 3 – H₂C₂O₄.

чивого комплекса $[\text{Au}(\text{Ox})_2]^-$, в котором существенно облегчены внутримолекулярные процессы:



Решение системы уравнений, описывающих кинетику и связывающих константы скорости процессов, протекающих в растворе при лазерном облучении, с квантовым выходом фотопротекса, может быть представлено в виде

$$\frac{1}{Q} = \frac{k_2 + [\text{R}_i]k_4}{k_1} \frac{1}{[\text{R}_A]} + \frac{k_3 + k_1}{k_1}, \quad (5)$$

где Q – квантовый выход фотохимической реакции, k_1 – константа скорости реакции фотовосстановления, k_2 – константа скорости спонтанного распада возбужденного состояния $([\text{AuCl}_4]^-)^*$, k_3 – константа скорости передачи возбуждения на лигандное окружение, k_4 – константа скорости передачи возбуждения на ионы примеси, $[\text{R}_A]$ – концентрация редокс-реагента, $[\text{R}_i]$ – концентрация примесных ионов.

Подставляя полученные экспериментальные данные в уравнение (5), оценим вклад различных процессов в квантовый выход процесса фотовосстановления. Вклад процесса спонтанного распада возбужденного координационного комплекса Au^{3+} составляет $k_2/k_1 = 3.3$ для уксусной кислоты и $k_2/k_1 = 2.5$ для муравьиной. Эти данные указывают на то, что при определении суммарного квантового выхода фотохимического редокс-процесса

важно учитывать существенный вклад спонтанного распада возбужденного комплекса.

Оценка вклада примесных ионов составляет $[\text{R}_i]k_4/k_1 = 2.69$ для уксусной кислоты и $[\text{R}_i]k_4/k_1 = 3.95$ для муравьиной. Эксперимент указывает, что наряду с возбуждением комплексов Au^{3+} происходит возбуждение комплексов Fe^{3+} с последующей передачей возбуждения на ионы Au^{3+} . Полученные расчетные величины вклада примесных ионов Fe^{3+} указывают на то, что этот процесс играет существенную роль в случаях обоих восстановителей и значительно повышает квантовый выход.

При облучении растворов наряду с возбуждением комплексов Au^{3+} происходит возбуждение свободных молекул восстановителя, которые способны либо передать возбуждение на комплексы Au^{3+} столкновительным образом, либо образовать возбужденный пятикоординационный комплекс Au^{3+} с последующим его восстановлением по внутримолекулярному механизму. Оценка вкладов этих процессов для исследуемых в работе восстановителей дает следующие значения: $k_3/k_1 = 0.6$ для уксусной кислоты и $k_3/k_1 = 1.13$ для муравьиной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Henglein A. // Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 5457.
2. Эмануэль Н.М., Кузьмин М.Г. Экспериментальные методы химической кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1985.
3. Balzani V., Carassiti V. Photochemistry of Coordination Compounds. L.; N. Y.: Acad. Press, 1970.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 614.841.12+541.124

ГИСТЕРЕЗИСЫ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

© 1999 г. В. В. Азатян**, Ю. Н. Шебеко**, В. Ю. Навценя**,
Э. Д. Замышевский*, Д. Ю. Шебеко**

* Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики, Черноголовка

** ВНИИПО МВД России, Балашиха

Поступила в редакцию 14.04.98 г.

На примере модельного процесса – горения водорода обнаружен гистерезис концентрационных пределов распространения пламени, заключающийся в том, что воспламеняемость данной смеси различна в зависимости от того, в каком направлении варьируется состав горючей смеси при определении критической концентрации водорода: при подходе к пределу со стороны воспламеняемых смесей верхний концентрационный предел выше, чем при подходе со стороны составов, не подверженных воспламенению. Показано, что явление обусловлено доминирующей ролью цепного механизма в горении и участием части адсорбированных промежуточных частиц-атомов и радикалов в развитии реакционных цепей. Приведен механизм реакции, объясняющий гистерезис.

Явление гистерезиса присуще многим химическим процессам, в том числе, цепным и гетерогенно-каталитическим реакциям, а также адсорбционным процессам (например, [1–8]). Важной формой его выражения в разветвленно-цепных процессах является зависимость количественно воспроизводимых предельных значений концентраций и температуры горючей смеси, ограничивающих область воспламенения, от того, в каком направлении варьируются начальные условия (например, давление или концентрация того или иного компонента) в следующих друг за другом опытах при определении этих пределов: со стороны области воспламенения или, наоборот, со стороны области, где воспламенение не происходит. Исследование гистерезиса представляет интерес как с точки зрения особенностей механизмов сложных реакций, так и для правильной характеристики критических условий перехода реакции из одного кинетического режима в другой.

Для выявления факторов, обуславливающих гистерезис, весьма удобным является исследование критических условий распространения пламени, поскольку это позволяет исключить роль остаточного саморазогрева в следующих друг за другом опытах. Очевидно, что горение сопровождается адсорбцией продуктов реакции и, в том числе – активных промежуточных частиц. В той мере, в какой вакуумирование реактора между опытами не удаляет адсорбированные продукты реакции, эти изменения состава адсорбционного слоя имеют остаточный характер и способны влиять на процесс.

До самого последнего времени данные о гистерезисах критических явлений в цепных процессах относились фактически лишь к пределам само-

воспламенения. Последние, как известно, представляют собой критические значения давления и температуры перехода из стационарного в нестационарный режим цепного процесса при данном составе смеси. Причем, практически все исследования особенностей и механизма этого явления проводились вблизи первого предела самовоспламенения, т.е. в области давлений, не превышающих несколько Торр.

О гистерезисах концентрационных пределов распространения пламени (КПР), т.е. предельных составов горючих смесей, относящихся обычно к атмосферному и более высоким давлениям и, поэтому важных для практики, в литературе сведений фактически нет. Между тем, обнаружение и исследование гистерезиса этих критических условий может дать ценную информацию о факторах, играющих важную роль в горении и, в том числе, о характере и роли реакций на твердой поверхности, контактирующей с реагирующим газом. Кроме того, в тех случаях, когда гистерезис значителен, его нужно специально учитывать при характеристике горючести газов и описании процедуры определения КПР. В этой связи заметим, что вклад гетерогенных факторов в горении может быть значительным не только вблизи первого предела самовоспламенения, т.е. при низких давлениях, в условиях реализации облегченной диффузии молекул и радикалов, но также в области атмосферного и более высоких давлений. Действительно, в этой области давлений доступ частиц газа к поверхности реакционной камеры обеспечивается не только молекулярной диффузией, но также конвекцией и газодинамическими потоками. Кроме того, большинство процессов газофазного горения сопровождается образова-

нием конденсирующихся продуктов (сажи, твердых окислов), частицы которых диспергируются в реакционной среде и создают таким образом большую поверхность контакта.

Несмотря на то что в ряде публикаций указывалось на зависимость кинетики окисления водорода в области третьего предела самовоспламенения (область давлений от нескольких сотен до тысяч Торр в зависимости от температуры) от материала поверхности реактора и наличие гистерезисных явлений (например, [9–11]), однако воспламенение и горение при этих давлениях принято было считать результатом только саморазогрева, т.е. этот предел считали “чисто тепловым” (например, [9, 12–17]). Между тем, такие особенности как гистерезис, зависимость кинетики закономерностей процесса от состояния поверхности, так же как и ингибируемость воспламенения и горения, являются непосредственными показателями важной роли цепного механизма горения в этих его режимах [8, 18–22].

Как показано в работах [8, 18, 23], разветленно-цепной механизм, конкуренция размножения и гибели активных промежуточных частиц, являются доминирующим фактором при воспламенении и горении не только в области очень низких давлений, но также при атмосферном и более высоких давлениях, причем в режимах как распространения пламени, так и цепно-теплого взрыва. В работе [8] на базе развиваемой нелинейной теории цепных процессов, учитывающей гомогенные и гетерогенные нелинейные реакции активных промежуточных частиц горения лишь вкратце рассмотрены причины гистерезиса третьего предела самовоспламенения водорода с воздухом. Поскольку распространение пламени представляет собой по существу послепойное воспламенение, то следовало ожидать, что причины, вызвавшие гистерезис третьего предела самовоспламенения, способны вызвать также гистерезис концентрационных пределов распространения пламени при наличии твердой поверхности. Данная работа посвящена выявлению и изучению гистерезиса в области ВКПР на примере модельного процесса горения водородо-воздушных смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили на установке “Вариант”, подробное описание которой приведено в [24]. Реакционная камера представляет собой сосуд из нержавеющей стали с внутренним диаметром 20 см вместимостью 4.2 дм³. Отметим, что сферическая реакционная камера является оптимальной с точки зрения минимизации теплопотерь. Установка включает в себя систему приготовления рабочих газовых смесей, обеспечивающую вакуумирование реакционного сосуда и дозированную подачу в него отдельных компо-

нентов. Газовые смеси готовили непосредственно в реакторе по парциальным давлениям компонентов после его предварительного вакуумирования до остаточного давления не выше 0.5 кПа. В качестве источника зажигания использовали электрическую искру, создаваемую генератором высоких напряжений. Выбор источника зажигания в виде электрической искры обусловлен малым ее влиянием на турбулизацию газовой смеси в реакционном сосуде. Проводилась одновременная регистрация тока и напряжения разряда при запуске искры. Наличие гистерезиса проверяли при различных мощностях инициирующего импульса. Энергию искры в зависимости от условий проведения опытов варьировали в диапазоне от 49 мДж до 7.0 Дж. Энергию зажигания вычисляли интегрированием эпюр тока и напряжения, полученных на экране запоминающего осциллографа.

Величина избыточного давления при электрическом разряде не превышала 1 кПа. Отношение поверхности реактора к объему составляло 16.1 м⁻¹. Для увеличения роли гетерогенных факторов в горении горючих смесей поверхность внутри реакционного сосуда была увеличена в 5 раз путем размещения пористой структуры в виде клубка стальной проволоки толщиной 0.4 мм и длиной 400 м. Объем проволоки был равен 50 см³ и составлял 1.25×10^{-3} от объема реактора. По этой причине влиянием пористой структуры на вместимость реакционного сосуда пренебрегали.

Система регистрации распространения пламени состояла из датчика давления ЛХ-415, запоминающего осциллографа С9-8 и линий связи, обеспечивающих синхронизацию зажигания газовых смесей с записью на осциллографе. Принимали, что имеет место распространение пламени (хотя бы частичное), если повышение давления в реакционном сосуде превышает 10 кПа.

Сущность экспериментального изучения гистерезиса заключалась в определении значений верхнего концентрационного предела распространения пламени в водородо-воздушной смеси (ВКПР) при подходе к этому пределу путем варьирования начального состава смеси в противоположных направлениях: со стороны области воспламеняющихся составов и со стороны составов, не подверженных воспламенению.

Первую серию опытов проводили следующим образом. В предварительно вакуумированный сосуд подавали водород, а затем воздух. Смесь приготавливали по парциальным давлениям газовых компонентов и выдерживали в течение 10–15 мин перед ее зажиганием электрической искрой заданной энергии.

Для подхода к ВКПР со стороны негорючих смесей путем варьирования состава газовой смеси первоначально создавали водородо-воздушную смесь с концентрацией H₂ заведомо выше ВКПР,

Таблица 1. Определение ВКПР при энергии зажигания 49 мДж в первой серии опытов

Опыт	[H ₂], об. %	Распространение пламени (+ или –)	Опыт	[H ₂], об. %	Распространение пламени (+ или –)
1	68.0	+	13	71.3	–
2	68.3	+	14	71.0	–
3	68.6	–	15	70.7	–
4	68.9	–	16	70.4	–
5	69.2	–	17	70.1	+
6	69.5	–	18	69.8	+
7	69.8	–	19	69.5	+
8	70.1	–	20	69.2	+
9	70.4	–	21	68.9	+
10	70.7	–	22	68.6	+
11	71.0	–	23	68.3	+
12	71.3	–	24	68.0	+
ВКПР	68.3		ВКПР	70.1	

Таблица 2. Определение ВКПР при энергии зажигания 7 Дж в первой серии опытов

Опыт	[H ₂], об. %	Распространение пламени (+ или –)	Опыт	[H ₂], об. %	Распространение пламени (+ или –)
1	74.5	+	13	77.8	–
2	74.8	+	14	77.5	–
3	75.1	–	15	77.2	–
4	75.4	–	16	76.9	–
5	75.7	–	17	76.6	+
6	76.0	–	18	76.3	+
7	76.3	–	19	76.0	+
8	76.6	–	20	75.7	+
9	76.9	–	21	75.4	+
10	77.2	–	22	75.1	+
11	77.5	–	23	74.8	+
12	77.8	–	24	74.5	+
ВКПР	74.8		ВКПР	76.6	

и путем снижения мольной доли водорода от опыта к опыту находили предельное ее содержание. При подходе же к пределу со стороны горючих составов первоначально создавали водородо-воздушную смесь с концентрацией H₂ заведомо ниже ВКПР, и путем повышения содержания водорода в следующих друг за другом опытах находили предельное его количество. Разница значений указанных выше предельных концентраций является мерой гистерезиса ВКПР. Данную величину находили при энергиях зажигания электрической искры 49 мДж и 7 Дж. Отметим, что энергия искры на уровне 7 Дж является достаточно мощной, при ней наблюдали электрокоррозию металлических электродов.

Во второй серии экспериментов водород подавали в предварительно вакуумированный сосуд и выдерживали в нем примерно 20 мин. Затем осуществляли откачку водорода вакуумным насосом до необходимого его давления и в реакционный сосуд подавали воздух до атмосферного давления. В данных опытах длина подводящих трубопроводов была сокращена до минимума: их объем до запорной арматуры не превышал 100 см³. Газовую смесь выдерживали в реакторе около 5 мин, после чего производили ее зажигание электрической искрой с энергией 49 мДж.

Как и в первой серии экспериментов, критическое значение концентраций водорода определяли путем варьирования его содержания от области составов, не способных воспламениться, к области воспламеняемых составов и наоборот: из области воспламеняющихся составов в область составов смесей, не подверженных воспламене-

нию. По разнице значений предельных концентраций H₂ определяли величину гистерезиса верхних концентрационных пределов распространения пламени. Результаты измерений приведены в табл. 1–3.

Представленные в табл. 1 данные четко показывают, что верхний концентрационный предел распространения пламени (ВКПР) зависит от того, в каком направлении варьировалось содержание водорода в исходной смеси в последующих друг за другом опытах при определении предела,

Таблица 3. ВКПР при энергии зажигания 49 мДж во второй серии опытов

Опыт	[H ₂], об. %	Распространение пламени (+ или –)	Опыт	[H ₂], об. %	Распространение пламени (+ или –)
1	66.0	+	11	71.3	–
2	66.5	+	12	71.0	–
3	67.0	+	13	70.7	–
4	68.0	–	14	70.4	–
5	69.0	–	15	70.1	+
6	70.1	–	16	69.0	+
7	70.4	–	17	68.0	+
8	70.7	–	18	67.0	+
9	71.0	–	19	66.5	+
10	71.3	–	20	66.0	+
ВКПР	67.0		ВКПР	70.1	

т.е. верхний КПП водорода обнаруживает гистерезис. Полученные в этой серии измерений значения ВКПП несколько ниже по сравнению с известным из литературы, что объясняется малой мощностью инициирования.

Данные табл. 2 показывают наличие гистерезиса также при энергии инициирования 7 Дж. Причем, в этой серии опытов энергия инициирования обеспечивает согласие ВКПП с известными из справочной литературы данными. Вместе с тем эти данные показывают, что точные значения КПП можно указать, лишь описав также направление варьирования состава горючей смеси.

По результатам первой серии опытов величина гистерезиса составила 1.8 об. % как при использовании источника зажигания с энергией 49 мДж, так и при источнике с энергией 7 Дж.

Во второй серии опытов гистерезис верхних концентрационных пределов распространения пламени составил 3 об. %, что также указывает на зависимость величины гистерезиса от процедуры измерений.

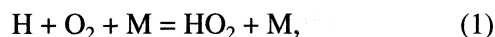
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, во всех сериях опытов наблюдается гистерезис ВКПП. Характер гистерезиса один и тот же: при варьировании начального давления со стороны области воспламенения ВКПП оказывается ниже, чем при варьировании в обратном направлении. Величина гистерезиса зависит от отношения величин поверхности к реакционному объему. В пределах погрешности эксперимента величина гистерезиса не зависит от энергии источника зажигания. Однако использование очень больших энергий инициирования при умеренно больших объемах реакторов способно завышать верхний концентрационный предел. Следует ожидать, что эффект гистерезиса зависит также от материала поверхности, контактирующей с реагирующим газом, как это имеет место в случае предела самовоспламенения.

Рассмотрим теперь механизм гистерезиса. Поскольку после каждого опыта реактор откачивается, а начальная температура во всех опытах одна и та же, то наличие гистерезиса, представляющее собой влияние предыдущего опыта на кинетическое поведение новой порции реакционной смеси, может быть обусловлено только изменением свойств поверхности, точнее – изменением состава адсорбционного слоя под воздействием реагирующей смеси в предыдущем опыте. Это уже само по себе показывает, что невозможно рассматривать воспламенение, следующее за иницирующей искрой, как результат только саморазогрева смеси. Об этом свидетельствует также сильное воздействие малых количеств ингибиторов на ВКПП и на кинетику горения (например, [8, 18–20]). Очевид-

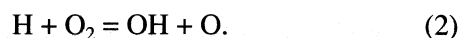
но, что ни зависимость от свойств поверхности, ни ингибируемость не могут наблюдаться при “чисто тепловом” характере воспламенения и горения. Эти закономерности являются однозначными показателями цепного характера процесса. Конечно, в ходе развития горения саморазогрев и его вклад в процесс горения становятся существенными. Но роль разветвления реакционных цепей от этого не уменьшается, поскольку с повышением температуры разветвление цепей в силу своей более сильной температурной зависимости все больше превалирует над обрывом, т.е. саморазогрев и цепная лавина находятся в положительной обратной связи между собой.

Как известно, в области второго предела самовоспламенения водорода с кислородом (второго критического значения давления смеси), находящегося в интервале 10–100 Торр, а также в области более высоких давлений обрыв цепей обусловлен образованием малоактивного радикала HO_2 по реакции [9, 12]

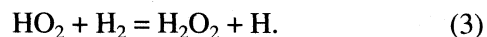


который при указанных выше относительно невысоких давлениях достигает поверхности реактора и адсорбируется. В развившемся горении в силу больших концентраций этих радикалов заметную роль играют и их реакция между собой с образованием валентно-насыщенных продуктов – H_2O_2 и O_2 , а также реакции с активными промежуточными продуктами-носителями реакционных цепей.

Известно также [9, 12], что второй предел определяется равенством скоростей реакции (1) и реакции разветвления цепей



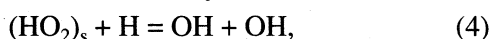
Очевидно, что при давлениях, более высоких чем второй предел, например, в области третьего предела и, в том числе, при атмосферном давлении реакция (1), будучи тримолекулярной, превалирует над реакцией разветвления (2). Поэтому если бы все радикалы HO_2 , образованные в реакции (1), приводили к обрыву цепей, то выше второго предела ни при каких давлениях цепное воспламенение не наблюдалось бы. Однако при достаточно высоких давлениях и, значит, концентрациях водорода становится важной роль реакций радикалов HO_2 с H_2 , эффективно конкурирующей с другими реакциями этих радикалов и приводящей к регенерации носителей цепей:



Поэтому при этих высоких давлениях к обрыву цепей приводит не каждая реакция (1), а лишь та их доля, в которых образующиеся радикалы HO_2 вступают не в реакцию (3), а приводят в итоге к обрыву цепей.

Показателем важной роли гетерогенного обрыва цепей с участием радикалов HO_2 в области

атмосферного давления является зависимость кинетики реакции непосредственно под третьим пределом самовоспламенения от свойств поверхности реактора, отмеченная в ряде работ (например, [9–11, 18]). Рассмотрим теперь причины этой зависимости. Казалось бы, поскольку при таких давлениях доступ радикалов к поверхности реактора лимитирован диффузией, то никакой зависимости от свойств и даже от химической природы материала поверхности не должно было наблюдаться. Однако это имело бы место только в том случае, если все адсорбированные радикалы приводили бы только к обрыву цепей. В действительности же в серии работ по изучению характера и роли гетерогенных реакций с использованием кинетических и спектроскопических методов (например, [1, 3, 23, 25]) было установлено, что часть адсорбированных активных промежуточных частиц интенсивно реагируют с газофазными компонентами и регенерируют активные частицы. Такого типа реакцией является и следующая:



где индекс “s” указывает, что радикал адсорбирован.

С учетом сказанного фактическая величина константы скорости гетерогенной гибели радикалов HO_2 равна

$$k_5 = k_5^\circ (1 - \theta), \quad (I)$$

где k_5° – константа скорости захвата радикалов поверхностью



а θ – доля адсорбированных радикалов, приводящих в итоге к регенерации активных промежуточных частиц, а не к обрыву цепей.

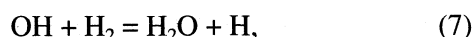
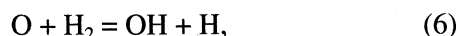
Скорость же обрыва цепей равна

$$W_{\text{обр}} = k_1 [\text{O}_2] [\text{M}] \frac{k_5}{K_5 + k_3 [\text{H}_2]}. \quad (II)$$

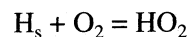
Очевидно, что дробь в выражении (II) – доля радикалов HO_2 , образующихся в реакции (1) и приводящих к обрыву цепей на поверхности.

Входящая в выражение (I) величина k_5° , при этих давлениях определяется скоростью диффузии. Однако поскольку скорости реакций типа (4), как и вообще реакций адсорбированных частиц, зависят от свойств поверхности, то от свойств поверхности зависит также доля адсорбированных радикалов, приводящих к обрыву цепей, т.е. величина θ , также входящая в выражение (I) для эффективной константы скорости k_5 . Соответственно, от состояния поверхности оказываются зависящими величина k_5 и скорость обрыва цепей, несмотря на то, что доступ атомов и радикалов к стенкам лимитирован скоростью их диффузии.

Таким образом, с учетом выражения (I) последняя формула объясняет зависимость третьего предела и кинетики реакции при этих давлениях от свойств поверхности. Полученные в настоящей работе данные показывают, что приведенное выше объяснение относится также к зависимости ВКПР от свойств поверхности. Об этом свидетельствует также характер обнаруженного гистерезиса. А именно: в каждой из трех серий опытов при подходе к предельному значению со стороны концентрационной области воспламенения, т.е. при увеличении начального содержания водорода в следующих друг за другом опытах со стороны меньших его значений, верхний предел оказывается ниже, чем при подходе к пределу со стороны области отсутствия распространения пламени воспламенения. Поскольку проводимая после каждого опыта откачка реактора удаляет все газофазные компоненты, и в том числе исходные реагенты, то наблюдаемое промотирующее влияние воспламенения, происходящего перед откачкой, на процесс в новой порции смеси вызвано реакциями именно адсорбированных частиц, причем таких, которые образуются при горении. Поскольку при этих давлениях к обрыву цепей приводит тримолекулярная реакция (1) образования малоактивного радикала HO_2 , конкурирующая с бимолекулярным актом разветвления, то именно реакции радикалов HO_2 , реализуют этот обрыв, приводя в итоге к уничтожению свободной валентности. Зависимость кинетики процесса и воспламеняемости смеси от свойств поверхности показывает, что к обрыву цепей радикалы HO_2 приводят, погибая в основном на стенках. Адсорбция атомарного кислорода и гидроксильных радикалов незначительна, поскольку, будучи очень реакционно-способными, эти частицы по пути к твердой поверхности практически полностью реагируют с H_2



приводя в итоге к образованию атомов водорода. В силу своей большой энергии активации (70.1 кДж/моль) реакция (2) намного медленнее реакций (6) и (7). Поэтому поверхности в основном достигают малоактивные радикалы HO_2 и атомарный водород. Но гетерогенная гибель атомов H будучи процессом более низкого кинетического порядка, чем разветвление, не объяснит наличие второго предела и тем более закономерности процесса при более высоких давлениях. Адсорбция водорода в гистерезисе играет важную роль при низких давлениях и обусловлено в основном реакцией O_2 с адсорбированным атомом H



и следующей за ней реакцией (4) [1, 2, 25].

Таким образом, обнаруженный в данной работе гистерезис: ВКПР, также как и известные ранее гистерезисы пределов самовоспламенения, являются индикаторами участия части адсорбированных промежуточных частиц в реакциях их регенерации. Очевидно, что роль этого типа гетерогенных реакций сказывается не только на критических условиях воспламенения, но и на кинетике горения, в условиях которого в силу конвекции достижение частицами газа поверхности происходит значительно легче, чем при измерениях КПР. Сделанный же в настоящей работе выбор критических условий для обнаружения и исследования гистерезиса, как было отмечено выше, определяется тем, что при этом результаты меньше заслонены саморазогревом.

Вместе с тем следует обратить внимание на следующее. В силу адсорбционной неоднородности поверхности радикалы даже одинаковой химической природы удерживаются на поверхности силами различной прочности в зависимости от характера центра адсорбции. Очевидно, что откачка, проводимая между опытами, удаляет в первую очередь те радикалы каждого данного типа, которые хемосорбированы слабее и, значит, более способны к участию в развитии реакционных цепей. Соответственно, наблюдаемый в данном эксперименте "память" поверхности – гистерезис концентрационного предела, вызван реакциями лишь прочно удерживаемых поверхностью радикалов. В ходе же горения, благодаря наличию на поверхности наряду с прочно удерживаемыми радикалами также таких радикалов, которые хемосорбированы слабо, роль гетерогенного развития цепей значительно больше, проявляется сильнее и разнообразнее (например, [1–3, 7, 21, 25, 26]. Без учета обратной связи свойств поверхности и газофазного горения, описать наблюдаемые закономерности невозможно.

В этой связи следует заметить, что не соответствуют действительности утверждения авторов [27–30] о согласии их экспериментальных данных по изучению горения смесей H_2 и O_2 с кинетическими уравнениями, не учитывающими гомогенные и гетерогенные нелинейные реакции активных центров даже в эквимольной смеси, и об определении констант скорости по этим данным. Все приведенные авторами [27–30] результаты измерений, в том числе на рис. 3 в [27], рис. 4 в [29], эти же и аналогичные данные в [30] в указанных условиях определения констант скорости гомогенных реакций (эквимольная смесь, 993 К), обнаруживают значительное нарушение закона сохранения вещества. Проявляется это в том, что в представленных данных в зоне горения смесей с начальным содержанием H_2 , меньшем 60%, суммарная концентрация атомов водорода в продуктах реакции, т.е. в образующейся воде, в атомарном виде и в радикалах OH , значительно больше,

чем их начальная концентрация в исходной смеси (в виде H_2). Более того, находящиеся в горючей смеси в заметных концентрациях активные центры H , O и OH для участия в продолжающемся цепном горении требуют дополнительных количеств молекул H_2 , концентрация которых, однако, по этим данным уже отрицательна.

Для смесей же с начальным содержанием H_2 , большим 70%, в работах [27–30] приведены концентрации атомарного водорода, превышающие концентрацию образованной воды (даже взятой в сумме с концентрациями атомарного кислорода и радикалов OH). Легко убедиться, что эти данные противоречат известному из [12] уравнению, приведенному в [28] под номером (3) и использованному при определении константы скорости гетерогенного обрыва цепей (начальное содержание H_2 80%), поскольку, согласно этому уравнению, концентрация атомарного водорода должна быть меньше концентрации образованной воды. Представленная в [28] константа скорости гетерогенного обрыва цепей вместе с использованным в [28] уравнением (3) в условиях эксперимента с эквимольной смесью неизбежно приводит к отрицательным концентрациям молекулярных компонентов даже при расходовании O_2 лишь на 30%. Нетрудно убедиться, также, что данные, относящиеся к этим богатым смесям, противоречат запрету термодинамики. Очевидно, что из работ [27–30], вопреки утверждениям их авторов, никаких констант скорости, тем более согласующихся с известными правильными величинами, получить не могло. Не могло быть и согласия таких данных и с указанными уравнениями, не учитывающими гомогенные и гетерогенные нелинейные реакции активных центров.

Как показано в работе [31], не соответствует действительности также утверждение авторов [32] о согласии их расчетов, не учитывающих изменения свойств поверхности, с результатами эксперимента [33, 34]. В [31] обращено внимание также на то, что точки, приведенные на графиках в [32], не являются экспериментальными.

Таким образом, представленные в настоящей работе данные показывают, что гистерезис критических условий влияет не только на пределы самовоспламенения [1, 2, 30, 35–38], но и на концентрационный предел распространения пламени. Это указывает на возможность влияния гистерезиса также на пределы и/или периоды индукции детонации, возникающей на базе дефлаграции (недетонационного распространения пламени).

Относительно практического аспекта полученных результатов отметим, что поскольку в литературе и, в том числе, в справочниках концентрационные пределы распространения пламени приводятся с учетом второго знака (т.е. с точностью 1.5%), то следует проверить наличие гис-

терезиса и, если он значителен, то необходимо его учитывать.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы (код проекта 96-03-3279а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азатян В.В. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 1. С. 33.
2. Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Калканов В.А. и др. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 6. С. 1290.
3. Азатян В.В., Айвазян Р.Г. // Там же. 1986. Т. 27. № 5. С. 1086.
4. Марголис Л.Я., Синев М.Ю., Корчак В.Н. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 3. С. 371.
5. Розовский А.Я. Катализаторы и реакционная среда. М.: Наука, 1988.
6. Киперман С.Л. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 1. С. 45.
7. Пятницкий Ю.И., Болдырева Н.А., Азатян В.В., Шапринская Т.М. // Хим. физика. 1988. Т. 7. С. 235.
8. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 512.
9. Lewis B., von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. N.Y.; L.: Acad. Press, 1987. Butterworths. London. 592 p.
10. Oldenberg O., Sommers H.S. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. № 2. P. 432.
11. Prettre M. // J. Chem. Phys. 1936. V. 33. № 1. P. 189.
12. Семенов Н.Н. // О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
13. Франк-Каменецкий Д.А. // Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
14. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.Б., Либрович В.Н. // Математическая теория горения. М.: Наука, 1981. 419 с.
15. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. // Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 282 с.
16. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. // Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1995. 347 с.
17. Гонтковская В.Т. // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 7. № 12. С. 1696.
18. Азатян В.В. // Пожаровзрывобезопасность. 1994. Т. 4. № 4. С. 13.
19. Азатян В.В., Мержанов А.Г. // Наука на пороге XXI века. М.: Наука, 1996.
20. Азатян В.В., Замышевский Э.Д., Шебеко Ю.Н. // Пожаровзрывобезопасность. 1997. Т. 4. № 1. С. 18.
21. Азатян В.В. // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 4. С. 492.
22. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 2. С. 282.
23. Азатян В.В., Кислюк М.У., Третьяков И.И. и др. // Там же. 1980. Т. 21. № 3. С. 583.
24. Цариченко С.Г., Навценя В.Ю., Шебеко Ю.Н., Лашкин С.М. // Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в промышленности. М.: ВНИИПО, 1987. С. 3.
25. Азатян В.В. // Новые закономерности разветвленных ценных процессов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978.
26. Азатян В.В., Семенов Н.Н. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 1. С. 17.
27. Балахнин В.П., Гершензон Ю.М., Кондратьев В.Н., Налбандян А.Б. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 172. № 2. С. 375.
28. Балахнин В.П., Гершензон Ю.М., Кондратьев В.Н., Налбандян А.Б. // Там же. 1966. Т. 170. № 5. С. 1117.
29. Налбандян А.Б. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 4. С. 587.
30. Балахнин В.П. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1966.
31. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 1. С. 92.
32. Веденеев В.И., Гершензон Ю.М., Поройкова А.И., Саркисов О.М. // Там же. 1981. Т. 22. С. 86.
33. Александров Е.Н., Азатян В.В. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. С. 1358.
34. Александров Е.Н., Азатян В.В., Нейгауз М.Г., Трошин А.Ф. // Изв. АН СССР. 1974. № 9. С. 1950.
35. Азатян В.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 391.
36. Азатян В.В., Шавард А.А. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 6. С. 1285.
37. Азатян В.В., Арутюнян Г.А., Дзаценидзе З.Г. и др. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 59. № 12. С. 3151.
38. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. В печати.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 536.7

ТЕПЛОТЫ СТУПЕНЧАТОЙ ИОНИЗАЦИИ
ГЛИЦИЛ-L-АСПАРАГИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

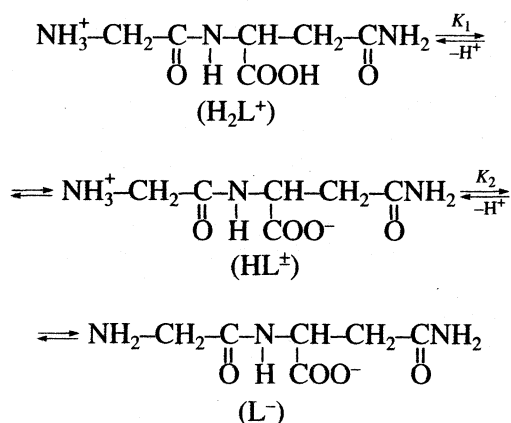
© 1999 г. В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Г. Г. Горболенова, О. Н. Попова

Ивановская государственная химико-технологическая академия

Поступила в редакцию 19.06.97 г.

Прямым калориметрическим методом измерены теплоты взаимодействия растворов глицил-L-аспарагина с растворами KOH, LiOH и HNO₃ на фоне KNO₃ и LiNO₃. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процессов диссоциации пептида. Проведен анализ влияния фонового электролита и температуры на величины ΔH , ΔS и ΔC_p .

Равновесия ступенчатой диссоциации глицил-L-аспарагина в водном растворе могут быть представлены схемой:



В работах [1–4] приводятся достаточно надежные значения констант ступенчатой диссоциации глицил-L-аспарагина, измеренные при значениях ионной силы I , не превышающих 0.2. Для сравнения констант диссоциации, полученных в различных концентрационных условиях, значения pK были пересчитаны на нулевую ионную силу по уравнению Дэвис [5] и использованы для расчета средневзвешенных величин pK ионизации глицил-L-аспарагина для 298.15 К и $I = 0$, которые составили: $pK_1^\circ = 3.06 \pm 0.02$, $pK_2^\circ = 8.69 \pm 0.03$.

Для интерпретации результатов калориметрических измерений были использованы концентрационные константы диссоциации пептида, пересчитанные на фиксированные значения ионной силы по уравнению, предложенному в работе [6]:

I	0.5	1.0	1.5
$pK_1^{\circ'} \pm 0.02$	3.04	3.01	3.00
$pK_2^{\circ'} \pm 0.03$	8.40	8.39	8.42

Пересчет констант на необходимое значение температуры был выполнен по уравнению изобары Вант-Гоффа.

Теплоты диссоциации глицил-L-аспарагина, определенные косвенным путем из температурных коэффициентов констант диссоциации, составили: $\Delta_r H_1^\circ = 133 \pm 16$ кал/моль (556 ± 67 Дж/моль) [1] и $\Delta_r H_1^\circ = 8.7$ кДж/моль, $\Delta_r H_2^\circ = 41.3$ кДж/моль [3]. Методом калориметрического титрования получено $\Delta_r H_1^\circ = 1$ кДж/моль, $\Delta_r H_2^\circ = 44$ кДж/моль [4]. Как видно, литературные данные по тепловым эффектам ионизации глицил-L-аспарагина очень противоречивы.

Цель настоящей работы – изучение влияния температуры, природы и концентрации фонового электролита на тепловые эффекты диссоциации глицил-L-аспарагина методом прямой калориметрии, расчет стандартных термодинамических характеристик реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах пептида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали глицил-L-аспарагин марки “хроматографически чистый” фирмы “Reanal” (Венгрия) без дальнейшей очистки. Для поддержания заданного значения ионной силы применяли перекристаллизованный KNO₃, полученный из реактива марки “ч.”, а также нитрат лития марки “х. ч.”. Концентрацию раствора LiNO₃ устанавливали с помощью ионообменной хроматографии. После пропускания раствора через катионит КУ-2 в H⁺-форме концентрацию выделившихся ионов водорода определяли алкалиметрически. Для опытов использовали реактивы HNO₃, KOH и LiOH, квалификации “х. ч.”. Бескарбонатную щелочь готовили по методике [7].

Как видно из диаграммы равновесий в растворе глицил-L-аспарагина (рис. 1), тепловые эф-

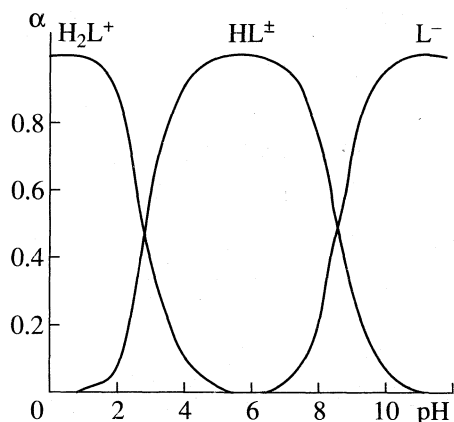


Рис. 1. Диаграмма равновесий в водном растворе глицил-L-аспарагина при 298.15 К и $I = 0$.

факты ступенчатой диссоциации пептида могут быть определены независимо друг от друга.

Тепловой эффект нейтрализации $HL^\pm$ определяли в интервале pH 6.3–12.4. Калориметрической жидкостью был 0.02 М раствор КОН объемом 40.02 мл, в ампулу вводили навеску раствора глицил-L-аспарагина (0.8928 моль/кг раствора, pH 6.3). Навески взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 1×10^{-5} г. После разведения пептида в объеме калориметрической жидкости его концентрация составила 8.8×10^{-3} – 8.9×10^{-3} моль/л. Экспериментальные данные в виде

Таблица 1. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора глицил-L-аспарагина (0.8928 моль/кг раствора) с 0.02 М раствором КОН

T, K	I	$-\Delta_{\text{mix}}H_1$	$\Delta_{\text{dil}}H_1$	$\Delta_{\text{dis}}H$
фоновый электролит KNO_3				
288.15	0.5	11110 ± 100	150 ± 200	46900 ± 310
	1.0	10070 ± 230	350 ± 100	47820 ± 320
	1.5	7800 ± 200	1980 ± 110	48570 ± 320
298.15	0.5	10200 ± 270	130 ± 100	46550 ± 340
	1.0	9110 ± 280	360 ± 150	47350 ± 320
	1.5	6980 ± 170	1730 ± 100	48110 ± 340
308.15	0.5	9030 ± 190	70 ± 100	46420 ± 280
	1.0	8200 ± 160	400 ± 100	47090 ± 280
	1.5	6240 ± 170	1520 ± 100	48060 ± 270
фоновый электролит $LiNO_3$				
298.15	0.5	10870 ± 110	200 ± 100	46300 ± 210
	1.0	11780 ± 130	1310 ± 100	47340 ± 240
	1.5	12600 ± 140	2770 ± 100	48160 ± 250

Примечание. Исходное значение pH 6.3, конечное – 12.4, $\Delta_{\text{dis}}H$ – тепловой эффект процесса (2).

среднеарифметических величин трех, четырех опытов приведены в табл. 1.

Для определения теплового эффекта диссоциации частицы H_2L^+ использовали две методики. В первой измеряли теплоты взаимодействия раствора глицил-L-аспарагина (0.8928 моль/кг раствора, pH 6.3) с 0.1 М раствором HNO_3 . Полученные значения $\Delta_{\text{mix}}H$ и $\Delta_{\text{dil}}H$ пептида приведены в табл. 2. По второй методике определяли теплоты взаимодействия раствора HNO_3 (0.7993 моль/кг раствора) с 0.02 М раствором пептида в интервале pH 3.6–2.8. Данные по теплотам смешения растворов и разведения минеральной кислоты в растворе фонового электролита представлены в табл. 3. Опыты проводили при 288, 298 и 308 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 (KNO_3 , $LiNO_3$). При определении теплот разведения величину pH раствора электролита устанавливали равным исходному значению pH раствора глицил-L-аспарагина. Таким образом, разведение происходило без изменения равновесного состава системы.

Тепловые эффекты измеряли в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой калориметрического опыта [8, 9]. Калибровку калориметра проводили электрическим током. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав растворов в условиях каждого опыта рассчитывали на PC 486DX2 с использованием программы RRSU [10].

Таблица 2. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора глицил-L-аспарагина (0.8928 моль/кг раствора) с 0.1 М раствором HNO_3

T, K	I	$\Delta_{\text{mix}}H_2$	$\Delta_{\text{dil}}H_2$	$\Delta_{\text{dis}}H$
фоновый электролит KNO_3				
288.15	0.5	-1870 ± 140	150 ± 200	2070 ± 250
	1	-2230 ± 100	350 ± 100	2630 ± 100
	1.5	-1100 ± 100	1950 ± 200	3120 ± 220
298.15	0.5	-860 ± 120	130 ± 100	1010 ± 130
	1	-1170 ± 100	360 ± 150	1560 ± 180
	1.5	-140 ± 170	1730 ± 100	1920 ± 170
308.15	0.5	70 ± 100	70 ± 100	0
	1.0	190 ± 100	400 ± 100	210 ± 120
	1.5	580 ± 180	1520 ± 100	960 ± 210
фоновый электролит $LiNO_3$				
298.15	0.5	1080 ± 100	200 ± 100	1300 ± 100
	1.0	3130 ± 100	1310 ± 100	1860 ± 100
	1.5	5070 ± 100	2770 ± 100	2360 ± 100

Примечание. Исходное значение pH 6.3, конечное – 1.4; $\Delta_{\text{dis}}H$ – тепловой эффект процесса (1).

Таблица 3. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора HNO_3 (0.7993 моль/кг раствора) с 0.02 М раствором глицил-L-аспарагина при 298.15 К

$I (\text{KNO}_3)$	$m, \text{г}$	$\Delta_{\text{mix}}H_3$	$m, \text{г}$	$\Delta_{\text{dil}}H_3$	α	$\Delta_{\text{dis}}H$
0.5	0.50045	-1430	0.49985	-750	0.8355	900 ± 160
	0.50195	-1470	0.50105	-710	0.8359	
	0.50295	-1540	0.50110	-700	0.8360	
1.0	0.50000	-800	0.50005	320	0.8345	1350 ± 100
	0.50155	-800	0.50170	310	0.8339	
	0.50245	-810	0.50255	340	0.8340	
1.5	0.49995	1110	0.50010	2430	0.8229	1580 ± 200
	0.50060	1190	0.50090	—	0.8230	
	0.50125	1120	0.50205	2460	0.8235	

Примечание. Исходное значение pH 3.6, конечное – 2.8; m – навеска раствора кислоты; $\Delta_{\text{dis}}H$ – тепловой эффект процесса (1); α – полнота протекания реакции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тепловой эффект диссоциации бетаинового протона глицил-L-аспарагина ($\Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^+)$) рассчитывали по уравнению

$$\Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^+) = (\Delta_{\text{mix}}H_1 - \Delta_{\text{dil}}H_1)/\alpha_1 + \Delta H_w,$$

где $\Delta_{\text{mix}}H_1$ – теплота смешения раствора пептида (pH 6.3) с 0.02 М раствором KOH; $\Delta_{\text{dil}}H_1$ – теплота разведения раствора пептида в растворе фонового электролита; α_1 – полнота процесса нейтрализации глицил-L-аспарагина ($\alpha_1 = 99.9\%$); ΔH_w – теплота диссоциации воды в растворе KNO_3 [11]. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Изменение энтальпии в процессе диссоциации частицы H_2L^+ находили по уравнению

$$\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+) = -(\Delta_{\text{mix}}H_2 - \Delta_{\text{dil}}H_2)/\alpha_2,$$

где $\Delta_{\text{mix}}H_2$ – теплота смешения раствора глицил-L-аспарагина (pH 6.3) с 0.1 М раствором HNO_3 ; $\Delta_{\text{dil}}H_2$ – теплота разведения раствора глицил-L-аспарагина в растворе фонового электролита; α_2 – полнота реакции протонирования частицы HL^+ ($\alpha_2 = 97\text{--}98\%$).

Тепловые эффекты диссоциации протона карбоксильной группы пептида, полученные по первой методике, приведены в табл. 2.

По второй методике теплоту диссоциации H_2L^+ определяли по данным о теплотах взаимодействия раствора HNO_3 с раствором глицил-L-аспарагина в интервале pH 3.6–2.8 по соотношению

$$\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+) = -(\Delta_{\text{mix}}H_3 - \Delta_{\text{dil}}H_3)/\alpha_3,$$

где $\Delta_{\text{mix}}H_3$ – тепловой эффект смешения раствора HNO_3 (0.7993 моль/кг раствора) с 0.02 М раствором пептида; $\Delta_{\text{dil}}H_3$ – изменение энтальпии в процессе разведения раствора HNO_3 в растворе фо-

нового электролита; α_3 – полнота реакции протонирования частицы HL^+ ($\alpha_3 = 82\text{--}83\%$).

Тепловые эффекты диссоциации протона карбоксильной группы пептида, определенные по второй методике, приведены в табл. 3. Из табл. 2 и 3 видно, что результаты исследования, полученные по двум методикам, хорошо согласуются между собой.

Тепловые эффекты диссоциации пептида в стандартном растворе найдены экстраполяцией теплот диссоциации к нулевой ионной силе по уравнению с одним индивидуальным параметром [12]:

$$\Delta H - \Delta z^2 \psi(I) = \Delta H^\circ + iI,$$

где ΔH и ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и $I = 0$ соответственно; $\psi(I)$ – функция от ионной силы, вычисленная теоретически; i – эмпирический коэффициент. Соответствующий график приведен на рис. 2. Стандартные тепловые эффекты ступенчатой

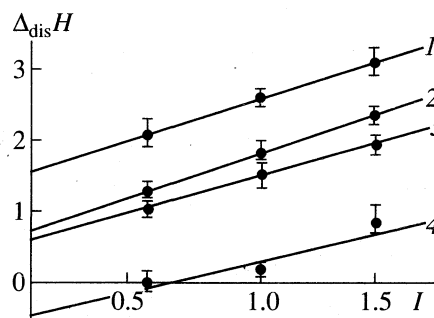


Рис. 2. Определение стандартных тепловых эффектов диссоциации (кДж/моль) частицы H_2L^+ при 288.15 (1), 298.15 (2, 3) и 308.15 К (4). Фоновые электролиты: 1, 3, 4 – KNO_3 , 2 – LiNO_3 .

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики процессов кислотно-основного взаимодействия в растворе глицил-L-аспарагина

Процесс	I	$pK^{o'}$	$\Delta_r H^{o'}$, Дж/моль	$-\Delta_r S^{o'}$, Дж/(моль К)	$-\Delta_r C_p^{o'}$, Дж/(моль К)	$pK^{o'}$	$\Delta_r H^{o'}$, Дж/моль	$-\Delta_r S^{o'}$, Дж/(моль К)	$pK^{o'}$	$\Delta_r H^{o'}$, Дж/моль	$-\Delta_r S^{o'}$, Дж/(моль К)	
(1)		288.15 K										
		0	3.07 ± 0.02	1580 ± 200	53.2 ± 0.5	100 ± 10	3.06 ± 0.02	650 ± 210	56.7 ± 0.5	3.06 ± 0.02	-340 ± 150	59.7 ± 0.3
		0.5	3.04 ± 0.02	2070 ± 250	51.1 ± 0.5	100 ± 10	3.04 ± 0.02	1010 ± 130	54.8 ± 0.5	3.03 ± 0.02	0	58.0 ± 0.3
		1.0	3.02 ± 0.02	2630 ± 100	48.7 ± 0.5	120 ± 10	3.01 ± 0.02	1560 ± 180	52.4 ± 0.5	3.00 ± 0.02	210 ± 120	56.8 ± 0.3
		1.5	3.00 ± 0.02	3120 ± 220	46.6 ± 0.5	110 ± 10	3.00 ± 0.02	1920 ± 170	50.7 ± 0.5	2.98 ± 0.02	960 ± 210	53.9 ± 0.3
(2)		298.15 K										
		0	8.96 ± 0.03	45620 ± 480	13.2 ± 1.1	40 ± 30	8.69 ± 0.03	45210 ± 520	14.7 ± 1.2	8.43 ± 0.03	44850 ± 430	15.8 ± 0.8
		0.5	8.68 ± 0.03	46900 ± 310	3.4 ± 1.1	20 ± 20	8.40 ± 0.03	46550 ± 340	4.7 ± 1.2	8.13 ± 0.038	46420 ± 280	5.1 ± 0.8
		1.0	8.68 ± 0.03	47820 ± 320	2.6 ± 1.1	40 ± 20	8.39 ± 0.03	47350 ± 320	1.9 ± 1.2	8.13 ± 0.03	47090 ± 280	2.7 ± 0.8
		1.5	8.71 ± 0.03	48570 ± 320	1.9 ± 1.1	30 ± 20	8.42 ± 0.03	48110 ± 340	0.3 ± 1.2	8.14 ± 0.03	48060 ± 270	0
		308.15 K										
		0	3.07 ± 0.02	1580 ± 200	53.2 ± 0.5	100 ± 10	3.06 ± 0.02	650 ± 210	56.7 ± 0.5	3.06 ± 0.02	-340 ± 150	59.7 ± 0.3
		0.5	3.04 ± 0.02	2070 ± 250	51.1 ± 0.5	100 ± 10	3.04 ± 0.02	1010 ± 130	54.8 ± 0.5	3.03 ± 0.02	0	58.0 ± 0.3
		1.0	3.02 ± 0.02	2630 ± 100	48.7 ± 0.5	120 ± 10	3.01 ± 0.02	1560 ± 180	52.4 ± 0.5	3.00 ± 0.02	210 ± 120	56.8 ± 0.3
		1.5	3.00 ± 0.02	3120 ± 220	46.6 ± 0.5	110 ± 10	3.00 ± 0.02	1920 ± 170	50.7 ± 0.5	2.98 ± 0.02	960 ± 210	53.9 ± 0.3

ионизации глицил-L-аспарагина, рассчитанные по МНК, приведены в табл. 4. Наиболее вероятным значением стандартной теплоты диссоциации H_2L^+ при 298.15 К является величина $\Delta_{\text{dis}}H(H_2L^+) = 650 \pm 140$ Дж/моль.

Данные рис. 2 позволяют также судить о влиянии природы и концентрации фонового электролита. Можно отметить некоторую тенденцию к увеличению эндотермичности процессов диссоциации глицил-L-аспарагина с ростом концентрации $LiNO_3$ в большей мере, чем с ростом концентрации KNO_3 . Энтальпии диссоциации при нулевой ионной силе, полученные экстраполяцией теплот, измеренных на фоне обоих электролитов, как и следовало ожидать, в пределах погрешности совпадают друг с другом.

Теплоты диссоциации карбоксильной группы глицил-L-аспарагина, приведенные в табл. 4, хорошо согласуются с результатами Кинга [1], полученными на высоком экспериментальном уровне, но не сопоставимы с оценкой $\Delta_r H_1^\circ$, выполненной в работе [3]. Энтальпия диссоциации цвиттер-иона, определенная нами, близка к значению $\Delta_r H_2^\circ = 44$ кДж/моль [4], найденному также из результатов калориметрических измерений, и существенно отличается от оценки по температурному коэффициенту [3].

Стандартные термодинамические характеристики процессов кислотно-основного взаимодействия в водном растворе глицил-L-аспарагина приведены в табл. 4. Видно, что в интервале температур 298.15–308.15 К стандартный тепловой эффект ионизации карбоксильной группы глицил-L-аспарагина изменяет знак. Температуру Θ , при которой происходит изменение знака теплового эффекта, можно оценить по уравнению

$$\Theta = 298.15 - \Delta H_{298.15} / \Delta C_p.$$

Рассчитанное значение $\Theta = 308$ К при $I = 0.5$ хорошо согласуется с результатами прямого экспериментального определения. Как видно из рис. 2, при $T = 308$ К прямая пересекает ось абсцисс.

Положение карбоксильной и аминокрупп в структуре пептидов, возможно, будет влиять на величины изменения энтропии при их диссоциации, поскольку степень гидратации цвиттер-ионных частиц зависит от расстояния между носителями отрицательного и положительного заряда. Ранее [13] нами были определены стандартные термодинамические характеристики процессов ионизации глицил- γ -аминомасляной кислоты. Изменение энтропии в случае диссоциации ее карбоксильной группы ($\Delta_r S_1^\circ(\text{Gly-}\gamma\text{-abu}) = -76.0 \pm 0.2$ Дж/(моль К)) по абсолютной величине больше, чем изменение аналогичной величины при диссоциации карбоксильной группы глицил-L-аспарагина ($\Delta_r S_1^\circ(\text{Gly-L-asp}) =$

Таблица 5. Температурно-зависимые и независимые составляющие $\Delta_r H$ процессов (1) и (2)

Процесс	$-\Delta_r H_3$	$\Delta_r H_{\text{нз}}$	$-\Delta_r H_3$	$\Delta_r H_{\text{нз}}$	$-\Delta_r H_3$	$\Delta_r H_{\text{нз}}$
	288.15 К		198.15 К		308.15 К	
(1)	5900	7480	7020	7670	8200	7860
(2)	3180	48800	3750	48960	4340	49190

$= -57.5 \pm 0.5$ Дж/(моль К)). По-видимому, это связано с тем, что цвиттер-ион глицил- γ -аминомасляной кислоты гидратирован сильнее, так как группы NH_3^+ и COO^- в нем удалены друг от друга на большее расстояние, чем в глицил-L-аспарагине.

В табл. 5 приведены численные значения температурно-зависимых и температурно-независимых составляющих энтальпии, методика расчетов которых изложена в работе [14]. Обращает на себя внимание различие составляющих $\Delta_r H_{\text{нз}}^\circ$, характеризующих энергию взаимодействия протона с азот- и кислородсодержащими группами. В первом случае процесс характеризуется значительными величинами $\Delta_r H_{\text{нз}}^\circ$, достигающими 49 кДж/моль при диссоциации бетаинового протона глицил-L-аспарагина. Для процесса отщепления протона, связанного с атомом кислорода, значение $|\Delta_r H_{\text{нз}}^\circ|$ невелико и не превышает 8 кДж/моль.

Можно отметить некоторые закономерности по влиянию температуры на теплоты диссоциации различных по своей природе функциональных групп биологически активных лигандов. При отщеплении протона, связанного с атомом азота, как у аминокислот, так и у пептидов, величины температурно-независимых составляющих энтальпии намного превышают по абсолютной величине вклад температурно-зависимых составляющих ($|\Delta_r H_3^\circ|(\text{Gly-L-asp}) = 3.75$ кДж/моль, $|\Delta_r H_{\text{нз}}^\circ|(\text{Gly-L-asp}) = 48.96$ кДж/моль). В случае диссоциации протона карбоксильной группы величины температурно-зависимых и температурно-независимых составляющих энтальпии близки ($|\Delta_r H_3^\circ|(\text{Gly-L-asp}) = 7.02$ кДж/моль, $|\Delta_r H_{\text{нз}}^\circ|(\text{Gly-L-asp}) = 7.67$ кДж/моль). При этом значение ΔC_p составляет приблизительно -100 Дж/(моль К). Примерно та же величина характерна для процесса диссоциации карбоксильной группы аминокислот [15, 16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. King E.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 6151.
2. Исмаилов Д.И., Борисова А.П., Савич И.А., Спичин В.И. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 3. С. 651.

3. *Arbad B., Jahagirdar D.* // Indian J. Chem. 1986. P. 253.
4. *Gergely A., Farkas E.* // J. Chem. Soc. 1982. P. 381.
5. *Davies C.W.* // Ibid. 1938. P. 2093.
6. *Васильев В.П.* // Теорет. и эксперим. химия. 1966. Т. 2. С. 353.
7. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
8. *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* // Журн. неорганической химии. 1966. Т. 2. С. 699.
9. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Душина С.В.* // Там же. 1995. Т. 40. № 1. С. 61.
10. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
11. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
12. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
13. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Горболенкова Г.Г., Попова О.Н.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1586.
14. *Васильев В.П.* // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29. № 11. С. 2785.
15. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гарапин В.Ю.* // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 55. № 1. С. 189.
16. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гарапин В.Ю.* // Там же. 1992. Т. 62. № 1. С. 213.

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ
НИТРАТ-ИОНА В РАСТВОРЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

© 1999 г. Е. Л. Никологорская*, В. В. Кузнецов*, О. В. Гречин*, В. Н. Тростин**

*Ивановская государственная химико-технологическая академия,

**Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 18.12.97 г.

Исследована гидратация нитрат-иона в рамках задачи моделирования ближнего окружения аниона по результатам рентгенодифракционного эксперимента, проведенного для раствора азотной кислоты с мольным соотношением 1 : 20 при 293.15 К. Критически рассмотрены предположительные конфигурации самого нитрат-иона как комплексного аниона и пространственное окружение его молекулами воды. Моделирование D -структуры раствора проведено с учетом корреляций всех атомов, входящих в структурную единицу раствора как единого комплекса.

При изучении гидратации многоатомных кислородсодержащих анионов в растворах электролитов приходится сталкиваться с неопределенностью в интерпретации данных рентгенодифракционного эксперимента, обусловленной природой изучаемых ионов. Поэтому к настоящему времени водные растворы кислоты почти не исследовались структурными методами. В данной работе продолжено развитие метода количественного определения структурных характеристик ионной гидратации – при расчетах теоретических структурных функций учитывались корреляции всех атомов, входящих в структурную единицу изучаемой системы как единого комплекса, что позволило наиболее корректно провести анализ конфигурации самого нитрат-иона и его пространственного окружения молекулами воды. Приводится описание D -структуры водного раствора азотной кислоты с мольным соотношением 1 : 20 при 293.15 К.

интенсивности (КИ) к электронным единицам, вычисление структурных функций $i(s)$, кривых радиального распределения $D(r)$ и нормированных корреляционных функций $G(r)$, проводился по комплексной программе "KURVLR" [1].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в результате обработки экспериментальных данных нормированные КИ и корреляционная функция раствора азотной кислоты представлены на рис. 1. Максимумы электронной плотности на $G(r)$ находятся на расстояниях: $r_1 = 0.235$ нм, $r_2 = 0.285$ нм, $r_3 = 0.340$ нм, $r_4 = 0.390$ нм, $r_5 = 0.440$ нм. Как следует из анализа данных [2], нитрат-ион имеет форму плоского треугольника с азотом в центре и кислородами в вершинах. Можно предположить, что первый пик связан с внутренним строением сложного иона и обуслов-

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Съемка дифракционных кривых проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 на MoK_α -излучении ($\lambda = 0.071$ нм) по схеме Дебая–Шеррера на просвет в интервале углов 1.2° – 90° (2θ), что соответствует интервалу волнового вектора $3 \leq s \leq 130$ нм $^{-1}$ ($s = 4\pi \sin \theta / \lambda$), в дискретном режиме. Исследуемый раствор помещался в кювету с плоскопараллельными окнами, в качестве материала которых применялась полиимидная пленка (толщиной 40 мкм), дающая незначительный вклад в общую кривую рассеяния. В процессе обработки данных этот вклад вычитался из интенсивности, исправленной на поглощение, как рассеяние собственно кюветой плюс фон.

Дальнейший расчет, включающий в себя исправление на поляризацию, приведение кривых

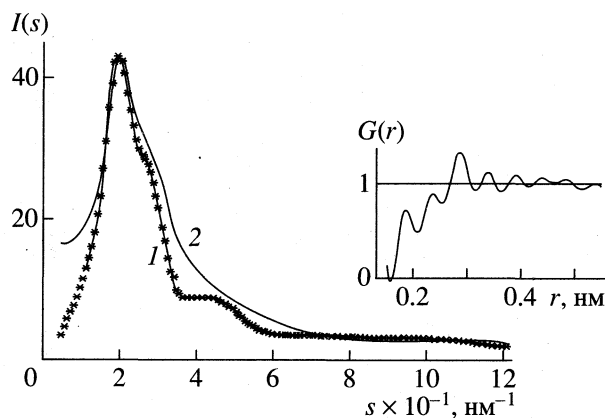


Рис. 1. Нормированные кривые интенсивности (1 – H_2O , 2 – $\text{HNO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) и корреляционная функция раствора $\text{HNO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

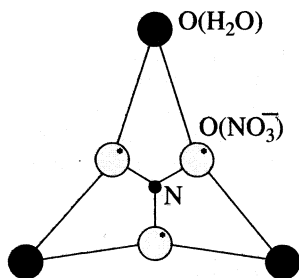
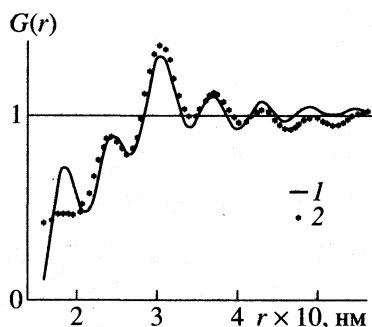


Рис. 2. Фрагмент D -структуры системы $\text{HNO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (к. ч. $(\text{NO}_3^-) = 3$) и соответствующие ему экспериментальная (1) и теоретическая (2) нормированные корреляционные функции.

лен взаимодействиями O—O в NO_3^- -ионе, хотя значение $r = 0.235$ нм несколько превышает наиболее часто встречающееся в литературе расстояние между атомами кислорода в нитрат-ионе (0.215–0.219 нм [3, 4]).

В стремлении получить модель D -структуры раствора, оптимально описывающую экспериментальные данные, в расчеты закладывалось несколько возможных геометрических вариантов структуры нитрат-иона и различные конфигурации его ближайшего окружения молекулами

воды. С целью более полного учета всех возможных корреляций между атомами в структурной единице раствора расчет теоретических структурных функций основывался на координатах частиц, образующих единый комплекс.

Рассматривались следующие возможные варианты строения нитрат-иона.

Первый вариант. Равнобедренный треугольник из $\text{O}(\text{NO}_3^-)$ имеет две стороны длиной 0.231 нм и одну – 0.217 нм. При этом одна из связей $\text{N}-\text{O}(\text{NO}_3^-)$, равная 0.141 нм, длиннее двух других по 0.125 нм [3]. Искажение симметрии нитрат-иона в этом случае, возможно, обусловлено ион-дипольными взаимодействиями в растворе. Теоретические корреляционные функции соответствующие данной конфигурации нитрат-иона, с различным количеством молекул воды, координируемых NO_3^- -ионом, представлены на рис. 2–4.

Второй вариант. Нитрат-ион имеет форму равностороннего треугольника с длиной сторон 0.235 нм, что соответствует положению максимума r_1 на $G(r)$ (рис. 1) при длине двойной связи $\text{N}=\text{O}$ (≈ 0.136 нм), существенно превышающей приводимые в работах [4, 5] (0.118 и 0.124 нм соответственно) (рис. 3).

Третий вариант. Нитрат-ион имеет форму равнобедренного треугольника, две стороны которого равны 0.195 нм и одна – 0.244 нм, при этом расстояние от атома азота до каждого из кислорода составляет 0.125 нм. Однако от подобной модели аниона пришлось отказаться, так как расчеты теоретической кривой $G(r)$ показали, что одного расстояния типа кислород–кислород, соответствующего величине 0.244 нм, в стехиометрическом объеме явно недостаточно для образования той электронной плотности, которая имеет место в

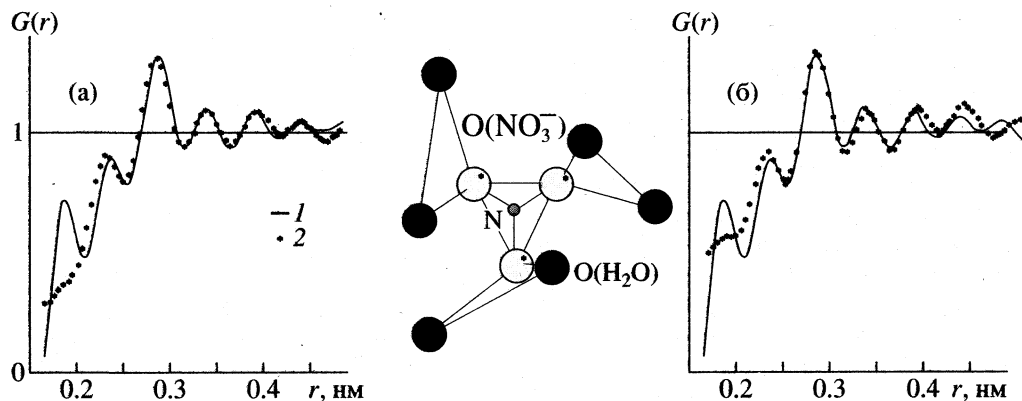


Рис. 3. Фрагменты D -структуры системы $\text{HNO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (к. ч. $(\text{NO}_3^-) = 6$) с различными параметрами строения NO_3^- -иона и соответствующие им экспериментальные (1) и теоретические (2) функции $G(r)$; а – первый вариант, б – второй.

эксперименте (максимум на $G(r)$ при $r = 0.235$ нм не прописан).

При создании модели ближнего окружения нитрат-иона было замечено, что, несмотря на многочисленные исследования этой проблемы, конфигурация для гидратного комплекса NO_3^- пока достоверно не определена. С этой целью варьировали число ближайших соседей и их расположение вокруг нитрат-иона, чтобы из всех возможных вариантов выбрать тот, который наилучшим образом согласуется с экспериментом.

На рис. 2 представлены кривые $G(r)$, полученные в предположении, что ион NO_3^- координирует три молекулы воды. Считая, что максимум при $r = 0.285$ нм обусловлен расстояниями между соседними молекулами воды, можно связать два последующих пика с гидратной оболочкой нитрат-иона. При этом $r[\text{O}(\text{H}_2\text{O})-\text{O}(\text{NO}_3^-)] = 0.335$ нм (это приводит к формированию на $G(r)$ максимума при $r = 0.350$ нм), а величина $r[\text{N}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})] = 0.380$ нм обуславливает пик при $r = 0.39$ нм. Слабо выраженный максимум на расстоянии $r = 0.44$ нм можно отнести к взаимодействиям между молекулами растворителя. Недостатком данной модели является наличие пустот вокруг нитрат-иона, не заполненных молекулами воды, хотя с точки зрения стереометрии, при достаточном количестве молекул воды это допустимо.

На рис. 3 представлены теоретические функции $G(r)$, рассчитанные в предположении, что первая гидратная оболочка NO_3^- состоит из шести молекул воды. При этом каждый атом кислорода нитрат-иона связан с двумя молекулами растворителя на расстоянии $\text{O}(\text{NO}_3^-)-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, равном 0.285 нм. В каждой из пар расстояние $\text{O}(\text{H}_2\text{O})-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, равное 0.44 нм, можно интерпретировать как ребро тетраэдра—“элементарной ячейки” в структуре воды, т.е. растворитель сохраняет свою структуру. Пики r_3 и r_4 следует отнести к расстояниям $\text{N}-\text{H}_2\text{O}$ с длинами $\text{N}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, равными 0.340 или 0.386 нм.

Среднее квадратичное отклонение теоретических структурных функций от экспериментальной (R -фактор) в этих случаях составило 1% (NO_3^- — первый вариант), 12% (NO_3^- — второй вариант). В табл. 1 представлены координаты атомов комплекса, соответствующего первому варианту.

Расчет теоретических корреляционных функций, проведенный в предположении, что нитрат-ион координирует девять молекул воды (по три молекулы воды на каждый атом кислорода NO_3^-) (рис. 4), основывался на следующих параметрах фрагмента структуры: $r[\text{O}(\text{H}_2\text{O})-\text{O}(\text{NO}_3^-)] =$

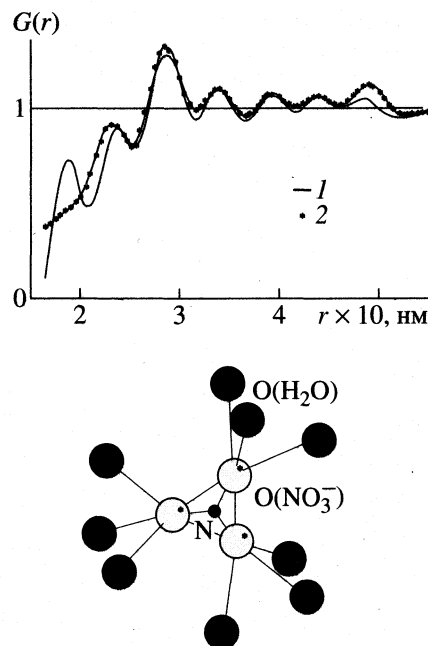


Рис. 4. Фрагмент D -структуры системы $\text{HNO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (к. ч. $(\text{NO}_3^-) = 9$) и соответствующие ему экспериментальная (1) и теоретическая (2) нормированные корреляционные функции.

$= 0.287$ нм, $r[\text{O}(\text{H}_2\text{O})-\text{N}(\text{NO}_3^-)] = 0.387$ нм, расстояния между соседними молекулами растворителя в тройках равны 0.340 нм. Фактор рассогласования экспериментальной и теоретической структурных функций, соответствующих этой модели, составляет 10% (координаты атомов этого фрагмента структуры представлены в табл. 2).

Из изложенного можно сделать следующие выводы: 1) плоскостное строение нитрат-иона предполагает наличие одинарной связи $\text{N}-\text{O}$ с длиной

Таблица 1. Координаты атомов комплекса, соответствующие первому варианту

x	y	z	Частица
-3.10928	2.26568	-0.31842	$\text{O}(\text{H}_2\text{O})$
-1.92445	-0.71601	2.71013	$\text{O}(\text{H}_2\text{O})$
3.33401	1.92466	0.27578	$\text{O}(\text{H}_2\text{O})$
-0.63607	2.66299	2.00819	$\text{O}(\text{H}_2\text{O})$
-1.41000	0.00000	0.00000	$\text{O}(\text{NO}_3^-)$
0.62533	1.08234	-0.00000	$\text{O}(\text{NO}_3^-)$
0.00000	0.00000	0.00000	N
0.20697	-3.73209	-0.96160	$\text{O}(\text{H}_2\text{O})$
0.62428	-1.08295	0.00297	$\text{O}(\text{NO}_3^-)$
1.20049	-1.59465	2.74679	$\text{O}(\text{H}_2\text{O})$

Таблица 2. Координаты атомов фрагмента структуры, соответствующие предположению, что нитрат-ион координирует девять молекул воды

<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
$O(NO_3^-)$		
0.62533	1.08234	0.00000
0.62428	-1.08295	0.00297
-1.41000	0.00000	0.00000
$O(H_2O)$		
0.81570	3.38028	-1.70149
3.37057	1.90376	-0.00309
0.81952	3.37710	1.70488
2.52274	-2.39979	-1.69221
-0.03797	-3.87087	0.00212
2.50997	-2.39684	1.71414
-3.48359	-0.98400	-1.68952
-3.48331	1.95546	-0.00844
-3.48296	-0.96993	1.69841

Примечание. Для N значения $x = y = z = 0.00000$.

несколько большей по сравнению с двумя другими (двойными) связями $N=O$ (NO_3^- -ион-вариант первый); 2) формирующаяся вокруг иона NO_3^- первая гидратная оболочка может состоять из шести или девяти молекул воды, при этом вполне возможно, что данные фрагменты структуры в растворе могут существовать одновременно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johansson G., Sandstrom M. // Chem. Ser. 1973. V. 4. № 5. P. 195.
2. Janz G., Mikawa A. // J. Mol. Spectrosc. 1960. V. 5. № 2. P. 92.
3. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии. Л.: Химия, 1977. С. 39.
4. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. школа, 1980. 327 с.
5. Тростин В.Н. Рентгенография концентрированных водно-электролитных систем с кислородсодержащими ионами. D-структура и параметры гидратации ионов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1990. 42 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК (541.8+541.135.5-143):543.257

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ И РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДОВ В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ KCl–LiCl ПРИ 700°C

© 1999 г. В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва

Национальная академия наук Украины, Институт монокристаллов, Харьков

Поступила в редакцию 26.02.98 г.

Методом потенциометрического титрования с использованием мембранного кислородного электрода $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$ определены произведения растворимости MgO , NiO и CoO в расплаве $KCl-LiCl$ при 700°C. Установлено, что кислотные свойства катионов Cd^{2+} и Pb^{2+} нивелируются до свойств Li^+ , излом градуировочной зависимости $E-pO$ в расплаве $KCl-LiCl$ наблюдается при $pO \sim 2$. Возрастание растворимости оксидов в исследуемом расплаве по сравнению с расплавами $KCl-NaCl$ и $CsCl-KCl-NaCl$ связано с наличием в изученном расплаве катионов Li^+ , обладающих более сильными кислотными свойствами, чем Na^+ или K^+ .

Ионные расплавы (чаще всего галогениды щелочных металлов, ГЩМ) широко используются в качестве теплоносителей, сред для выращивания монокристаллов, электролитического выделения наиболее активных металлов, в высокотемпературных химических источниках тока и т.д. Наиболее распространенными нежелательными примесями в расплавах ГЩМ являются катионные (катионы щелочно-земельных металлов и d -элементов) и анионные (карбонат- и гидроксид-ионы). Первые обладают выраженным кислотным характером, вторые являются основаниями, т.е. донорами ионов O^{2-} . При плавлении примеси кислотного и основного характера взаимодействуют между собой, например:

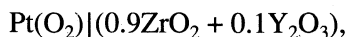


где A – кислота (M^{2+}), B – основание Лукса–Флуда, при этом в расплаве образуется недиссоциированный оксид металла либо в растворенном состоянии, либо в виде осадка, что приводит к появлению включений оксидных частиц в электролитический металл или оптические монокристаллы. Взаимодействие катионных легирующих добавок с основаниями приводит к снижению концентрации первых в расплавленной среде.

Исследования растворимости оксидов обычно проводят в расплавах на основе солей натрия, калия и цезия (обзор таких работ приведен в [1, 2]). Данных по растворимости оксидов в расплавах ГЩМ на основе солей лития, обладающих сильными кислотными свойствами, в литературе практически нет. Имеются лишь сведения о полноте диссоциации некоторых оксидов в расплаве $KCl-LiCl$ (400, 450°C) [3, 4].

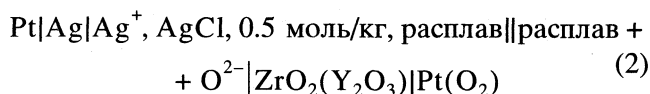
Цель настоящей работы – исследование растворимости оксидов типа MO в расплаве $KCl-LiCl$ при 700°C. Определение растворимости проводи-

ли методом потенциометрического титрования растворов хлоридов металлов (MCl_2) добавками основания Лукса–Флуда. Для определения равновесной концентрации оксид-ионов в расплаве использовали индикаторный кислородный электрод

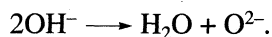


который мы применяли и при исследовании других расплавов [5–7].

Потенциометрическая цепь



была предварительно отградуирована добавками сильного основания $NaOH$, которое, как было показано ранее [8], в сухой атмосфере полностью диссоциирует по уравнению



Введение небольших количеств катионов натрия не приводит к изменению кислотных свойств расплава, поскольку свойства Na^+ в расплаве $KCl-LiCl$ нивелируются до свойств Li^+ .

Градуировочная зависимость $E-pO$ (где $pO \equiv -\lg m_{O^{2-}}$) для цепи (2) состоит из двух участков с тангенсами наклона, близкими к $1.15 RT/F$ ($pO > 2$) и $2.3 RT/F$ ($pO < 2$). Выше точки излома ($pO \approx 2$, $E = 0.410$ В) зависимость $E-pO$ может быть аппроксимирована уравнением

$$E, B = 0.191(\pm 0.020) + 0.109(\pm 0.010)pO,$$

ниже этой точки зависимость имеет вид

$$E, B = 0.020(\pm 0.030) + 0.190(\pm 0.018)pO.$$

Такой вид градуировочной зависимости характерен для газового мембранного кислородного

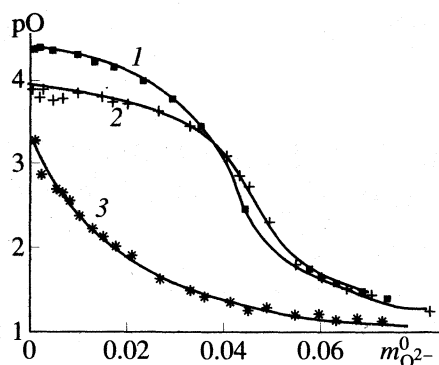


Рис. 1. Зависимости pO от начальной моляльности титранта $m_{O^{2-}}^0$ при титровании: 1 – Mg^{2+} (0.038 моль/кг), 2 – Ni^{2+} (0.040 моль/кг), 3 – Co^{2+} (0.045 моль/кг) добавками $2NaOH(\equiv O^{2-})$ в расплаве $KCl-LiCl$ при $700^\circ C$.

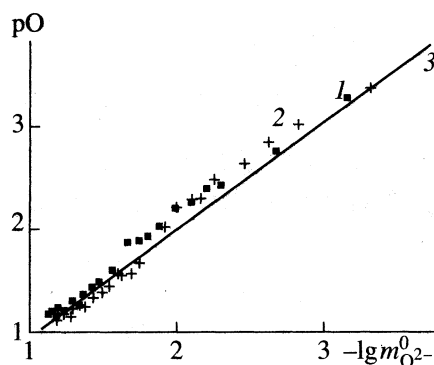


Рис. 2. Зависимость pO от $lg m_{O^{2-}}^0$ при титровании: 1 – Pb^{2+} (0.050 моль/кг), 2 – Cd^{2+} (0.045 моль/кг) добавками $2NaOH(\equiv O^{2-})$ в расплаве $KCl-LiCl$ при $700^\circ C$.

электрода $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$ в расплавах галогенидов щелочных металлов при 600 и $700^\circ C$ [8]. Изменение тангенса градуировочной зависимости (и потенциалоопределяющего процесса) объясняется образованием пероксид-ионов на межфазной границе твердый электролит/кислород/платина [8].

Кривые потенциометрического титрования катионов Mg^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} в соответствии с реакцией (1) приведены на рис. 1. Пример обработки данных титрования приведен в табл. 1 (pP и pK – показатели произведения растворимости и кон-

станты диссоциации соответственно). Данные табл. 1 свидетельствуют об относительно хорошей воспроизводимости результатов в области насыщенного раствора. Из рис. 1 можно сделать вывод, что растворимость оксидов в расплаве $KCl-LiCl$ существенно выше, чем, например, в расплаве $KCl-NaCl$, поскольку присутствующие в расплаве катионы лития связывают O^{2-} в насыщенном растворе оксида более полно, чем, например, Na^+ . Так, оксид кобальта, практически нерастворимый в расплавах $KCl-NaCl$ и $CsCl-KCl-NaCl$, становится умеренно растворимым с заметной областью ненасыщенного раствора на кривой титрования (кривая 2). Значение константы устойчивости CoO при $450^\circ C$ по данным [4] $\sim 5.5 \times 10^2$ (моляльность), что близко к результату, полученному в настоящей работе (см. табл. 2).

Титрование Cd^{2+} и Pb^{2+} привело к следующим результатам (см. рис. 2). Поскольку на обычных кривых титрования нет скачка в точке эквивалентности, мы представили их в виде зависимостей pO от $lg m_{O^{2-}}^0$. Из рис. 2 можно видеть, что эта зависимость в обоих случаях практически не отличается от полученной при добавках основания в “чистый” $KCl-LiCl$. Таким образом, катионы Cd^{2+} и Pb^{2+} не проявляют кислотных свойств в исследуемом расплаве, точнее, их свойства нивелированы до свойств катионов растворителя (Li^+), являющихся более сильной кислотой. По этой причине круг оксидов, доступных для исследования в данном расплаве, сильно ограничивается.

Полученные нами данные по растворимости оксидов в расплаве $KCl-LiCl$ сведены в табл. 2. Здесь же для сравнения приведены соответствующие значения для расплава $KCl-NaCl$. Среднее значение изменения pP_m при переходе от одного растворителя к другому составляет ~ 3.36 ($s_n = 0.17$). Это значение достаточно хорошо согласо-

Таблица 1. Расчетные данные, полученные при титровании катионов Mg^{2+} ($m^0 = 0.038$ моль/кг) добавками $NaOH (\equiv (1/2)O^{2-})$

$m_{O^{2-}}^0$	pO	n	pK	pP
0.001	4.39	0.01	2.58	5.83
0.002	4.39	0.13	3.10	5.87
0.005	4.38	0.13	3.55	5.87
0.010	4.32	0.26	3.88	5.89
0.013	4.24	0.35	3.98	5.86
0.017	4.15	0.46	4.09	5.85
0.024	4.00	0.64	4.00	5.88
0.030	3.79	0.79	4.39	5.92
0.036	3.47	0.96	4.89	5.34
0.045	2.49	1.13	—	—
0.059	1.76	1.121	—	—
0.062	1.66	1.07	—	—
0.064	1.60	1.05	—	—
0.070	1.51	1.05	—	—
0.075	1.44	1.06	—	—

Таблица 2. Параметры растворимости оксидов в расплаве KCl–LiCl при 700°C и соответствующие данные для расплава KCl–NaCl

Формула	pK_m	pP_m	pP_N	pP_N (KCl–NaCl)	ΔpP
MgO	–	5.87 ± 0.05	8.38	11.62	3.24
NiO	–	5.34 ± 0.20	7.85	11.38	3.53
CoO	2.06 ± 0.2	4.43 ± 0.11	6.94	10.24	3.30

Примечание. Индексом *m* отмечены значения, рассчитанные на основе моляльностей, индексом *N* – молярных долей.

ется с константой устойчивости Li_2O в расплаве KCl–NaCl ($pK = -3.95$ [9]). Нивелирование кислотных свойств катиона Pb^{2+} с учетом этого объяснить легко, поскольку показатель константы устойчивости PbO в расплаве KCl–NaCl равен -3.29 [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чергинец В.Л. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 661.
2. Cherginets V.L. // Electrochim. Acta. 1997. V. 42. № 23–24. P. 3619.
3. Шаповал В.И., Макогон В.Ф., Перчик О.Ф. // Укр. хим. журн. 1979. Т. 45. № 1. С. 7.
4. Шаповал В.И., Макогон В.Ф. // Там же. 1979. Т. 45. № 3. С. 201.
5. Boyarchuk T.P., Khailova E.G., Cherginets V.L. // Electrochim. Acta. 1993. V. 38. № 10. P. 1481.
6. Cherginets V.L., Khailova E.G., Demirskaya O.V. // Ibid. 1996. V. 41. № 3. P. 1658.
7. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г., Демирская О.В. // Журн. физ. хим. 1997. Т. 71. № 2. С. 371.
8. Cherginets V.L. // Electrochim. Acta. 1997. V. 42. № 10. P. 1507.
9. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Циклаури О.Г., Василенко В.А. // Укр. хим. журн. 1974. Т. 40. № 1. С. 8.
10. Чергинец В.Л., Баник В.В. // Расплавы. 1991. № 1. С. 66.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42

СВЯЗЬ РАВНОВЕСНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ
СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ И ТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГА
РЕЗОНАНСНОЙ ЧАСТОТЫ В СПЕКТРАХ МЕССБАУЭРА

© 1999 г. В. Б. Поляков

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

Поступила в редакцию 29.07.97 г.

Получено уравнение, связывающее константу равновесного изотопного фракционирования, β -фактор и температурный сдвиг резонансной частоты в мессбауэровских спектрах. На основе полученного уравнения предложен метод определения β -факторов по данным мессбауэровской спектроскопии. Проведена оценка масштабов равновесного фракционирования изотопов железа по значениям температурного сдвига в мессбауэровских спектрах.

После открытия в 1958 г. [1] эффект Мессбауэра нашел применение для решения широкого круга прикладных и фундаментальных задач [2, 3]. В данной работе рассмотрено новое применение мессбауэровской спектроскопии: для оценки констант равновесного фракционирования стабильных изотопов. Это применение основано на связи величины константы равновесного фракционирования, β -фактора и температурного сдвига резонансной частоты в мессбауэровских спектрах.

СВЯЗЬ МЕЖДУ β -ФАКТОРОМ
И ТЕМПЕРАТУРНЫМ СДВИГОМ
РЕЗОНАНСНОЙ ЧАСТОТЫ
В МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРАХ

β -Фактор (the reduced isotopic partition function ratio) определяется как отношение квантовых статистических сумм изотопнозамещенной и незамещенной форм, нормированное на их классическое отношение [4, 5]

$$\beta^n = \left(\frac{Q^*}{Q}\right) / \left(\frac{Q}{Q}\right)_{\text{class}}, \quad (1)$$

или в логарифмической форме

$$n \ln \beta = \left[\frac{(F^* - F)}{RT} \right]_{\text{class}} - (F^* - F)/RT, \quad (1a)$$

где β – β -фактор, Q – статистическая сумма, F – свободная энергия, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, n – кратность изотопного замещения, индекс “*” относится к изотопнозамещенной форме, а индекс class – к величинам, рассчитанным в классическом приближении. В последующем изложении для простоты, но без снижения общности, рассматривается случай $n = 1$.

Равновесный коэффициент разделения изотопов двух веществ, непосредственно наблюдаемая

в экспериментальных исследованиях величина, может быть рассчитан как отношение их β -факторов¹.

В первом приближении термодинамической теории возмущений β -фактор может быть выражен в терминах кинетической энергии изотопнозамещаемого атома [6–9]. Именно в рамках этого подхода оказывается возможным выявить указанную выше связь между равновесным фракционированием изотопов и температурном сдвигом в мессбауэровских спектрах.

Оператор Гамильтона для замещенной и незамещенной изотопных форм можно записать в виде

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{\hat{p}_j^2}{2m} + U(r_1, r_2, \dots, r_n), \quad (2a)$$

$$\hat{H}^* = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{\hat{p}_j^2}{2m^*} + U(r_1, r_2, \dots, r_n), \quad (2b)$$

¹ Приведем ряд определений, принятых в теории фракционирования стабильных изотопов. Под изотопным составом понимается отношение концентраций двух изотопов: $R = c^*/c$ (R – изотопный состав, c и c^* – концентрации изотопов). Коэффициент разделения изотопов двух веществ А и Б определяется как отношение изотопных составов этих веществ: $\alpha_{A-B} = R_A/R_B$. Как указано в основном тексте, в условиях термодинамического равновесия, равновесный коэффициент разделения изотопов равен отношению β -факторов. В частности, для реакции изотопного обмена $mAX_n + nBX_m^* = mAX_n^* + nBX_m$ коэффициент разделения равен:

$\alpha_{A-B} = \beta_A/\beta_B = (K_e)^{1/nm}$, где K_e – константа равновесия реакции изотопного обмена. Наряду с коэффициентом разделения изотопов α часто используется величина $\Delta = \alpha - 1$, называемая изотопным сдвигом. Для изотопов всех элементов кроме водорода величина α не слишком отличается от единицы. В этом случае справедливо приближенное равенство $\Delta \approx \ln \alpha$. Обычно изотопный сдвиг измеряется в промилле по отношению к единице.

где $\hat{H}$ – оператор-гамильтониан, $\hat{p}$ – оператор импульса, $U(r_1, r_2, \dots, r_n)$ – потенциальная энергия межатомных взаимодействий.

Для одиночного атома можно записать

$$\frac{\hat{p}_j^2}{2m^*} - \frac{\hat{p}_j^2}{2m} = -\frac{\Delta m}{m^*} \hat{K}_j, \quad (3)$$

где $\Delta m = m^* - m$; $\hat{K}_j = \hat{p}_j^2/2m$ – оператор кинетической энергии j -го атома в незамещенной изотопной форме. Оператор возмущения $\hat{V}$ равен

$$\hat{V} = \hat{H}^* - \hat{H} = -(\Delta m_j/m_j^*) \hat{K}_m, \quad (4)$$

где $\hat{K}_m = \sum_j \hat{K}_j$ – оператор кинетической энергии атомов, подвергаемых изотопному замещению.

В первом порядке термодинамической теории возмущений для разности свободных энергий двух изотопных форм получим [10]

$$F^* - F = -(\Delta m_j/m_j^*) \langle \hat{K}_m \rangle, \quad (5)$$

а для β -фактора

$$\ln \beta = \frac{\Delta m_j}{m_j^*} \left(\frac{\langle \hat{K}_m \rangle}{RT} - \frac{3}{2} \right), \quad (6)$$

где $\langle \rangle$ означает усреднение по ансамблю Гиббса. Поскольку физические величины, усредненные по ансамблю Гиббса, являются наблюдаемыми термодинамическими величинами, то $\langle \hat{K}_m \rangle$ есть ни что иное как суммарная кинетическая энергия колебаний атомов, подвергающихся изотопному замещению. Поэтому угловые скобки и операторные индексы могут быть опущены, а (6) переписано в следующем виде:

$$\ln \beta = \frac{\Delta m_j}{m_j^*} \left(\frac{K_j}{kT} - \frac{3}{2} \right), \quad (7)$$

где K_j – кинетическая энергия колебаний изотопнозамещаемого атома, k – постоянная Больцмана. Уравнение (7) обеспечивает высокую точность расчета β -факторов всех элементов за исключением водорода [7, 8].

С другой стороны, температурный сдвиг резонансной частоты в мессбауэровских спектрах также может быть выражен через кинетическую энергию колебаний атомного ядра, испускающего (поглощающего) γ -квант. Явление температурного сдвига резонансной частоты было экспериментально обнаружено Паундом и Ребкой [11] и объяснено на основе эффекта Доплера второго порядка. Следует подчеркнуть, что существует несколько эквивалентных способов объяснения этого явления и вывода уравнения, связывающего температурный (доплеровский второго поряд-

ка) сдвиг частоты в спектрах Мессбауэра с кинетической энергией колебаний ядра в кристаллической решетке [12]. Для наших целей наиболее удобен вывод, предложенный Джозефсоном [13], который теоретически предсказал явление температурного сдвига.

При испускании γ -кванта масса ядра изменяется в соответствии с известным соотношением Эйнштейна $E = mc^2$. В соответствии с вышеизложенным, изменение массы приводит к изменению оператора Гамильтона ($\Delta \hat{H}$) колеблющегося ядра

$$\Delta \hat{H} = (\delta m_j/m_j) \hat{K}_j, \quad (8)$$

где изменение массы $\delta m_j = hv/c^2$, h – постоянная Планка, v – частота γ -кванта, c – скорость света. Изменение наблюдаемой энергии γ -кванта (δE), вызванное изменением массы колеблющегося ядра, может быть найдено путем применения первого порядка теории возмущений, аналогично случаю изменения массы в результате изотопного замещения

$$\delta E = -(\delta m_j/m_j) K_j, \quad (9)$$

или для частоты

$$\delta v/v = -K_j/m_j c^2. \quad (10)$$

Кинетическая энергия колебания ядра в кристаллической решетке непосредственно зависит от температуры и тем самым обуславливает изменение энергии (частоты) испускаемого γ -кванта с температурой, т.е. температурный сдвиг.

Обычно доплеровский сдвиг второго порядка резонансной частоты в мессбауэровских спектрах (S) выражают в единицах относительной скорости источника γ -квантов и приемника

$$S = -K_j/m_j c. \quad (11)$$

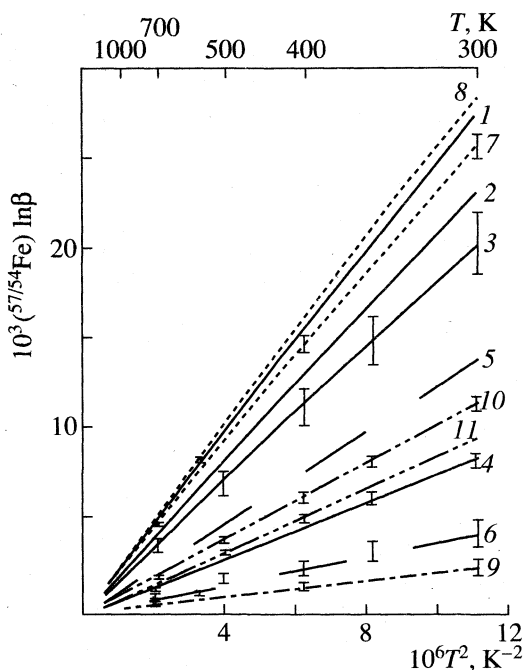
Сравнение (7) и (11) позволяет найти искомое уравнение, связывающее β -фактор и доплеровский сдвиг второго порядка мессбауэровской частоты

$$\ln \beta = -\left(\frac{m_j S c}{kT} + \frac{3}{2} \right) \frac{\Delta m_j}{m_j^*}, \quad (12a)$$

или, выражая массу ядер в углеродных единицах: $M(\text{у. е.}) = N_A m$ (N_A – число Авогадро),

$$\ln \beta = -\left(\frac{M_j S c}{RT} + \frac{3}{2} \right) \frac{\Delta M_j}{M_j^*}. \quad (12b)$$

В уравнениях (12a) и (12b) параметр $m_j(M_j)$ – это масса изотопа, для которого наблюдается эффект Мессбауэра, т.е. (12a) и (12b) дают значения β -факторов для фракционирования относительно “мессбауэровского” изотопа, например, ^{57}Fe .



Зависимость $\beta(^{57/54}\text{Fe})$ -факторов ряда веществ от температуры. Значения температурного сдвига взяты из работ: 1 – LaFeO_3 , 2 – EuFeO_3 , 3 – DyFeO_3 [22]; 4 – природное металлическое железо [23]; 5 и 6 – примесь железа в металлических Al и V соответственно [24]; 7 – $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 8 – $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [25]; 9 – миоглобин [26]; 10 – берналлит, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [27]. Для сравнения приведены результаты расчета (кривая 11) природного металлического железа по формулам (1а) и (7) в дебаевском приближении (температура Дебая – 470 К). Значениями $10^3 \ln \beta$, рассчитанные по формулам (1а) и (7) и различающиеся на величину менее 0.01, показаны одной кривой.

Однако полученные значения β -факторов можно легко пересчитать на любые изотопы данного элемента с помощью уравнения, непосредственно вытекающего из (7)

$$\ln \beta^{M_i/M_j} X = \ln \beta^{M_i/M_k} X - \ln \beta^{M_j/M_k} X, \quad (13)$$

где $\ln \beta^{M_i/M_j} X$ обозначает логарифм β -фактора для фракционирования изотопа элемента X с массой M_i относительно изотопа того же элемента с массой M_j .

Приведенный вывод раскрывает глубокую связь между равновесным фракционированием изотопов и температурным (доплеровским второго порядка) сдвигом γ -резонансной частоты, оба эти явления связаны с изменением массы ядра без изменения потенциальной энергии его взаимодействия с окружающей средой.

По сути дела, уравнения (12) и (13) являются теоретической основой для нового метода определения изотопных констант равновесного фрак-

ционирования с помощью мессбауэровской спектроскопии. Ниже мы применим этот метод для оценки β -факторов изотопов железа.

МАСШТАБЫ РАВНОВЕСНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ ЖЕЛЕЗА

В последние годы благодаря прогрессу в технике и методике масс-спектрометрических измерений возрос интерес к изучению фракционирования изотопов сравнительно тяжелых элементов, таких как кремний [14, 15], калий [16, 17], кальций [18], железо [19, 20], никель [21] и ряда других. Среди этих элементов железо представляется наиболее перспективным, особенно с точки зрения изучения природных процессов, что связано как с высокой распространенностью железа в природе, так и с участием железа во многих гео- и космохимических процессах, протекающих в широком интервале температур. С другой стороны, существует мнение [17], что равновесное фракционирование изотопов железа, как и других элементов, образующих химические связи ионного типа, незначительно.

Для оценки масштабов равновесного фракционирования изотопов нами использовано уравнение (12б). Данные по доплеровскому второму порядку сдвигу частоты в мессбауэровских спектрах (см. Приложение) взяты из работ [22–27]. Интересно отметить, что эти измерения выполнены авторами указанных работ для изучения динамики кристаллической решетки, проверки выводов общей теории относительности и т.п., целей далеких от исследования фракционирования стабильных изотопов. Результаты расчетов β -факторов представлены на рисунке².

На рисунке также представлены результаты расчета β -факторов природного железа по формулам (1а) и (7) в рамках дебаевского приближения (температура Дебая – 470 К [28]). Значения $10^3 \ln \beta$, рассчитанные по формулам (1а) и (7), практически совпадают (разница не превышает 0.01). Небольшое различие между величинами $10^3 \ln \beta$, рассчитанными по формулам (1а) и (7) и найденными по мессбауэровским спектрам, прежде всего связано с отличием реального спектра от дебаевской модели. В этом смысле предположение должно быть отдано значениям $10^3 \ln \beta$, найденным из данных по доплеровскому сдвигу второго порядка мессбауэровской частоты.

² Изотопный сдвиг между двумя веществами, выраженный в промилле, равен разности значений $10^3 \ln \beta$. Экспериментальные методики [19, 20] позволяют определить изотопный состав с погрешностью <1%.

Как и ожидалось, сами абсолютные величины β -факторов для изотопов железа значительно ниже, чем у изотопов таких легких элементов как углерод и кислород. Тем не менее, изотопный сдвиг между различными минералами, равный разности соответствующих значений $\ln\beta$, не является малым. При комнатных температурах максимальное равновесное фракционирование изотопов более чем в 20 раз превосходит экспериментальную ошибку масс-спектрометрических измерений, которая (с учетом экспериментальной ошибки на стадии пробоподготовки) составляет для изотопного сдвига величину $<1\%$ [19, 20], и превышает ее вплоть до температур ~ 1000 К. Это обстоятельство делает изотопы железа привлекательными при изучении различного рода химических процессов, в частности, представляется перспективным использование изотопов железа в качестве геотермометров при изучении гидротермальных и метаморфических процессов, проходящих в земной коре.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 97-05-65627, 98-05-64930).

ПРИЛОЖЕНИЕ

*Экспериментальные данные
по температурному (доплеровскому
второго порядка) сдвигу резонансной частоты
в мессбауэровских спектрах*

В работе [23] температурный (доплеровский второго порядка) сдвиг мессбауэровской частоты в природном металлическом железе представлен в виде следующего ряда:

$$S = -\frac{3kT}{2mc} - \frac{1}{8mc} \frac{\hbar^2 \omega^2(2)}{(kT)} + \frac{1}{480mc} \frac{\hbar^4 \omega^4(4)}{(kT)^3} - \dots, \quad (\text{П1})$$

$\omega^2(2) = 1.831 \pm 0.023 \times 10^{27} \text{ с}^{-2}$, $\omega(2) = \omega(4)$. Показано, что вклад члена, пропорционального $1/T^3$, в правой части соотношения (П1) пренебрежимо мал по сравнению со вкладом члена, пропорционального $1/T$. Ряд (П1) получен путем применения разложения Тирринга для статистической суммы в [29].

Для описания температурного (доплеровский второго порядка) сдвига резонансной частоты атома примеси железа в ванадии и алюминии в [24] также использован ряд (П1) и введены характеристические температуры $\theta(n) \equiv \hbar\omega/k$. Для примеси железа в алюминии $\theta(2) = 423 \pm 10$ К, а для примеси железа в ванадии $\theta(2) = 231 \pm 6$ К.

В работе [22] для описания температурного (доплеровский второго порядка) сдвига ферритов использовано приближение Дебая

$$S = -\frac{9k\theta_D}{16Mc} \left[1 + 8 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx \right]. \quad (\text{П2})$$

По экспериментальным данным найдены следующие температуры Дебая θ_D : $\text{LaFeO}_3 - 800 \pm 50$ К, $\text{EuFeO}_3 - 730 \pm 50$ К, $\text{DyFeO}_3 - 680 \pm 50$ К. Это соответствует следующим значениям $\theta(2)$ из (П1): $\text{LaFeO}_3 - 620 \pm 38$ К, $\text{EuFeO}_3 - 565 \pm 36$ К, $\text{DyFeO}_3 - 526 \pm 33$ К. Для миоглобина в работе [26] получено значение $\theta_D = 220 \pm 20$ К ($\theta(2) = 170 \pm 15$ К).

В работе [27] для природного минерала берналита получена следующая температурная зависимость изомерного сдвига (δ) от температуры:

$$\delta(T) = \delta_0 - \frac{9k\theta_D}{2mc} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{(\exp(x) - 1)} dx, \quad (\text{П3})$$

$\delta_0 = 0.482 \pm 0.005$ и $\theta_D = 492 \pm 30$ К. Последнее значение соответствует $\theta(2) = 381 \pm 23$ К и $\theta(4) = 398 \pm 27$ К в разложении (П1).

Для молекулярных кристаллов $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (желтая и красная кровяная соль) автор [25] предложил следующую формулу для зависимости доплеровского сдвига второго порядка от температуры:

$$S = -(1.5/Mc) [A_l^2 k\theta_l(0.5 + \eta_l) + A_h^2 k\theta_h(0.5 + \eta_h)], \quad (\text{П4})$$

где $A_l^2 = M/M'$, $A_h^2 = M/M''$, $A_l^2 + A_h^2 = 1$, $\eta_{l,h} = [\exp(\theta_{l,h}/T) - 1]^{-1}$.

Для $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: $M' = 213$, $M'' = 78$, $\theta_l = 75$ К, $\theta_h = 700 \pm 50$, а для $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $M' = 30$, $M'' = 69$, $\theta_l = 75$ К, $\theta_h = 700 \pm 50$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mössbauer R.L. // Z. Phys. 1958. В. 151. S. 124.
2. Гольданский В.И. Эффект Мессбауэра и его применение в химии. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 83 с.
3. Applications of Mössbauer spectriscopy. V. 1 and 2 / Ed. by R.L. Cohen. N. Y.: Acad. Press, 1976, 1980.
4. Bigeleisen J., Mayer M.G. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 261.
5. Urey H.C. // J. Chem. Soc. (London). 1947. P. 562.
6. Поляков В.Б., Харлашина Н.Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. С. 390.
7. Поляков В.Б. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 1317.
8. Поляков В.Б. // Там же. 1993. Т. 67. С. 470.
9. Polyakov V.B., Kharlashina N.N. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 2561.

10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 571 с.
11. Pound R.V., Rebka G.A., Jr. // Phys. Rev. Letters. 1960. V. 4. P. 274.
12. Липкин Г. Квантовая механика. М.: Мир, 1977. 592 с.
13. Josephson B.D. // Phys. Rev. Letters. 1960. V. 4. P. 341.
14. Molini-Velsko C.A. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1986. V. 50. P. 2719.
15. Li Yanhe, Ding Tiping, Wanb DeFang // Chinese J. Geochemistry. 1995. V. 14. P. 212.
16. Humayun M., Clayton R. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 2115.
17. Humayun M., Clayton R. // Ibid. 1995. V. 59. P. 2131.
18. Russel W.A., Papanastassiou D.A., Tombrello T.A. // Ibid. 1978. V. 42. P. 1075.
19. Völkening J., Papanastassiou D.A. // Astrophys. J. 1989. V. 347. P. L43.
20. Dixon P.R., Janecky D.R., Perrin R.E. et al. // Waterrock interaction / Ed. by Y.K. Kharaka & A.S. Maest. 7th International Symposium on Water-Rock Interaction-WRI-7. Park City. Utah. USA. Proceedings. Balkema Rotterdam, 1992. P. 915.
21. Shukolukov A., Lugmair G.W. // Science. 1993. V. 259. P. 1138.
22. Eibschütz M., Shtrikman S., Treves D. // Phys. Rev. 1967. V. 156. P. 562.
23. Housley R.M., Hess F. // Ibid. 1967. V. 164. P. 340.
24. O'Connor D.A., Reeks M.W., Skyrme G. // J. Phys. F: Metal Phys. 1972. V. 2. P. 1179.
25. Hazony Y. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 2664.
26. Reinisch L., Heidemeier J., Parak F. // Eur. Biophys. J. 1985. V. 12. P. 167.
27. McCammon C.A., Pring A., Keppler H., Sharp T. // Phys. Chem. Minerals. 1995. V. 22. P. 11.
28. Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 477 с.
29. Housley R.M., Hess F. // Phys. Rev. 1966. V. 146. P. 517.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192:548.56

МОДЕЛЬ СОЛЬВАТАЦИИ МОЛЕКУЛ С ПОЛОСТЬЮ. МЕТОД ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ ЖИДКОСТИ

© 1999 г. Д. А. Тихонов, Р. В. Полозов

*Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики,
Пушчино Московской области
Поступила в редакцию 08.01.98 г.*

Метод интегральных уравнений в приближении RISM (Reference Interaction Site Model) применен для исследования сольватации модельных высокосимметричных молекулярных систем, атомы которых расположены эквивалентным образом на поверхности сферы. (В этом случае система интегральных уравнений RISM вследствие эквивалентности расположения атомов и атом-атомных потенциалов сводится к одному линейному интегральному уравнению.) Получены численные решения этого интегрального уравнения для потенциала твердых сфер. Показано, что средняя плотность растворителя внутри полости сольватируемой молекулы увеличивается с уменьшением диаметра молекулы растворителя в случае малых плотностей и уменьшается при больших плотностях по сравнению со своим объемным значением. Обнаружены осцилляции термодинамических величин, характеризующих сольватацию. Выполнен предельный переход к бесконечно большому радиусу сферы, при постоянной поверхностной плотности атомов, который соответствует случаю сольватации атомного слоя. Рассчитаны термодинамические функции адсорбции на атомном слое.

Существует класс задач, в которых необходимо рассматривать поведение жидкости либо около атомной или молекулярной поверхности, либо внутри некоторого объема [1, 3]. Исследование методами молекулярной динамики, Монте-Карло, интегральных уравнений показали, что в таких системах имеет место ряд специфических эффектов, и структура жидкости вблизи поверхности или в порах отличается от структуры жидкости в большом объеме. Если же размер пор сравним с диаметром атома или эффективным диаметром молекулы жидкости, то происходит перекрывание граничных слоев жидкости, что приводит к возникновению у жидкости кооперативных свойств.

К этому классу задач относятся задачи гетерогенного катализа, адсорбции жидкости на поверхности и в порах, сольватация сложных молекул и полимеров, задачи ионного транспорта через каналы биологических мембран. Теоретический подход к таким задачам в рамках статистической механики состоит в том, чтобы найти небольшое число базисных моделей, рассмотрение которых дало бы достаточно универсальную картину таких явлений.

В данной работе мы предлагаем одну из таких базисных моделей, описывающую некоторые общие свойства сольватации сложных молекул с внутренней полостью.

В настоящее время свойства жидкости в ограниченных объемах, в частности в цилиндрических порах и прямоугольных щелях, достаточно хорошо изучены [3]. Характерной особенностью таких систем является то, что площадь ограничивающей поверхности цилиндрической поры или

щели во много раз превышает площадь контакта ограниченной системы с объемной жидкостью. Поэтому в таких системах можно пренебречь поверхностью раздела ограниченной и объемной фазы и изучать только ограниченную фазу. При этом полагают, что равновесие с объемной фазой достигается тем, что ограниченная система изучается при химическом потенциале, который характеризует объемную фазу при заданной объемной плотности. Плотность ограниченной фазы при этом не фиксируется. Обзор основных результатов для таких систем, полученных методом Монте-Карло, приведен в [3].

При изучении свойств жидкости, заключенной в сферической полости, диаметр которой сравним с атомными размерами, поступают аналогичным образом, т.е. не фиксируют число частиц, и вся схема моделирования Монте-Карло остается той же, что и для цилиндрической поры и щели [4, 5]. Однако поскольку реальный поток частиц, поступающих из объемной фазы в сферическую полость, должен осуществляться через отверстие атомного диаметра или даже несколько таких отверстий, расположенных симметричным образом, нам представляется, что моделирование по методу Монте-Карло будет адекватно только при достаточно больших диаметрах полостей, когда можно пренебречь площадью отверстий по сравнению с площадью сферической поверхности, ограничивающей жидкость. При этом радиус кривизны ограничивающей поверхности должен быть значительно больше диаметра частиц, но при этих условиях можно вообще пренебречь

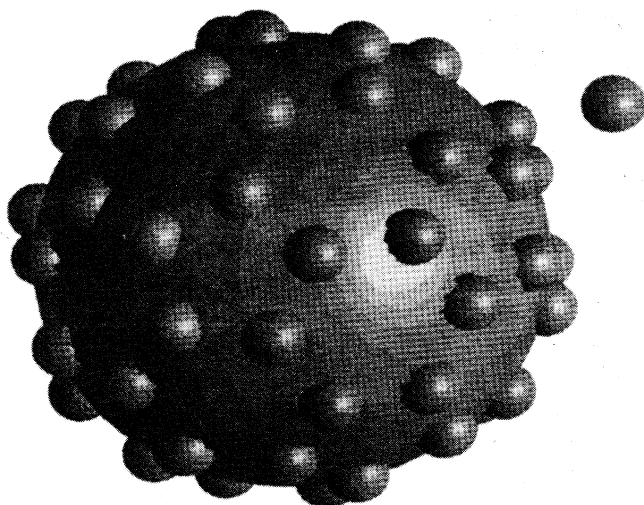


Рис. 1. Общий вид модельной молекулярной системы со сферической полостью. Атомы расположены на поверхности сферы. Отношение радиуса молекулы к диаметру атома равно 4.

кривизной поверхности, и достаточно адекватной моделью для распределения частиц вблизи границы полости может служить распределение частиц вблизи плоской стенки. Тем более при таких условиях не возникает перекрывания пристеночных слоев, приводящих к осцилляциям термодинамических величин.

В данной работе мы откажемся от неестественного условия непроницаемости сферической полости и вместо гладкой сферической поверхности, ограничивающей жидкость, рассмотрим атомы, регулярным образом расположенные на поверхности сферы.

Известно, что можно расположить точки или идентичные симметричные или асимметричные субъединицы на поверхности сферы так, чтобы точки или субъединицы были эквивалентны и имели идентичные связи друг с другом [6, 7]. Для этого необходимо поместить точки или субъединицы в вершинах или гранях правильных многогранников (платоновых тел). При этом максимальное число субъединиц будет соответственно равно 12, 24 и 60 для тетраэдрической, октаэдрической и икосаэдрической симметрии правильных многогранников соответственно. Известно также, что невозможно эквивалентным образом расположить более чем 60 идентичных субъединиц на поверхности сферы [6, 7].

В работе в качестве модельной будет рассмотрена структура, в которой 60 атомов расположены эквивалентным образом на поверхности сферы. Построенная модельная структура геометрически подобна структуре фуллерена C_{60} , но отличается от его реальных размеров большим радиусом молекулярной модели и соответственно

большими размерами пор. Радиус молекулярной модели варьировался при постоянном диаметре атомов ее образующих. Для краткости рассматриваемую фуллереноподобную структуру будем называть "фуллереном". Наряду со структурой фуллерена изучались структуры с меньшим числом атомов, где атомы располагались в вершинах платоновых многогранников, вписанных в сферу радиуса R .

На рис. 1 приведена структура сольватируемой молекулы, где на поверхности сферы эквивалентным образом расположены 60 идентичных атомов. Атом растворителя изображен рядом с сольватируемой молекулой, диаметр атома растворителя равен диаметру атомов молекулы.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

В настоящее время для расчета сольватации многоатомных молекул достаточно широко применяется метод интегральных уравнений теории жидкости в приближении RISM (Reference Interaction Site Model; наиболее адекватный русский перевод [3]: Базисная модель силовых взаимодействующих центров). Идея метода состоит во введении атом-атомных внутримолекулярных корреляционных функций в интегральные уравнения теории жидкости (уравнения Орнштейна–Цернике) для многокомпонентных одноатомных смесей. Таким образом, описание корреляций в молекулярном растворе сводится к задаче нахождения набора сферически симметричных атом-атомных корреляционных функций молекулярной системы [8, 9].

Уравнения RISM для бесконечно разбавленного раствора для случая одноатомного растворителя имеют вид [10]

$$\hat{H}_{21} = \hat{W}_{22} \hat{C}_{21} (1 + \rho \tilde{h}_{11}(k)), \quad (1)$$

где $\hat{H}_{12}$ и $\hat{C}_{12}$ – матрицы одинаковой структуры, элементами которых являются полные и прямые атом-атомные корреляционные функции в k -пространстве соответственно. Индекс 1 относится к растворителю, индекс 2 – к растворенному веществу. Мы будем обозначать функции, заданные в k -пространстве, знаком " $\sim$ " над функцией. Приведем формулы прямого и обратного Фурье-преобразования для произвольной функции x :

$$\tilde{x}(k) = F^f x(r) = \frac{4\pi}{r} \int_0^\infty x(r) \sin(kr) r dr, \quad (2)$$

$$x(r) = F^b \tilde{x}(k) = \frac{1}{2\pi^2 k} \int_0^\infty \tilde{x}(k) \sin(kr) k dk. \quad (3)$$

Выражение $1 + \rho \tilde{h}_{11}(k)$ является статическим структурным фактором растворителя, который

Внутриатомные расстояния для систем атомов, эквивалентно расположенных на сфере единичного радиуса

n_i	q_i	n_i	q_i	n_i	q_i	n_i	q_i
октаэдр		куб		икосаэдр		додекаэдр	
1	0	1	0	1	0	1	0
4	1.41421	3	1.15470	5	1.05146	3	0.71364
1	2	3	1.63299	5	1.70130	6	0.15470
		1	2	1	2	6	0.63299
						3	1.86834
						1	2
фуллерен							
1	0	4	1.02148	4	1.43962	4	1.80659
2	0.43572	4	1.11653	2	1.45970	2	1.87162
2	0.46642	2	1.17143	1	1.60715	2	1.89542
2	0.63828	1	1.19041	2	1.62103	2	1.94485
2	0.70501	2	1.36722	4	1.65932	2	1.95196
4	0.85804	4	1.38834	4	1.71947	1	2

обозначается $S(k)$, $\tilde{h}_{11}$ – прямая корреляционная функция атомов растворителя, ρ – плотность растворителя; $\hat{W}_{22}$ – структурная матрица молекулы раствора, ее размерность равна числу атомов в молекуле, каждый элемент этой матрицы является функцией в k -пространстве вида

$$(\hat{W}_{22})_{ij} = \frac{\sin(kL_{ij})}{kL_{ij}}, \quad (4)$$

где L_{ij} – расстояние между атомами i и j .

Структурная матрица $\hat{W}_{22}$ для системы из N атомов, расположенных на поверхности сферы радиуса R , и атома, расположенного в центре сферы, может быть записана в виде

$$\hat{W}_{22} = \begin{bmatrix} 1 & v(k)E^T \\ v(k)E & \hat{W} \end{bmatrix}, \quad (5)$$

где E обозначает вектор-столбец размерности N с единичными компонентами: функция $v(k) = \sin(kR)/kR$; матрица $\hat{W}$ – структурная матрица системы из N атомов, расположенных на поверхности.

Полагая взаимодействие всех поверхностных атомов с атомами растворителя одинаковым, учитывая также их геометрическую эквивалентность, нетрудно заметить что из $N + 1$ корреляционных функций, формально входящих в уравнение (1), только две будут различны, а именно корреляционная функция центральный атом–атом растворителя (h^0) и корреляционная функция поверхност-

ный атом–атом растворителя (h). Матрицу $\hat{C}_{12}$ соответственно можно представить в виде

$$\hat{C}_{21} = \begin{bmatrix} \tilde{c}^0(k) \\ \tilde{c}(k)E \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Подставляя выражения (5), (6) в уравнение (1) и учитывая, что матрица $\hat{W}$ является циркулянтной, мы приходим к системе двух линейных уравнений в k -пространстве:

$$\tilde{h}^0(k) = (\tilde{c}^0(k) + Nv(k)\tilde{c}(k))S(k), \quad (7)$$

$$\tilde{h}(k) = (v(k)\tilde{c}^0(k) + w(k)\tilde{c}(k))S(k). \quad (8)$$

При выводе этой системы использовано тождество $w(k)E = \hat{W}E$, справедливое для циркулянтной матрицы $\hat{W}$. Функция $w(k)$ является суммой компонент любой строки матрицы $\hat{W}$, например, для четырех атомов расположенных в вершинах тетраэдра, функция имеет вид

$$w(k) = 1 + \frac{3\sin(4Rk/\sqrt{6})}{(4Rk/\sqrt{6})}.$$

В остальных случаях функция w выражается через радиус молекулы следующим образом:

$$w(k) = \sum_{i=1}^m n_i \frac{\sin(kq_i R)}{kq_i R}, \quad (9)$$

где m – число различных межатомных расстояний, q_i – расстояние между атомами на единичной сфере, n_i – число расстояний, соответствующих данной величине q_i . Значения величин n_i и q_i для разных структур приведены в таблице.

Уравнения (7), (8) должны быть дополнены условием замыкания, которое в общем случае является нелинейным. В частном случае замыкания Перкуса–Йевики прямая корреляционная функция c выражается через непрямую функцию $\gamma = h - c$ линейным образом:

$$c^0(r) = (\exp(-\beta u^0(r)) - 1)(h^0(r) - c^0(r) + 1), \quad (10)$$

$$c(r) = (\exp(-\beta u(r)) - 1)(h(r) - c(r) + 1), \quad (11)$$

где u и u^0 – потенциалы взаимодействия соответственно центрального и поверхностного атомов молекулы с атомами растворителя; $\beta = 1/k_B T$.

Система (7), (8) с учетом (10), (11) есть система из двух линейных интегральных уравнений для неизвестных функций $h^0 - c^0$ и $h - c$. Если положить потенциал взаимодействия центрального атома с атомом растворителя равным нулю, то система распадается на два независимых уравнения. Первое уравнение есть линейное интегральное уравнение для $\tilde{h} = \tilde{h} - \tilde{c}$, которое с учетом замыкания (10), принимает вид

$$\tilde{\gamma}(k) - d(k)F^f(f(r)F^b\tilde{\gamma}(k)) = d(k)\tilde{f}(k), \quad (12)$$

где F^f и F^b – операторы прямого и обратного фурье-преобразования (3), $d(k) = w(k)S(k) - 1$, $f(r) = [\exp(-\beta u(r)) - 1]$ – функция Майера. Нетрудно видеть, что уравнение (12) соответствует модели без центрального атома.

Второе независимое уравнение является определением полной корреляционной функции $\tilde{h}^0(k)$ центральный атом–атом раствора через прямую корреляционную функцию $\tilde{c}(k)$ поверхностный атом–атом раствора:

$$\tilde{h}^0(k) = Nv(k)S(k)\tilde{c}(k). \quad (13)$$

После того как из решения уравнения (12) найдена корреляционная функция поверхностный атом–атом растворителя, корреляционная функция центральный атом–атом растворителя может быть получена в соответствии с (13). В этой связи важно отметить следующее обстоятельство. Расщепление системы уравнений (7), (8) при условии, что центральный атом становится фиктивным ($u^0(r) = 0$), на два независимых уравнения происходит только в случае замыкания Перкуса–Йевики. В случае других замыканий такого расщепления не происходит, и наличие фиктивного центрального атома в модели не понижает порядка системы уравнений RISM. Этот дефект уравнений RISM известен, общий случай рассмотрен в работе [11]. Таким образом, линейное замыкание (10) наиболее оправданно для данной модели.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Потенциал взаимодействия атомов молекулы с атомами растворителя задавался потенциалом взаимодействия твердых сфер диаметром σ . Функция Майера при этом имеет вид

$$f(r) = \begin{cases} -1, & r < \sigma, \\ 0, & r > \sigma. \end{cases} \quad (14)$$

В качестве растворителя также выбиралась система твердых сфер. Полная (h_{HS}) и прямая (c_{HS}) – корреляционные функции в системе твердых сфер должны удовлетворять уравнению Орнштейна–Цернике:

$$\tilde{h}_{HS}(k) = \frac{\tilde{c}_{HS}(k)}{1 - \rho_B \tilde{c}_{HS}(k)}, \quad (15)$$

где ρ_B – объемная плотность твердых сфер. Мы использовали аналитическое решение уравнения (15) для твердых сфер диаметром σ в замыкании Перкуса–Йевики [12, 13]. Выражение для прямой корреляционной функции $c_{HS}(r)$ через безразмерную плотность твердых сфер $\eta = \rho_B \sigma^3/6$ имеет вид

$$c_{HS}(r) = \begin{cases} -\lambda_2^2 + 6\eta(\lambda_1 + \lambda_2)^2(r/\sigma) - \\ -(\eta/2)\lambda_2^2(r/\sigma)^3, & r < \sigma, \\ 0, & r > \sigma, \end{cases} \quad (16)$$

где $\lambda_1 = -3\eta/2(1 - \eta)^2$ и $\lambda_2 = (1 + 2\eta)/(1 - \eta)^2$.

Структурный фактор S_{HS} может быть выражен через полную или прямую корреляционные функции:

$$S_{HS}(k) = 1 + \rho_B \tilde{h}_{HS}(k) = \frac{1}{1 - \rho_B \tilde{c}_{HS}(k)}. \quad (17)$$

Описание численных методов решения линейного уравнения (12) приведены в Приложении. В настоящей работе использовали метод GMRES [14] для решения уравнения (12). Число узлов выбиралось равным 4096, шаг по r был равен 0.01σ.

Мы исследовали сферические системы с различным числом атомов на поверхности сферы при разных плотностях растворителя ρ_B и различных радиусах R . Типичные парные корреляционные функции поверхностный атом–атом растворителя для различных структур приведены на рис. 2. Отличительной особенностью корреляционных функций является наличие нерегулярных осцилляций в области от σ до $2R\sigma$. При больших R значения корреляционных функций $h(r)$ становятся близкими к бинарной корреляционной функции $h_{HS}(r)$ для твердых сфер. Это неудивительно, поскольку при $w(k) = 1$ решением уравнения (12) будет функция $\gamma_{HS} = h_{HS} - c_{HS}$, а при $R > 2\sigma$ внутримолекулярный структурный фактор $w(k)$ отлича-

ется от 1 только в малой окрестности $k = 0$. Для иллюстрации данного обстоятельства на рис. 3 мы приводим функции разности между решением уравнения (12) и функцией γ_{HS} , рассчитанные для структуры фуллера при различных R . Из рис. 3 видно, что при $R > 10 \sigma$ разность функций в областях $0 < r < \sigma$ и $r > 2R$ практически неотличима от нуля. Это означает, что хорошим приближением для прямой корреляционной функции $c(r)$ в случае замыкания Перкуса–Йевики будет прямая корреляционная функция $c_{HS}(r)$ для твердых сфер.

На рис. 4 мы приводим термодинамические величины, характеризующие растворенную молекулу: контактное значение $h(\sigma^+)$ корреляционной функции, связанное с парциальным давлением, и парциальный молярный объем V_p , рассчитанный по формуле

$$V_p = [S_{HS}(0) - \rho_B \tilde{h}(0)] / \rho_B. \quad (18)$$

Обе величины приводятся для структур с различным числом атомов в зависимости от минимального межатомного расстояния a в структуре. Величины осциллируют приблизительно с одинаковой частотой и фазой для всех структур при изменении a . По-видимому, осцилляции связаны с нарушением координационных сфер растворителя вследствие внедрения в них атомов растворенной молекулы. С ростом a осцилляции быстро затухают, при этом контактное значение корреляционной функции $h(\sigma^+)$ становится равным контактному значению корреляционной функции для чистого растворителя $h_{HS}(\sigma^+)$. Величина парциального молярного объема на атом структуры всегда меньше, чем парциальный объем чистого растворителя ($1/\rho_B$). При этом с ростом a парциальный молярный объем различен для различных структур и не равен, как в первом случае, величине для чистого растворителя. Такое поведение парциального молярного объема связано с тем, что асимптотическое поведение функции γ при больших радиусах отличается от поведения γ_{HS} . Это происходит потому, что имеются характерные для каждой структуры нерегулярные осцилляции (см. рис. 2), амплитуда которых, хотя и уменьшается с ростом R , однако интеграл от разности функций, приведенных на рис. 3, остается конечным с ростом R . Он и дает вклад в отличие парциального объема структуры от $1/\rho_B$ при больших R .

Полученные решения уравнения (12) используются для расчета корреляционной функции h^0 центрального атом–атом растворителя согласно (13). Прямая корреляционная функция $c(r)$, входящая в (13), согласно замыканию (10), отлична от нуля только в области $0 < r < \sigma$, где она равна $-\gamma(r) - 1$.

На рис. 5 приведены расчеты функции h^0 для различных структур. Функции в основном отличаются по амплитуде вследствие того, что в форму-

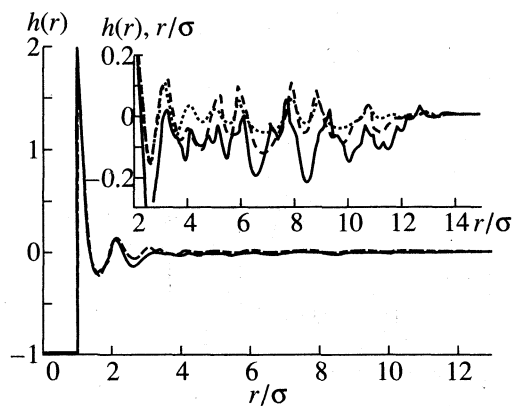


Рис. 2. Корреляционная функция поверхностный атом–атом растворителя. Радиус молекулы $R = 6 \sigma$. Плотность растворителя $\rho_B \sigma^3 = 0.7$. Сплошная линия – фуллерен, пунктирная – додекаэдр, точки – куб.

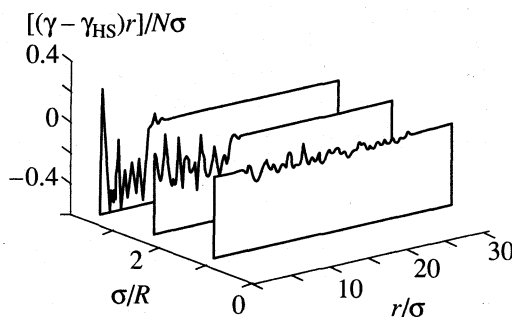


Рис. 3. Разность между решением уравнения (12) и функцией γ_{HS} , рассчитанная для структуры фуллера при различных R ; $\rho_B \sigma^3 = 0.7$.

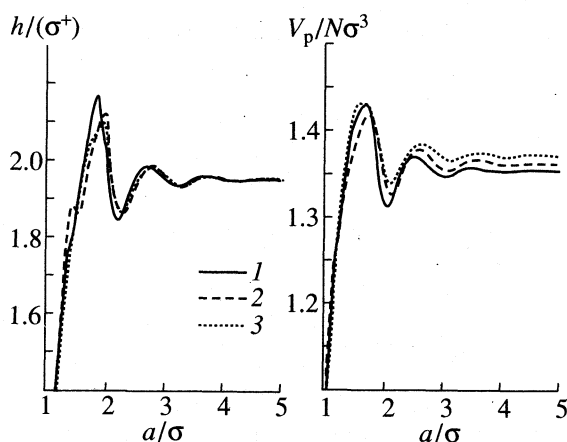


Рис. 4. Контактное значение корреляционной функции и парциальный молярный объем раствора, приходящийся на атом молекулы как функции минимального межатомного расстояния в структуре; 1 – фуллерен ($a = 0.44 R$), 2 – куб ($a = 1.15 R$), 3 – тетраэдр ($a = 1.41 R$). Плотность растворителя $\rho_B \sigma^3 = 0.7$.

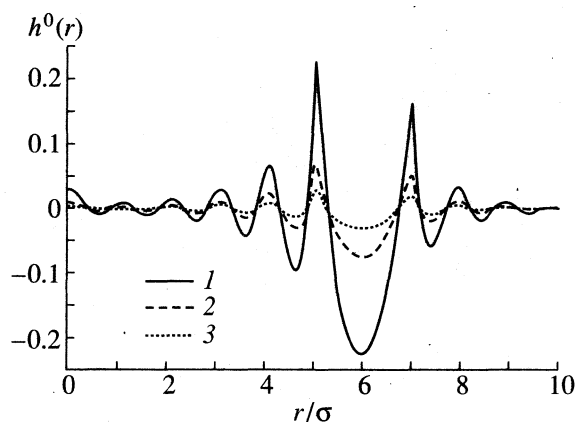


Рис. 5. Корреляционная функция центральный атом-растворителя. Радиус молекулы $R = 6 \sigma$. Плотность растворителя $\rho_B \sigma^3 = 0.7$; 1 – фуллерен ($N = 60$), 2 – додекаэдр ($N = 20$), 3 – куб ($N = 8$).

лу (13) входит множитель N (число атомов в структуре). Поскольку, как отмечалось ранее, функция γ в области $0 < r < \sigma$ при больших R неотличима от γ_{HS} , можно записать приближенное выражение для h^0 , полагая $\tilde{c}$ в формуле (13) равным $\tilde{c}_{\text{HS}}$:

$$\tilde{h}_{\text{HS}}^0(k) = N v(k) \tilde{h}_{\text{HS}}(k). \quad (19)$$

Здесь учтено, что из (15) и (17) следует $S_{\text{HS}} \tilde{c}_{\text{HS}} = \tilde{h}_{\text{HS}}$. Такое приближение уместно назвать одноатомным приближением, поскольку полагая $c = c_{\text{HS}}$, мы не учитываем бинарные корреляции, обусловленные конкретной геометрической структурой молекулы.

Перепишем h_{HS}^0 в координатном пространстве. Воспользуемся теоремой о свертке, которая для произвольных функций x и y записывается в виде

$$F^b[\tilde{x}(k)\tilde{y}(k)] = \frac{2\pi}{r} \int_0^\infty x(t) t dt \int_{|r-t|}^{r+t} x(s) s ds. \quad (20)$$

Принимая во внимание, что $F^b v(k) = \delta(r - R)/4\pi r^2$, имеем

$$h_{\text{HS}}^0(r) = \frac{N}{2rR} \int_{|r-R|}^{r+R} h_{\text{HS}}(s) s ds. \quad (21)$$

Проведенное нами сравнение функций h^0 и h_{HS}^0 показывает, что они отличаются лишь при малых R . Напротив, при больших радиусах отличие несущественно при всех плотностях для всех структур.

Поскольку величина $4\pi r_B (h^0(r) + 1) r^2 dr$ есть число атомов растворителя, центры которых нахо-

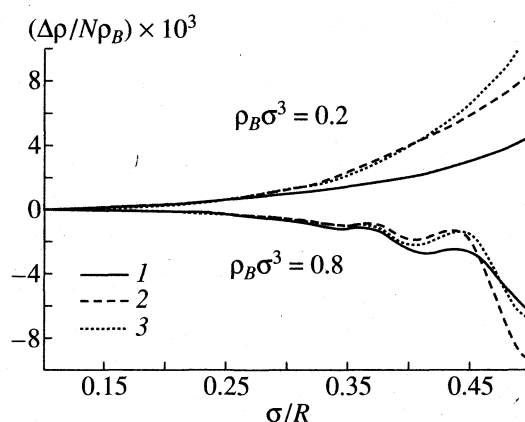


Рис. 6. Относительное изменение средней плотности растворителя в сферической полости структуры в зависимости от ее радиуса; 1 – фуллерен, 2 – додекаэдр, 3 – расчет в одноатомном приближении, по формуле (23).

дятся в сферическом слое толщины dr радиуса r , то изменение средней плотности растворителя, заключенного в сферическую полость (центры атомов растворителя лежат в диапазоне от 0 до $R - \sigma$), по сравнению с объемным значением дается следующим выражением:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_B} = \frac{3}{(R - \sigma)^3} \int_0^{R - \sigma} h^0(r) r^2 dr. \quad (22)$$

В одноатомном приближении эта величина может быть непосредственно выражена через интеграл от бинарной функции h_{HS} для твердых сфер. Подставляя (21) в (22) и выполняя интегрирование по частям, получим

$$\begin{aligned} \frac{\delta \rho}{\rho_B} &= \frac{3N}{(R - \sigma)^3 R} \times \\ &\times \int_{\sigma}^{2R - \sigma} [(R - \sigma)^2 - (R - r)^2] h_{\text{HS}}(r) r dr. \end{aligned} \quad (23)$$

Мы рассчитали изменение средней плотности в сферической полости в зависимости от радиуса: результаты представлены на рис. 6. При расчетах использовались корреляционные функции h^0 для структуры фуллерена и додекаэдра, а также корреляционная функция одноатомного приближения. Расчеты проведены при двух плотностях растворителя. Важной особенностью является то, что при разных плотностях растворителя средняя плотность ведет себя по-разному: при малых плотностях растворитель адсорбируется в полость, а при больших, наоборот ее покидает. Анализ рис. 6 показывает, что величина средней плотности растворителя, заключенного в сферическую полость, пропорциональна числу атомов ее образующих. С ростом R средняя плотность

становится равной объемной плотности растворителя.

Конкретная геометрическая структура молекулы важна лишь при малых R , с ростом радиуса хорошо работает одноатомное приближение, которое не учитывает геометрию молекулы.

СОЛЬВАТАЦИЯ АТОМНОЙ ПЛОСКОСТИ В ОДНОАТОМНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ($R \rightarrow \infty$)

То обстоятельство, что в рамках используемых приближений при больших R не важна конкретная геометрическая структура, позволяет нам перейти к пределу $R \rightarrow \infty$. При этом мы решаем задачу о сольватации атомной плоскости. Задавая постоянной поверхностную плотность атомов на сфере ρ_s , выразим через нее $N = 4\rho_s R^2$. Полагая $r = R + z$, перепишем выражение (21):

$$h_{HS}^0(R+z) = 2\pi\rho_s \frac{R}{R+z} \int_{|z|}^{2R+z} h_{HS}(s) ds. \quad (24)$$

Переходя к пределу $R \rightarrow \infty$, имеем

$$h_{HS}^0(z) = 2\pi\rho_s \int_{|z|}^{\infty} h_{HS}(s) ds. \quad (25)$$

Поскольку переход к пределу $R \rightarrow \infty$ по сути означает неявное введение силового поля, то четную функцию

$$\rho(z) = \rho_B(h_{HS}^0(z) + 1)$$

можно рассматривать как микроплотность растворителя вблизи атомной плоскости. Данная процедура аналогична используемой в методе "раздувающихся сфер" [15]. Центры атомов лежат в плоскости $z = 0$, которая делит объем жидкости на две части. Типичные микроплотности приведены на рис. 7 для правого полупространства $z > 0$. По поведению микроплотности видно, что объем растворителя делится на две характерные области: 1) $-\sigma < z < \sigma$ (атомы растворителя находятся в непосредственном контакте с атомами плоскости, при этом движение атомов вдоль плоскости затруднено наличием неподвижных атомов плоскости), 2) остальной объем $|z| > |\sigma|$, где движение атомов ограничено в перпендикулярном к плоскости направлении, вследствие чего возникают осцилляции микроплотности.

Рассчитаем величину адсорбции, выбрав поверхность Гиббса на расстоянии z от атомной плоскости. При этом мы полагаем, что величина микроплотности до плоскости Гиббса равна нулю.

$$\Gamma(z) = \int_z^{\infty} [\rho(z) - \bar{\rho}_B] dz. \quad (26)$$

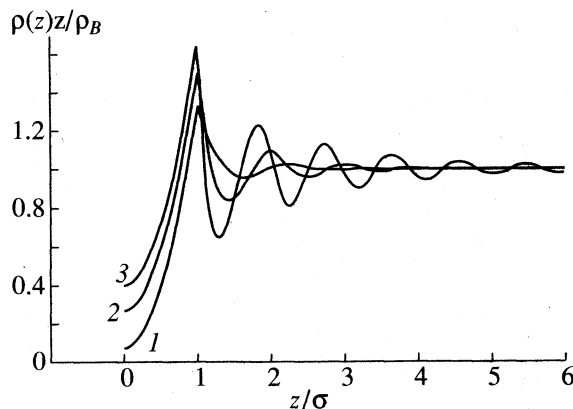


Рис. 7. Микроплотность растворителя в контакте с атомной плоскостью как функция расстояния до плоскости z . Расчеты проведены до трех различных плотностей растворителя ρ_B (1 – 0.3, 2 – 0.6, 3 – 0.9) при одинаковой поверхностной плотности атомов на плоскости ρ_s ; $\rho_s \sigma^2 = 0.4$.

Поскольку внедрение атомного слоя в жидкость приводит к образованию двух симметричных фаз, то истинное значение коэффициента адсорбции не должно зависеть от положения поверхности Гиббса. При этом коэффициент адсорбции Гиббса $\Gamma_G = 2\Gamma(0)$. Однако для теоретического исследования нам представляется разумным сохранить зависимость коэффициента адсорбции от z . При этом случай $z = \sigma$ соответствует адсорбции растворителя на системе, образованной атомным слоем и растворителем, непосредственно к нему примыкающим.

Интеграл (26) при $0 < z < \sigma$ легко вычисляется:

$$\Gamma(z) = 12\eta \left(m_2 - m_1(z/\sigma) - \frac{(z/\sigma)^3}{6} \right) \rho_s, \quad (27)$$

где m_1 и m_2 – моменты функции h_{HS} , полученные в работе [16]:

$$m_1 = -\frac{10 - 2\eta + \eta^2}{20 + 40\eta}, \quad m_2 = \frac{(\eta - 4)(\eta^2 + 2)}{24(1 + 2\eta)^2}.$$

Исходя из полученной зависимости коэффициента адсорбции, используя уравнение адсорбции Гиббса, легко получить коэффициент поверхностного натяжения ϵ . Следуя работе [17], имеем

$$\frac{\epsilon}{k_B T} = - \int_0^{\eta} \frac{\Gamma}{\eta \kappa} d\eta, \quad (28)$$

где $\kappa = (\partial \rho / \partial p)_T$ – изотермическая сжимаемость растворителя, которая легко получается из (16):

$$\kappa = S_{HS}(0) = (1 - \eta)^4 / (1 + 2\eta)^2.$$

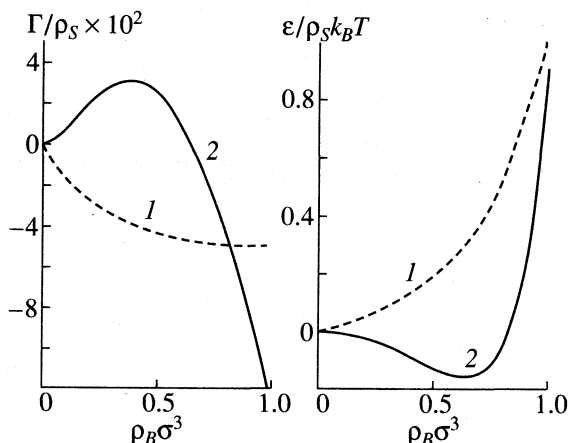


Рис. 8. Величины адсорбции и поверхностного натяжения как функции объемной плотности растворителя; 1 – адсорбция Гиббса ($z = 0$), 2 – адсорбция на системе атомный слой–растворитель. Величины, соответствующие гиббсовой адсорбции, уменьшены в 10 раз.

На рис. 8 приведены значения термодинамических величин адсорбции, рассчитанные по формулам (27), (28), как функции плотности растворителя для двух случаев расположения поверхности Гиббса: $z = 0$ и $z = \sigma$.

Величины, характеризующие случай адсорбции на атомный слой, включающий примыкающие к нему атомы растворителя, обнаруживают немонотонное поведение с плотностью. Формально немонотонное поведение связано с тем, что в формуле (27) при z , отличном от нуля, присутствует первый момент. Немонотонное поведение адсорбции $\Gamma(\sigma)$ обуславливает немонотонное поведение средней плотности растворителя, заключенного в сферическую полость (см. рис. 6).

Адсорбцию на слое $z = 0$ характеризуют монотонные функции плотности. В этом случае качественная картина адсорбции на атомном слое ничем не отличается от адсорбции на идеально гладкой поверхности [16]. Более того, в одноатомном приближении адсорбция Гиббса на атомной плоскости является суммой вкладов от каждого атома и может быть выражена через изотермическую сжимаемость растворителя:

$$\Gamma_G = 2\Gamma(0) = (\kappa - 1)\rho_s. \quad (29)$$

Приведенное выражение, по-видимому, будет справедливым лишь при малых плотностях растворителя и при малых ρ_s .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используемые нами интегральные уравнения теории жидкости эквивалентны в термодинамическом пределе распределению Гиббса. Поэтому в отличие от полученных методами имитационного моделирования (метод молекулярной динамики и

Монте-Карло) наши результаты относятся непосредственно к равновесному состоянию. К тому же методы имитационного моделирования требуют значительных вычислительных затрат для достижения равновесных значений. Учет симметрии в уравнениях RISM позволил нам изучать системы с большим количеством атомов. Предложенная нами базисная модель может служить отправной точкой при построении более сложных моделей, включающих реалистичные потенциалы взаимодействия и более реалистичные структуры сольватируемых молекул.

Использование замыкания Перкуса–Йевики, наряду с очевидными преимуществами, имеет и ряд недостатков. Следствием замыкания Перкуса–Йевики является то, что при больших радиусах исчезает зависимость решений h^0 от параметров геометрической структуры сольватируемой молекулы. На самом деле локальная структура жидкости должна зависеть от латеральной геометрии атомного слоя, а не только от поверхностной плотности атомов его образующих. В этой связи возникает задача исследования других замыканий в рамках данного подхода.

Проведенные нами расчеты с использованием потенциала твердых сфер, несмотря на их простоту, позволяют сделать следующие выводы. При исследовании сольватации важен учет дискретной природы растворителя. При этом возникает ряд специфических эффектов, таких как осцилляции термодинамических величин при незначительном изменении геометрии сольватируемой молекулы. Это является еще одним доводом в пользу того, что явление сольватации есть результат кооперативного взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя. Наши выводы в целом подтверждают результаты, полученные методами имитационного моделирования для других геометрий ограниченных объемов. Вместе с тем, мы отдаем себе отчет в том, что проведенные нами расчеты очень простой модельной молекулярной системы с внутренней полостью дают лишь качественную картину сольватации.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Выберем L узлов равномерно распределенных в r и k пространствах:

$$\begin{aligned} \Delta r \Delta k &= \pi/L, \\ r_i &= i\Delta r, \quad k_j = j\Delta k, \\ i, j &= 1 \dots L. \end{aligned} \quad (30)$$

Введением конечномерной аппроксимации неизвестной функции $X_i = k_j \tilde{\gamma}(k_j)$ и правой части $B_j =$

$= k_j d(k_j) f(k_j)$ уравнения (12), мы получаем систему линейных алгебраических уравнений порядка L :

$$[\hat{I} - (2/L) \hat{d} \hat{F} \hat{f} \hat{F}] X = B, \quad (31)$$

где $\hat{I}$ – единичная матрица; матрицы $\hat{d}$ и $\hat{f}$ – диагональные, с компонентами $d(k_j)$ и $f(r_i)$ соответственно; $\hat{F}$ – квадратная матрица размерности L с компонентами

$$F_{ij} = \sin(ij\pi/L), \quad i, j = 1, \dots, L.$$

Решение системы (31) является решением интегрального уравнения (12) в узлах сетки. Для получения корреляционных функций в координатном пространстве используется дискретное преобразование Фурье. Для полноты приведем конечно-мерные аппроксимации прямого и обратного фурье-преобразования произвольного вектора x :

$$\tilde{x} = [\alpha^f \hat{k}^{-1} \hat{F} \hat{r}] x, \quad (32)$$

$$x = [\alpha^b \hat{r}^{-1} \hat{F} \hat{k}] \tilde{x}, \quad (33)$$

где $\hat{r}$ и $\hat{k}$ – диагональные матрицы с компонентами r_i и k_j , константы $\alpha^f = 4\pi\Delta r$ и $\alpha^b = \Delta k/2\pi^2$. Число узлов L , необходимое для хорошей аппроксимации решения, должно быть ~ 1000 . Применение прямых методов решения системы (31) при таких порядках затруднительно. Однако в настоящее время разработаны нестационарные итерационные методы решения линейных систем большой размерности, обзор этих методов приведен в [14]. Применение нестационарных методов позволяет решить систему (31) за несколько итераций. Достоинством итерационных методов является также то, что они не требуют размещения матрицы системы в памяти ЭВМ. Достаточно обеспечить процедуру вычисления произведения матрицы системы на произвольный вектор. Специальный вид матрицы системы (31) позволяет воспользоваться алгоритмом быстрого преобразования Фурье для вычисления произведения матрицы на вектор при условии, что число узлов равно целой степени

двух. Это позволяет еще уменьшить вычислительные затраты при решении системы (31).

Авторы выражают глубокую благодарность А.А. Овчинникову за плодотворное обсуждение и ценные замечания. Выражаем благодарность Е.Л. Никифорову за финансовую поддержку при выполнении данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.
2. Martynov G.A. Fundamental Theory of Liquids. L.: Hilger, 1992.
3. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. Киев: Наукова думка, 1991.
4. Macpherson A.K., Carignan Y.P., Vladimiroff T. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 3. P. 1768.
5. Sloth P. // Ibid. 1990. V. 93. № 2. P. 1292.
6. Caspar D.L.D., Klug A. // Cold Spring Harbor Symp. quant. Biol. 1962. V. 27. P. 1.
7. Rossman M.G., Johnson J.E. // Ann. Rev. Biochem. 1989. V. 58. P. 533.
8. Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
9. Monson P.A., Morriss G.P. // Adv. Chem. Phys. / Ed. by I. Prigogin and S. Rice. 1990. V. 77. P. 451.
10. Hirata F., Rossky P.J., Pettit B.M. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 6. P. 4133.
11. Lue L., Blankstein D. // Ibid. V. 102. № 13. P. 5460.
12. Thiele E. // J. Ibid. 1963. V. 39. P. 474.
13. Wetheim M.S. // Phys. Rev. Lett. 1963. V. 10. P. 321.
14. Kelley C.T. Iterative Methods for Linear and Nonlinear Equations. Philadelphia: SIAM. 1995.
15. Henderson D., Abraham F.F., Barker J.A. // Mol. Phys. 1976. V. 31. № 4. P. 1291–1295.
16. Henderson D., Plishke M. // Proc. Roy. Soc. 1985. V. A400. P. 163.
17. Antonchenko V.Ya., Ilyin V.V., Makovsky N.N. et al. // Mol. Phys. 1984. V. 52. № 2. P. 345.
18. Тихонов Д.А., Аграфонов Ю.В., Мартынов Г.А., Саркисов Г.Н., Павлов А.Н. // Коллоид. журнал. 1991. Т. 53. № 5. С. 911.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ CaO–FeO

© 1999 г. Д. К. Белащенко*, О. И. Островский**

*Московский институт стали и сплавов

** Университет штата Новый Южный Уэльс, Сидней, Австралия

Поступила в редакцию 26.02.98 г.

Построены молекулярно-динамические модели сложных оксидов системы CaO–FeO при 1873 К и исследованы их термодинамические свойства. Применены парные потенциалы Борна–Майера с включением диполь-дипольного взаимодействия. Показано, что неучет этого взаимодействия приводит к почти полной идеальности системы, за исключением лишь областей сильно разбавленных растворов; учет диполь-дипольного взаимодействия позволяет получить неплохое согласие с опытными данными для коэффициентов активности компонентов. Установлено, что теплоты образования сложных оксидов не описываются моделью регулярных растворов.

В предыдущих работах [1, 2] проведены компьютерные расчеты термодинамических свойств примесей вида MeO и MeO₂ в оксидных системах типа CaO–SiO₂. Показано, что при выборе парных межионных потенциалов в виде простого потенциала Борна–Майера можно рассчитать отношения коэффициентов активности двух примесей, относящихся к одному и тому же виду (например, CaO и MgO), в одном и том же растворителе. В “основных” растворителях (например, в растворах CaO–SiO₂ с концентрацией CaO свыше ~80 мол. %) примесь оксида элемента, расположенного выше в Периодической системе, будучи менее основной, имеет коэффициент активности γ меньше, чем примесь оксида элемента, находящегося ниже (более основного). Наоборот, в “кислых” растворителях (растворах CaO–SiO₂ с концентрацией CaO менее ~80 мол. %) примесь оксида элемента, расположенного выше, имеет коэффициент активности γ больше, чем примесь оксида элемента, лежащего ниже. Эти результаты показывают, что понятие основности или кислотности оксидов может быть сформулировано на термодинамической основе. Однако этот вывод справедлив только для примесей вида MeO, но не вида MeO₂.

Экспериментальные данные об активностях компонентов в расплавах системы CaO–FeO приведены в [3], а в обзоре [4] для этой системы даны параметры модели регулярных растворов, полученные по значениям теплоты образования. При 1873 К растворы (CaO)_x(FeO)_{1-x} являются жидкими, если $x \leq 0.4$. Коэффициенты активности $\gamma(\text{FeO})$, рассчитанные по данным [3], показаны в табл. 1. По тем же данным можно найти коэффициенты активности $\gamma'(\text{CaO})$ по отношению к стандартному состоянию – твердому CaO (см. табл. 1). Их можно пересчитать на другое стандартное со-

стояние – переохлажденный жидкий CaO – по формуле:

$$\ln \frac{\gamma}{\gamma'} = \frac{\Delta H_m(T - T_m)}{RTT_m}, \quad (1)$$

где ΔH_m – теплота, T_m – температура плавления CaO. Принимая для CaO значения $\Delta H_m = 75$ кДж/моль и $T_m = 2860$ К [5], получаем $\gamma/\gamma' = 0.190$. Значения $\gamma(\text{CaO})$ по новому стандартному состоянию приведены в табл. 1.

Поведение $\gamma(\text{CaO})$ при малых концентрациях CaO довольно необычно (сильный рост при $x \rightarrow 0$ при постоянном коэффициенте активности FeO), противоречит уравнению Гиббса–Дюгема и может быть связано с трудностью измерений активности при малых концентрациях CaO.

В работе [1] рассчитывали отношения коэффициентов активности примесей $\gamma(\text{CaO})/\gamma(\text{MeO})$ в растворителях – оксидах CaO–SiO₂, определяя изменение энергии Гиббса при превращении небольшого количества ионов Me²⁺ молекулярно-динамической (МД) модели силиката кальция в ионы Ca²⁺. Ионы Me²⁺ отличались от Ca²⁺ только размерами и моделировали элементы второй группы Периодической системы (Mg, Sr, Ba) и

Таблица 1. Экспериментальные коэффициенты активности компонентов системы (CaO)_x(FeO)_{1-x} при 1873 К [3, 4]

x	$\gamma'(\text{CaO})$	$\gamma(\text{CaO})$	$\gamma(\text{FeO})$
0.0	1.88	0.357	1.00
0.2	1.35	0.256	1.00
0.4	2.45	0.466	0.744

ионы Fe^{2+} . Взаимодействие ионов описывали простыми потенциалами Борна–Майера.

В общем виде парные потенциалы Борна–Майера имеют вид

$$u_{ij}(r) = Z_i Z_j e^2 / r + B_{ij} \exp(-r/R_{ij}) + C_{ij}/r^6 + D_{ij}/r^8. \quad (2)$$

Здесь r – межионное расстояние, Z_i – заряд i -го иона в единицах элементарного заряда e , B_{ij} и R_{ij} – параметры отталкивания ионных оболочек пары ij . Член с C_{ij} описывает дисперсионное взаимодействие (например, диполь-дипольное), а член с D_{ij} – диполь-квадрупольное взаимодействие. Обычно вклад в энергию от члена с C_{ij} мал по сравнению с вкладом от отталкивания ионных оболочек, а вклад от члена с D_{ij} еще на порядок меньше [6, 7]. В работах [1, 2] два последних вклада в потенциал не учитывались. Поэтому различие между разными примесями состояло в разных значениях параметра отталкивания ионных оболочек B_{ij} и в [1, 2] рассматривали только размерный эффект – различие в “диаметрах” ионных оболочек Me^{2+} – и не включали иные межчастичные взаимодействия. Это – упрощение реальной ситуации в растворах, где может проявляться прямое химическое взаимодействие между частицами разных сортов.

В настоящей работе на примере системы CaO – FeO при 1873 К исследована возможность расчета коэффициентов активности компонентов двойных оксидных систем при различных выборах формы парных потенциалов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Упомянутый выше метод [1, 2] применен в настоящей работе для исследования термодинамических свойств компонентов в оксидах CaO – FeO при 1873 К. Все молекулярно-динамические модели содержали по 492 иона в основном кубе с периодическими граничными условиями. В процессе моделирования часть ионов Fe^{2+} “превращали” в ионы Ca^{2+} путем соответствующего изменения параметров взаимодействия потенциалов (2). Если одновременно превратить такое же количество чистого оксида CaO в чистый FeO , то суммарный процесс будет представлять собой реальную замену некоторого количества компонента CaO сложного оксида на компонент FeO при участии чистых некристаллических оксидов как стандартных состояний. Термодинамический расчет процесса переноса 1 моля CaO из чистого оксида CaO в раствор и соответствующего переноса 1 моля компонента FeO из раствора в чистый оксид FeO приводит к простому результату:

$$\Delta G_s = \Delta G - \Delta G_p = RT \ln[\gamma(\text{CaO})/\gamma(\text{FeO})], \quad (3)$$

где ΔG_s – суммарное изменение энергии Гиббса всей системы (раствора и чистых компонентов) при таком превращении, ΔG – изменение энергии Гиббса раствора, ΔG_p – разность мольных энергий Гиббса чистых CaO и FeO , а $\gamma(\text{CaO})$ и $\gamma(\text{FeO})$ – коэффициенты активности CaO и FeO в оксиде.

Переход от FeO к CaO в растворе реализовался путем изменения параметров взаимодействия по следующим формулам:

$$\begin{aligned} B_{ij} &= B_{ij}^0 + \lambda(B_{ij}^f - B_{ij}^0), \\ C_{ij} &= C_{ij}^0 + \lambda(C_{ij}^f - C_{ij}^0), \end{aligned} \quad (4)$$

где переменная λ изменяется от 0 до 1. При $\lambda = 0$ параметры равны исходным B_{ij}^0 и C_{ij}^0 и относятся к ионам Fe^{2+} , а при $\lambda = 1$ параметры равны конечным B_{ij}^f и C_{ij}^f и относятся к ионам Ca^{2+} . В итоге при изменении λ от 0 до 1 ионы Me^{2+} из ионов Fe^{2+} превращаются в ионы Ca^{2+} .

В [8, 9] показано, что если потенциал системы имеет вид:

$$u = u_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \lambda u_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (5)$$

где $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ – радиус-векторы частиц, а λ – варьируемый параметр, то при изобарно-изотермическом переходе системы из состояния с λ_1 в состояние с λ_2 энергия Гиббса изменяется на величину

$$\Delta G = G(\lambda_2) - G(\lambda_1) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \langle dU/d\lambda \rangle d\lambda, \quad (6)$$

где U – потенциальная энергия системы (зависящая от параметра λ). Если ни λ_1 , ни λ_2 не равны нулю, то можно вести расчет по эквивалентному уравнению:

$$\Delta G = G(\lambda_2) - G(\lambda_1) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \langle \lambda U_1 \rangle d\ln \lambda. \quad (7)$$

Здесь $\langle \lambda U_1 \rangle$ – среднее значение соответствующего вклада в энергию, которое может быть рассчитано в молекулярно-динамическом эксперименте. В нашем случае, когда парные потенциалы имеют форму (2), производная $dU/d\lambda$ принимает вид [2]:

$$dU/d\lambda = \sum \frac{B_{ij}^f - B_{ij}^0}{B_{ij}(\lambda)} U_{об}(ij) + \sum \frac{C_{ij}^f - C_{ij}^0}{C_{ij}(\lambda)} U_{дд}(ij), \quad (8)$$

где $U_{об}$ и $U_{дд}$ – средние значения вкладов в энергию от отталкивания ионных оболочек и от диполь-дипольного взаимодействия. Интегрирование в (6) и (7) должно проводиться вдоль изобарно-изотермического пути, на котором величины B_{ij} и C_{ij} изменяются согласованным образом.

МЕТОДИКА ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ

Модели строили методом NpT -ансамбля, под-держивая давление p близким к нулю, а температура – близкой к 1873 К. Кулоновское взаимодействие учитывали методом Эвальда–Ансена [1, 2, 8, 9]. Траектории частиц рассчитывали с помощью алгоритма Верле. Для достижения равновесия требовалось обычно несколько тысяч шагов по времени. Амплитуда флуктуаций давления составляет $\sim \pm 0.5$ ГПа, однако, средние величины давления были меньше 0.1 ГПа. Среднее значение мольного объема системы определяется при этом с ошибкой в 2–3%.

Ниже принята следующая нумерация компонентов: Са – 1, Fe – 2, Me – 3, O – 4. Здесь Me – это те ионы, которые в молекулярно-динамическом эксперименте “превращаются” из Fe в Са. В начальном состоянии их характеристики совпадают с характеристиками ионов Fe, а в конечном – с характеристиками ионов Са. Для пар ионов одного знака можно выбрать параметры $B_{11} = B_{12} = B_{22} = B_{13} = B_{23} = B_{33} = 0$, поскольку такие пары находятся на относительно больших расстояниях, и отталкивание ионных оболочек дает очень малые вклады в энергию. Ранее для оксидов вида MeO и для силикатов были приняты значения $B_{14} = 3283.0$, $B_{24} = 1900.0$ и $B_{44} = 1500$ эВ [1, 2, 8]. Эти величины сохранены и в данной работе.

Выбор параметров C_{ij} можно провести на основе следующих рассуждений. Поскольку для чистых оксидов СаО и FeO модели строились без учета дисперсионных вкладов, то и в случае двойной системы СаО–FeO целесообразно сохранить равными нулю параметры C_{11} , C_{22} , C_{14} , C_{24} , C_{44} , а также соответствующие им параметры C_{33} , C_{34} для “превращаемых” ионов Me^{2+} . Отклонения растворов СаО–FeO от идеальности естественно приписать прямому взаимодействию ионов Ca^{2+} и Fe^{2+} . Тогда из всех параметров C_{ij} могут быть отличны от нуля только значения для пар 12, 13 и 23. При превращении примеси MeO из FeO в СаО изменяются лишь параметры B_{34} , C_{13} и C_{23} . Поэтому в первую сумму выражения (8) войдут только вклады от пар 34, а во вторую – от пар 13 и 23.

Предварительно была построена в режиме NpT -ансамбля серия моделей чистых оксидов MeO, содержащих по 492 иона в основном кубе. В этом случае каждая система содержала по 246 ионов Me^{2+} и O^{2-} . “Превращение” из Fe в Са испытывали сразу все ионы металла. Соответственно параметры взаимодействия равнялись: $B(Me-Me) = 0$, значение $B(Me-O)$ изменялось от 1900 до 3283 эВ, $B(O-O) = 1500$ эВ. Диполь-дипольные вклады не учитывались, то есть $C_{ij} = 0$. Параметр $B(Me-O)$ играет здесь роль переменной λ из уравнения (5). После достижения равновесия проводили молекулярно-динамические прогоны длиной 1500 шагов по времени для расчета вкладов в энергию. Результаты показаны в табл. 2. Через 1 обозначена длина ребра основного куба, V/N – объем оксида, p – среднее давление, $r_1(Me-O)$ – координата первого пика парной корреляционной функции для пар Me–O. Объем оксида и расстояния Me–O плавно возрастают с увеличением B_{34} вследствие роста эффективного диаметра ионов Me^{2+} . Давления довольно малы по атомной шкале. Зависимость $U(Me-O)$ (в кДж/г-ион Me^{2+}) от $y = \ln B(Me-O)$ хорошо описывается выражением:

$$U(Me-O) = 2417.65 - 311.403y + 8.7715y^2. \quad (9)$$

Расчет по уравнению (7) (где $\langle \lambda U_1 \rangle = U(Me-O)$) приводит к изменению энергии Гиббса $\Delta G_p = 283.60$ кДж/моль для превращения чистого жидкого FeO в некристаллический СаО при 1873 К и давлении $p = 0$. Ранее на моделях с 216 частицами при 2000 К было получено значение $\Delta G_p = 282.4$ кДж/моль [8], которое хорошо согласуется с данными настоящей работы.

Отметим, что “превращение” ионов проводится при постоянной массе частиц. При этом определяется лишь конфигурационный вклад в ΔG . На значения расчетных коэффициентов активности это никак не влияет.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ
ДЛЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Далее были проведены аналогичные расчеты для моделей оксидов $(CaO)_x(FeO)_{1-x}$ с $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1.0. Числа ионов в моделях показаны

Таблица 2. Изобарный переход от чистого FeO к чистому некристаллическому СаО при 1873 К

$B(Me-O)$, эВ	l , нм	V/N , см ³ /г-ион	p , МПа	$r_1(Me-O)$, пм	$U(Me-O)$, кДж/г-ион Me
1900.00	1.8960	8.34	8.7	205	566.57
2245.75	1.9472	9.04	–9.8	212	537.07
2591.50	1.9835	9.55	–31.9	218	512.01
2937.25	2.0108	9.95	–72.0	223	490.06
3283.00	2.0508	10.56	–97.9	229	471.52

в табл. 3. Изменяя параметры взаимодействия, 10 частиц Me^{2+} , являвшихся вначале ионами железа, постепенно превращали в Са. Число 10 выбрали не слишком большим, чтобы вследствие превращения Fe в Са концентрация системы существенно не изменилась. При еще меньших числах ионов Me становятся заметными МД-флуктуации величин U_{34} , U_{13} и U_{23} .

В первой серии расчетов принимали $C_{ij} = 0$ для всех пар ионов. Изменения энергии Гиббса находили по выражению (7), в котором функция $\langle \lambda U_1 \rangle$ означает теперь среднюю энергию отталкивания ионных оболочек пар Me–O, т.е. U_{34} . В качестве примера в табл. 4 показаны средние длины ребра основного куба и значения энергии U_{34} для модели с $x = 0.2$ в зависимости от параметра B_{34} . При увеличении B_{34} (т.е. при постепенном превращении примеси MeO из FeO в CaO) энергия U_{34} убывает вследствие увеличения расстояния Me–O между ближайшими соседями. Длина ребра основного куба увеличивается при этом очень мало. Зависимость U_{34} от $y = \ln B_{34}$ описывается выражением:

$$U(\text{Me–O}) = -526050 + 203088y - 26077.7y^2 + 1114.85y^3. \quad (10)$$

Подставляя это выражение в формулу (7), получаем $\Delta G = 284.4$ кДж/г-ион Me.

Для уменьшения влияния статистического разброса данных было применено сглаживание полиномами третьей степени величин U_{34} , полученных при одном и том же значении B_{34} для различных концентраций системы. Рассчитанные по сглаженным величинам U_{34} значения ΔG для различных моделей приведены в табл. 5. Стандартная ошибка вычисления ΔG обычно не превышала ~ 1 кДж/г-ион Me. Зная величины ΔG и ΔG_p , можно найти отношения коэффициентов активности в сложном оксиде [1, 2] по уравнению (3). Результаты расчетов показаны в табл. 5. Стандартная ошибка определения величины $s = \ln[\gamma(\text{CaO})/\gamma(\text{FeO})]$ составляет ~ 0.08 . Мы видим, что она положительна при всех концентрациях. Это означает, что в системе CaO–FeO должны наблюдаться смешанные отклонения от идеальности.

Для расчета коэффициентов активности каждого компонента в отдельности следует применить уравнение Гиббса–Дюгема. При этом получаем

$$\ln \gamma_2 = - \int_{x_1=0}^{x_1} x_1 d \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = -x_1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} + \int_{x_1=0}^{x_1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1. \quad (11)$$

Здесь для второго компонента (FeO) в качестве стандартного состояния принят чистый жидкий FeO. Расчет по уравнению (11) приводит к значениям $\gamma(\text{FeO})$, показанным в табл. 5. Мы видим, что

Таблица 3. Числа ионов в моделях сложных оксидов $(\text{CaO})_x(\text{FeO})_{1-x}$

Модель	x	Ca	Fe
1	1.00	236	–
2	0.801	187	49
3	0.602	138	98
4	0.398	98	138
5	0.199	49	187
6	0.00	0	236

Примечание. Числа ионов Me и O соответственно равны 10 и 246 (для всех моделей).

Таблица 4. Превращение примеси MeO из FeO в CaO в модели 5 при 1873 К и $p \approx 0$

B_{34} , эВ	l , нм	p , МПа	U_{34} , кДж/г-ион Me
1900.00	1.9547	–9.1	567.22
2245.75	1.9509	29.6	547.60
2591.50	1.9629	41.1	503.45
2937.25	1.9595	–79.1	492.68
3283.00	1.9600	9.9	481.22

отклонения от идеальности практически отсутствуют при всех концентрациях, кроме области вблизи чистого некристаллического оксида кальция, где $\ln \gamma(\text{FeO}) = -0.162$. Зная s и $\gamma(\text{FeO})$, можно рассчитать $\gamma(\text{CaO})$. Для компонента CaO также получаются пренебрежимо малые отклонения от идеальности при всех концентрациях, кроме области вблизи чистого FeO, где $\ln \gamma(\text{CaO}) = 0.079$ (см. табл. 5).

Итак, расчеты в приближении $C_{ij} = 0$, когда ионы Fe^{2+} и Ca^{2+} отличаются только размерами, приводят к тому, что система CaO–FeO должна быть практически идеальна. Соотношение коэффициентов активности в области разбавленных растворов полностью согласуется с установленным в [1, 2] правилом. В “основных” растворителях CaO–FeO более основной оксид кальция имеет коэффициент активности немного выше, чем менее основной оксид железа. Однако, как показано выше, фактические отклонения от идеальности в системе CaO–FeO отрицательны и довольно велики (см. табл. 1). Следовательно, между компонентами существует взаимодействие, которое не было учтено при расчетах.

Во второй серии расчетов было проведено уточнение парных потенциалов путем включения диполь-дипольного взаимодействия для пар Ca–Fe. Расчеты проводили при C_{12} , C_{13} , $C_{23} \neq 0$, причем при превращении ионов Me^{2+} из Fe^{2+} в Ca^{2+} параметр C_{12} (для пар Ca–Fe) удерживался постоянным, а C_{13} и C_{23} изменялись линейно по формулам (4).

Таблица 5. Значения ΔG для процесса превращения 10 ионов примеси Me^{2+} из Fe^{2+} в Ca^{2+} и коэффициенты активности компонентов при 1873 К (все $C_{ij} = 0$)

x	ΔG , кДж/моль	s	$\ln \gamma(\text{CaO})$	$\ln \gamma(\text{FeO})$	$\ln \gamma(\text{CaO})$	$\ln \gamma(\text{FeO})$
			расчет		опыт [3]	
1	288.2	0.369	0	-0.162	—	—
0.8	285.5	0.191	-0.018	0.002	—	—
0.6	284.6	0.134	-0.034	0.038	—	—
0.4	285.0	0.159	-0.023	0.026	-0.76	-0.29
0.2	286.0	0.223	0.022	0.006	-1.36	0
0	287.0	0.286	0.079	0	-1.03	0

Таблица 6. Коэффициенты активности компонентов в системе $(\text{CaO})_x(\text{FeO})_{1-x}$ при 1873 К ($C_{12} = -43.3$ эВ A^6)

x	ΔG , кДж/моль	s	$\gamma(\text{CaO})$			$\gamma(\text{FeO})$		
			расчет	[3]	[4]	расчет	[3]	[4]
0.0	241.3	-2.716	0.066	0.357	0.133	1.00	1.00	1.00
0.2	264.4	-1.230	0.252	0.256	0.275	0.860	1.00	0.922
0.4	278.1	-0.356	0.463	0.466	0.484	0.661	0.744	0.724
0.6	293.6	0.643	0.775	—	0.724	0.407	—	0.484
0.8	311.7	1.806	1.092	—	0.922	0.179	—	0.275
1.0	327.8	2.835	1.000	—	1.000	0.059	—	0.133

Подбор параметров проводили на примере оксида модели 5. Величины s , полученные описанным выше методом, приведены ниже:

$-C_{12}$, эВ A^6	0	17.31	33.7	43.3
s	0.233	-0.648	-1.060	-1.230

Здесь фактическое значение $s = -1.36$ (см. табл. 5). Однако получить его путем дальнейшего уменьшения C_{12} не удастся, поскольку зависимость s от C_{12} имеет вид параболы с минимумом -1.25. Поэтому значение $C_{12} = -43.3$ эВ A^6 было выбрано как окончательное для моделирования системы CaO-FeO .

В случае, когда ион Me^{2+} совпадает с Fe^{2+} , параметр $\lambda = 0$, и поэтому все расчеты вели по формулам (6) и (8). Для каждого состава системы строили пять моделей со значениями $\lambda = 0.05, 0.25, 0.50, 0.75$ и 0.95 . При этом значения C_{13} и C_{23} равнялись (в эВ A^6):

Модель

Модель	1	2	3	4	5
λ	0.05	0.25	0.50	0.75	0.95
$-C_{13}$	41.14	32.48	21.65	10.82	2.16
$-C_{23}$	2.16	10.82	21.65	32.48	41.14

Для каждой модели рассчитывали производные $dU/d\lambda$ по формуле (8); затем зависимость $dU/d\lambda$ от λ (при данной концентрации сложного оксида) аппроксимировали полиномом второй

или третьей степени и интегрировали его от $\lambda = 0$ до $\lambda = 1$. В табл. 6 приведены результаты расчетов для моделей с $x = 0.0, 0.2, 0.4$ и 0.6 , для трех из которых имеются экспериментальные данные (табл. 1). Значения $\gamma(\text{FeO})$ рассчитывали по уравнению (11) и затем находили $\gamma(\text{CaO})$ по величинам s и $\gamma(\text{FeO})$. В табл. 6 приведены также коэффициенты активности, рассчитанные для двойной системы CaO-FeO по квадратичной формуле [4]:

$$RT \ln \gamma_i = a_{ij}(1 - x_i)^2, \quad (12)$$

где x_i — мольная доля компонента двойного раствора. Значение параметра взаимодействия для пар $\text{Fe}^{2+}\text{-Ca}^{2+}$ взяли из работы [4]: $a = -31\,380$ Дж/моль.

Из табл. 6 видно, что результаты компьютерного расчета хорошо согласуются с экспериментом для компонента CaO при $x = 0.2 - 0.4$, однако, в области сильно разбавленных растворов экспериментальные данные [3] для $\gamma(\text{CaO})$ лежат выше. Возможная недостоверность коэффициентов активности CaO при малых его концентрациях уже обсуждалась выше. Для второго компонента (FeO) согласие между расчетом и экспериментом довольно умеренное, но вряд ли расхождения существенно превосходят ошибку эксперимента. Данные [4] неплохо согласуются с нашими при всех концентрациях. Характерно, что компьютерный расчет приводит к меньшим значениям коэффициентов активности примеси в сильно разбавленных

растворах, чем дает выражение (12), основанное на модели регулярных растворов.

Итак, включение в межионные потенциалы вкладов от диполь-дипольного взаимодействия пар Ca–Fe позволяет удовлетворительно описать термодинамические свойства компонентов системы CaO–FeO. Рассмотренный метод учета взаимодействия компонентов через диполь-дипольные вклады в парные потенциалы позволяет непосредственно связать молекулярно-динамический подход с экспериментальными данными для двойных и многокомпонентных растворов. Эмпирический метод описания термодинамических свойств растворов использует найденные из опыта параметры взаимодействия a_{ij} для различных пар атомов при расчете коэффициентов активности компонентов. В молекулярной динамике этому отвечает выбор параметров C_{ij} в потенциалах (2).

Полные энергии оксидов (по отношению к покоящимся ионам, разведенным на бесконечность) и изменения энергии $\Delta E_{\text{обр}}$ при образовании сложных оксидов этой системы из чистых компонентов приведены в табл. 7. Там же даны теплоты образования $\Delta H_{\text{обр}}$, рассчитанные по теории регулярных растворов:

$$\Delta H_{\text{обр}} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2).$$

Коэффициенты активности взяты из табл. 6 (рассчитанные значения). Различие между $\Delta E_{\text{обр}}$ и $\Delta H_{\text{обр}}$ невелико: ~10 кДж/моль, т.е. ~0.5% от полной энергии. Оно обусловлено, возможно, недостаточной точностью компьютерных расчетов и/или неадекватностью теории регулярных растворов.

Таким образом, удалось показать, что для систем типа CaO–FeO отклонения от идеальности, обусловленные взаимодействием ионов кальция и железа, можно получить в молекулярно-дина-

Таблица 7. Расчет энергий образования сложных оксидов из чистых некристаллических оксидов при 1873 К

x	$-E$, кДж/г-ион	$-\Delta E_{\text{обр}}$	$-\Delta H_{\text{обр}}$
		кДж/моль	
0	1830.30	0	0
0.2	1808.68	14.2	6.1
0.4	1780.85	16.4	8.6
1.0	1686.17	0	0

мическом эксперименте, вводя диполь-дипольное взаимодействие ионов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белащенко Д.К. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1764.
2. Belashchenko D.K., Ostrovski O.I. Molecular Dynamics of Ionic Melts. Proc. 5th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts '97. January 5–8, 1997. Sydney, Australia, 1997. P. 639–646.
3. Schlackenatlas. Slag Atlas. Ed. by the Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Verlag Stahleisen M.B.H. – Düsseldorf, 1981.
4. Банья С., Хино М. // Тэцу то хаганэ. 1988. Т. 74. № 9. С. 1701.
5. Верятин У.Д., Маширов В.П., Рябцев Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
6. Adams D.J., McDonald I.R. // J. Phys. C: Solid State Physics. 1974. V. 7. № 16. P. 2761.
7. Lantelme F., Turq P., Quentrec B., Lewis J.W.E. // Mol. Phys. 1974. V. 28. № 6. P. 1537.
8. Белащенко Д.К. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 7. С. 941.
9. Белащенко Д.К. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1390.

РАСЧЕТ СРЕДНИХ РАССТОЯНИЙ
МЕЖДУ СЛУЧАЙНО РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ЧАСТИЦАМИ
В МОДЕЛИ ТОЧЕК И ТВЕРДЫХ СФЕР

© 1999 г. Н. Л. Лаврик, В. П. Волошин

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химической кинетики и горения, Новосибирск
Поступила в редакцию 26.02.98 г.

С помощью метода многогранников Вороного введено понятие n -го соседа. Для твердых сфер получена теоретическая зависимость среднего расстояния между n соседями от коэффициента заполнения. Получена простая формула для оценки среднего расстояния между n соседями.

В многочисленных задачах спектроскопии, структурной химии и т.д. возникают вопросы, связанные с оценкой среднего расстояния R_m^n от данной молекулы до n -го соседа ($n > 1$), если изначально известна их концентрация. Например, для жидкой фазы такая задача возникает при оценке соотношения геминальных и гомогенных радикальных пар через определенное время после их рождения [1], при определении расстояния миграции энергии при фотосинтезе [2], а для твердой фазы – при оценке расстояния миграции возбуждения в расчете гибели активного центра [3]. Помимо “прикладного” значения, этот вопрос представляет и самостоятельный интерес, поскольку сведения об оценках величин R_m^n отсутствуют.

Относительно простая ситуация имеет место с определением величины R_m^n для ближайшего и ближайшего соседей (соответственно R_m^0 и R_m^1). Для ближайших соседей имеется аналитическая формула для определения вероятности их распределения $W^0(R)$ в зависимости от концентрации [3]. Из этой формулы можно получить R_m^0

$$R_m^0 = \int_0^{\infty} R W^0(R) dR = \int_0^{\infty} R \times 4\pi R^2 \exp(-4/3\pi R^3 c) dR, \quad (1)$$

где R_m^0 – расстояние до ближайшего соседа, c – концентрация. Если расстояние измерять в единицах $c^{-1/3}$, то величина $R_m^0 = 0.554$.

Наиболее правильным и строгим определением ближайшего (первого) соседа является опреде-

ление с помощью понятия многогранников Вороного [4, 5]: ближайшие соседи – это соседи (атомы, молекулы), которые формируют многогранник Вороного для данного центра (атома, молекулы).

Кроме того, зачастую под ближайшими (первыми) соседями подразумеваются такие, которые находятся на расстоянии R_m^1 , определяемом из отношения

$$R_m^1 = \alpha c^{-1/3}. \quad (2)$$

В зависимости от того, каким принимается объем V , приходящийся на одну молекулу ($V = 1/c$), величина $\alpha = 1.24$, если объем имеет форму шара, и $\alpha = 1$, если объем имеет форму куба [5]. Недавно в [6] была предложена эмпирическая формула для расчета распределения плотности вероятности ближайших (первых) соседей $W^1(R)$. Зная $W^1(R)$, по формуле, аналогичной (1), можно легко вычислить величину R_m^1 , которая оказалась равной 1.28 (в единицах $c^{-1/3}$). Эта величина хорошо совпала с определенной в той же работе [7] с помощью метода многогранников Вороного.

Сведения об определении среднего расстояния между вторыми, третьими и т.д. соседями отсутствуют. Эта ситуация, по-видимому, связана с тем, что в настоящее время вообще не существует самого определения понятия n -го соседа для $n > 1$. Целью настоящей работы было определение понятия n -го соседа для точек и твердых сфер, а также нахождение зависимости среднего расстояния между n соседями R_m^n в зависимости от n с помощью метода многогранников Вороного (МВ). Следует заметить, что этот метод, по-видимому, является единственным, который способен решить задачу о нахождении R_m^n .

РАСЧЕТ СРЕДНИХ РАССТОЯНИЙ МЕЖДУ СЛУЧАЙНО РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ЧАСТИЦАМИ И ПОНЯТИЕ n -ГО СОСЕДА

В работе использовались компьютерные модели твердых сфер с различной плотностью упаковки, рассчитанные методом Монте-Карло. Для каждого состояния использовалась одна модель, содержащая 8000 шаров. Модель вначале заполнялась шарами случайно с низкой плотностью (концентрацией) упаковки c , после чего уплотнялась вначале в NpT -ансамбле до нужной плотности и затем релаксировалась в NVT -ансамбле. Во всех моделях при расчетах MB и радиальных функций распределения применялись периодические граничные условия. Алгоритм расчета MB описан в работе [7]. Расстояния приведены в единицах $c^{-1/3}$.

Для количественной характеристики плотности упаковки шаров в модели использовался коэффициент заполнения η , означающий заполненную шарами долю объема модели. При известном диаметре шаров d и их концентрации c имеем

$$\eta = (1/6)c\pi d^3. \quad (3)$$

Для описания состояния с предельно низкой плотностью применялась модель случайных точек (8000 штук), также расположенных в кубическом объеме. Результаты для случайной упаковки точек усреднялись по трем независимым моделям с тем же количеством точек в каждой.

Для демонстрации определения n -го соседа рассмотрим двумерную иллюстрацию взаимного расположения многогранников Вороного на плоскости (рис. 1). На рис. 1 твердые сферы (точки) обозначены кружками, а пространство вокруг каждой из них, отделенное от остальных отрезками прямых, представляет собой многогранник Вороного (в данном случае многоугольник) — часть пространства, для всех точек которого данная сфера (точка) является самой ближайшей.

Если MB двух твердых сфер (точек) имеют общую грань (на рис. 1 общее ребро), то такие соседи называются геометрическими или ближайшими соседями друг для друга. Такие твердые сферы (точки) ранее были определены как первые соседи [6]. На рис. 1 для центральной твердой сферы таковыми являются сферы, отмеченные цифрой 1. Вторым соседом будем называть твердую сферу (точку), чей MB имеет общие грани с первыми соседями, но сама она при этом не является центральной. Соответственно n -м соседом будем называть сферу, чей многогранник Вороного имеет общую грань с $(n - 1)$ -м соседом, но сам при этом не является $(n - 2)$ -м соседом. Из рис. 1 видно, что соседи одного порядка (обозначены соответствующей цифрой внутри кружка) образуют слой, удаленный от центральной тем далее, чем больше номер соседства. Таково введенное и определенное нами понятие n -го соседа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2а представлены рассчитанные парциальные радиальные функции распределения соответствующих соседей (от первого до седьмого) для случайных точек, найденные с помощью метода MB . На этом же рисунке показана полная функция радиального распределения всех соседей (Σ), полученная суммированием парциальных функций. Она полностью совпадает (в пределах экспериментального шума) с функцией радиального распределения случайных точек, которая по определению является параболой [8]. Это означает, что парциальные функции распределения найдены достаточно корректно и, кроме того, свидетельствует о правильности методики расчетов.

На рис. 2б для сравнения показаны парциальные радиальные функции распределения соответствующих соседей (от первого до седьмого) для твердых шаров при $\eta = 0.5$, найденные с помощью метода MB . Здесь же представлена полная функция радиального распределения всех соседей, полученная суммированием парциальных функций. Как видно из рис. 2, парциальные функции распределения точек и твердых сфер для одного, двух, трех и четырех соседей заметно различаются: для твердых сфер явно видна некоторая структура в форме парциальных функций, в то время как для парциальных функций распределения точек форма контура практически симметрична. В этом различии в форме контуров распределения соседей проявляется несжимаемость твердых сфер. Полученная полная функция радиального распределения для твердых сфер хорошо отражает известные особенности неупорядоченной упаковки атомов

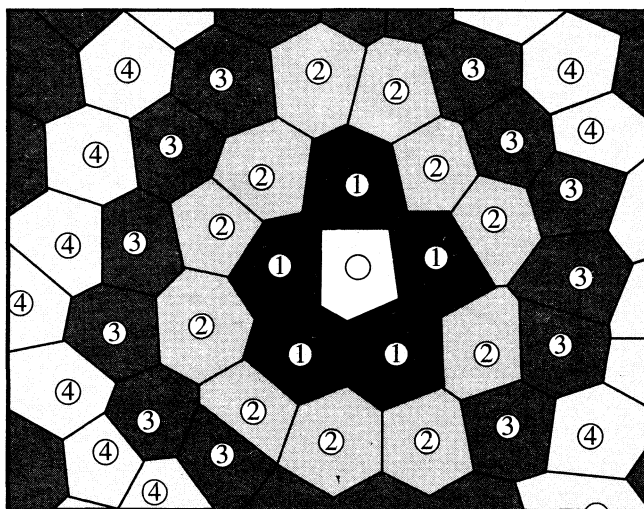


Рис. 1. Двумерная иллюстрация взаимного расположения многогранников Вороного на плоскости. Пояснения в тексте.

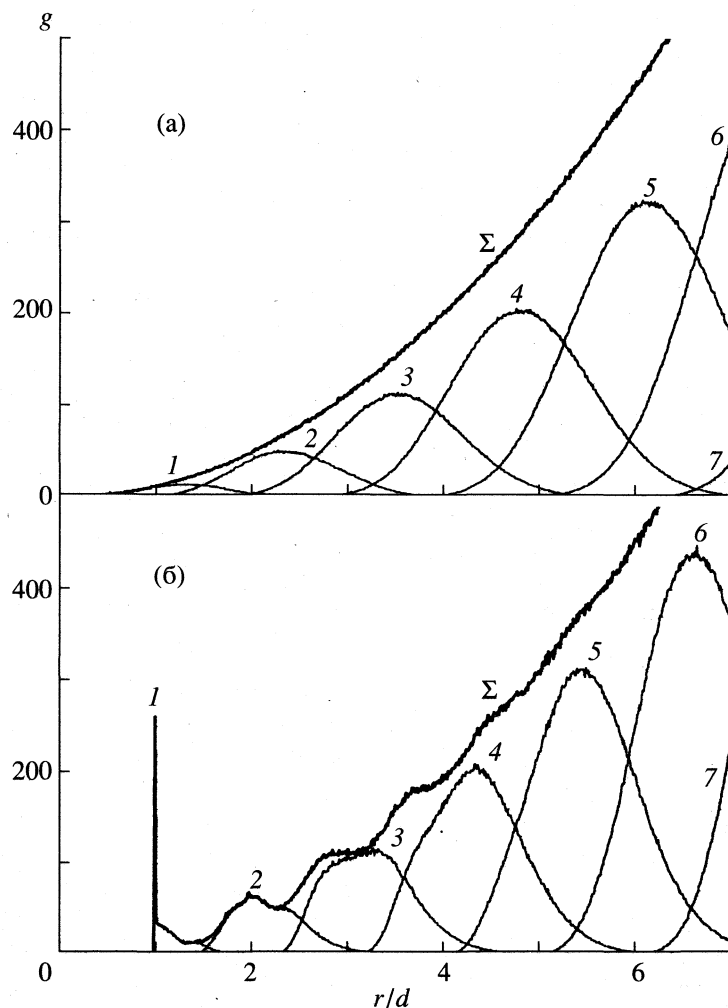


Рис. 2. Функции радиального распределения для точек (а) и твердых сфер при $\eta = 0.5$ (б); кривые 1–7 – соответствуют номеру соседа.

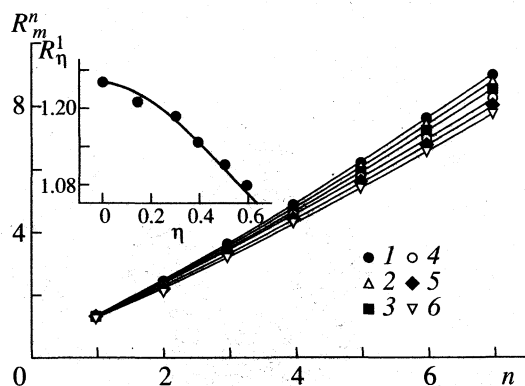


Рис. 3. Зависимости среднего расстояния R_m^n от номера соседа для разных коэффициентов заполнения η : 1 – 0, 2 – 0.15, 3 – 0.3, 4 – 0.4, 5 – 0.5, 6 – 0.59. На врезке зависимость R_η^1 от η (величины R_m^n приводятся в единицах $c^{-1/3}$).

жидких и аморфных тел: острый пик для первых соседей и заметные осцилляции [9].

На рис. 3 показаны зависимости величин R_m^n от номера соседа для случайных точек ($\eta = 0$) и твердых сфер с разными коэффициентами упаковки. Все зависимости очень близки к линейным, которые описываются уравнением

$$R_m^n \approx R_\eta^1 n. \quad (4)$$

Здесь R_m^n – среднее расстояние между n -ми соседями; R_η^1 – постоянный коэффициент, который (как оказалось) зависит от коэффициента заполнения η ; n – номер соседа. Зависимость коэффициента R_η^1 от величины η показана на рис. 3 (врезка) и в таблице. Как видно из рис. 3, с ростом коэффициента заполнения величина R_η^1 умень-

Типичные зависимости числа шаров в слое n от величины η

η	$n = 2$	$n = 5$
0	69.8	619
0.3	63	589
0.4	60.8	477
0.5	56.8	433
0.59	54.6	396

шается. Зависимость R_η^1 от η хорошо описывается следующей аппроксимационной функцией:

$$R_\eta^1 \cong 1.243 - 0.38\eta^{3/2}. \quad (5)$$

Уменьшение величины R_η^1 с ростом η , по-видимому, связано с тем, что при увеличении плотности упаковки количество шаров в слое n уменьшается (см. таблицу). Отсюда следует, что определение величины R_m^1 для твердых сфер (т.е. оценка среднего расстояния между ближайшими (первыми) соседями) по формуле (4) сопряжено с определенной погрешностью, поскольку величина R_η^1 , которая в данном случае тождественно равна R_m^1 , зависит от коэффициента заполнения, т.е. от концентрации (формула (5)).

Почти линейная зависимость R_m^n от n отражает то обстоятельство, что "толщина" n -го слоя (n -й координационной сферы) (см. рис. 1) приблизительно одинакова и не зависит от n , а любой выделенный слой относительно центральной молекулы по плотности ничем не отличается от любого другого.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-34457).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. // Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1987. С. 128.
2. Скулачев В.П. // Энергетика биологических мембран. М.: Наука, 1989. С. 36.
3. Антонов-Романовский В.В. // Тр. ФИАН. 1980. Т. 117. С. 55.
4. Voronoi G.F. // Reine Angew. Math. 1908. V. 133. P. 97.
5. Turro N. // Modern Molecular Photochemistry. Mentlo Park, 1978. P. 178.
6. Лаврик Н.Л., Волошин В.П. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 1140.
7. Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. // Журн. структур химии. 1985. Т. 26. № 3. С. 59.
8. Чандрасекар С. // Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: Изд-во иностр. лит., 1947. С. 117.
9. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 621.315.542

О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ В РАСПЛАВАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

© 1999 г. В. М. Глазов, О. Д. Щеликов

Московский институт электронной техники (технический университет)

Поступила в редакцию 17.03.98 г.

На основе экспериментальных данных по термическому расширению проведены систематические расчеты температур Дебая, величин $\bar{m} \Theta^2$, характеризующих энергетику структуры ближнего порядка изученных веществ, и среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия. При сопоставлении полученных величин установлены корреляции между характеристиками прочности межатомной связи – коэффициентами термического расширения, температурами Дебая и среднеквадратичными динамическими смещениями атомов из положения равновесия в кристаллической решетке. Параллельно нами проводились систематические исследования теплового расширения этих же веществ в расплавленном состоянии. Их результаты опубликованы в [3–7]. К настоящему времени накопился большой объем экспериментальных данных, которые нуждаются в обобщении.

Ранее нами [1, 2] на основе систематических исследований теплового расширения полупроводниковых кристаллов с различной структурой были установлены коррелятивные взаимосвязи между характеристиками прочности межатомной связи – коэффициентами термического расширения, температурами Дебая и среднеквадратичными динамическими смещениями атомов из положения равновесия в кристаллической решетке. Параллельно нами проводились систематические исследования теплового расширения этих же веществ в расплавленном состоянии. Их результаты опубликованы в [3–7]. К настоящему времени накопился большой объем экспериментальных данных, которые нуждаются в обобщении.

В указанных работах на основании экспериментальных данных по тепловому расширению были сделаны оценки характеристических температур Дебая, а также среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия в соответствующих структурах ближнего порядка. Возникает вопрос о правомерности распространения теории Дебая на жидкую фазу. Однако, как было отмечено в работе [3], представление о температуре Дебая было развито для упругого изотропного континуума. Жидкость, являясь изотропной и слабосжимаемой, на наш взгляд, гораздо ближе к упругому изотропному континууму, чем кристаллы, даже с кубической структурой. Следовательно, распространение теории Дебая на расплавы, с нашей точки зрения, вполне правомерно. К настоящему времени изучено тепловое расширение расплавов основных групп элементарных полупроводников и двойных полупроводниковых соединений (см. [2–7]). Полученные экспериментальные данные по коэффициентам теплового расширения позволяют оценить характеристические температуры Дебая и среднеквад-

ратичные динамические смещения атомов из положения равновесия в структуре ближнего порядка изученных расплавов.

Расчеты характеристических температур Дебая можно производить по формуле

$$\Theta = 19.37(\bar{m} V_m^{2/3} \alpha)^{1/2}, \quad (1)$$

где $\bar{m}$ – атомная масса (для соединений берется среднеквадратичное ее значение), определяемая выражением

$$\bar{m} = ((m_1^2 + m_2^2 + \dots + m_n^2)/n)^{1/2}, \quad (2)$$

V_m – молекулярный объем; α – коэффициент термического расширения.

Уравнение (1) получено Н.Н. Сиротой [8] путем комбинации уравнений Линдерманна–Борелиуса и Грюнайзена. Оно хорошо зарекомендовало себя при определении температур Дебая многих кристаллических веществ – металлов и полупроводников с различной структурой. Рассчитанные по уравнению (1) характеристические температуры Дебая хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными рентгенографическим методом [8] и на основе исследований температурной зависимости теплоемкости [2].

В работах [8, 9] было отмечено, что характеристическая температура Дебая, пропорциональная характеристической частоте ($\Theta = h\nu_m/k_B$) связана с энергией решетки соотношением

$$\Theta = K_1 \frac{1}{\bar{m}} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где K_1 – коэффициент пропорциональности, Φ – энергия решетки, r – межатомное расстояние. Из соотношения (3) следует, что величина $\bar{m} \Theta^2$

Таблица 1. Характеристики прочности межатомной связи в расплавах полупроводников при температуре плавления для группы веществ, плавящихся по типу полупроводник–металл

№	Вещество	T_m , К	$\bar{m}$	$\alpha_L \times 10^4$, К ⁻¹	Θ , К	$(\bar{u}^2)$, Å	$(\bar{m} \Theta^2) \times 10^{18}$, Г К ²
1	AlSb	1353	88.13	1.590	62	1.319	0.484
2	GaSb	985	96.16	0.321	135	0.484	2.500
3	InSb	808	118.20	0.348	115	0.471	2.570
4	GaAs	1511	72.30	0.621	124	0.764	1.84
5	InAs	1215	96.92	0.654	96	0.765	1.73
6	Mg ₂ Si	1375	26.25	6.380	67	2.230	0.193
7	Mg ₂ Sn	1051	71.30	0.550	114	0.699	1.210
8	Mg ₂ Pb	823	121.26	0.546	83	0.651	0.966
9	Si	1685	28.08	0.499	228	0.695	2.439
10	Ge	1210	72.69	0.404	150	0.564	2.708
11	Zn ₃ As ₂	1288	69.29	1.290	88	1.014	0.887
12	ZnAs ₂	1041	71.80	1.710	73	1.080	0.639
13	Cd ₃ As ₂	994	99.10	0.675	95	0.659	1.439
14	CdAs ₂	894	89.16	1.167	77	0.850	0.878

пропорциональна второй производной энергии решетки по межатомному расстоянию, и в первом приближении можно считать, что она пропорциональна самой энергии решетки:

$$\bar{m} \Theta^2 = K_2 \varphi, \quad (4)$$

где K_2 – коэффициент пропорциональности.

Полученные ранее [2–7] коэффициенты термического расширения, а также рассчитанные по уравнению (1) характеристические температуры Дебая и величины $\bar{m} \Theta^2$ представлены в табл. 1, 2.

Знание характеристических температур Дебая позволяет рассчитать величину среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия в кристаллической решетке, и в данном случае (для расплавов) – в структуре ближнего порядка. Для расчетов использовали точное соотношение Дебая–Веллера:

$$\bar{u}^2 = 4.3 \times 10^{-14} \left[\frac{D(\Theta/T)}{\Theta/T} + \frac{1}{4} \right] (\bar{m} \Theta)^{-1}, \quad (5)$$

где $D(\Theta/T)$ – функция Дебая, значения которой для соответствующих температур плавления рассматриваемых веществ взяты из таблицы, приведенной в работе [10].

Следует отметить, что при строгом подходе выражение (5) можно использовать в интервале температур, определяемом неравенством $\Theta/8 < T < 1.6\Theta$. При более высоких температурах ($T > 1.6\Theta$) для расчета среднеквадратичных динамических

смещений атомов в структуре ближнего порядка, согласно [10], можно использовать соотношение:

$$\bar{u}^2 = 1.52 \times 10^{-20} T (V^{1/3} E)^{-1}, \quad (6)$$

где V – молярный (атомный) объем; E – модуль упругости, определение которого для вещества, находящегося в жидкой фазе, проблематично. В то же время известно, что модуль упругости, согласно [10, 11], связан с температурой Дебая следующим соотношением:

$$\Theta = 1.68 \times 10^3 E^{1/2} / \bar{m}^{1/3} d^{1/6}, \quad (7)$$

где d – плотность, значения которой в точке плавления рассматриваемых веществ приведены в работе [12]. Определяя модуль упругости по уравнению (7) и подставляя его в уравнение (6), получаем соотношение, пригодное для расчетов величины среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения в структуре ближнего порядка расплава:

$$\bar{u}^2 = 4.29 \times 10^{-14} T / \bar{m} \Theta^2. \quad (8)$$

Заметим, что при расчетах по формулам (5) и (8) получаются усредненные значения среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия (табл. 1, 2). Понятно, что значения $(\bar{u}^2)^{1/2}$ для атомов различных сортов, образующих то или иное химическое соединение, должны быть различными. Однако, учитывая интенсивность теплового движения частиц в жидкой фазе, по-видимому, этими различиями можно пренебречь и воспользоваться усредненными значе-

Таблица 2. Характеристики точности межатомной связи в расплавах полупроводников при температуре плавления для группы веществ, плавящихся по типу полупроводник–полупроводник

№	Вещество	T_m , K	$\bar{m}$	$\alpha_L \times 10^4$, K ⁻¹	Θ , K	$(\bar{u}^2)^{1/2}$, Å	$(\bar{m} \Theta^2) \times 10^{18}$, Г К ²
1	InTe	962	121.36	0.290	121	0.481	2.94
2	InSe	933	98.52	0.998	74	0.861	0.888
3	GaTe	1109	102.81	0.732	83	0.810	1.123
4	GaSe	1233	74.07	0.410	141	0.600	2.450
5	Se	493	78.96	0.885	85	0.608	0.958
6	Te	723	127.60	0.443	92	0.535	1.785
7	PbS	1392	148.26	0.467	82	0.773	1.346
8	PbSe	1361	156.70	0.391	88	0.693	1.836
9	PbTe	1190	172.07	0.407	81	0.672	1.857
10	GeS	938	56.05	0.273	197	0.430	5.144
11	GeSe	943	75.61	0.334	153	0.470	3.562
12	GeTe	998	103.71	0.324	126	0.509	2.598
13	SnS	1154	86.87	0.715	90	0.838	1.013
14	SnSe	1183	100.60	0.557	97	0.732	1.525
15	SnTe	1063	123.20	0.470	92	0.661	1.740
16	Cu ₂ S	1403	67.40	0.356	199	0.475	3.488
17	Cu ₂ Se	1386	84.50	0.400	166	0.505	3.149
18	Cu ₂ Te	1398	110.33	0.312	153	0.482	3.300
19	Ag ₂ S	1111	110.20	0.368	141	0.466	2.726
20	Ag ₂ Se	1170	121.40	0.255	161	0.398	4.228
21	Ag ₂ Te	1232	140.62	0.304	131	0.469	3.261
22	Bi ₂ Se ₃	979	145.63	0.360	98	0.548	2.105
23	Bi ₂ Te ₃	858	165.04	0.357	89	0.518	2.101
24	Sb ₂ Te ₃	895	125.19	0.331	110	0.498	2.508

ниями $(\bar{u}^2)^{1/2}$ для характеристики прочности межатомной связи в расплавах. Очевидно, пользуясь усредненной характеристикой, можно расплавы различных веществ сравнивать друг с другом, тем более, что при расчетах мы использовали усредненную атомную массу $\bar{m}$. Следует отметить, что все полупроводниковые вещества, рассмотренные ранее [1, 2], в кристаллическом состоянии имеют примерно один и тот же характер межатомной связи с преобладанием ковалентной. При плавлении же часть из них изменяет характер связи от ковалентной или ионно-ковалентной до металлического, а остальные сохраняют характер межчастичного взаимодействия.

Согласно классификации А.Р. Регеля [13, 14], первая группа веществ плавится по типу полупроводник–металл, а вторая – по типу полупроводник–полупроводник. При выяснении взаимосвязей между характеристиками прочности межатомных

связей в расплавах мы сочли целесообразным формировать группы расплавов для установления коррелятивных взаимозависимостей по принципу однотипности характера межатомного взаимодействия в соответствии с классификацией А.Р. Регеля. Результаты расчетов по формулам (5) и (8) для группы веществ, плавящихся по типу полупроводник–металл приведены в табл. 1, а по типу полупроводник–полупроводник – в табл. 2. Следует отметить, что расчеты величины $(\bar{u}^2)^{1/2}$ по формулам (5) и (8) дают практически совпадающие результаты. После проведения расчетов характеристических температур Дебая и среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия мы попытались установить взаимосвязь между этими характеристиками прочности межатомных связей в рассматриваемых расплавах. Для этой цели строились зависимости коэффициентов термического расширения и среднеквадратичных динамических смещений атомов из

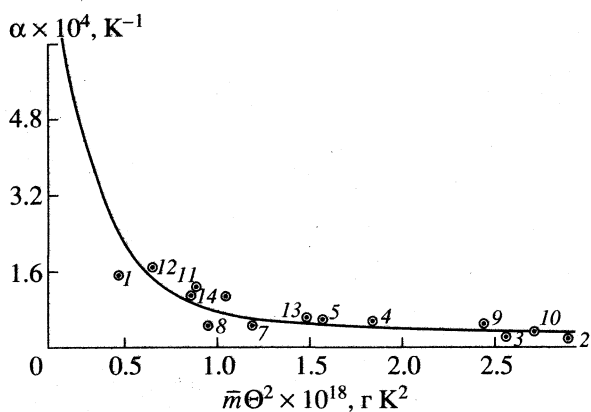


Рис. 1. Зависимость коэффициента термического расширения от величины $(\bar{m}\Theta^2)$ для расплавов группы полупроводниковых веществ, плавящихся по типу полупроводник–металл; номера веществ см. табл. 1.

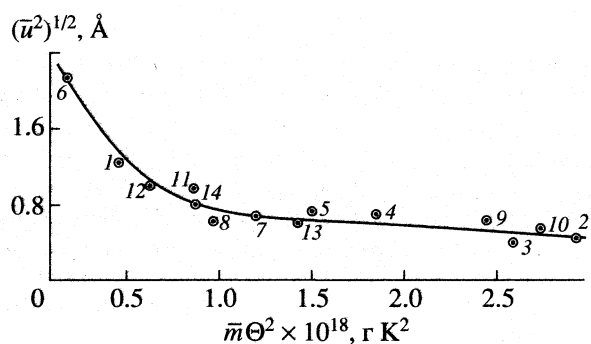


Рис. 2. Зависимость среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия в структуре ближнего порядка расплавов от величины $(\bar{m}\Theta^2)$ для группы полупроводниковых веществ (см. табл. 1), плавящихся по типу полупроводник–металл.

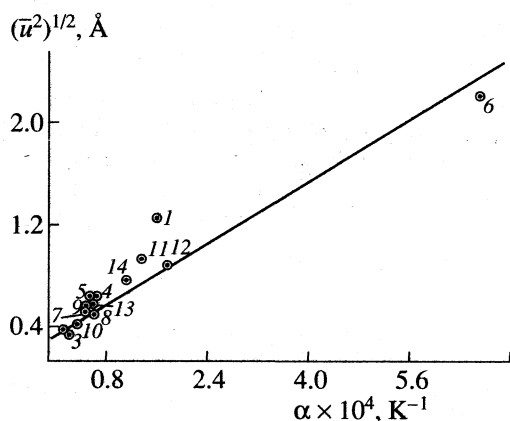


Рис. 3. Коррелятивная связь между среднеквадратичными динамическими смещениями атомов из положения равновесия в структуре ближнего порядка расплавов и коэффициентами термического расширения расплавов для группы полупроводниковых веществ (см. табл. 1), плавящихся по типу полупроводник–металл.

положения равновесия от величины $\bar{m}\Theta^2$, характеризующей энергетику структуры ближнего порядка рассматриваемых веществ в жидкой фазе. Результаты этих построений для группы веществ, плавящихся по типу полупроводник–металл, представлены на рис. 1 и 2. Видно, что зависимости α и $(\bar{u}^2)^{1/2}$ от $\bar{m}\Theta^2$ характеризуются плавными однотипными кривыми, характер которых свидетельствует о наличии взаимосвязи между α и $(\bar{u}^2)^{1/2}$. И действительно, построение функциональной зависимости $(\bar{u}^2)^{1/2}$ от α показывает, что она с определенным приближением может быть аппроксимирована линейным уравнением:

$$(\bar{u}^2)^{1/2} = 1.70 \times 10^4 \alpha. \quad (9)$$

На рис. 3 представлена эта зависимость.

Следует отметить, что полученные корреляции для расплавов полупроводниковых веществ в принципе аналогичны полученным ранее для соответствующих кристаллов [1, 2]. На рис. 1–3 представлены корреляции между характеристиками прочности межатомных связей для группы веществ, плавящихся по типу полупроводник–металл. Аналогичные зависимости, полученные для веществ, плавящихся по типу полупроводник–полупроводник, представлены на рис. 4–6. Для этой группы веществ зависимость $(\bar{u}^2)^{1/2}$ от α (рис. 6) может быть аппроксимирована линейным уравнением:

$$(\bar{u}^2)^{1/2} = 2.17 \times 10^4 \alpha. \quad (10)$$

Сравнение полученных значений характеристик прочности межатомных связей в расплавах полу-

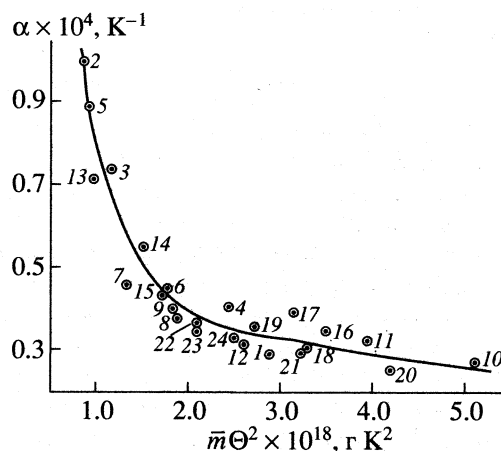


Рис. 4. Зависимость коэффициента термического расширения расплавов от величины $(\bar{m}\Theta^2)$ для группы полупроводниковых веществ (см. табл. 2), плавящихся по типу полупроводник–полупроводник.

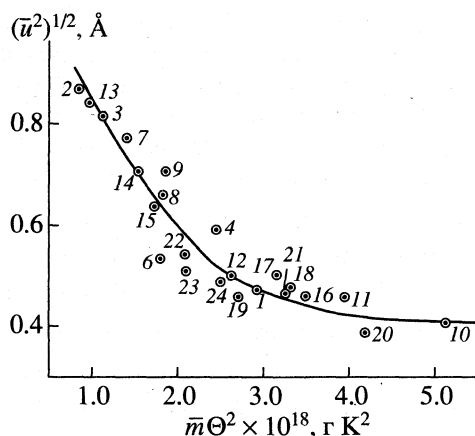


Рис. 5. Зависимость среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия в структуре ближнего порядка расплавов от величины $(\bar{m}\Theta^2)$ для группы веществ (см. табл. 2), плавящихся по типу полупроводник–полупроводник.

проводников с соответствующими величинами для кристаллов при комнатной температуре (см. [1, 2]) показывает, что коэффициенты термического расширения в жидкой фазе значительно больше, а характеристические температуры Дебая значительно меньше, чем в твердой фазе. Заметно возрастают также среднеквадратичные динамические смещения атомов из положения равновесия при переходе вещества из твердого состояния в жидкое. Все эти факты свидетельствуют о существенном ослаблении сил сцепления между частицами в процессе плавления.

Существенные различия характеристик прочности межатомной связи в твердой и жидкой фазах указывают на то, что процесс плавления производит весьма серьезные изменения в характере колебательного спектра атомов рассмотренных веществ.

Наличие однотипных корреляционных зависимостей $\alpha \sim f(\bar{m}\Theta^2)$ и $(\bar{u}^2)^{1/2} \sim f(\bar{m}\Theta^2)$ для групп веществ, различно изменяющих характер межатомных связей в процессе плавления, подтверждает роль коэффициента термического расширения как одной из интегральных характеристик прочности межатомной связи в конденсированных телах. При этом следует иметь в виду, что как коэффициент термического расширения, так и среднеквадратичные динамические смещения атомов из положения равновесия в структуре ближнего порядка рассмотренных веществ в жидкой фазе помимо прочности межатомной связи зависят также от массы атомов. Это может приводить к тому, что вещества, у которых прочность межатомной связи больше (если судить по другим характеристикам) характеризуются в то же время большими значе-

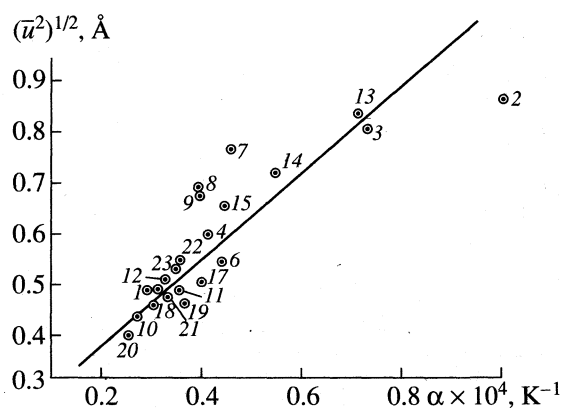


Рис. 6. Коррелятивная связь между среднеквадратичными динамическими смещениями атомов из положения равновесия в структуре ближнего порядка расплавов от коэффициентов их термического расширения для группы полупроводниковых веществ, плавящихся по типу полупроводник–полупроводник; номера веществ см. в табл. 2.

ниями коэффициентов термического расширения и среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия. Поэтому вследствие наличия двух факторов (прочность межатомных связей и масса атомов), противоположно влияющих на указанные характеристики прочности межатомной связи, можно наблюдать кажущиеся отступления от последовательности изменения этих характеристик, определяемой периодическим законом Д.И. Менделеева.

В качестве примера можно привести ряд соединений аналогов – антимонидов алюминия, галлия и индия. В этом ряду прочность межатомной связи последовательно уменьшается при катионном замещении на более тяжелый элемент, о чем свидетельствует последовательное уменьшение теплот образования, температур плавления, ширины запрещенной зоны (см. [13]), однако в том же ряду, очевидно, под влиянием массы катионов величины α_L и $(\bar{u}^2)^{1/2}$ аналогичной последовательности в изменении этих характеристик не обнаруживают (см. рис. 1, 2). Можно отметить также влияние ионной составляющей связи на последовательность изменения рассмотренных характеристик прочности межатомных связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазов В.М. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 11. С. 2719.
2. Глазов В.М., Пашилкин А.С., Коценко В.И., Демиденко А.Ф. // Там же. 1982. Т. 56. С. 2803.
3. Глазов В.М., Касымова М., Регель А.Р. // Физика и техника полупроводников. 1979. Т. 13. № 10. С. 2049.

4. Глазов В.М., Щеликов О.Д. // Там же. 1984. Т. 18. № 4. С. 662.
5. Глазов В.М., Щеликов О.Д. // Изв. АН СССР. Не-
органич. материалы. 1987. Т. 23. № 8. С. 1275.
6. Глазов В.М., Щеликов О.Д., Бурханов А.С. // Там
же. 1989. Т. 25. № 5. С. 741.
7. Глазов В.М., Щеликов О.Д. // Там же. 1998. Т. 34.
№ 2. С. 156.
8. Сирота Н.Н., Чижевская С.Н. // Физика и физико-
химический анализ. М.: Госстройиздат. 1957.
С. 157.
9. Сирота Н.Н. // Изв. Сектора физико-химического
анализа АН СССР. 1952. Т. 21. С. 90.
10. Францевич И.Н. // Вопросы порошковой метал-
лургии и прочности материалов. Киев: Изд-во АН
УССР, 1956. Вып. III. С. 3.
11. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических
и упругих свойств кристаллических неорганичес-
ких веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977. 263 с.
12. Регель А.Р., Глазов В.М. Физические свойства эле-
ктронных расплавов. М.: Наука, 1980. 296 с.
13. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и
физические свойства электронных расплавов. М.:
1978. 306 с.
14. Регель А.Р., Глазов В.М. // Вестн. АН СССР. 1967.
№ 7. С. 75.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183+541.6

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ “ЛЕНГМЮРОВСКОЙ ЕМКОСТИ” В УРАВНЕНИЯХ СОРБЦИИ ПАРОВ НАБУХАЮЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ

© 1999 г. Л. Е. Клюев

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

Поступила в редакцию 15.09.97 г.

Проанализирован физический смысл параметра “ленгмюровской емкости” в уравнениях бинарных моделей сорбционного равновесия в системах пар–набухающий полимер. Предложено объяснение тому факту, что величина ленгмюровской емкости, полученная при обработке данных равновесного сорбционного эксперимента, существенно меньше концентрации сорбционно-активных функциональных групп в аморфных доменах полимера.

Изотермы сорбции полярных низкомолекулярных парообразных веществ стеклообразными аморфно-кристаллическими полимерами, содержащими полярные группы, обычно являются сигмоидальными (имеющими сначала выпуклый, а затем вогнутый участок)¹, т.е. соответствуют типу II по БДТ [1]. Хотя механизмы полимолекулярной адсорбции на открытых поверхностях и объемной сорбции набухающими полимерами принципиально различны, внешнее сходство изотерм побудило ряд исследователей использовать некоторые уравнения полимолекулярной адсорбции для описания сорбции паров набухающими полимерами, основываясь на приближенной аналогии между образованием полислоев на поверхности адсорбента и кластерообразованием в объеме полимера. Речь идет в первую очередь об уравнении БЭТ [2] и его модификациях, например, предложенной недавно Кутаровым и Кацем [3].

Среди модификаций модели БЭТ упомянем также три уравнения, которые, хотя и являются математически эквивалентными известному уравнению Андерсона [4] для полимолекулярной адсорбции, были получены независимо на основании различных квазихимических модельных представлений о механизме сорбции паров набухающими полимерами (Хейлвуд и Хорробин [5], Линдстрем и Лаатикайнен [6, 7], Серегин и др. [8]). Среди оригинальных изотерм, предложенных для стеклообразных полимерных сорбентов, упомянем уравнение “двойной сорбции” [9, 10], являющееся суммой уравнений Генри и Ленгмюра, и уравнение, предложенное Краковым [11], представляющее собой сумму уравнений Ленгмюра и Флори–Хаггинса [12, 13].

В основу модельных представлений, послуживших отправной точкой для вывода перечис-

ленных уравнений, положено явно или неявно выраженное представление о существовании двух популяций молекул сорбата (называемых также фракциями или модами [11]) – адсорбированной (полностью или частично иммобилизованной) и абсорбированной (подвижной). Общим для этих уравнений является то, что они могут быть представлены как сумма двух слагаемых, одним из которых является уравнение Ленгмюра,

$$a = a_m \frac{B(p/p_s)}{1 + B(p/p_s)} + f(p/p_s), \quad (1)$$

где a – величина сорбции, p/p_s – относительное давление пара сорбата, B – константа, f – некоторая функция. При этом полагается, что уравнение Ленгмюра описывает изотерму сорбции для адсорбированных молекул сорбата, а второе слагаемое – изотерму для абсорбированной популяции. Поскольку факт существования двух популяций молекул сорбированного в полимере низкомолекулярного вещества был подтвержден независимыми методами (релаксационная ЯМР-спектроскопия, ДСК, ИК-спектроскопия²), такого рода “бинарный” подход к разработке моделей сорбции паров набухающими полимерами представляется разумным и плодотворным. Величину a_m , которая входит в эти уравнения, мы будем в дальнейшем называть “ленгмюровской емкостью”, а сами уравнения типа (1) – уравнениями бинарных моделей сорбции паров набухающими полимерами.

Отметим, что аналогичные по форме уравнения полимолекулярной адсорбции – уравнения БЭТ, Андерсона, Арановича [14] – также содержат параметр a_m . Физический смысл этого параметра и возможности его интерпретации как емкости статистического монослоя подробно обсуждены [15]. Для набухающих полимеров подобная трактовка лишена смысла в силу объ-

¹ Используемое иногда для таких изотерм название “S-образная” пригодно скорее для кривых с начальным вогнутым и последующим выпуклым участками.

² Обзор этих работ содержится в [11].

емного характера процесса сорбции³, поэтому физический смысл ленгмюровской емкости для них требует особого рассмотрения.

Ряд исследователей [5, 6] полагает, что ленгмюровская емкость представляет собой суммарное количество (в молях) сорбирующих функциональных групп в единице объема или массы полимера, т.е. концентрацию первичных сорбционных центров. При этом обычно подразумевается, что полимер в общем случае состоит из двух типов структурных единиц – более упорядоченных кристаллических доменов (массовая доля которых характеризуется величиной степени кристалличности) и менее упорядоченных аморфных частей. Полагают, что активные группы внутри кристаллитов недоступны молекулам сорбата⁴, а активные группы аморфных частей *равным образом* доступны молекулам сорбата (т.е. первичные сорбционные центры являются энергетически однородными). Поэтому ленгмюровская емкость трактуется как количество сорбирующих центров *в аморфной части полимера*, отнесенное к объему (массе) *всего полимера*. В то же время достаточно давно отмечено [18], что величина a_m , полученная из экспериментальных данных по сорбционному равновесию, существенно занижена по сравнению с концентрацией функциональных групп, рассчитанной на основании химической структуры полимера, даже с учетом степени кристалличности, которую можно определить независимыми методами.

С другой стороны, считают, что величина a_m для уравнения БЭТ в точности соответствует минимуму энтропии сорбции, отсчитываемой от энтропии чистого жидкого сорбтива при той же температуре [15]. Разумно было бы проверить аналогичную гипотезу для уравнений, описывающих сорбцию паров полимерами.

В таблице для каждой из двух сорбционных систем полимер–водяной пар, экспериментально исследованных Фукудой и др. [19], сопоставляются различные величины, которые могут характеризовать концентрацию первичных сорбционных центров в полимере. Параметры a_{m1} – величины сорбции, отвечающие минимуму изменения парциальной молярной энтропии сорбата $\Delta \bar{S}_1$, полу-

величины, характеризующие концентрацию первичных сорбционных центров (моль/100 г сухого полимера) в системах полимер–водяной пар при 303 К по данным [19]

Полимер	a_{m1}	a_m	a_{m2}
I	0.135	0.388	1.22
II	0.0645	0.200	0.540

Примечание. Приведены параметры для обычного вискозного волокна (I) и волокна найлон-6 (II).

чали из функций $\Delta \bar{S}_1(a)$, рассчитанных нами ранее [20]. Ленгмюровские емкости a_m определяли как параметры квазихимической модели сорбции a_m^0 , рассчитанные нами в работе [20], пересчитанные на 303 К по уравнению (17) работы [7]. Концентрации активных групп в аморфной части полимера a_{m2} рассчитывали по формуле

$$a_{m2} = 100(n/M)(1 - X_C), \quad (2)$$

где n – число функциональных групп на одно звено полимера, M – молярная масса звена (г/моль), X_C – степень кристалличности, определенная рентгенографическим методом [19]. Очевидно, что для рассматриваемых параметров справедливо неравенство

$$a_{m1} < a_m < a_{m2}, \quad (3)$$

причем этот результат не может быть случайным, поскольку эти величины различаются в несколько раз. Таким образом, следует констатировать, что в случае набухающих полимерных систем ленгмюровская емкость не равна концентрации функциональных групп в аморфных доменах полимера, а минимум изменения парциальной молярной энтропии вдоль изотермы не совпадает с величиной сорбции, равной ленгмюровской емкости.

Ранее [7] нами уже было высказано предположение, что в любой точке изотермы сорбции лишь часть сорбционно-активных групп в аморфных доменах полимера будет доступна для молекул сорбата. Доля таких групп не может оставаться постоянной вдоль изотермы вследствие "раскрытия" структуры в процессе набухания. Краков применительно к своей модели указывает, что "было сделано предположение о постоянстве общего числа сорбционных центров во всей области изотермы, что ... маловероятно при значительных набуханиях полимера" [11]. Нам представляется, что это замечание равным образом применимо ко всем бинарным моделям сорбции паров набухающими полимерами, а анализ явлений, происходящих при этом в полимере, явится ключом к правильной трактовке смысла ленгмюровской емкости в уравнениях типа (1).

Очевидно, что величина a_{m2} в том виде, как она была определена выше, является верхним преде-

³ Концепция "квазиповерхности" набухающего полимерного сорбента, введенная в работе [8], представляется нам удобной абстракцией, позволяющей развивать аналогию между адсорбцией на открытых поверхностях и сорбцией в полимерах; тем не менее, она, по крайней мере на данном этапе развития, оторвана от реальных представлений о механизме сорбции.

⁴ Показано, что в ряде случаев, когда речь идет о полимерах с объемными боковыми группами, образующими рыхлую кристаллическую структуру, это не так. Например, молекулы воды проникают в кристаллиты кератина шерсти [16] и кристаллы β -лактоглобулина [17].

лом возможного изменения концентрации доступных первичных сорбционных центров вдоль изотермы сорбции. Величина же ленгмюровской емкости (a_m), полученная как параметр одной из бинарных моделей сорбции, является некоторой усредненной величиной. При этом параметр a_{m1} , вероятно, характеризует концентрацию доступных сорбционных центров на начальном участке изотермы сорбции.

Другим возможным объяснением неравенства (3) может служить гипотеза о том, что "дуалистическая" модель структуры аморфно-кристаллических полимеров (сорбирующие аморфные домены, в которых все центры доступны, плюс сорбционно-инертные кристаллиты с недоступными центрами сорбции) является слишком грубым приближением для описания их сорбционных свойств. Это означает, что надмолекулярную структуру полимера следует рассматривать как широкий спектр областей, различающихся между собой по степени упорядоченности макромолекул [21], а следовательно, и по доле доступных для молекул сорбата сорбционных центров, находящихся в указанных областях. В этом случае степень кристалличности будет интегральной, средневзвешенной величиной, существенно зависящей от метода ее определения.

Так или иначе, распространенное представление о том, что обработкой экспериментальных данных по сорбционному равновесию паров на набухающих полимерах в рамках одной из бинарных моделей сорбции можно получить концентрацию функциональных групп полимера в аморфных доменах, является неправильным, а сами бинарные модели сорбции, не учитывающие изменение числа первичных центров сорбции – приближенными.

Попытка развития модели, в которой явным образом учитывается изменение числа доступных сорбционных центров в ходе набухания, была предпринята недавно Мамченко [22]. Однако эта модель не рассматривает возможность сорбции низкомолекулярного вещества на ранее сорбиовавшихся молекулах (характерную, например, для молекул воды), поэтому не описывает сигмоидальные изотермы и имеет ограниченное применение. Серегин и др. [8] предложили оригинальное четырехпараметрическое уравнение изотермы, при выводе которого учтена энергетическая неоднородность первичных ленгмюровских центров (отметим, что в рамках квазихимического подхода к описанию сорбционного равновесия энергетическая неоднородность центров сорбции эквивалентна их неодинаковой доступности для молекул сорбата). Развитие такого рода моделей представляется одной из возможных перспектив развития теории сорбционного равновесия в системах с набухающими полимерными сорбентами.

Разумеется, подобное уточнение модельных представлений неизбежно приведет к увеличению числа параметров уравнений изотермы сорбции, что будет оправдано лишь при существенном улучшении точности описания экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1723.
2. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // Ibid. 1938. V. 60. № 2. P. 309.
3. Кутаров В.В., Кац Б.М. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 10. С. 1854.
4. Anderson R.V. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 4. P. 686.
5. Hailwood A.L., Horrobin S. // Trans. Faraday Soc. B. 1946. V. 42. P. 84.
6. Laatikainen M., Lindström M. // Acta Polytechn. Scand. Chem. Technol. and Met. Ser. 1987. V. 178. № 1. P. 105.
7. Ключев Л.Е., Гребенников С.Ф. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2053.
8. Серегин А.В., Бондарь В.И., Мамтес Б.Р. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1996. Т. 38Б. № 3. С. 535.
9. Barrer R.M., Barrie J.A., Slater J. // J. Polym. Sci. 1958. V. 27. № 115. P. 177.
10. Vieth W.R., Howell J.M., Hsieh J.H. // J. Membr. Sci. 1976. V. 1. P. 177.
11. Краков В.Э. Сорбция и диффузия воды в жесткоцепных полимерах: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1988. 168 с.
12. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. № 8. P. 660.
13. Huggins M.L. // Ibid. 1941. V. 9. № 5. P. 440.
14. Аранович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3000.
15. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
16. Александер П., Ходсон Р.Ф. Физика и химия шерсти: Пер. с англ. / Под ред. А.И. Матецкого, Х.Л. Зайдес. М.: Гизлегпром, 1958. 391 с.
17. Bull H.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1499.
18. Morton W., Hearle J.W.S. Physical Properties of Textile Fibres. Manchester; L.: The Textile Institute, Butterworths, 1962. 608 p.
19. Fukuda M., Ohtani K., Iwasaki M. et al. // J. Soc. Fiber. Sci. & Tech., Japan (Sen-i Gakkaishi). 1987. V. 43. № 11. P. 567.
20. Ключев Л.Е., Гребенников С.Ф. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 534.
21. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. М.: Химия, 1978. 544 с.
22. Мамченко А.В. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 12. С. 2244.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.283:541.183.12

СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ Cr^{5+} В РЯДЕ АНИОНИТОВ ПО ДАННЫМ ЭПР

© 1999 г. Г. П. Вишневская, Р. Ш. Сафин, Е. Н. Фролова

Российская академия наук, Казанский научный центр,
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского

Поступила в редакцию 28.01.98 г.

Методом ЭПР изучена структура комплексов Cr^{5+} , образующихся в анионитах АН-2ФН, АВ-16ГС, АН-31 при сорбции из растворов анионов шестивалентного хрома, и протекающих процессах восстановления $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{5+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$. Найдены экспериментальные условия, позволяющие получать устойчивые во времени промежуточные состояния Cr^{5+} , спектры ЭПР которых являются достаточно информативными. Установлено, что ионы Cr^{5+} стабилизируются в матрице анионитов в виде хромильных комплексов, в которых ближайшее окружение парамагнитного иона существенно зависит от содержания воды в матрице полимеров. Анализ параметров спектров ЭПР показал, что в воздушно-сухих и гидратированных анионитах преимущественно образуются кислородсодержащие комплексы состава $(\text{Cr}=\text{O})(\text{OH})_4$ и $(\text{Cr}=\text{O})(\text{OH})_{4-n}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}$, где OH – спиртовые или фенольные группировки полимера. Показано, что в дегидратированных анионитах создаются условия для образования комплексов со смешанным азот-кислородным окружением. Установлены взаимные превращения центров различного строения в процессах гидратации – дегидратации. Обнаружено образование нитрозильных комплексов хрома в дегидратированных анионитах в присутствии NaNO_2 .

Особенности строения полимерных матриц синтетических ионитов (неравномерность распределения в них функциональных групп, стерические и конформационные факторы) оказывают существенное влияние на процессы комплексообразования сорбированных ионов с полимерными лигандами и способствуют образованию в фазе сшитых полимеров металлоцентров различного состава и строения.

Основная масса работ по металлосодержащим ионитам методом ЭПР выполнена на ионах двухвалентной меди [1]. Хромсодержащие иониты методом ЭПР исследовались мало. Мы считаем необходимым восполнить этот пробел, поскольку ионообменное разделение и концентрирование разновалентных ионов хрома на ионитах представляют интерес, например, для количественного определения содержания токсичного иона Cr^{6+} в растворах, оказывающего вредное влияние на экологическое состояние водоемов. Определение наличия диамагнитного Cr^{6+} методом ЭПР становится возможным в результате восстановительных процессов $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{5+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, протекающих в ряде анионитов [2–4]. Кроме того, как известно, стабилизированные на различных носителях соединения пентавалентного хрома относятся к активным катализаторам и находят широкое применение в различных промышленных процессах [5]. Методом ЭПР достаточно подробно изучено строение центров Cr^{5+} в цеолитах, представляющих собой хромильные ионы $(\text{Cr}=\text{O})^{3+}$ в коорди-

нации укороченной квадратной пирамиды (см. например, [6–9]). Применение ЭПР для исследования комплексов Cr^{5+} в ионообменных смолах, как правило, ограничивалось лишь констатацией сигнала от центров пентавалентного хрома. По-видимому, это связано с недостаточной устойчивостью промежуточного состояния Cr^{5+} в анионитах в результате протекания дальнейшего процесса восстановления до устойчивого иона Cr^{3+} и со сложностями анализа относительно широких линий ЭПР без признаков разрешения анизотропных значений g -факторов.

В настоящей работе мы попытались обойти указанные трудности и с помощью метода ЭПР исследовать структуру комплексов Cr^{5+} , образующихся в анионитах АН-2ФН, АН-31, АВ-16ГС при различном содержании воды в матрице полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В структуре анионитов АВ-16ГС, АН-31 и АН-2ФН присутствуют полиэтиленполиамины, в цепи которых имеются координационно-активные этилендиаминовые группировки. На селективные свойства указанных анионитов существенное влияние оказывает наличие в их структуре также кислородсодержащих ионогенных группировок – спиртовых в АН-31 и АВ-16ГС и фенольных в АН-2ФН, что обуславливает возможность

Значения g -факторов (± 0.005) для комплексов Cr^{5+} в анионитах при различном влагосодержании и способах обработки образцов

Образец	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
Г	1.966	1.982
ВС	1.930	1.983
ДГ	2.000 ($g_{\text{изо}}$)	
Г, pH > 12	1.958	1.970
ДГ, в присутствии NaNO_2	1.946	2.000

реализации не только связей $\text{N} \rightarrow \text{Me}$, но и $\text{O} \rightarrow \text{Me}$ [10].

Как было установлено ранее [3, 4], процесс сорбции Cr^{6+} из растворов анионитами происходит за счет анионного обмена (сорбируется $[\text{C}_2\text{O}_7]^{2-}$), и за счет комплексообразования в матрице полимеров, причем комплексообразующие ионы Cr^{5+} и Cr^{3+} возникают в результате окислительно-восстановительных процессов в указанных анионитах.

Сорбцию ионов хрома проводили ионитами АВ-16ГС, АН-2ФН и АН-31 из водных растворов $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ различных концентраций (0.005–1 М). Время сорбции меняли от 2 мин до 2 ч. Сорбцию

проводили из растворов при значениях pH, близких к нейтральным (pH 4–7) или для получения малых концентраций Cr^{5+} – из сильнощелочных растворов (pH 10–12). Указанные иониты исследовали в воздушно-сухом (ВС), гидратированном (Г) и дегидратированном (ДГ) состояниях. Образцы ВС готовили выдерживанием ионитов на воздухе до постоянной массы. Образцы Г выдерживали в течение суток в дистиллированной воде. Дегидратацию образцов проводили путем термической обработки Г- или ВС-образцов при 378 или 403 К в течение нескольких часов, после чего сразу же запаивали их в измерительные ампулы. Спектры ЭПР регистрировали в X- или Q-диапазонах длин волн при 295 и 100 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сигнал ЭПР от Cr^{5+} возникает уже при пятиминутном контакте анионов с 0.005 М раствором $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (pH 4–7), и даже в этих условиях линия ЭПР часто является дипольно уширенной с плохо разрешенными или неразрешенными значениями анизотропного g -фактора. Чтобы получить данные о строении комплексов Cr^{5+} и их изменениях в зависимости от влажности образцов необходимо иметь информативные сигналы ЭПР. В щелочной среде (pH 10–12) сорбция Cr^{6+} резко снижается [3]. Отсюда и количество восстановленного Cr^{5+} также невелико, и мы наблюдаем сигнал ЭПР практически от полностью изолированных комплексов с достаточно хорошо разрешенными значениями анизотропных g -факторов в ВС- и Г-образцах. Эти сигналы стабильны во времени, т.е. процесс восстановления $\text{Cr}^{5+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ замедлен по сравнению с происходящим в нейтральных средах.

Спектры ЭПР устойчивых соединений Cr^{5+} при различном содержании влаги в образцах представлены на рис. 1. Определенные из эксперимента значения g -факторов приведены в таблице. Оказалось, что форма спектра и значения g -фактора существенно меняются при изменении влажности (рис. 1 (а–з)), но при одинаковом содержании воды мало зависят от марки анионита и не зависят от концентрации сорбированных ионов. Увеличение их концентрации приводит лишь к дипольному уширению линий. Следует отметить, что в Г- и ВС-анионите АН-2ФН, содержащем фенольные группировки, индивидуальные линии спектра Cr^{5+} являются более широкими ($\delta H = 16$ и 24 Гс), чем в анионитах АН-31 и АВ-16ГС ($\delta H = 11$ и 20 Гс), содержащих спиртовые группировки. Поэтому в спектре ЭПР Cr^{5+} в гидратированном АН-2ФН при близости анизотропных значений g -факторов индивидуальная линия от $g_{\parallel}$ маскируется общей шириной линии (рис. 1, б). Симуляция формы спектра ЭПР с учетом возросшей ширины линии показала, что значение $g_{\parallel}$ в АН-2ФН остается та-

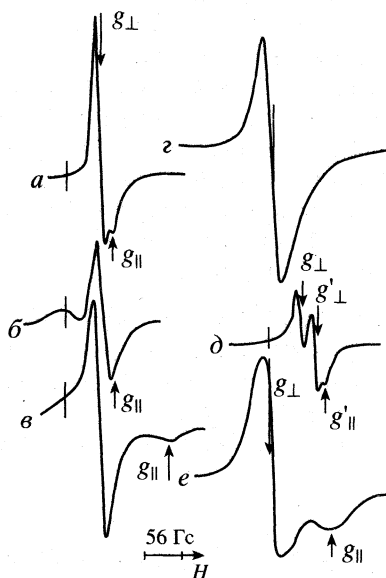


Рис. 1. Спектры ЭПР Cr^{5+} в анионитах при различном содержании воды в образцах и способах их обработки: а – Г, АН-31, АВ-16ГС; б – Г, АН-2ФН; в – ВС-аниониты; г – ДГ-аниониты; д – Г-аниониты при pH > 12; е – ДГ, АН-31, сорбция в присутствии NaNO_2 ; $T = 300$ К. Спектры записаны при различном усилении. Здесь и далее вертикальные линии на спектрах указывают положение сигнала ДФПГ, стрелками указаны положения $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$.

ким же, как в АН-31 и АВ-16Гс. Причина уширения сигнала ЭПР, по-видимому, заключается в разбросе параметров спектров ЭПР отдельных изолированных комплексов вследствие большей жесткости полимерной матрицы АН-2ФН. На это указывает заметно меньшая набухаемость зерен данного анионита по сравнению с АВ-16Гс и АН-31. Кроме того, в АН-2ФН возможен больший вклад в ширину линии дипольных взаимодействий, которые полностью не снимаются при растяжении полимерной матрицы в процессе гидратации.

Значения наблюдаемых g -факторов для ВС-образцов соответствуют ионам Cr^{5+} в чисто кислородном окружении, локализующимся в координации квадратной пирамиды с укороченной хромильной связью [6–9, 11]. При переходе от ВС- к Г-состоянию наблюдается заметное увеличение значения $g_{\parallel}$, в то время как величина $g_{\perp}$ изменяется незначительно (см. таблицу). Примерно вдвое (от 4.1 до 1.9) уменьшается также величина отношения $\Delta g_{\parallel}/\Delta g_{\perp} = (g_{\parallel} - g_{\perp})/(g_{\parallel} - g_{\perp})$, где $g_{\parallel}$ – g -фактор свободного электрона. Этот результат согласуется с данными, полученными для соединений Cr^{5+} в цеолитах при сорбции и десорбции молекул воды [8, 9]. Можно полагать, что в ВС-ионите ион Cr^{5+} координирует пять атомов кислорода (Cr_{50}^{5+}), причем в плоскости металла находятся спиртовые группы (АВ-16Гс, АН-31) или фенольный гидроксил (АН-2ФН). При максимальном содержании влаги в образцах координация Cr^{5+} достраивается до октаэдрической за счет присоединения молекул воды в *транс*-положении к хромильному кислороду. Не исключена также и частичная замена плоскостных ОН-групп на молекулы воды. При увеличении или уменьшении влаги в образцах наблюдается обратимость процессов $\text{Cr}_{50}^{5+} \longleftrightarrow \text{Cr}_{60}^{5+}$. Измерение зависимости интегральной интенсивности спектров ЭПР от температуры (300–50 К) показало, что она подчиняется закону Кюри и, следовательно, в ВС- и Г-ионитах существуют только хромильные соединения.

Для этих соединений орбитальный синглет d_{xy} является основным, а орбитальный дублет d_{xz}, d_{yz} расположен выше основного состояния [11]. Главные компоненты g -тензора для хромильных и ванадийных комплексов с симметрией C_{4v} могут быть описаны следующими выражениями [12]:

$$g_{\parallel} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta} \alpha^2 \beta^2, \quad (1)$$

$$g_{\perp} = g_e - \frac{2\lambda}{\delta} \beta^2 \gamma^2. \quad (2)$$

Здесь коэффициент α является мерой плоскостной σ -связи металла с лигандами, β – плоскостной π -связи, γ – внеплоскостной π -связи, причем значе-

ния α, β, γ , равные единице, соответствуют чисто ионным связям; Δ – величина расщепления в октаэдрическом поле, δ – величина расщепления основного состояния под действием тетрагонального искажения кристаллического поля; λ – константа спин-орбитальной связи. Из (1), (2) находим

$$\Delta g_{\parallel}/\Delta g_{\perp} = 4 \frac{\delta \alpha^2}{\Delta \gamma^2}. \quad (3)$$

Значительное уменьшение отношения $\Delta g_{\parallel}/\Delta g_{\perp}$ при переходе от ВС- к Г-состоянию мы связываем не столько с изменением тетрагонального искажения δ и коэффициента внеплоскостной π -связи γ , а прежде всего с изменением параметра ковалентности α . Действительно, экспериментальные значения $g_{\perp}$ практически одинаковы для ВС- и Г-ионитов (таблица), и, следовательно, величина тетрагонального расщепления δ , согласно формуле (2), не претерпевает заметных изменений в процессе присоединения или удаления молекул воды в *транс*-положении к ильному кислороду. Этот процесс не должен также существенно влиять и на изменение параметра ковалентности γ , поскольку основная его величина обусловлена наличием сильных π -связей с кислородом в вершине квадратной пирамиды [11]. Наблюдаемое уменьшение экспериментальных значений $g_{\parallel}$ (таблица) при переходе от Г- к ВС-состоянию не может быть связано с изменением величины октаэдрического расщепления Δ при неизменности кислородного окружения около иона Cr^{5+} . Поэтому основную роль в уменьшении $g_{\parallel}$ и $\Delta g_{\parallel}$, согласно формулам (1) и (3), мы отводим изменению параметра ковалентности α . Увеличение ковалентности σ -связей металла с лигандами в Г-ионитах может быть обусловлено стерическими факторами, так как в набухшем полимере активные группировки становятся более подвижными, способствуя лучшему перекрыванию электронных облаков центрального иона и полимерных лигандов (R–ОН).

Применяя выражения (1) и (2), мы сделали приближенные оценки параметров ковалентности α и γ . Для величин Δ и δ , которые определяются из оптических спектров отражения или поглощения, мы использовали литературные данные. Для различных хромильных комплексов с кислородным окружением они имеют достаточно близкие значения: $\Delta = 18200 \text{ см}^{-1}$ и $\delta = 13500 \text{ см}^{-1}$ [11, 13]. При выборе значения константы спин-орбитальной связи λ предполагалось, что эффективный заряд на центральном ионе близок к 2, т.е. $\lambda = 230 \text{ см}^{-1}$ [13]. Используя экспериментальные значения $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ для комплексов Cr^{5+} , получаем: в Г-ионите $\alpha\beta = 0.58$ и $\beta\gamma = 0.77$; в ВС-ионите $\alpha\beta = 0.83$ и $\beta\gamma = 0.68$, т.е. влияние ковалентности как в σ -, так и π -связях достаточно сильное. Можно полагать, что наибольший вклад в ковалентность π -связей обязан

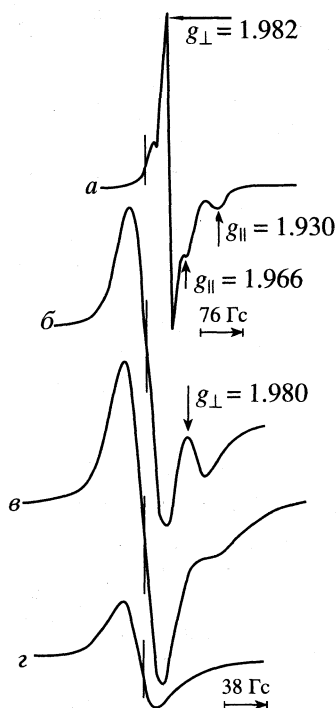


Рис. 2. Спектры ЭПР Cr^{5+} в анионитах: а – промежуточный спектр, полученный в процессе мягкой сушки при комнатной температуре; спектры б–г получены в результате сушки при 378–403 К в сушильном шкафу в течение 1, 2 и 5 ч соответственно.

атому кислорода в вершине квадратной пирамиды (коэффициент γ). Поэтому, если положить $\beta \approx 1$, тогда $\alpha = 0.58$ и $\gamma = 0.77$ для комплексов Cr^{5+} в Г-ионитах и $\alpha = 0.83$ и $\gamma = 0.68$ для комплексов Cr^{5+} в ВС-ионитах. В данном случае мы можем судить не об абсолютных величинах α и γ , но о тенденции их изменения. Величина γ , как и следовало ожидать, мало изменяется, если в *транс*-положении к ильному кислороду присоединяется молекула воды. Величина же α заметно уменьшается в гидратированных ионитах.

В ДГ-ионитах, из которых при сушке полностью удалялась вода, наблюдается другой вид сигнала (см. рис. 1, г), а именно, изотропная линия с $g = 2$, ширина которой составляет 26–33 Гс в зависимости от марки ионита. Заметим, что возрастание ширины линии по сравнению с ВС- и особенно Г-ионитами может быть обязано как скрытой анизотропии g -фактора, так и значительному диполь-дипольному вкладу, возникающему за счет сближения парамагнитных центров при сжатии полимерных цепей в процессе дегидратации. Поскольку в Q -диапазоне длин волн мы получили сигнал, полностью идентичный наблюдаемому в X -диапазоне, то основной вклад в ширину линии дают диполь-дипольные взаимодействия, которые могут маскировать небольшую анизотропию g -фактора, если таковая существует.

Мы полагаем, что в ДГ-ионитах происходит перестройка ближайшего окружения Cr^{5+} за счет того, что в комплексообразовании, наряду с ОН-группами полимера, начинают принимать участие и этилендиаминовые группировки. В результате деформация комплексов увеличивается, причем возрастает не только величина расщепления, связанная с тетрагональным искажением кристаллического поля, но и величина октаэдрического расщепления, так как, согласно спектрохимическому ряду, величина Δ растет при замене кислородных лигандов на азотные [14]. Усиливается также и ковалентность связи металла с азотсодержащими лигандами, причем возможно усиление как σ -связи, так и внеплоскостной π -связи (коэффициенты α^2 и γ^2 уменьшаются). В этих условиях, согласно формулам (1) и (2), значения $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ стремятся к чисто спиновой величине g -фактора. Отметим, что сигнал при $g = 2$ наблюдается не только в полностью дегидратированных ионитах, но и в виде очень слабой примеси в ВС- и даже Г-ионитах (рис. 1, б, в; рис. 2, а).

Таким образом, несмотря на избыток аминогрупп по сравнению с гидроксогруппами, связь Cr^{5+} с кислородными лигандами является преимущественной. Это не противоречит известным данным [10], по которым ион Cr^{5+} , изоэлектронный Mo^{5+} , может быть отнесен к группе ионов, образующих с кислородом более прочные связи, чем с азотом. Комплексы со смешанным азот-кислородным окружением в нашем случае образуются лишь при очень больших локальных концентрациях азотных группировок, достигаемых при дегидратации ионита.

В процессе медленной сушки образцов в спектре ЭПР можно одновременно наблюдать сигналы от всех разновидностей комплексов и их взаимные переходы. На рис. 2, а приведен спектр Cr^{5+} , полученный при мягкой сушке образцов на воздухе при комнатной температуре, а на рис. 2, б–г при сушке в шкафу при 378–403 К в зависимости от времени дегидратации. В последнем случае наблюдается перекачка уширенного анизотропного сигнала с $g_{\perp} = 1.983$ в изотропный с $g = 2$. Процесс ДГ $\rightarrow$ Г является обратимым, но протекает значительно медленнее, чем ВС $\rightarrow$ Г.

Перестройка ионитных комплексов наблюдается также при дополнительной химической обработке образцов. Так, при избытке щелочи ($\text{pH} > 12$), вне зависимости от того, создавалась ли большая величина pH за счет обработки ионита раствором NaOH , KOH или NH_4OH , наряду с сигналом, характерным для комплексов Cr^{5+} в Г-ионитах, появляется дополнительный анизотропный сигнал с $g_{\perp} = 1.970 \pm 0.005$ и $g_{\parallel} = 1.958 \pm 0.005$ (рис. 1, д). Мы полагаем, что данный сигнал обязан хромильным комплексам, в которых молекулы воды, находящиеся в ближайшем окружении

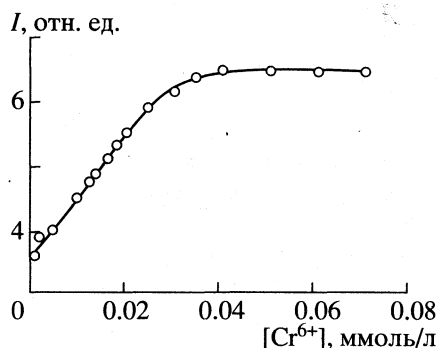


Рис. 3. Калибровочный график зависимости относительной интенсивности спектра ЭПР Cr^{5+} в АН-2ФН от содержания ионов Cr^{6+} в растворе.

хрома, замещаются на ОН-группы, не связанные с матрицей полимера.

Сорбция Cr^{6+} из водных растворов в присутствии соли NaNO_2 с последующей сушкой ионита при 378–403 К приводит к возникновению устойчивого сигнала ЭПР, форма спектра которого (рис. 1, e) и значения $g_{\parallel} = 1.946 \pm 0.005$ и $g_{\perp} = 2 \pm 0.005$ согласуются с литературными данными для нитрозильного комплекса $\text{Cr}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5^{2+}$ [15]. Отметим, что влияние NaNO_2 проявляется только при полном удалении влаги.

Очень устойчивые комплексы Cr^{5+} получены нами при обработке водным раствором $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ряда пищевых продуктов (творог, сублимированные яичные желток и белок). В этом случае, по-видимому, образуются комплексы Cr^{5+} с аминокислотами, набор которых присутствует в пищевых продуктах. Дальнейшее восстановление $\text{Cr}^{5+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ в них происходит очень медленно в течение нескольких месяцев.

Как мы уже упоминали [16], сигнал ЭПР ионов Cr^{5+} в анионитах может быть использован для определения микропримесей токсичных соединений шестивалентного хрома в технической или питьевой воде. В качестве примера на рис. 3 для определенной навески анионита АН-2ФН приведен калибровочный график зависимости относительной интенсивности спектра ЭПР Cr^{5+} от концентрации ионов Cr^{6+} в растворе. Определение содержания шестивалентного хрома в водной пробе производят по формуле

$$c_{\text{обр}} = c_{\text{эт}} I_{\text{обр}} / I_{\text{эт}}, \quad (4)$$

где $c_{\text{обр}}$ и $c_{\text{эт}}$ — концентрации ионов Cr^{6+} в исследуемом и эталонном растворах соответственно, $I_{\text{обр}}$ и $I_{\text{эт}}$ — интенсивности линий ЭПР в спектрах исследуемой и эталонной навесок ионита. Все изменения для образца и эталона проводятся при строго одинаковых условиях эксперимента. Определение содержания Cr^{6+} в водной пробе по интенсивности сигнала ЭПР ионов Cr^{5+} в анионите наиболее эффективно при малых концентрациях Cr^{6+} в растворе (от 10^{-4} до 3×10^{-2} ммоль/л). Для определения более высоких концентраций Cr^{6+} (до 0.4 ммоль/л) в качестве эталона следует использовать сигналы ЭПР ионов Cr^{3+} в анионите [16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишневская Г.П., Молочников Л.С., Сафин Р.Ш. ЭПР в ионитах. М.: Наука, 1992. 165 с.
2. Григорьева Г.А., Потапов В.К., Измаилов Д.Г. и др. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ГУ, 1982. Вып. 15. С. 19.
3. Гуцану В.Л., Мунтян С.А. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 9. С. 1981.
4. Вишневская Г.П., Сафин Р.Ш., Фролова Е.Н., Константинов В.Н. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 12. С. 2203.
5. Швец В.А. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 3. С. 427.
6. Боресков Г.К., Буканаева Ф.М., Дзисько В.А. и др. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. Вып. 3. С. 434.
7. Van Reijen L.L., Cossee P. // Disc. Faraday Soc. 1996. V. 41. P. 277.
8. Слинкин А.А., Кучеров А.В., Горяченко С.С. и др. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 1. С. 184.
9. Cordischi D., Campa C.M., Indovina V. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 1. P. 207.
10. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
11. Van Reijen L.L. Electron spin resonance studies of pentavalent and trivalent chromium. Amsterdam, 1964. 134 p.
12. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970. 447 с.
13. Derouane E.J., Ouhadi T. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 31. № 1. P. 70.
14. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965. 426 с.
15. Goodman B.A., Raynor J.B., Symons M.C. // J. Chem. Soc. (A). 1968. V. 8. P. 1973.
16. Вишневская Г.П., Сафин Р.Ш., Фролова Е.Н., Провсирин А.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1647.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544.25

**ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ ПРЯМОЙ ЗАДАЧИ
НЕЛИНЕЙНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 1999 г. В. П. Шкилев

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 17.02.98 г.

Предложен численный метод решения системы дифференциальных уравнений равновесно-дисперсионной модели нелинейной газовой хроматографии. Показано, что метод может быть использован для повышения точности определения изотермы адсорбции из газохроматографических данных при низких эффективностях колонки и высоких парциальных давлениях сорбата.

В [1] предложен итерационный метод определения изотермы адсорбции из газохроматографических данных, позволяющий повысить точность определения изотермы адсорбции при низких эффективностях колонки и высоких парциальных давлениях сорбата. Использование этого метода имеет смысл только в том случае, если система дифференциальных уравнений, моделирующая колонку, решается с достаточно высокой точностью. Эффективный численный метод, пригодный для этой цели, предложен в [2–4], однако, он применим только при числе теоретических тарелок N_T , превышающем несколько сотен [5]. При низких эффективностях колонки ($N_T < 500$) такие расчеты имеют низкую точность, причем указанный метод не дает возможности не повысить точность расчетов, ни оценить величину погрешности.

В данной работе предлагается метод, свободный от этих недостатков. Метод может быть отнесен к классу методов расщепления [6].

Система уравнений равновесно-дисперсионной модели нелинейной газовой хроматографии может быть представлена в следующем виде [5, 7]:

$$\frac{\partial}{\partial t}[p + Fq(p)] + \frac{\partial}{\partial z}[up] = D \frac{\partial^2 p}{\partial z^2}, \quad (1a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}[Fq(p)] + \frac{\partial}{\partial z}[uP] = 0, \quad (1б)$$

$$P(z) = P_0 \left\{ \left\{ \frac{P_i}{P_0} \right\}^2 - \frac{z}{L} \left[\left\{ \frac{P_i}{P_0} \right\}^2 - 1 \right] \right\}^{0.5}. \quad (1в)$$

Здесь p – парциальное давление сорбата, Па; u – линейная скорость газового потока, м/с; P – давление газа в колонке, Па; D – коэффициент продольной дисперсии, м²/с, связанный с высотой, эквивалентной теоретической тарелке, (H) соотношением $D = Hu/2$; $F = mRT/V$, кг Дж/(моль м³); m – масса адсорбента, кг; V – свободный объем ко-

лонки, м³; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); T – температура, К; z – расстояние вдоль колонки, м; t – время, с; $q(p)$ – изотерма адсорбции, моль/кг; P_i – давление на входе в колонку, Па; P_0 – давление на выходе из колонки, Па; L – длина колонки, м.

В расчетной области $0 \leq z \leq L$ вводится сетка узлов z_i :

$$z_i = ihz, \quad i = 0, 1, \dots, N, \quad hz = L/N.$$

В произвольный момент времени парциальное давление сорбата и скорость газового потока определяются их значениями p_i и u_i в узлах сетки z_i . Переход от значений давления и скорости в момент времени t к их значениям $\bar{p}_i$ и $\bar{u}_i$ в более поздний момент времени $t + ht$ осуществляется в четыре этапа.

На первом этапе рассматривается только конвективный перенос сорбата вдоль колонки, описываемый уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t}[p + Fq(p)] + \frac{\partial}{\partial z}[up] = 0. \quad (2)$$

Уравнение (2) решается методом характеристик [8]. Уравнения характеристик имеют следующий вид:

$$dz/dt = u/(1 + Fk), \quad (3a)$$

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{p}{1 + Fk} \frac{\partial u}{\partial z}. \quad (3б)$$

Здесь k – производная изотермы по давлению. Поскольку на первом этапе изменение скорости со временем не рассматривается, частную производную в уравнении (3б) можно заменить на обыкновенную. Если после этого уравнение (3б) разделить на уравнение (3а), то получим уравнение, интегрирующееся в явном виде:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{p}{u} \frac{du}{dz}. \quad (4)$$

Интегралом уравнения (4) является функция

$$pu = \text{const.} \quad (5)$$

Результатом первого этапа будет перемещение значений p_i в соответствии с уравнением (3а) на расстояние

$$\Delta z_i = \frac{u_i}{1 + Fk_i} ht, \quad (6)$$

а также изменение величин парциальных давлений в соответствии с уравнением (5):

$$\hat{p}_i = p_i u_i / \hat{u}_i. \quad (7)$$

Здесь $\hat{u}_i$ — значение скорости в точке

$$\hat{z}_i = z_i + \Delta z_i,$$

а $\hat{p}_i$ — значение парциального давления сорбата в той же точке.

На втором этапе осуществляется перенос значений давления с сетки $\hat{z}_i$ на неподвижную сетку z_i , а также в случае необходимости корректировка пика. Перенос значений с одной сетки на другую осуществляется по формуле линейной интерполяции:

$$p'_i = \hat{p}_j + \frac{\hat{p}_{j+1} - \hat{p}_j}{\hat{z}_{j+1} - \hat{z}_j} (z_i - \hat{z}_j). \quad (8)$$

Индекс j здесь определяется условиями $\hat{z}_j \leq z_i < \hat{z}_{j+1}$. Необходимость в корректировке пика возникает в тех случаях, когда некоторые концентрации в результате их передвижения на первом этапе обгоняют другие концентрации. В таких случаях давление оказывается неоднозначной функцией координаты. Корректировка заключается в том, что в местах неоднозначности все значения, кроме наибольшего, отбрасываются, и затем пик нормируется таким образом, чтобы суммарное количество сорбата в колонке оставалось постоянным. Это достигается за счет отсечения передней части пика. (Рассматривается случай изотермы, выпуклой к оси адсорбции. В случае изотермы, выпуклой к оси давлений, корректировать необходимо заднюю часть пика.).

На третьем этапе рассматривается процесс дисперсионного размывания пика, описываемый уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t} [p + Fq(p)] = D \frac{\partial^2 p}{\partial z^2}. \quad (9)$$

Уравнение (9) решается с использованием чисто неявной разностной схемы [9], которая дает следующую систему разностных уравнений:

$$\begin{aligned} \bar{p}_i + Fq(\bar{p}_i) - p'_i - Fq(p'_i) = \\ = \frac{Dht}{(hz)^2} (\bar{p}_{i+1} + \bar{p}_{i-1} - 2\bar{p}_i), \quad i = 1, \dots, N-1. \end{aligned} \quad (10)$$

В этих уравнениях значения p'_i известны: это — те значения, которые найдены на первом и втором этапах. Неизвестными являются $\bar{p}_i$, $\bar{p}_{i-1}$ и $\bar{p}_{i+1}$.

К этой системе уравнений необходимо присоединить уравнения, выражающие граничные условия. Если в качестве граничных условий взять условия отсутствия на границах расчетной области диффузионных потоков массы, то получим следующие уравнения:

$$\bar{p}_0 = \bar{p}_1, \quad \bar{p}_N = \bar{p}_{N-1}. \quad (11)$$

Если изотерма адсорбции линейна $q = kp$, то данная система уравнений будет линейной с трехдиагональной матрицей:

$$a_i \bar{p}_{i-1} - b_i \bar{p}_i + c_i \bar{p}_{i+1} = -f_i, \quad i = 1, \dots, N-1, \quad (12)$$

где

$$a_i = c_i = Dht/hz^2, \quad b_i = 1 + 2a_i + Fk, \quad (13)$$

$$f_i = p'_i + Fkp'_i.$$

Эта система уравнений решается методом прогонки [9]. Вначале вычисляются прогоночные коэффициенты по формулам

$$\begin{aligned} \alpha_0 = 1, \quad \beta_0 = 0, \\ \alpha_i = c_i / (b_i - \alpha_{i-1} a_i), \\ \beta_i = (f_i + \beta_{i-1} a_i) / (b_i - \alpha_{i-1} a_i), \\ i = 1, \dots, N-1, \end{aligned} \quad (14)$$

а затем с использованием данных коэффициентов находятся давления:

$$\begin{aligned} \bar{p}_N = \beta_{N-1} / (1 - \alpha_{N-1}), \\ \bar{p}_i = \alpha_i \bar{p}_{i+1} + \beta_i, \quad i = N-1, \dots, 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Если изотерма адсорбции нелинейна, то система уравнений (10) также будет нелинейной, и для ее решения необходимо использовать какой-либо итерационный метод. Наиболее простой подход состоит в том, чтобы многократно повторять вычисления по формулам (14), (15) с измененными коэффициентами b_i и f_i :

$$b_i^l = 1 + 2a_i, \quad f_i^l = p'_i + F[q(p'_i) - q(p_i^{l-1})]. \quad (16)$$

Здесь индекс l указывает номер итерации. При вычислении коэффициентов f_i на l -й итерации ис-

пользуются давления с $(l-1)$ -й итерации. На первой итерации давления p_i^0 считаются равными p_i^1 .

Более эффективен следующий подход. Представим в уравнении (10) изотерму $q(\bar{p}_i)$ в виде

$$p_i^l q(p_i^{l-1})/p_i^{l-1},$$

т.е. умножим и разделим ее на давление, причем давление, стоящее в числителе, на l -й итерации будем рассматривать как неизвестное, а давление, стоящее в знаменателе, будем считать равным давлению, найденному на $(l-1)$ -й итерации.

В таком случае коэффициенты b_i^l и f_i^l в уравнениях (12) будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} b_i^l &= 1 + 2a_i + Fq(p_i^{l-1})/p_i^{l-1}, \\ f_i^l &= p_i^l + Fq(p_i^l). \end{aligned} \quad (17)$$

Видно, что в случае линейной изотермы коэффициенты b_i и f_i , вычисленные по формулам (17), совпадут с вычисленными по формулам (13). Следовательно, уже после первой итерации будет найдено решение, в то время как использование формул (16) и в линейном случае требует повторения итераций. В общем случае использование формул (17) вместо (16) также ускоряет сходимость итераций.

На четвертом этапе из уравнения (16) определяются значения скорости в момент времени $t + ht$. Если непосредственно в уравнении (16) производные заменить разностями, то получится следующее разностное уравнение:

$$\bar{u}_{i+1}P_{i+1} = \bar{u}_iP_i + \frac{hz}{ht}F[q(\bar{p}_i) - q(\bar{p}_i)]. \quad (18)$$

Уравнением (18) можно пользоваться для вычисления скоростей только в тех случаях, когда второе слагаемое в его правой части мало по сравнению с первым, в противном случае вычисления могут оказаться неустойчивыми. Чтобы получить разностное уравнение, устойчивость которого не зависит от отношения шагов hz/ht , уравнение (16) перед заменой в нем производных разностями можно преобразовать путем исключения из него производной по времени с помощью уравнения (1а). В результате получится следующее уравнение:

$$\frac{\partial Pu}{\partial z} = \frac{Fk}{1 + Fk} \left(\frac{\partial pu}{\partial z} - D \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \right). \quad (19)$$

Разностный аналог этого уравнения

$$\begin{aligned} \bar{u}_{i+1}(P_{i+1} - Ap_{i+1}) &= \bar{u}_i(P_i - Ap_i) - \\ &- \frac{AD}{hz}(p_{i+2} + p_i - p_{i+1}). \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь

$$A = \frac{F(q_{i+1} - q_i)}{p_{i+1} - p_i + F(q_{i+1} - q_i)}.$$

Итак, для нахождения давлений и скоростей в момент времени $t + ht$ необходимо проделать следующие вычисления.

1. По формуле (6) найти сетку узлов $\hat{z}_i$. В общем случае эта сетка будет неравномерной.

2. По формулам линейной интерполяции найти значения скоростей $\hat{u}_i$ в узлах $\hat{z}_i$.

3. По формуле (7) найти значения давления $\hat{p}_i$ в узлах $\hat{z}_i$.

4. По формуле (8) перенести значения давления с сетки $\hat{z}_i$ на равномерную сетку z_i . Эта равномерная сетка не обязательно должна совпадать с той, на которой были определены давления и скорости в момент времени t . Можно на каждом шаге по времени вводить новую сетку, согласованную с новым положением пика в колонке. Если, например, проба находится где-то вблизи от входа в колонку, то нет смысла распространять расчетную область на всю длину колонки. Ясно, что в части колонки, близкой к выходу, в таком случае концентрации сорбата будут равны нулю. За счет уменьшения величины расчетной области можно сократить объем вычислений.

Устранение неоднозначности в давлениях не требует каких-либо дополнительных вычислений. В ходе интерполяции автоматически будут отбрасываться все значения концентраций, кроме одного.

5. Найти такое значение j , при котором удовлетворяются условия

$$\begin{aligned} \sum_0^j (p_i + Fq_i)hz &\leq Q, \\ \sum_0^{j+1} (p_i + Fq_i)hz &> Q, \end{aligned}$$

здесь Q – количество сорбата в колонке.

6. Положить $p_i = 0$ для всех $i > j$.

Пункты 5 и 6 выполняются только в том случае, если передний фронт пика еще не достиг выхода из колонки и в давлениях имеется неоднозначность.

7. По формулам (14), (15), (17) найти окончательные значения давлений $\bar{p}_i$ в момент времени $t + ht$. При этом итерации не обязательно повторять до полной сходимости. Можно остановиться после нескольких итераций. Это будет означать, что вычисления ведутся не по чисто неявной схе-

ме (10), а по некоторой схеме, промежуточной между чисто явной и чисто неявной.

8. По формуле (20) последовательно, начиная с $\bar{u}_1$, найти скорости в момент времени $t + ht$. Скорость на входе в колонку $\bar{u}_0$ предполагается известной.

В случае, если изотерма адсорбции линейна и скорость потока постоянна, то при помощи принципа максимума [9], можно доказать безусловную устойчивость метода. Практика расчетов показывает, что и в общем случае проблем с устойчивостью не возникает.

Тестирование метода проводилось на задаче, имеющей аналитическое решение [10]. Задача заключается в решении уравнения

$$\frac{\partial}{\partial t}[Fq(p)] + \frac{\partial}{\partial z}[up] = D \frac{\partial^2}{\partial z^2} p, \quad (21)$$

где $q(p) = ap/(1 + bp)$. В качестве начального условия берется дельта-функция: $p(0, z) = \delta(z)$.

Решение этой задачи выражается формулой

$$p = \frac{\text{th} \frac{ubQ}{2GD}}{ub} \times \left(\frac{D\Gamma}{\pi t} \right)^{0.5} \times \exp \left(-\frac{\Gamma y^2}{4Dt} \right) \left\{ 1 - \text{th} \left(\frac{ubQ}{2GD} \right) \Phi \left[\frac{y}{2} \left(\frac{\Gamma}{Dt} \right)^{0.5} \right] \right\}, \quad (22)$$

где $\Gamma = aF$, $Q = \int Fq(p)dz$, Φ – функция ошибок, y – величина, задаваемая неявной функцией

$$y = z - \frac{u}{\Gamma}t + \frac{D}{u} \left\{ 1 - \text{th} \left(\frac{ubQ}{2GD} \right) \Phi \left[\frac{y}{2} \left(\frac{\Gamma}{Dt} \right)^{0.5} \right] \right\}. \quad (23)$$

Сравнение численных решений с аналитическим показывает, что метод является сходящимся, и для определения времени удерживания с точностью 0.1%, как правило, достаточно взять ~400 узлов сетки по z и примерно столько же шагов по времени. Устойчивость метода не зависит от величины шагов hz и ht и от их отношения hz/ht , т.е. метод безусловно устойчив.

На рис. 1 пик, полученный численным методом, сравнивается с найденным по формуле (22). Хотя корректировка пика производится не вполне корректно, без учета реального механизма, препятствующего появлению неоднозначности, тем не менее расчетный пик не отличается по своей форме от точного. Это объясняется тем, что при тех величинах шагов, которые требуются для достижения приемлемой точности расчетов, корректировать пик приходится только на нескольких первых шагах по времени. Возникающее на этих шагах отклонение формы расчетного пика

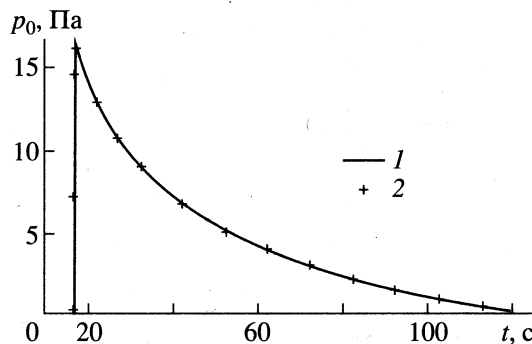


Рис. 1. Сравнение численного решения уравнения (21) с аналитическим решением (22). Длина колонки 1 м, скорость потока на выходе из колонки 0.1 м/с, коэффициент дисперсии 2×10^{-4} м²/с, параметры изотермы Ленгмюра: $a = 1.75 \times 10^{-6}$ моль/(кг Па), $b = 1 \times 10^{-1}$ Па⁻¹, $F = 6.65 \times 10^6$ кг Дж/(моль м³). Численное решение получено при 300 узлах пространственной сетки и 338 шагах по времени; 1 – численное решение, 2 – аналитическое; p – парциальное давление сорбата на выходе из колонки.

от его истинной формы в дальнейшем устраняется за счет его расширения вследствие влияния коэффициента дисперсии и нелинейности изотермы.

В случае необходимости корректировку пика можно выполнять более аккуратно, с использованием теории образования перехлеста [11] и с учетом формулы для скорости движения разрыва

$$v = (u_0 p_0 - u_1 p_1) / (p_0 + Fq_0 - p_1 - Fq_1), \quad (24)$$

здесь u_0 , p_0 и q_0 – значения скорости, давления и адсорбции перед фронтом разрыва, а u_1 , p_1 и q_1 – их значения за фронтом разрыва. Частный случай этой формулы при $p_1 = q_1 = 0$ приведен в [12]. В общем случае она получается в результате следующих рассуждений.

Пусть за время Δt фронт проходит расстояние от точки z_0 до точки z_1 . За это время через сечение z_0 в ячейку $\Delta z = z_1 - z_0$ войдет количество сорбата, равное $p_0 u_0 s \Delta t$, а через сечение z_1 из нее выйдет количество сорбата, равное $p_1 u_1 s \Delta t$, где s – площадь поперечного сечения колонки, доступная для газа. В самой ячейке количество сорбата изменится от $(p_0 + Fq_0)s\Delta z$ до $(p_1 + Fq_1)s\Delta z$. Записывая баланс массы, получим

$$(u_0 p_0 - u_1 p_1) \Delta t = (p_0 + Fq_0 - p_1 - Fq_1) \Delta z. \quad (25)$$

Отсюда находим скорость движения фронта, которая равна $\Delta z / \Delta t$.

На рис. 2 сравниваются хроматографические пики, полученные методом, предложенным в [2–4] и в данной работе. При расчетах методом [2–4] величину шагов необходимо задавать следующим образом:

$$hz = L/N_T, \quad ht = 2hz(1 + k)/u.$$

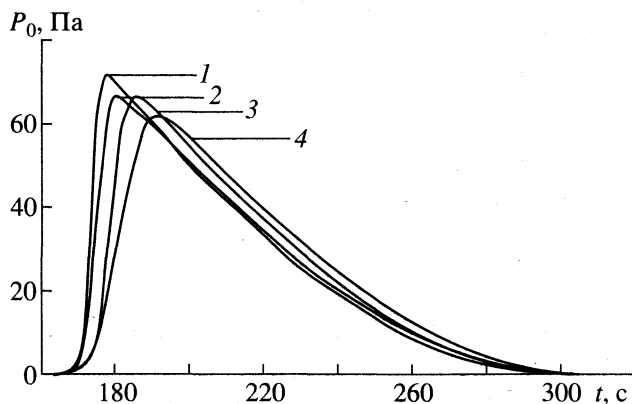


Рис. 2. Пики 1 и 2 получены предложенным в данной работе методом при $N_T = 500$ и 300; 3 и 4 – методом, предложенным в [2–4]. Длина колонки 1 м, скорость потока на выходе из колонки 0.067 м/с, $F = 1.61 \times 10^6$ кг Дж/(моль м³), параметры изотермы Ленгмюра: $a = 8.1 \times 10^{-6}$ моль/(кг Па), $b = 2.67 \times 10^{-3}$ Па⁻¹, перепад давлений по длине колонки 0.5 атм.

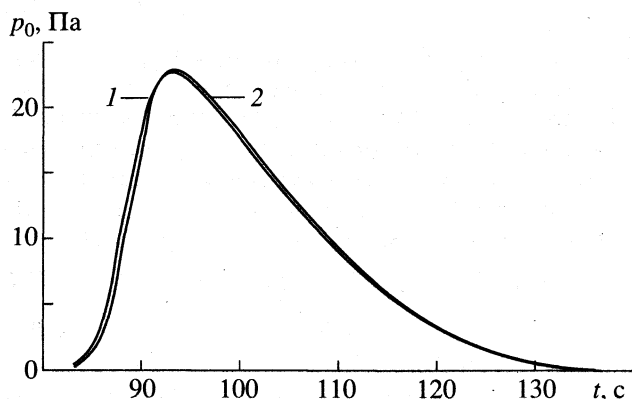


Рис. 3. Пик 1 получен с использованием на выходе из колонки граничного условия (11), длина колонки 1 м; пик 2 – в предположении, что концентрации измеряются внутри колонки на расстоянии 1 м от входа при длине колонки, превышающей 1 м. Скорость потока на выходе из колонки 0.1 м/с, коэффициент дисперсии -2×10^{-4} м²/с, параметры изотермы Ленгмюра: $a = 1.75 \times 10^{-6}$ моль/(кг Па), $b = 5 \times 10^{-3}$ Па⁻¹, $F = 6.65 \times 10^6$ кг Дж/(моль м³).

При малых значениях N_T шаги будут относительно велики, и, следовательно, будет велика погрешность дискретизации. Уменьшить ее метод не дает возможности. Метод же, предложенный в

данной работе, позволяет за счет уменьшения шагов сделать погрешность дискретизации малой. Этим объясняются различия в результатах, полученных двумя методами. Второй причиной расхождений является различие в граничных условиях на выходе из колонки. В данной работе используется условие (11), а в [2–4] условие на выходе вообще игнорируется, так как там фактически решается уравнение первого порядка, не требующее постановки граничного условия на выходе. Как показывают расчеты, граничное условие на выходе из колонки может влиять на времена удерживания модельных пиков. О степени этого влияния можно судить по пикам, изображенным на рис. 3. Времена удерживания, определенные по этим пикам, различаются на ~1%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шкилев В.П., Богилло В.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 72.
2. Rouchon P., Schomauer M., Valentin P., Guiochon G. // Sep. Sci. Technol. 1987. V. 22. P. 1793.
3. Rouchon P., Schonauer M., Valentin P. et al. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 2076.
4. Guiochon G., Golshan-Shirazi S., Jaulmes A. // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 1856.
5. Roles J., Guiochon G. // J. Chromatogr. 1992. V. 589. P. 223.
6. Марчук Г.И. Методы расщепления. М.: Наука, 1988. С. 85.
7. Roles J., Guiochon G. // J. Chromatogr. 1992. V. 591. P. 245.
8. Эльсгольц Л.Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. М.: Наука, 1969. С. 241.
9. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978. 512 с.
10. Аринштейн А.Э. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 58. № 7. С. 1773.
11. Зельдович Я.Б., Мышкис А.Д. Элементы математической физики. М.: Наука, 1973. С. 86.
12. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. С. 56.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.128+541.141

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД НА ПОВЕРХНОСТИ МАССИВНЫХ И НАНЕСЕННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЬ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

© 1999 г. К. А. Колмаков, В. Н. Пак

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

Поступила в редакцию 16.03.98 г.

Определены скорости фотокаталитической (газ–твердое тело) реакции парциального окисления метилового спирта в формальдегид с участием высших оксидов ванадия, молибдена и вольфрама в массивном и нанесенном на поверхность силикагеля состояниях. Полученные результаты сопоставлены со структурно-химическими особенностями и спектрами переноса заряда катализаторов.

Фотокаталитические свойства ряда твердых оксидов и халькогенидов переходных металлов проявляются при возбуждении в них электронных переходов с переносом заряда (ПЗ), имеющих окислительно-восстановительную природу и высокие коэффициенты поглощения [1–3]. Активность фотокатализаторов в различных реакциях сопоставляется, как правило, с положением валентной зоны и зоны проводимости, уровня Ферми, плотностью и энергетикой поверхностных состояний, подвижностью носителей заряда. Совместность действия указанных факторов существенно затрудняет получение надежных корреляций с каталитической активностью, отодвигая зачастую на второй план химические особенности поведения изучаемых систем. Так, например, для наиболее тщательно исследованной реакции фоторазложения воды на широкозонных полупроводниках ни в одной из упомянутых в обзорах [1–3] работ не рассматривалась специфика ее адсорбированного состояния.

О возможности парциального окисления спиртов при облучении водно-спиртовых дисперсий полупроводников сообщалось неоднократно, однако, сравнение имеющихся результатов [3–6] затруднено вследствие их фрагментарности и несопоставимости условий экспериментов. Исследовано также газофазное фотокаталитическое окисление спиртов на некоторых оксидах переходных металлов [7–10]. Установлено [7, 8] участие собственного структурного кислорода оксидов титана и цинка (при их активации в ближней УФ-области) в окислении изопропилового спирта в ацетон. Существенной следует считать также необходимость проведения фотокатализа при некотором повышении температуры, обеспечивающем десорбцию продуктов реакции (прежде всего, воды) [7–10]. В связи с этим в ряде случаев

приходится осуществлять разделение термического и светового вкладов в общую активность катализаторов. Такой подход использован [9] при исследовании окисления метанола нанесенными оксидными контактами V_2O_5/TiO_2 и MoO_3/TiO_2 ; в результате получены основания считать, что темновой и фотокаталитический процессы протекают на одних и тех же поверхностных центрах.

Анализ литературы [1–10] свидетельствует об отсутствии попыток сравнительных исследований фотокаталитических свойств в ряду систем, потенциально активных в реакции окисления метанола. В связи с этим в данной работе было изучено фотоокисление паров CH_3OH на поверхности высших оксидов ванадия, молибдена и вольфрама в массивном и нанесенном на инертный носитель – силикагель состояниях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесение оксидов V_2O_5 , MoO_3 и WO_3 на поверхность промышленного силикагеля КСК-2.5 (удельная поверхность $270\text{ м}^2/\text{г}$), очищенного от примесей [11], осуществляли пропиткой носителя водными растворами соответственно метаванадата, парамолибдата и вольфрамата аммония с последующим высушиванием и прокаливанием при 400°C . Содержание (от 2 до 27 мас. %) нанесенных компонентов устанавливали весовым способом и (после их перевода в раствор) известными методами количественного анализа [12]. Поликристаллические оксиды получали термическим разложением указанных выше солей. Порошки фотокатализаторов распределяли на плоской стеклянной “лодочке” площадью 4 см^2 , помещенной внутри реактора и освещаемой через кварцевое окно. Возможность сопоставления результатов обеспечивалась сохранением во всех

Скорость окисления метилового спирта в формальдегид на массивных и нанесенных оксидных катализаторах (β – содержание активного компонента) при 130°C в темновых условиях (v) и при освещении видимым светом (v^*)

N	Катализатор	β , мас. %	v	$v + v^*$	v^*
			мкмоль/ч		
1	V ₂ O ₅	100	17.6	32.4	14.8
2	V ₂ O ₅ /SiO ₂	6.0	100.3	111.0	10.7
3	V ₂ O ₅ /SiO ₂	4.5	95.7	106.2	10.5
4	V ₂ O ₅ /SiO ₂	3.1	90.4	90.6	0.2
5	V ₂ O ₅ /SiO ₂	2.2	83.1	83.1	0
6	MoO ₃	100	0.3	0.8	0.5
7	MoO ₃ /SiO ₂	17.6	50.0	55.1	5.1
8	MoO ₃ /SiO ₂	12.3	45.1	50.1	5.0
9	MoO ₃ /SiO ₂	8.1	35.7	35.8	0.1
10	WO ₃	100	0	2.9	2.9
11	WO ₃ /SiO ₂	27.0	0	0	0
12	WO ₃ /SiO ₂	20.4	0	0	0
13	WO ₃ /SiO ₂	16.7	0	0	0

случаях условий фотокаталитических экспериментов, проведенных при фиксированных значениях освещенности 1.5×10^6 лк, создаваемой лампой накаливания КГ-220-500, состава реакционной смеси (3 об. % CH₃OH в сухом воздухе), температуры $130 \pm 5^\circ\text{C}$, скорости парогазового потока 20 мл/мин, среднего размера (0.01 мм) и толщины насыпного слоя (~5 мм) частиц фотокатализаторов. Предварительно с использованием спектроскопии диффузного отражения было установлено, что в указанных условиях достигается максимальное поглощение света порошками оксидов.

Реакционную смесь формировали подачей постоянного тока сухого воздуха, очищенного от CO₂, в термостатируемый испаритель с абсолютным метанолом. Продукт реакции – формальдегид количественно улавливали в охлаждаемой при -5°C ловушке с раствором бисульфита натрия и определяли фотоколориметрически с реактивом Шиффа способом [13], рекомендованным для надежного анализа малых количеств окисления (муравьиной кислоты, метилформиата, оксидов углерода) было подтверждено во всех случаях с использованием микроанализа, газовой и жидкостной хроматографии. Электронные спектры поглощения катализаторов в воздушно-сухом состоянии записывали в отраженном диффузно-рассеянном свете на автоматическом спектрометре “Specord M-40” с шаровым фотометром при использовании в качестве эталона-отражателя порошка высокочистого MgO. Инфракрасные спектры (400–1100 см⁻¹) порошков оксидов в вазелиновом масле регистрировали на спектромет-

ре ИКС-29. Порошковые рентгенограммы образцов снимали на дифрактометре “ДРОН-2” с медным анодом.

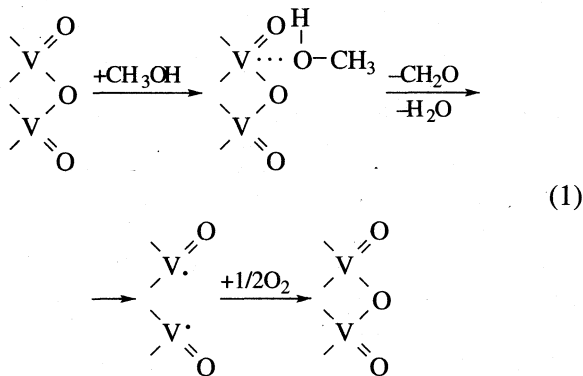
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Во всех опытах, независимо от скорости темного и/или фотостимулированного процессов, формальдегид обнаруживали в качестве единственного продукта окисления спирта. Таким образом, активность фотокатализаторов характеризовали скоростью накопления формальдегида v , мкмоль/ч (таблица), которая оставалась неизменной на протяжении 8–10 ч непрерывного эксперимента, свидетельствуя о стационарности процесса как в темновом, так и фотоактивированном режимах, и полной сохраняемости катализаторов в выбранных условиях. Высокая селективность реакции объяснима в первом приближении весьма умеренной для каталитического окисления температурой и сознательным использованием в экспериментах мягких условий облучения светом видимого диапазона. Указанными причинами обусловлены и низкие скорости окисления (таблица); сопоставление их, однако, давало хорошую возможность судить об активности катализаторов в различных условиях в связи с их химическими особенностями и характером светопоглощения.

Темновое действие катализаторов при 130°C. Можно полагать, что каталитическая активность исследуемых оксидов определяется главным образом присутствием на поверхности координационно-ненасыщенных атомов металлов переменной валентности в качестве центров сорбции метанола и связанного с ними легко активируемого

кислорода [14, 15]. Совокупность указанных признаков, по всей видимости, наиболее полно реализуется в случае оксида ванадия, показывающего заметную темновую активность в массивном и, особенно, нанесенном на силикагель состояниях (катализаторы 1–5, таблица). Известно [16], что в решетке V_2O_5 существуют координационные полиэдры $[VO_5]$ в виде сильно искаженной тригональной бипирамиды. Пониженное координационное число ванадия по кислороду на поверхности оксида и условие электронейтральности последней также определяются наличием кратной ванадильной связи [9, 17]. В ИК-спектре поликристаллов V_2O_5 неэквивалентные связи проявляются (рис. 1) в виде максимума при 1030 см^{-1} и широкой полосы в области частот $780\text{--}900\text{ см}^{-1}$. В случае нанесенных катализаторов V_2O_5/SiO_2 наблюдение колебаний ванадийкислородных связей существенно затруднено сильным поглощением кремнезема. Тем не менее, многократная съемка дифференциального (относительно SiO_2) спектра позволяет выделить слабые полосы с максимумами у 850 и 1060 см^{-1} , подтверждающие присутствие одинарных и кратных связей ванадий–кислород.

Таким образом, сорбция метанола на координационно-ненасыщенных центрах, последующее его окисление с участием лабильного мостикового кислорода, сопровождаемое переходом $V(V) \rightarrow V(IV)$, и окислительная реконструкция активного центра соответствуют вероятной схеме



отвечающей известным данным [9, 17] о высоком содержании ванадильных группировок на поверхности нанесенного оксида ванадия и участия в процессе окисления собственного кислорода катализатора [7, 8]. При общности в целом указанных структурно-химических особенностей центров, ведущих катализ по схеме (1), значительный рост активности препаратов, нанесенных на силикагель, по сравнению с массивными (таблица) может быть в основном определен увеличением поверхности.

По всей видимости, поверхность массивного катализатора MoO_3 при температуре 130°C не со-

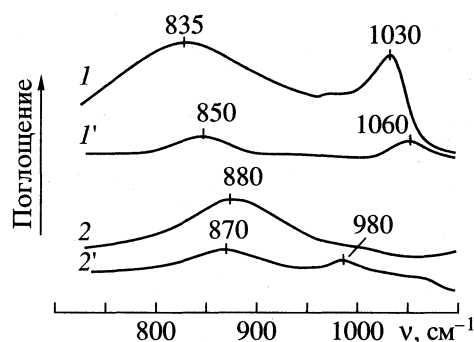


Рис. 1. ИК-спектры поликристаллических оксидов V_2O_5 (1), MoO_3 (2), а также нанесенных на силикагель катализаторов 6 мас. % V_2O_5/SiO_2 (1') и 12.3 мас. % MoO_3/SiO_2 (2').

держит координационно-ненасыщенных центров и, таким образом, практически не проявляется в реакции темнового окисления спирта (таблица). Однако при нанесении оксида на силикагель путем пропитки последнего раствором парамолибдата аммония с последующим термическим разложением соли формируется поверхность иного строения, в значительной степени определяемого носителем. Склонность шестивалентного молибдена к образованию кратной молибденильной связи в нанесенных оксидных катализаторах отмечалась неоднократно [10, 14, 15]; именно эта особенность позволяет предположить в случае системы MoO_3/SiO_2 наличие координационно-ненасыщенных поверхностных атомов $Mo(VI)$ и объяснить экспериментально наблюдаемую активность (таблица) протеканием реакции по схеме, аналогичной вышеприведенной для V_2O_5 . Определенные указания на присутствие молибденильных связей в нанесенных катализаторах дает ИК-спектроскопия (рис. 1). Широкая полоса в области $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ присутствует во всех случаях и отвечает набору одинарных $Mo\text{--}O\text{--}Mo$ связей. В дифференциальных спектрах MoO_3/SiO_2 , кроме того, регистрируется слабое поглощение с максимумом около 980 см^{-1} , которое можно с хорошей вероятностью отнести валентному колебанию молибденильной группировки $Mo=O$.

Отсутствие темнового каталитического действия оксида вольфрама как в массивном, так и в нанесенном состояниях (таблица) указывает, прежде всего, на устойчивое октаэдрическое строение составляющих поверхность вольфрамкислородных полиэдров, определяющее невозможность координационной сорбции метанола, а следовательно, и весьма малую вероятность его гетерогенного окисления при 130°C . К сожалению, колебательные спектры WO_3 как в массивном, так и в нанесенном состояниях оказываются практически неразрешенными и не дают допол-

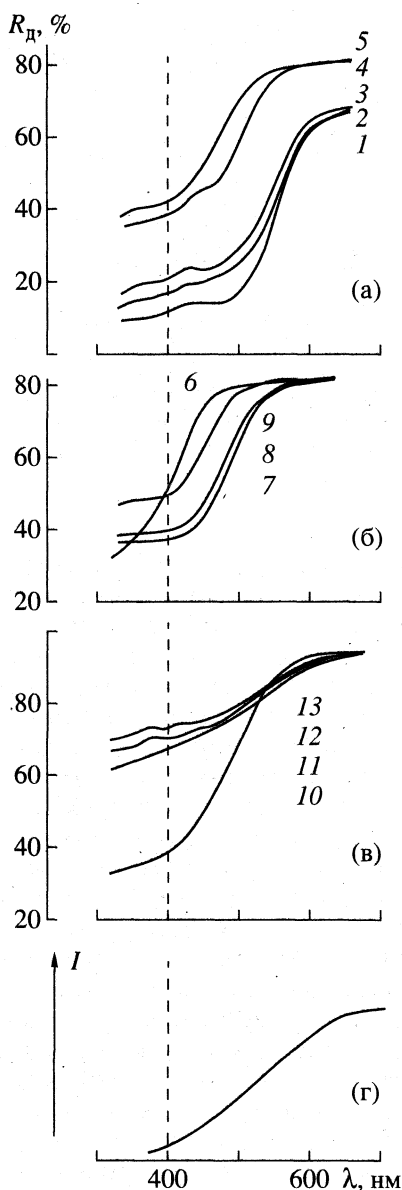
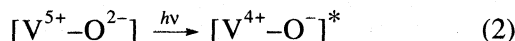


Рис. 2. Спектры переноса заряда ванадийоксидных (а), молибденоксидных (б) и вольфрамоксидных (в) катализаторов; (г) – спектральное распределение интенсивности излучения лампы КГ-220-500 (R_d – коэффициент диффузного отражения; номера кривых соответствуют обозначению катализаторов в таблице).

нительной информации о структуре поверхностных центров.

Фотокаталитическое окисление спирта. Ванадийоксидные катализаторы. Электронные спектры катализаторов представлены на рис. 2 в виде распределений коэффициента диффузного отражения R_d . В случае V_2O_5 и препаратов V_2O_5/SiO_2 с высоким содержанием нанесенного оксида спектры подобны и характеризуются краем полосы поглощения $\lambda_{кр} = 590$ нм, соответствующим ширине запрещенной зоны оксида ванадия

$\Delta E = 2.1$ эВ [2]. Таким образом, в полосе поглощения происходит возбуждение электронных переходов с переносом заряда (ПЗ) от кислорода к ванадию, формально отражаемое схемой [1–3]



и определяющее фотогенерацию потенциальных центров окисления $O^{\cdot-}$.

Подчеркнем, что в условиях фотокатализа при этом может быть использована лишь небольшая часть спектрального диапазона ($\lambda > 400$ нм), обеспечиваемая источником видимого света (рис. 2). Поскольку концентрация генерируемых облучением электронов и дырок (по химической сути ионов кислорода, лишенных электрона в результате ПЗ) тем выше, чем шире и интенсивнее полосы поглощения в видимой области, можно с достаточной уверенностью предположить, что световой вклад в каталитическую активность должен быть наиболее ощутим для поликристаллического V_2O_5 (рис. 2а). В самом деле, значения v и v^* , составляющие скорость окисления, в этом случае оказываются сравнимыми (таблица). Снижение интенсивности полосы ПЗ при переходе от V_2O_5 к образцу 6 мас. % V_2O_5/SiO_2 (№ 2, таблица и рис. 2а) определяет падение скорости фотокаталитического процесса с 14.8 до 10.7 мкмоль/ч. Близкое сходство спектров нанесенных катализаторов № 2 и 3 отвечает практическому совпадению величин v^* . Дальнейшее уменьшение содержания оксида ванадия в катализаторах № 4 и 5 сопровождается смещением полосы ПЗ в коротковолновую область (рис. 2а) и резкой потерей фотоактивности (таблица). Последнее представляется неожиданным, поскольку интенсивность светопоглощения в видимой области остается довольно значительной; кроме того, следует принять во внимание, что скорость темнового окисления спирта изменяется для ряда катализаторов V_2O_5/SiO_2 монотонно.

Попытаемся дать качественно непротиворечивое объяснение обнаруженной особенности. В условиях низкой температуры и мягкого облучения поверхности катализаторов светом видимого диапазона едва ли можно предполагать образование реакционноспособных ионно-радикальных состояний спирта и кислорода. Наиболее вероятным представляется осуществление как темнового, так и фотокатализа на одних и тех же координационно-ненасыщенных центрах (схема (1)) с участием мостикового кислорода V_2O_5 . Реакционная способность последнего возрастает при возбуждении переходов ПЗ (схема (2)), что служит, по видимому, основной причиной наблюдаемого фототускорения окисления (таблица).

Можно предположить, что в случае массивного оксида и катализаторов № 2 и 3 время жизни возбужденных состояний, достаточное для осу-

ществления фотокатализа, обеспечивается за счет делокализации электронов в зоне проводимости, составленной $3d$ -уровнями ванадия. В случае же нанесенных катализаторов с пониженным содержанием оксида ванадия (образцы № 4 и 5), по-видимому, реализуется принципиально другая ситуация, когда полоса $3d$ -уровней не сформирована и переходы ПЗ дают слабо делокализованные (либо локализованные) возбужденные состояния, время жизни которых слишком мало по сравнению со временем элементарного акта взаимодействия. Вероятно, именно в связи с этим в спектрах фотопассивных оксидов V_2O_5/SiO_2 (№ 4 и 5) наблюдается гипсохромный сдвиг и снижение интенсивности по сравнению со спектрами катализаторов № 2 и 3, имеющих электронную структуру и фотокаталитическую активность, близкие к массивному поликристаллическому оксиду (рис. 2а, таблица).

Все обсуждаемое по сути может быть следствием разной степени сформированности фазы V_2O_5 при относительно равномерном распределении небольшого количества оксида на поверхности кремнезема. Однако оценить характер структурной упорядоченности дифракционным методом не удастся, поскольку все нанесенные катализаторы оказываются рентгеноаморфными. Следует подчеркнуть, что принципиальное изменение строения и свойств систем V_2O_5/SiO_2 наблюдается в пределах весьма узкого интервала составов; содержание атомов ванадия, приведенное к единице поверхности, составляет при этом всего лишь 10^{14} – 10^{15} см $^{-2}$.

Молибденоксидные фотокатализаторы. Поликристаллический оксид молибдена характеризуется слабым поглощением на краю видимой области (рис. 2б) и, судя по данным темнового катализа (таблица), низким содержанием поверхностных активных центров. Совместное действие этих факторов определяет незначительную скорость фотоокисления метанола на MoO_3 (0.5 мкмоль/ч).

Характерно, что спектры переноса заряда нанесенных катализаторов MoO_3/SiO_2 (№ 7 и 8) заметно смещены в длинноволновую область относительно полосы ПЗ массивного оксида, что связано, по всей видимости, с существенным искажением молибденкислородных полиэдров на поверхности силикагеля в результате образования молибденильных связей $Mo=O$. В этом случае выполняются условия, близкие описанным выше для фотоактивных систем V_2O_5/SiO_2 , и обеспечиваются сравнимые величины светового вклада в скорость окисления (таблица). Уменьшение содержания нанесенного оксида с 12.3 до 8.1 мас. % сопровождается потерей фотокаталитической активности, несмотря на сохранение заметного поглощения в видимой области. Это можно объяс-

нить по аналогии с поведением ванадийоксидных систем: время жизни возбужденных состояний в случае катализатора MoO_3/SiO_2 (катализатор № 9) слишком мало для создания необходимой стационарной концентрации центров повышенной реакционной способности.

Вольфрамкислотные катализаторы. Здесь также проявляется высокая вероятность совпадения причин, определяющих оптические и фотокаталитические свойства оксидов. Отсутствие во всех случаях темновой каталитической активности свидетельствует о низком содержании координационно-ненасыщенных центров и слабой реакционной способности поверхностного кислорода. В дополнение к этому электронные переходы в нанесенных препаратах имеют низкую интенсивность (рис. 2в), несмотря на сопоставимые с V_2O_5/SiO_2 и MoO_3/SiO_2 заполнения поверхности кремнезема ($\sim 10^{15}$ атомов W на 1 см 2). Указанные факторы настолько существенны, что делают невозможным фотоокисление спирта на катализаторах WO_3/SiO_2 .

Поликристаллический оксид вольфрама, в отличие от нанесенных систем, достаточно хорошо поглощает свет в диапазоне 400–500 нм (рис. 2в) в результате междузонных электронных переходов, что обеспечивает заметную скорость фотоокисления $v^* = 2.9$ мкмоль/ч, наблюдаемого здесь “в чистом виде”, т.е. в отсутствие темнового процесса. Указанные выше структурно-химические особенности поверхности, определяющие отсутствие темновой активности оксида, существенно ограничивают и его фотокаталитическое действие. Таким образом, следует признать, что в случае WO_3 фотоускорение процесса каталитического окисления существенно эффективнее его термической активации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плесков Ю.В. Фотоэлектрическое преобразование солнечной энергии. М.: Химия, 1990. С. 176.
2. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии Т. 2 / Под ред. К.И. Замараева. Новосибирск: Наука, 1985. С. 194.
3. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа / Под ред. М. Гретцеля. М.: Мир, 1986. С. 629.
4. Синицина З.А., Кирюхин Ю.И., Шепелин Е.В., Багдасарьян Х.С. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 2. С. 133.
5. Rao M.V., Rajeshwar K. // J. Chem. Soc. 1976. V. 42. P. 1642.
6. Enea O., Ali A. // New J. Chem. 1988. V. 12. P. 853.
7. Cunningham J., Hodnett B.K. // J. Chem Soc. 1981. V. 77. P. 2777.
8. Cunningham J., Doyle B., Leahy E.M. // Ibid. 1979. V. 75. P. 2000.

9. *Carlson T., Griffin G.L.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 90. P. 5896.
10. *Lin Y.S., Griffin G.L., Chan S.S., Wachs T.E.* // J. Catalysis. 1985. V. 94. P. 108.
11. *Кольцов С.И., Алесковский В.Б.* Силикагель, его строение и химические свойства. Л.: Госхимиздат, 1963. С. 96.
12. Анализ минерального сырья / Под. ред. Ю.Н. Книповича, Ю.В. Морачевского. Л.: Химия, 1956. С. 804.
13. *Уокер Дж.Ф.* Формальдегид. М.: Госхимиздат, 1957. С. 503.
14. *Олифиренко В.В., Давыдов А.А., Пак В.Н.* // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 11. С. 2505.
15. *Ларина Г.В., Рагулин Г.К., Пак В.Н.* // Там же. 1992. Т. 65. № 3. С. 625.
16. *Нараи-Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1968. С. 620.
17. *Пак В.Н.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 6. С. 1404.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

УДК 577.15.024

АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЩЕЛОЧНОЙ ФОСФАТАЗЫ НА ОБОНЯТЕЛЬНОМ ЭПИТЕЛИИ© 1999 г. Е. С. Чухрай*, Л. Ф. Атякшева*, О. М. Полтораки*,
А. А. Козленков*, В. В. Вознесенская*, Ч. Д. Вайсоки**

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

**Monnell Center of Chemical Sense, Philadelphia, USA

Поступила в редакцию 23.03.98 г.

На природных мембранах обонятельной выстилки (ОВ) и вомероназального органа (ВО) лабораторных животных мышей чистых линий СВА и NZB (нечувствительных к феромону андростенону) получены иммобилизованные обонятельные рецепторы, обладающие фосфатазной активностью в слабо щелочной среде. Гетерогенные биокатализаторы использованы для изучения необратимой и равновесной десорбции обратимо связанной щелочной фосфатазы и анализа ее кинетических свойств. Вычислены кинетические параметры равновесной адсорбции щелочной фосфатазы. Показано, что константа Михаэлиса K_M растворимой щелочной фосфатазы ОВ генетической линии мышей, нечувствительных к андростенону, на порядок выше по сравнению с величиной K_M образцов биокатализаторов, приготовленных из обонятельного эпителия животных, чувствительных к этому феромону.

Природные гетерогенные катализаторы с иммобилизованной щелочной фосфатазой готовили на основе наружного обонятельного эпителия лабораторных животных крысы и мыши по методикам, описанным в работах [1] и [2] соответственно. Высокий уровень активности щелочной фосфатазы в обонятельном эпителии или обонятельной выстилке (ОВ) был показан в работе [3], а в эпителии вомероназального органа (ВО) – в работе [4]. Природные гетерогенные катализаторы ОВ и ВО представляют собой развитую адсорбционную поверхность, покрытую обонятельной слизью, которая представляет собой водный раствор гликопротеидов с высоким содержанием растворимой щелочной фосфатазы. После отмывания слизи на поверхности гетерогенных катализаторов остается связанная с поверхностью щелочная фосфатаза, состоящая из двух форм – обратимо адсорбированной и необратимо связанной. Как показано в работе [5] на основании титрования активных центров щелочной фосфатазы обратимыми аминокислотными ингибиторами L-Phe и homo-L-Arg, около 40% иммобилизованной фосфатазы приходится на долю тканеспецифической щелочной фосфатазы. Возможно, именно она и является обратимо адсорбированной формой, тогда как необратимо связана с поверхностью та форма щелочной фосфатазы, которая принимает участие в рецепции одорантов при запаховом восприятии в комплексе с трансмембранными белками-рецепторами.

Цель данной работы – разработка нового метода анализа десорбции щелочной фосфатазы с поверхности гетерогенных катализаторов ОВ и ВО,

позволяющего изучить обратимую десорбцию растворимой щелочной фосфатазы и вычислить ее адсорбционные и каталитические параметры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования. В качестве гетерогенного катализатора использовали интактную ткань обонятельной выстилки (ОВ) самцов двух генетических мышей – СВА и NZB. Основное исследование выполнено на образцах ВО линии СВА. В некоторых сравнительных экспериментах использовали также ОВ самок серой крысы. Обонятельный эпителий извлекали с завитком *turbinalia* и отмывали от покрывающей поверхность слоя водорастворимой слизи в растворе Рингера. Гетерогенные образцы хранили в 0.2 М бикарбонатном буфере (рН 8.5) в холодильнике.

Определение активности катализатора. Суммарная активность, включающая активность необратимо адсорбированной щелочной фосфатазы и активность “растворимой” (обратимо адсорбированной) формы, определяли по начальной скорости гидролиза *n*-нитрофенилфосфата в присутствии гетерогенного образца. Реакцию проводили в 0.2 М бикарбонатном буферном растворе (рН 8.5) в кювете толщиной 1 см. Образующийся *n*-нитрофенол определяли спектрофотометрически по поглощению при 400 нм. Концентрацию субстрата в зависимости от целей эксперимента изменяли в пределах 5×10^{-5} – 1×10^{-3} М. Определение активности растворимой формы проводили двумя способами.

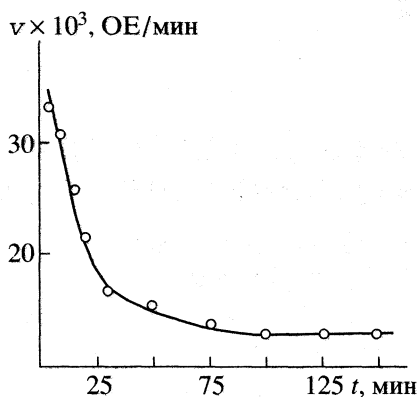


Рис. 1. Зависимость общей фосфатазной активности ВО от времени активированной отмывки: $v_0 = 37 \times 10^{-3}$ OE/мин (начальная общая активность); $v_{\infty} = 12.5 \times 10^{-3}$ OE/мин (предельная активность); v – текущая активность; t – время (начальная концентрация субстрата 8×10^{-4} М).

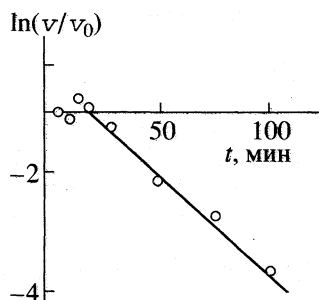


Рис. 2. Относительная скорость десорбции растворимой фосфатазы от времени активированной отмывки в полулогарифмических координатах.

1) В течение 5–10 мин проводили реакцию в присутствии гетерогенного образца, затем его удаляли и в контактном растворе определяли активность перешедшей в раствор щелочной фосфатазы.

2) Перед определением активности растворимой формы щелочной фосфатазы гетерогенный образец помещали в буферный раствор, затем удаляли гетерогенный катализатор и определяли активность элюированного белкового раствора.

Удаление растворимой формы щелочной фосфатазы с гетерогенных биокатализаторов проводили по двум различным методикам: пассивная и активная отмывка.

1) Пассивную отмывку образца от растворимой формы щелочной фосфатазы проводили в 0.2 М бикарбонатном буфере. Чтобы исключить диффузионные ограничения, реакционную смесь перемешивали путем продувки очищенного воздуха со скоростью 2.5–5 л/ч. В ряде экспериментов воздух предварительно насыщали андростено-

ном, пропуская его через промывалку с андростенона в очищенном минеральном масле. Время эксперимента варьировали от 10 мин до нескольких часов.

2) Активная отмывка гетерогенного биокатализатора от растворимой формы щелочной фосфатазы состояла в многократном проведении каталитической реакции на одном и том же образце при одной и той же концентрации субстрата (обычно 8×10^{-4} М). Количество таких опытов до полного удаления растворимой формы составляло 20–30, время каждого – 5 мин. Критерием полного удаления растворимой формы может служить отсутствие каталитической активности после удаления из кюветы гетерогенного образца (см. определение активности растворимой формы по методике 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Щелочная фосфатаза переходит в контактный буферный раствор при растворении вязкой приповерхностной слизи и в результате десорбции обратимо связанного белка с поверхностью носителя. При активированном способе отмывания растворимой формы щелочной фосфатазы происходит необратимая десорбция фермента в контактный буферный раствор. Активность биокатализатора измеряли в гетерогенной системе и через каждые 5 мин (рис. 1) меняли контактный раствор. Концентрация субстрата при этом была постоянной. Определяемая таким образом активность была общей и составляла сумму активностей фермента в контактном растворе и в иммобилизованном состоянии на поверхности носителя ВО. На рис. 1 показано, что в результате такой обработки общая активность биокатализатора ВО падает и через 2 ч достигает предельного значения (v_{∞}), отвечающего активности щелочной фосфатазы, необратимо связанной с поверхностью ВО. Десорбцию в этом случае можно рассматривать как необратимый процесс, подчиняющийся уравнению первого порядка

$$\ln v = \text{const} - kt, \quad (1)$$

где v – скорость десорбции щелочной фосфатазы, t – время, k – константа скорости десорбции. Скорость десорбции определяют в единицах количества белка, десорбированного с поверхности носителя в единицу времени. Мерой концентрации белка в контактном растворе $[E]$ служит его активность, поскольку

$$v = k_{\text{cat}}[E], \quad (2)$$

где k_{cat} – каталитическая константа.

На рис. 2 приведена зависимость безразмерной скорости десорбции. Здесь v_0 – скорость десорбции белка при $t \rightarrow 0$. Эта зависимость обнаруживает два кинетических режима: период индукции и

падение скорости десорбции. Период индукции характеризуется постоянством скорости десорбции, поскольку здесь преобладает процесс растворения приповерхностной слизи, параллельный процессу десорбции. Через 20 мин он завершается, а за 2 ч активированной десорбции на поверхности остается преимущественно необратимо связанная щелочная фосфатаза. Эффективная константа скорости десорбции равна $4.3 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Она оказалась соизмеримой с величиной $7 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, полученной для процесса необратимой десорбции щелочной фосфатазы с поверхности ОВ [1].

В настоящей работе предложен способ изучения обратимой десорбции щелочной фосфатазы с поверхности природных гетерогенных катализаторов. Десорбцию наблюдали в реакторе объемом 5 мл, куда помещали гетерогенный биокатализатор в бикарбонатном буферном растворе (рН 8.5). Десорбцию проводили в отсутствие субстрата, а перемешивание осуществляли потоком очищенного воздуха со скоростью 2.5–5 л/ч. Концентрацию десорбированного белка определяли по активности контактного раствора, согласно уравнению (2). Каталитическая константа вычислена по данным титрования активных центров орто-ванадатом натрия на поверхности ОВ и принята одинаковой для обратимо и необратимо иммобилизованной щелочной фосфатазы и равной 2.8 мин^{-1} при рН 8.5 [2]. По уравнению (2), зная эту величину, можно рассчитать концентрацию активных центров щелочной фосфатазы.

На рис. 3 представлены кинетические кривые десорбции растворимой щелочной фосфатазы с поверхности ОВ лабораторных животных. Кривая 1 состоит из трех ветвей, ограниченных периодом в 1 ч, при котором перемешивание воздушной струей прекращалось. При этом процесс десорбции вследствие диффузионных ограничений резко замедлялся. Растворимая щелочная фосфатаза переходит в раствор не только с поверхности носителя, но и периодически поступает в контактный раствор из желез Боумена [2]. Этим и объясняется увеличение скорости десорбции в начале второй ветви кривой 1. Однако на этом функция желез Боумена прекращается, секрет полностью исчерпывается. При продолжении процесса десорбции всплесков на кинетической кривой 1 больше не возникало.

Десорбцию проводили в течение 5 ч до установления адсорбционного равновесия. Кривая 2 получена при изучении процесса десорбции щелочной фосфатазы на том же образце ОВ (кривая 1) после смены контактного раствора и продувания воздуха, насыщенного парами андростенона. При этом снова наблюдался процесс десорбции до установления нового равновесия, которому отвечает равновесная концентрация щелочной фосфатазы $[E]_p$. Все кривые рис. 3 стремятся к пределу и

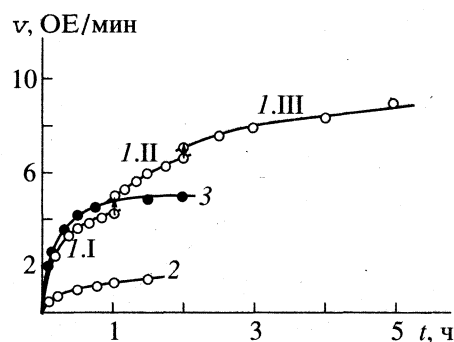


Рис. 3. Кинетика десорбции щелочной фосфатазы с поверхности ОВ мыши (1 и 2) и крысы (3). Кривая 1 состоит из трех ветвей I, II и III, ограниченных прекращением продувки воздуха в течение 1 ч; кривая 2 – воздух насыщен парами андростенона.

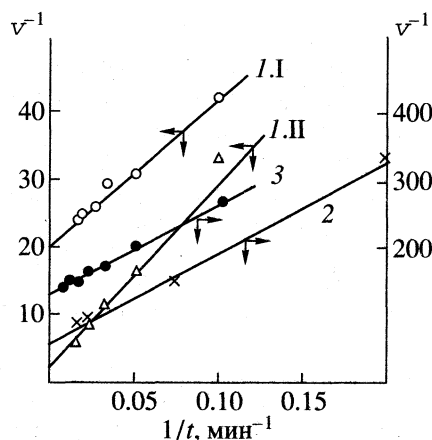


Рис. 4. Линеаризация кривых рис. 3 в двойных обратных координатах для вычисления равновесной концентрации щелочной фосфатазы при $t \rightarrow \infty$: $[E]_p$ (1.I) = 50×10^{-3} , $[E]_p$ (1.II) = 40×10^{-3} , $[E]_p$ (2) = 20×10^{-3} , $[E]_p$ (3) = 80×10^{-3} ОЕ/мин.

примерно через час десорбции процесс резко тормозится, что свидетельствует о достижении адсорбционного равновесия. Чтобы вычислить равновесные концентрации, отвечающие данному равновесному состоянию, кривые десорбции рис. 3 представлены в линейном виде в двойных обратных координатах на рис. 4. Величина v_p – равновесная активность десорбированной щелочной фосфатазы вычисляется по данным рис. 4 при $1/t = 0$, а равновесная концентрация белка вычисляется по уравнению (2). Для вычисления кинетических параметров обратимой адсорбции щелочной фосфатазы воспользуемся модифицированным уравнением кинетической кривой адсорбции (14) из работы [6], которое для случая десорбции имеет следующий вид:

$$(1/t)([E]_p - [E])/[E][E]_p = k_1 - k_1 k_{-1} t/2, \quad (3)$$

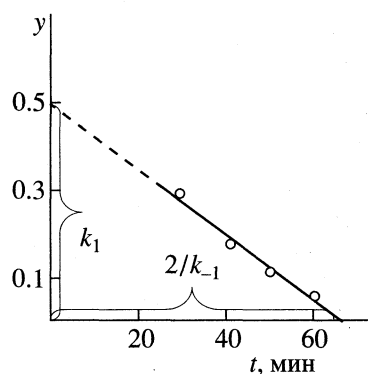


Рис. 5. Определение кинетических параметров адсорбции щелочной фосфатазы для кинетической кривой 1. I рис. 3, представленной в координатах уравнения (3) y от t , где $y = ([E]_p - [E])/[E]_p[E]_t$ (ОЕ/мин) $^{-1}$ мин $^{-1}$.

где $[E]_p$ и $[E]$ – равновесная и текущая концентрация щелочной фосфатазы; k_1 – бимолекулярная константа скорости адсорбции, k_{-1} – мономолекулярная константа скорости десорбции, а t – время. Способ расчета кинетических параметров десорбции щелочной фосфатазы с поверхности ОВ приведен на рис. 5, кинетические параметры десорбции щелочной фосфатазы с поверхности ОВ различных источников и различной предыстории – в таблице.

Данные таблицы показывают, что константа равновесия десорбции K очень мала и иллюстрирует высокое сродство растворимого фермента к поверхности. Андростенон (кривая 2) не влияет на кинетические параметры адсорбционного равновесия, незначительные изменения также наблюдаются при использовании в качестве гетерогенного биокатализатора ОВ крысы (кривая 3). При этом константа равновесия десорбции уменьшается почти в 5 раз.

Таким образом, полученные результаты показывают, что обратимо адсорбированная щелоч-

Кинетические параметры десорбции щелочной фосфатазы с поверхности гетерогенного катализатора ОВ по данным рис. 3

Кривая (рис. 3)	k_1 , мин $^{-1}$ мкМ $^{-1}$	k_{-1} , мин $^{-1}$	K , М
1. I	0.70	0.031	4.4×10^{-8}
1. II	0.46	0.028	6.0×10^{-8}
2	0.52	0.028	5.5×10^{-8}
3	0.17	0.016	1.1×10^{-8}

ная фосфатаза на поверхности биокатализаторов типа ОВ десорбируется в контактный буферный раствор в очень незначительных количествах, достаточных для установления десорбционного равновесия при очень низких равновесных концентрациях щелочной фосфатазы. Поскольку каждый раз при смене контактного раствора адсорбционное равновесие устанавливается примерно за час (при этом десорбируется более 90% от величины $[E]_p$), то для полного отмывания обратимо адсорбированного белка с поверхности носителя необходимо более 20 подобных процедур. Возможно, в спектре иммобилизованных белков с фосфатазной активностью на поверхности гетерогенных биокатализаторов, обнаруженных титрованием активных центров обратимыми аминокислотными ингибиторами в работе [5], приходится значительная часть на долю обратимо адсорбированной тканенеспецифической щелочной фосфатазы. Этот белок имеет величину константы Михаэлиса K_M , равную 1.5×10^{-4} М для всех исследованных образцов ВО и ОВ, независимо от пола мышей чистой генетической линии СВА, но для ОВ, полученной от генетической линии NZB (животных, нечувствительных к феромону андростенону), $K_M = 1 \times 10^{-3}$ М. Этот факт свидетельствует о существенной роли обратимо адсорбированной щелочной фосфатазы в кинетических механизмах транспорта и рецепции одорантов при обонянии и может служить биохимическим тестом отличия генетической чувствительности животных к феромону.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 96-03-32713а и 98-04-48864) и Международного центра ФОГЕРТИ, США (грант RO3 TW00495).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веселова М.Н., Кунаев Ф.Д., Чухрай Е.С. и др. // Вестн. МГУ. Химия. 1989. Т. 30. № 3. С. 242.
2. Chekhray E.S., Veselova M.N., Poltorak O.M. et al. // Chemical signals in vertebrates / Ed. by R.L. Doty, D. Muller-Schwarze. N.Y.; L.: Plenum Press, 1992. P. 43.
3. Гладышева О.С., Кукушкина Д.М., Мартынова Г.И. // Сенсорные системы обоняния и вкуса. Л.: Наука, 1980. 18 с.
4. Gushieri A. // J. Anat. 1974. V. 3. P. 433.
5. Чухрай Е.С., Атякшева Л.Ф., Веселова М.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 354.
6. Полторак О.М., Пряхин А.Н., Чухрай Е.С. // Вестн. МГУ. Химия. 1982. Т. 23. № 3. С. 527.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 536.423.1

КИНЕТИКА ИСПАРЕНИЯ ЛЕТУЧЕГО КОМПОНЕНТА ИЗ ТВЕРДОГО ЯДРА, ОКРУЖЕННОГО ЖИДКОЙ ПЛЕНКОЙ

© 1999 г. А. Г. Кесарев, В. В. Мансуров, В. Г. Постовалов

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 03.03.98 г.

Построена математическая модель процесса испарения одного из компонентов твердого ядра сферической гранулы, покрытого слоем жидкости. Получено приближенное аналитическое решение задачи испарения с учетом молекулярной диффузии летучего компонента в жидком слое, обе границы которого подвижны. Определен критерий установления квазистационарного режима этого процесса.

Ряд технологий химической промышленности и эмиссионной электроники использует процесс испарения одного из компонентов твердых тел, покрытых слоем жидкости. Важнейшие характеристики переноса летучего компонента из этих тел во внешнюю среду – плотность потока испарения и скорости движения межфазных границ – зависят от химической природы и геометрических параметров жидкого слоя, влияющих на вид основных уравнений краевой задачи.

В работе [1] исследовался процесс переноса летучего компонента в системе вакуум–жидкость–кристалл с плоскими межфазными границами, жидкую фазу которой, покрывающую кристаллическое вещество, можно рассматривать как продукт его термического разложения. Как известно [2], для такой системы задача испарения принадлежит классу сильно нелинейных задач стефановского типа с двумя подвижными границами, аналитическое решение которых вызывает значительную трудность. Видимо, по этой причине прежде рассматривались только частные случаи испарения компонентов в более простой системе вакуум–жидкость [3–5].

В данной работе мы распространяем развитую в [2] теорию испарения в системе вакуум–жидкость–кристалл на случай сферической симметрии ее межфазных границ. В качестве объекта исследования выбираем изотропную двухфазную гранулу, твердое ядро которой состоит из кристаллов соединения A_nB_m с одним летучим компонентом, а изолирующая ядро от внешней среды жидкость находится с ними при температуре T в термодинамическом равновесии. Физико-химическая модель такого объекта подробно описана в [1].

Рассмотрим изотермическое испарение компонента А в сферической системе координат, полагая, что при температуре T давлением пара компонента В можно пренебречь. Пусть в момент $\tau = 0$ твердое ядро занимает область $0 < r < R_i$, а жидкий слой – область $R_i < r < R$; в каждой из них компонент А распределен с концентрациями kc_i и c_i соот-

ветственно. Согласно диаграмме состояния системы В– A_nB_m [1], коэффициент распределения $k > 1$.

Начавшееся на свободной границе вакуум–жидкость испарение компонента А порождает градиент концентрации, который, распространяясь в глубь жидкости, достигает границы жидкость–кристалл. Вследствие нарушения термодинамического равновесия на поверхности ядра гранулы кристаллы A_nB_m постепенно растворяются, постоянно восстанавливая это равновесие. Потеря летучего компонента сферической гранулы, очевидно, приводит к подвижности обеих границ жидкого слоя – границы испарения и границы растворения. Согласно [5], плотность потока испарения

$$J = \alpha c|_{r=L}, \quad (1)$$

где коэффициент $\alpha \sim \exp(-E/k_B T)$, E – энергия парообразования, k_B – постоянная Больцмана, c – концентрация (численная плотность) атомов летучего компонента, L – текущая радиальная координата границы испарения. В случае малой толщины жидкого слоя ($h < 10^{-3}$ м) конвекцией можно пренебречь, описывая перенос летучего компонента стандартным уравнением молекулярной диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad \Lambda < r < L, \quad \tau > 0 \quad (2)$$

с краевыми условиями

$$c = c_l, \quad \Lambda = R_i, \quad L = R, \quad \tau = 0; \quad (3)$$

$$c = c_l, \quad r = \Lambda, \quad \tau > 0; \quad (4)$$

$$D \partial c / \partial r = c_l (k - 1) d\Lambda / d\tau, \quad r = \Lambda, \quad \tau > 0; \quad (5)$$

$$cdL/d\tau + D \partial c / \partial r = -\alpha c, \quad r = L, \quad \tau > 0; \quad (6)$$

$$dL/d\tau = -\alpha \Omega c, \quad r = L, \quad \tau > 0. \quad (7)$$

Здесь τ – время, D – коэффициент диффузии, Λ – текущий радиус твердого ядра, Ω – парциальный атомный объем компонента А в растворе. Урав-

нение (4) выражает условие равновесия на границе растворения, уравнения (5) и (6) – баланс числа атомов компонента А на этой же границе и границе испарения соответственно. Наконец, уравнение (7) определяет закон движения последней.

Чтобы упростить решение задачи (2)–(7) асимптотическим методом [2], переведем область $\Lambda < r < L$ с подвижными границами в область $0 < y < 1$ с фиксированными границами, вводя безразмерные переменные и параметры

$$y = (r - \Lambda)/(L - \Lambda), \quad \theta = D\tau/R^2, \quad \sigma = \Omega c, \\ X = \Lambda/R, \quad Y = L/R, \quad \beta = \alpha R/D, \\ \delta = 1 - R_i/R, \quad b = \Omega c_l.$$

В этих терминах задача испарения примет вид

$$(Y - X) \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \theta^2} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial y^2} + (Y - X) \left[\frac{dX}{d\theta} + y \left(\frac{dY}{d\theta} - \frac{dX}{d\theta} \right) + \right. \\ \left. + \frac{2}{X + y(Y - X)} \right] \frac{\partial \sigma}{\partial y}, \quad 0 < y < 1, \quad \theta > 0; \\ \sigma = b, \quad 0 < y < 1, \quad X = 1 - \delta, \quad Y = 1, \quad \theta = 0; \\ \sigma = b, \quad y = 0, \quad \theta > 0; \\ b(k - 1)(Y - X)dX/d\theta = \partial \sigma / \partial y, \quad y = 0, \quad \theta > 0; \\ \sigma \frac{dY}{d\theta} + \frac{\partial \sigma / \partial y}{Y - X} = -\beta \sigma, \quad y = 0, \quad \theta > 0; \\ dY/d\theta = -\beta \sigma, \quad y = 1, \quad \theta > 0.$$

Решение системы уравнений (8) ищем в виде асимптотических разложений

$$\sigma = b + \beta \sigma_1 + \beta^2 \sigma_2 + \dots, \\ X = 1 - \delta + \beta X_1 + \beta^2 X_2 + \dots, \\ Y = 1 + \beta Y_1 + \beta^2 Y_2 + \dots,$$

предполагая, что процесс переноса летучего компонента контролируется испарением ($\beta \ll 1$). Подставляя их в (8), методом разделения переменных получаем

$$\sigma_1 = \frac{b(1 - b)}{1 - \delta + \delta y} \left[\frac{\delta y}{\delta - 1} + \sum_{n=0}^{\infty} A_n \sin \mu_n \delta y \exp(-\mu_n^2 \theta) \right], \\ X_1 = \frac{1 - b}{k - 1} \left\{ \frac{\theta}{(1 - \delta)^2} + \sum_{n=0}^{\infty} A_n \frac{[\exp(-\mu_n^2 \theta) - 1]}{\mu_n(1 - \delta)} \right\}, \\ Y_1 = -b\theta, \\ Y_2 = b(b - 1) \times$$

$$\times \left\{ \frac{\delta \theta}{\delta - 1} + \sum_{n=0}^{\infty} A_n \sin \mu_n \delta [1 - \exp(-\mu_n^2 \theta)] \right\},$$

где

$$A_n = \frac{2(\mu_n^2 + 1) \sin \mu_n \delta}{\mu_n^2 (\delta - 1 + \delta \mu_n^2)}.$$

Характеристические числа μ_n являются положительными корнями уравнения

$$\operatorname{tg} \delta \mu = \mu. \quad (11)$$

Возвращаясь к исходным переменным, из (9) и (10) находим распределение концентрации компонента А в жидком слое

$$c/c_l = 1 + \beta(1 - b) \left\{ \frac{1}{\delta - 1} + \frac{L - \Lambda}{L - \Lambda + \delta(r - L)} \times \right. \\ \left. \times \left[1 + \sum_{n=0}^{\infty} A_n \exp\left(-\mu_n^2 \frac{D\tau}{R^2}\right) \sin \mu_n \delta \frac{r - \Lambda}{L - \Lambda} \right] \right\} + O(\beta^2) \quad (12)$$

и уравнения движения его границ

$$\Lambda = R(1 - \delta + \beta X_1 + \dots), \\ L = R(1 + \beta Y_1 + \beta^2 Y_2 + \dots). \quad (13)$$

Производные функций (13) по τ определяют абсолютные величины скоростей движения границы растворения

$$v_s = \frac{\alpha(1 - b)}{(k - 1)(1 - \delta)} \times \\ \times \left[\frac{1}{1 - \delta} - \sum_{n=0}^{\infty} A_n \mu_n \exp\left(-\mu_n^2 \frac{D\tau}{R^2}\right) \right] + O(\beta^2) \quad (14)$$

и границы испарения $v_e = \Omega J$, где плотность потока испарения

$$J \approx \alpha c_l \times \quad (15)$$

$$\times \left\{ 1 + \beta(1 - b) \left[\frac{\delta}{\delta - 1} + \sum_{n=0}^{\infty} A_n \sin \mu_n \delta \exp\left(-\mu_n^2 \frac{D\tau}{R^2}\right) \right] \right\}.$$

Согласно выражениям (12)–(15), контролируемый испарением процесс переноса летучего компонента в двухфазной сферической грануле протекает в квазистационарном режиме тогда и только тогда, когда выполняется условие

$$\tau_q \ll \tau < \tau_s, \quad (16)$$

где $\tau_q = R^2/\mu_0^2 D$ – характерное время установления этого режима, τ_s – момент времени перехода гранулы из двухфазного состояния в жидкое. При этом условии каждая из функций $v_s(\tau)$, $v_e(\tau)$ и $J(\tau)$ приближенно равна соответствующему пределу

$$v_s(\infty) = \alpha(1 - b)/(k - 1)(1 - \delta)^2, \quad v_e(\infty) = \Omega J(\infty), \\ J(\infty) = \alpha c_l [1 - \beta \delta(1 - b)/(1 - \delta)],$$

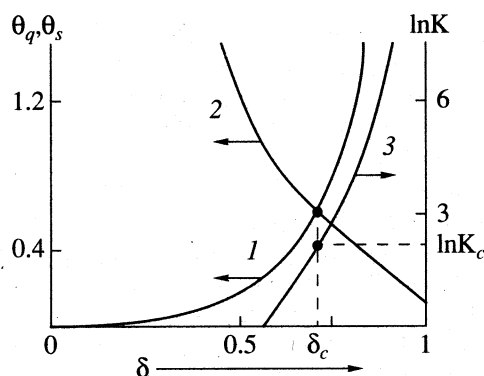


Рис. 1. Характеристики переноса летучего компонента в жидком слое сферической гранулы в зависимости от δ : 1 – $\theta_q = D\tau_q/R^2$, 2 – $\theta_s = D\tau_s/R^2$ при $\beta = 0.3$ и $b = 0.2$, 3 – $\ln K$.

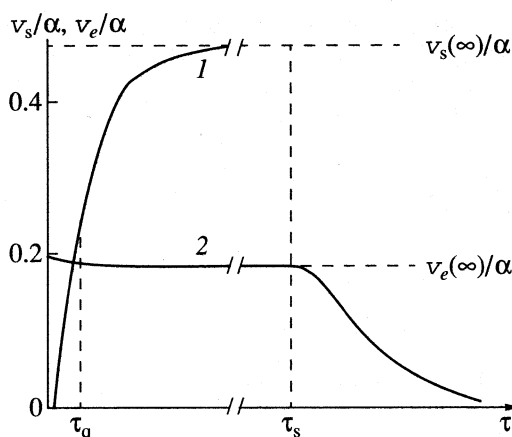


Рис. 2. Скорости движения межфазных границ в зависимости от времени: 1 – v_s , 2 – v_e .

к которому стремится ее аналитическое продолжение в области $\tau > \tau_s$ при $\tau \rightarrow \infty$. Существование и продолжительность квазистационарного режима зависят от начального распределения атомов летучего компонента между фазами гранулы, т.е. от параметров δ и b . В интервале $0 < \delta < 1$ величина τ_q непрерывна и монотонно возрастает от нуля до бесконечности, а τ_s всегда ограничена. Следовательно, существуют критические значения δ_c и b_c параметров δ и b , которые обуславливают вырождение области (16) в точку. В приближении $\tau_q \approx \tau_s$ они удовлетворяют уравнению $K = f(\delta)$, где безразмерный комплекс $K = (k-1)/\beta(1-b)$ (рис. 1). Оптимальные значения параметров δ и b следует находить, согласно предельным выражениям $\lim_{\delta \rightarrow 0} \tau_q = 0$ и $\lim_{b \rightarrow 0} \tau_s = \infty$, с помощью условий $\delta \ll \delta_c$ и $b < b_c \ll 1$.

Первое из них позволяет преобразовать уравнения (14), (15) в асимптотические выражения

$$v_s \approx v_s(\infty) \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[-(2n+1)^2 \frac{\tau}{\tau_q} \right] \right\},$$

$$\frac{v_e}{\alpha b} = \frac{J}{\alpha c_l} \approx 1 - \frac{\alpha h}{D} (1-b) \times$$

$$\times \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp[-(2n+1)^2 \tau/\tau_q]}{(2n+1)^2} \right\}, \quad \tau < \tau_s,$$

которые не содержат параметр R и, как известно [2], также описывают процесс испарения одного из компонентов двухфазной полуограниченной гранулы с толщиной жидкой пленки $h \ll D/\alpha$. Здесь $\tau_q \approx 4h^2/\pi^2 D$, $\tau_s \approx K(R^2/D)(1-\delta)^3$. Из (17) видно, что в интервале $0 < \tau < \tau_s$ величина v_s резко возрастает от нуля при $\tau = 0$ до значения $v_s(\infty)$ при $\tau \gg \tau_q$, а v_e и J весьма медленно уменьшаются по мере того,

как атомы нелетучего компонента накапливаются около границы испарения (рис. 2 и 3).

Используя $D \sim 10^{-9}$ м²/с и опытные данные [1] о давлении пара компонента А над растворами интерметаллических соединений щелочных металлов с Ga, In и Sn ($A = Na, K, Rb, Cs$), получаем $\tau_q \sim 10$ с, $\tau_s \sim 10^4$ с, тогда как критические значения δ и b таковы: $\delta_c = 0.7-0.8$, $b_c = 0.1-0.2$. Очевидно, при этом основная доля ($\sim 90\%$) компонента А испаряется в квазистационарном режиме.

С момента полного растворения кристаллов $A_n B_m$ при условии $b \ll 1$ содержание компонента А в грануле становится настолько малым, что на следующей стадии процесса движением границы испарения в (6) можно пренебречь. К тому же, вместо (4) и (5) для жидкой гранулы следует использовать граничное условие $dc/dr = 0$ при $r = 0$, согласно которому, в ее центре симметрии источ-

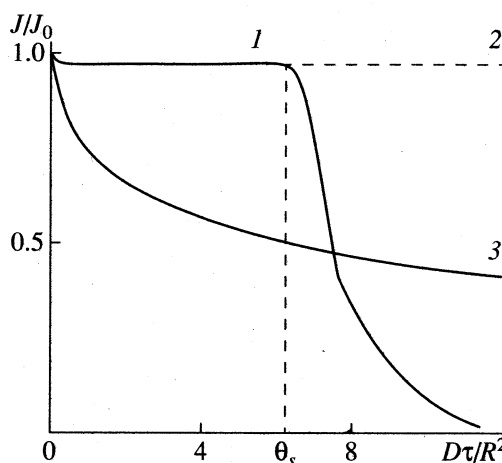


Рис. 3. Зависимости плотности потока испарения от времени: 1 – данная работа, 2 – модель [2], 3 – модель [5].

ник компонента А отсутствует. При этом методом разделения переменных можно легко получить плотность потока испарения жидкой сферической гранулы радиуса R_s

$$J = \alpha \sum_{n=0}^{\infty} B_n \exp[-v_n^2 D(\tau - \tau_s)/R_s^2], \quad \tau > \tau_s, \quad (18)$$

где

$$B_n = \begin{cases} (1 + 0.1\beta_s)\bar{c}_s - 0.5\beta_s\bar{c}_s\xi^2 & \text{для } n = 0, \\ 2(1 - \beta_s)v_n \sin v_n \bar{c}_s \psi_n / 3(\sin^2 v_n - \beta_s) & \text{для } n > 0, \end{cases}$$

v_n – положительный корень уравнения $(1 - \beta_s) \operatorname{tg} v = v$, $\beta_s = \alpha R_s/D \ll 1$, $\psi_n = (\sin v_n \xi)/v_n \xi$, $\xi = r/R_s$, $c_s(r)$ – концентрация компонента А при $\tau = \tau_s$. Здесь горизонтальная черта означает усреднение величин по объему гранулы.

Первая из нестационарных амплитуд в (18), характеристическое число которой $v_0 \approx (3\beta_s)^{1/2} \ll 1$, описывает медленный процесс движения волны испарения со скоростью $v_e \approx \alpha b_s$ ($b_s = \Omega \bar{c}_s$ – объемная доля компонента А при $\tau = \tau_s$). Ее время затухания дает следующую оценку продолжительности испарения для жидкого состояния гранулы $\tau_d \approx R_s/3\alpha$. Остальные нестационарные амплитуды, время затухания которых мало, описывают распространение волны диффузии со значительно

большей скоростью $v_D > \pi^2 v_e/\beta_s b_s$. При $\tau \gg \tau_s + \tau_d$ испарение компонента А и, следовательно, движение границы испарения практически прекращаются, и жидкая гранула почти не содержит атомов компонента А.

Итак, формулы (17) и (18) описывают две стадии изотермического испарения одного из компонентов двухфазной сферической гранулы в случае, когда кинетический параметр β мал. Из них следует, что гранулы с тонкими защитными пленками и малой растворимостью летучего компонента, в отличие от жидких полуограниченных растворов [5], обеспечивают стабильность потока испарения в вакуум (рис. 3) и поэтому могут быть использованы в качестве рабочего вещества в интерметаллических генераторах, производящих путем испарения высокочистые материалы [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chuntunov K.A., Mansurov V.V. // Vacuum. 1996. V. 47. № 5. P. 463.
2. Мансуров В.В., Чунтонов К.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 727.
3. Золотарев П.П., Жуховицкий А.А., Похвиснев Ю.В. // Там же. 1983. Т. 57. № 3. С. 668.
4. Ябко И.А., Золотарев П.П. // Там же. 1986. Т. 60. № 2. С. 371.
5. Манзон Б.М., Рамендик Г.И. // Там же. 1987. Т. 61. № 4. С. 1070.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 620.111.3:541.11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА
МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ

© 1999 г. С. Н. Сакиев, С. Н. Расулов

Академия наук республики Таджикистан,
Физико-технический институт им. С.У. Умарова, Душанбе

Поступила в редакцию 01.04.98 г.

На примере исследования закономерностей термического разложения монокристаллов пентагидрата меди и порошкообразного запрессованного в таблетки карбоната аммония продемонстрированы преимущества использования метода регистрации акустической эмиссии твердых соединений для определения степени их термического превращения.

Во многих случаях кинетику разложения твердых веществ удобно изучать традиционными методами [1]: по изменению давления газа, выделяющегося в постоянный объем предварительно вакуумированной системы, а также по измерению убыли массы твердого вещества в процессе его разложения при помощи точных электронных микровесов. Наряду с этими методами исследования термического разложения твердых тел в последнее время успешно используется нетрадиционный в данной области метод акустической эмиссии (АЭ) [2]. Так, в [3–6] методом АЭ подробно исследовано термическое разложение кристалла пентагидрата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, определены и уточнены значения температуры первой, второй и третьей стадий его дегидратации [3, 4], которые оказались на несколько градусов ниже их справочных значений; по температурной зависимости интенсивности АЭ определена его энергия дегидратации [5], а также проведен амплитудный анализ АЭ-сигналов [6].

В настоящей работе предпринята попытка исследовать процессы термического разложения твердых тел методом АЭ, найти наиболее информативный параметр АЭ для определения степени превращения α и определить условия и границы применимости АЭ-метода. В качестве образцов для исследования были выбраны кристаллы пентагидрата (ПГМ) с начальной массой от 1.0–1.1 г и порошкообразный карбонат аммония (КА) марки “х. ч.”, который запрессовался в таблетки диаметром 10 мм (давление прессования 2.5–2.7 МПа). Выбор ПГМ и КА в качестве образцов неслучаен, так как, во-первых, эти соединения часто используются в качестве модельных систем [1]; во-вторых, ПГМ – кристаллический, а КА – порошкообразный материал и, кроме того, ранее исследовалась кинетика их термического разложения [5, 6]

и определялась температура разложения [3, 4, 7] методом АЭ.

На рис. 1 представлена блок-схема экспериментальной установки для регистрации сигналов АЭ. Образец (кристалл ПГМ либо таблетка КА) через акустическую смазку крепился непосредственно к кварцевому цилиндрическому волноводу, как в [3, 4], а к тонкому (3 мм) переходному кварцевому цилиндру, который в свою очередь также через акустическую смазку устанавливался на верхней поверхности волновода (рис. 1). Дополнительный переходной кварцевый цилиндр облегчает процесс взвешивания образцов ПГМ и КА, которые взвешиваются на аналитических весах вместе с ним. Сигналы АЭ, полученные с датчиками, усиливались предусилителем, затем усилителем и через формирователь сигналов поступали на вход счетчика Ф-5507, где регистрировалось общее количество импульсов. Параллельно сигналы АЭ фиксировались на запоминающем осциллографе С8-12 (рис. 1).

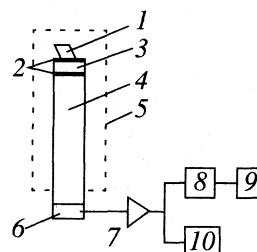


Рис. 1. Блок-схема акустоэмиссионной установки: 1 – исследуемый образец, 2 – акустический контакт, 3 – переходной кварцевый цилиндр, 4 – кварцевый цилиндрический волновод, 5 – термостат, 6 – пьезокерамический датчик ЦТС-19, 7 – предусилитель, 8 – усилитель с формирователем импульсов, 9 – счетчик импульсов Ф-5007, 10 – запоминающий осциллограф С8-12.

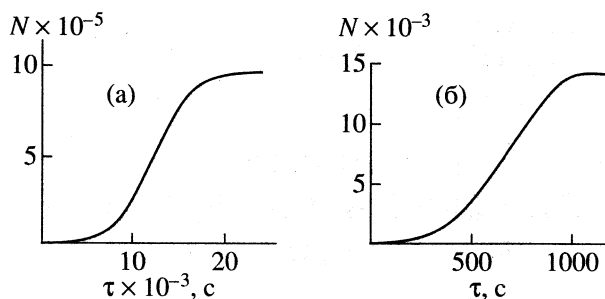


Рис. 2. Зависимости числа АЭ-импульсов от времени изотермического (60°C) разложения, а – монокристалл пентагидрата меди, начальная масса 1.06 г; б – таблетка карбоната аммония, начальная масса 1.02 г, давление прессования 2.5–2.7 МПа.

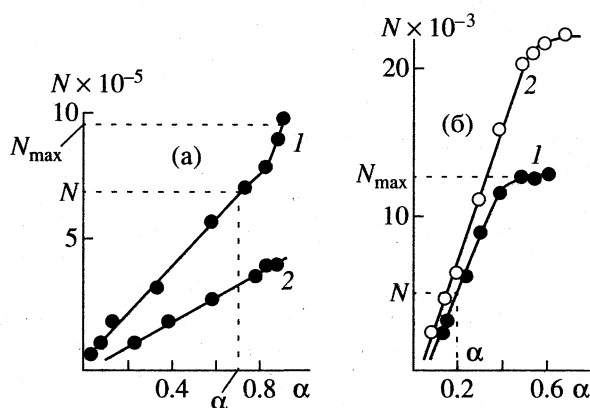


Рис. 3. Зависимости числа АЭ-импульсов от степени превращения при изотермическом (60°C) разложении монокристалла пентагидрата меди (а) и таблетки карбоната аммония (б); начальная масса 1.08 (1а), 0.24 (2а), 1.05 (1б), 1.06 г (2б); давление прессования 2.5–2.7 (1а) и 3.5–3.7 МПа (2б).

При достижении 60°C в исследуемых образцах ПГМ и КА регистрировалось общее количество сигналов АЭ (N) с фиксацией времени, и по полученным данным строились временные зависимости N .

Ход зависимости числа сигналов АЭ от времени (рис. 2) практически повторяет известную [8] обобщенную кривую изотермического разложения α от времени τ , как это было ранее показано для ПГМ [6] и КА. Однако необходимо отметить, что при практически равных массах образцов ПГМ и КА и при одинаковых условиях испытания значение N при полном разложении ПГМ почти на два порядка выше, чем для образцов КА, по-видимому, вследствие лучших условий регистрации разложения кристаллических материалов в данных экспериментах.

Для построения зависимости N от α для первой ступени дегидратации образец ПГМ помещался в печь и при 60°C подвергался термическому разложению. При этом образец вместе с переход-

ным кварцевым цилиндром периодически извлекался из печи для взвешивания и определения относительной потери массы образца, по которой определялась степень превращения α , а число N соответствующее данной потери массы, определялось по показанию счетчика.

На рис. 3 даны зависимости N от α в монокристаллах ПГМ (рис. 3а) и в таблетках КА (рис. 3б) при постоянной температуре (60°C). Температура испытания (60°C) была выбрана выше температуры первой стадии дегидратации ПГМ ($46\text{--}48^{\circ}\text{C}$ [3]) и ниже температуры второй стадии ($71\text{--}72^{\circ}\text{C}$ [4, 7]), чтобы исключить наложение друг на друга двух последовательных стадий разложения.

Как видно из рис. 3а (линия 1), зависимость N от α для ПГМ состоит из двух прямолинейных участков с разными наклонами, где первый участок (до $\alpha = 0.82$) с меньшим наклоном и второй с большим. Подобная зависимость наблюдалась для ПГМ ранее в [5], где данное обстоятельство объяснялось тем, что при достижении $\alpha = 0.82$ монокристалл ПГМ покрывается толстым слоем продукта разложения; при этом происходит торможение удаления газообразного продукта (в данном случае паров воды) из реакционной зоны [8]. Для того чтобы убедиться в правильности данного предположения, зависимость N от α была снята для монокристалла ПГМ массой в несколько раз меньше эталонного образца.

Как видно из рис. 3а (прямая 2), для монокристалла ПГМ массой 0.24 г зависимость N от α остается линейной вплоть до $\alpha = 0.92$, что подтверждает наше предположение. Изменение N от α для образцов КА представлено на рис. 3б. Видно, что для эталонного образца массой 1 г и давлением прессования 2.5–2.7 МПа (рис. 3б, линия 1) данная зависимость линейна до $\alpha = 0.35$, а далее в отличие от ПГМ прямая переходит на участок насыщения, т.е. выше указанного значения α число N практически не меняется. Переход линейного участка графика 1 рис. 3б на стадию насыщения можно объяснить тем, что в отличие от монокристалла ПГМ, в котором дегидратация относится к топомическому типу реакций разложения [8], и разложение начинается с поверхности и идет в глубь образца, в таблетках КА деструкция идет по всему объему образца, вызывая существенное разрыхление образца и увеличение коэффициента акустического поглощения сигналов АЭ. В результате этого значения N практически не меняется, хотя разложение КА продолжается. Для проверки этого предположения была приготовлена таблетка КА той же массы (1 г), но при давлении прессования 3.5–3.7 МПа, которая была испытана при аналогичных условиях. Результаты этого эксперимента представлены на рис. 3б (линия 2). Видно, что значение N увеличилось в 2 раза по сравнению с эталонным (линия 1, рис. 3б), а степень превра-

щения α до наступления насыщения при этом увеличилась до 0.54, т.е. эти результаты подтверждают высказанное предположение.

Линейные участки кривых I рис. 3 для эталонных образцов ПГМ и таблеток КА могут служить градуировочными графиками для определения степени разложения α в реальном масштабе времени для этих материалов в процессе их разложения при той же температуре при условии, что массы испытуемых образцов и технология их приготовления (давление прессования таблеток КА) должны быть практически одинаковыми. Более того, с помощью этих градуировочных графиков можно определить α для образцов, уже предварительно подвергавшихся термической деструкции. Для этого на зависимости α от N для эталонных образцов (кривые I рис. 3) находят максимальное значение $N_{\max}$, далее образец, уже подвергавшийся термической обработке, помещают в термостат установки (рис. 1) и по методике, описанной выше, находят остаточное число $N_{\text{ост}}$. После этого вычисляют то гипотетическое число сигналов АЭ, если бы их регистрировали с самого начала процесса разложения $N_r = N_{\max} - N_{\text{ост}}$, и с использованием N_r по градуировочным кривым I рис. 3 находят соответствующие величины степени превращения α .

Как видно из рис. 3а, для образца монокристалла ПГМ, предварительно прогретого при 60°C в течение 20 мин, степень превращения α , найденная по градуировочному графику по значению N_r , $N_{\max}$, оказалась равной 0.712, а рассчитанная по потере массы – 0.694. Для таблетки КА десятиминутное разложение образца дало значения $\alpha = 0.197$ и 0.213 соответственно. Аналогичные измерения и расчеты были проведены на шести образцах монокристалла ПГМ и на 10 таблетках КА во всем

диапазоне определения α для ПГМ от минимального значения 0.05 до 0.82 и для КА от 0.05 до 0.35. При этом относительная ошибка (ϵ) при определении степени разложения по данной методике по сравнению с ее определением по потере массы для ПГМ оказалась равной 2.4%, а для КА – 4.6%, что, по-видимому, связано с несовершенством технологии прессования таблеток КА.

Важным достоинством АЭ-метода определения степени превращения вещества является возможность его применения для образцов малой массы. Эксперименты показали, что АЭ-метод уверенно можно применять для образцов с массой, начиная 0.1 г. Поскольку АЭ-метод позволяет определять степень превращения α непосредственно в процессе разложения в реальном масштабе времени, его целесообразно использовать в первую очередь при изучении быстрых и начальных стадий разложения твердых веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. С. 7–49.
2. Трипалин А.С., Буйло С.И. Акустическая эмиссия. Ростов: Изд. РГУ, 1986.
3. Сакиев С.Н., Холов А., Гуламова Ф. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 5. С. 1391.
4. Сакиев С.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 4. С. 792.
5. Сакиев С.Н. // Там же. 1990. Т. 64. № 6. С. 1665.
6. Сакиев С.Н., Азимов Ш.Ш. // Физико-химическая механика материалов. 1991. № 4. С. 88.
7. Сакиев С.Н. // Журн. прикл. химии. 1991. № 11. С. 2428.
8. Болдырев В.В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. Томск: Изд. ТГУ, 1963. С. 66–67.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123

ЭКСТРЕМУМЫ ПАРАМЕТРОВ r -ФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ
В n -КОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ
С УЧАСТИЕМ ФАЗ “НЕСВОБОДНОГО СОСТАВА”

© 1999 г. Н. А. Чарыков*, А. В. Румянцев*, Б. А. Шахматкин**

* Санкт-Петербургский технологический институт

** Российская академия наук, Институт химии силикатов, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 04.12.97 г.

С использованием метрики неполных потенциалов Гиббса получены условия прохождения через экстремум химических потенциалов компонентов, мольных долей, индексов Йенеке, температуры и давления для случая r -фазных равновесий с участием фаз “несвободного состава” в n -компонентных системах.

В термодинамике гетерогенных систем хорошо известны ситуации, когда при равновесии нескольких фаз переменного состава одни из них n -компонентны, число же компонентов в других (в силу специфики их природы) – меньше n , т.е. на переменные состава последних накладывается ограничение, которое мы будем называть “условием несвободы”. Если рассмотреть случай двухфазных равновесий с участием фазы “несвободного состава” в трехкомпонентных системах, то легко доказать, что температура двухфазного равновесия (в изобарических условиях), давление сосуществования фаз (в изотермических условиях), химические потенциалы и мольные доли компонентов в фазе “несвободного состава” проходят через экстремум, если состав фазы “свободного состава” проходит через “условие несвободы”. Целью данной работы является распространение указанных закономерностей на n -компонентные r -фазные равновесия, в которых число фаз “свободного и несвободного состава” произвольно. Подчеркнем только, что уравнения связи, налагаемые природой систем на составы фаз “несвободного состава” всегда линейны. В настоящее время нам не представляется возможным измыслить естественное наложение нелинейной связи на переменные состава фазы.

Итак, рассмотрим r -фазное равновесие в n -компонентной системе при $dT = dP = 0$, причем множество всех фаз R разобьем на два непустых (по условиям рассмотрения) подмножества: R_1 , состоящее из r_1 фаз “несвободного состава”, и R_2 , состоящее из r_2 фаз “свободного состава”; $r_1 + r_2 = r$. Для любой фазы α из R_1 (как фазы “не-

свободного состава”) существует такой набор чисел λ_j , что

$$\sum_{j=1}^{n-1} \lambda_j x_j^{(\alpha)} = \lambda_0 \quad (1)$$

($x_j^{(\alpha)}$ – компоненты вектора $\mathbf{X}^{(\alpha)}$, характеризующего положение фазы α в концентрационном пространстве системы). Пусть состав какой-либо фазы β из R_2 в условиях двухфазного равновесия α – β проходит через состояние, отвечающее “условию несвободы”:

$$\sum_{j=1}^{n-1} \lambda_j x_j^{(\beta)} = \lambda_0. \quad (2)$$

Геометрически условия (1) и (2) отражают факт принадлежности фигуративных точек составов фаз α и β одной гиперплоскости, причем по своим свойствам фаза α такова, что ее состав в принципе может изменяться только по этой гиперплоскости:

$$\sum_{j=1}^{n-1} \lambda_j dx_j^{(\alpha)} = 0. \quad (3)$$

Преобразуем концентрационное пространство для фазы β . Пусть в качестве новых компонентов (величины, относящиеся к ним, снабдим знаком “тильда”) выступают: вещества, совпадающие по составу с компонентами фазы α , и один из компонентов фазы β , число молей которого $\tilde{m}_n^{(\beta)}$ при этом вводится согласно следующему соотношению:

$$\tilde{m}_n^{(\beta)} = \sum_{j=1}^{n-1} \lambda_j m_j^{(\beta)} - \lambda_0. \quad (4)$$

По определению $\tilde{m}_n^{(\alpha)} = 0$ на всем протяжении изотермы–изобары двухфазного равновесия, а функция $\tilde{m}_n^{(\beta)}$, согласно (2), обращается в нуль только если состав фазы β проходит через “условие несвободы”. По физическому смыслу $\tilde{m}_n^{(\beta)}$ отвечает отклонению состава фазы β от условия (2) в числах молей “старых” компонентов в расчете на 1 моль первых $n - 1$ компонентов системы.

Теперь сократим преобразованное концентрационное пространство по “новому” компоненту n фазы β и запишем дифференциальное обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса для рассматриваемого равновесия в переменных фазы β и в метрике неполного потенциала Гиббса $G_{[n]}$ при $dT = dP = 0$ [1]:

$$\begin{aligned} & (\tilde{\mathbf{Y}}^{(\alpha)} - \tilde{\mathbf{Y}}^{(\beta)}) \hat{G}_{[n]}^{(\beta)} d\tilde{\mathbf{Y}}^{(\beta)} = \\ & = [\tilde{m}_n^{(\beta)} - \tilde{m}_n^{(\alpha)} + (\tilde{\mathbf{Y}}^{(\alpha)} - \tilde{\mathbf{Y}}^{(\beta)}) \nabla \tilde{m}_n^{(\beta)}] d\tilde{\mu}_n. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь векторы $\tilde{\mathbf{Y}}^{(\tau)}$ характеризуют положение фигуративной точки фазы τ (α или β) в сокращенном (и преобразованном) концентрационном пространстве

$$\tilde{y}_j^{(\tau)} := \tilde{m}_j^{(\tau)} / \sum_{i=1}^{n-1} \tilde{m}_i^{(\tau)}, \quad \sum_{s=1}^{n-1} \tilde{y}_s^{(\tau)} = 1. \quad (6)$$

Соответственно $d\tilde{\mathbf{Y}}^{(\beta)}$ характеризует изменение $\tilde{\mathbf{Y}}^{(\beta)}$ при смещении равновесия, а $\hat{G}_{[n]}^{(\alpha)}$ – оператор, соответствующий матрице вторых производных функции, характеристической относительно температуры, давления, числа молей первых $n - 1$ компонентов и химического потенциала компонента n ($\tilde{\mu}_n$):

$$\tilde{G}_{[n]} = \tilde{G} - \tilde{m}_n \tilde{\mu}_n = \sum_{i=1}^{n-1} \tilde{m}_i \tilde{\mu}_i, \quad (7)$$

причем, в силу условия устойчивости, эта матрица является невырожденной и положительно определенной [1].

По физическому смыслу выражение в квадратных скобках в уравнении (5) обращается в нуль, если состав фазы β удовлетворяет условию (2) [1]. В общем случае изотермо–изобарическая гиперповерхность r -фазного равновесия в переменных фазы β (вариантности $n - r$) пересекает гиперплоскость условия (2) (вариантности $n - 2$) по гиперплоскости (вариантности $n - r - 1$), причем такое пересечение проходит в полном $(n - 1)$ -мерном концентрационном пространстве. Функция составляющих вектора $\tilde{\mathbf{y}}_i^{(\beta)}$ от переменных состава $\tilde{\mathbf{y}}_i^{(\alpha)}$

образует гиперповерхность со складкой, отвечающей экстремальным значениям $\tilde{y}_i^{(\beta)}$, удовлетворяющим условию (2) при любом способе прохождения состава фазы β через гиперплоскость пересечения. Учитывая, что в общем случае вектора сосуществующих фаз в сокращенном пространстве не равны, отсюда сразу получаем

$$d\tilde{\mathbf{Y}}^{(\beta)} = \mathbf{0}|_* \quad (8)$$

при любом моновариантном способе изменения состава сосуществующей фазы ($T, P = \text{const}$), или, другими словами, при любом способе прохождения через гиперплоскость пересечения, за исключением изменения состава фазы β вдоль упомянутой выше складки (условие *). Последний же способ изменения состава противоречит условиям рассмотрения, поскольку в этом случае фаза β должна быть фазой “несвободного состава”. Таким образом, в условиях рассмотрения молярные доли компонентов фазы “несвободного состава” в фазе “свободного состава” в сокращенном концентрационном пространстве проходят через экстремум (условный). Существенно, что подобное правило невозможно сформулировать для молярных долей компонентов в полном концентрационном пространстве фазы β .

В свою очередь из уравнений (5) и (8) прямо следует, что и химические потенциалы компонентов фазы α проходят через экстремум (условный):

$$(d\tilde{\mu}_i)_{T,P} = 0|_*. \quad (9)$$

Абсолютно аналогично показывается, что в условиях рассмотрения молярные доли компонентов (они же и молярные доли в сокращенном концентрационном пространстве) в фазе “несвободного состава” проходят через экстремум (условный).

Сформулируем окончательное правило:

в n -компонентной r -фазной системе при движении по изотерме–изобаре равновесия между фазами “свободного” и “несвободного” составов, химические потенциалы компонентов, молярные доли компонентов в фазе “несвободного состава” и молярные доли компонентов в сокращенном концентрационном пространстве в фазе “свободного состава” проходят через экстремум (условный), когда состав любой из фаз “свободного состава” удовлетворяет “условию несвободы” любой из фаз “несвободного состава”.

Закрепим теперь состав фазы “несвободного состава” в изотермических или в изобарических условиях. Иными словами

$$\begin{aligned} & \text{либо } (d\mathbf{Y}^{(\alpha)} = d\mathbf{X}^{(\alpha)})_P = \mathbf{0}, \\ & \text{либо } (d\mathbf{Y}^{(\alpha)} = d\mathbf{X}^{(\alpha)})_T = \mathbf{0}. \end{aligned} \quad (10)$$

Система при этом становится моновариантной [2].

В этих случаях уравнения двухфазного равновесия примут вид:

$$[\tilde{m}_n^{(\beta)} - \tilde{m}_n^{(\alpha)} + (\tilde{Y}^{(\alpha)} - \tilde{Y}^{(\beta)}) \nabla \tilde{m}_n^{(\beta)}] d\tilde{\mu}_n - \\ - [\tilde{V}^{(\beta)} - \tilde{V}^{(\alpha)} + (\tilde{Y}^{(\alpha)} - \tilde{Y}^{(\beta)}) \nabla \tilde{V}^{(\beta)}] dP = 0|_{dT=0}, \quad (11)$$

либо

$$[\tilde{m}_n^{(\beta)} - \tilde{m}_n^{(\alpha)} + (\tilde{Y}^{(\alpha)} - \tilde{Y}^{(\beta)}) \nabla \tilde{m}_n^{(\beta)}] d\tilde{\mu}_n - \\ - [\tilde{S}^{(\beta)} - \tilde{S}^{(\alpha)} + (\tilde{Y}^{(\alpha)} - \tilde{Y}^{(\beta)}) \nabla \tilde{S}^{(\beta)}] dT = 0|_{dP=0}. \quad (12)$$

Физический смысл параметров $\tilde{V}^{(i)}$, $\nabla \tilde{V}^{(i)}$, $\tilde{S}^{(i)}$, $\nabla \tilde{S}^{(i)}$ вскрыт в работе [1].

Пусть теперь состав фазы "свободного состава" проходит через "условие несвободы". В этом случае множители в квадратных скобках при $d\tilde{\mu}_n$ в уравнениях (11) и (12) становятся равными нулю, и следовательно,

$$(dP)_T = 0 \quad \text{либо} \quad (dT)_P = 0, \quad (13)$$

т.е. давление и температура проходят через экстремум, причем этот экстремум является абсолютным. Сформулируем окончательный вывод.

В n-компонентной r-фазной системе при движении по изотерме (изобаре) равновесия между фазами "свободного" и "несвободного" составов и постоянстве состава одной из фаз "несвободного" состава давление (температура) проходят через экстремум (абсолютный), когда состав одной из фаз "свободного состава" удовлетворяет "условию несвободы" фазы "несвободного" закрепленного состава.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта (97-03-32298a)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов В.К., Соколов В.А. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 8. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 3-34.
2. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 448 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 539.19:541.128

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА И КОРРЕЛЯЦИЯ ГЕОМЕТРИИ
МОЛЕКУЛЫ АЛЮМОФЕНИЛСИЛОКСАНА
С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ ПРИ 273–373 К© 1999 г. Е. В. Исаева*, А. В. Немухин*, И. М. Колесников**,
В. А. Винокуров**, О. И. Монастырский**

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

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

Поступила в редакцию 13.01.98 г.

Методом молекулярной динамики с использованием квантово-химических силовых полей исследованы изменения структурных параметров молекулы алюмофенилсилоксана в процессе колебаний атомов при невысоких температурах. Показано наличие корреляции между мерой симметрии активного центра молекулы и каталитической активностью вещества.

В данной работе мы сопоставляем структурно-динамические свойства молекулы алюмофенилсилоксана (АФС) с каталитической активностью вещества АФС. Средством моделирования является молекулярно-динамический расчет изменений структурных параметров достаточно протяженной молекулы в процессе колебаний атомов при невысоких температурах (273–373 К), соответствующих условиям экспериментов.

Алюмофенилсилоксан проявляет высокую каталитическую активность в реакции алкилирования ароматических углеводородов в гомогенной среде, а также и в других реакциях [1]. В частности, данные исследований по алкилированию бензола хлористым изопропилом в присутствии АФС в жидкой фазе реагентов при атмосферном давлении показывают, что выход изопропилбензола, т.е. продукта реакции, катализируемой АФС, практически линейно растет с температурой в интервале 313–343 К (рис. 1). Пробы отбирались через 30, 60, 80 и 100 мин после начала реакции.

Понятно, что на температурную зависимость каталитической активности оказывает влияние множество факторов, но в данной работе мы обращаем внимание лишь на те аспекты, которые связаны со структурой молекулы катализатора. В рамках представлений теории катализа полиэдрами [2] эффективность катализатора соотносится со способностью его активных центров образовывать правильные многогранники. Определенную поддержку эта концепция получила при модельных расчетах превращений углеводородов на фрагментах алюмосиликатных систем: чем ближе геометрическая конфигурация центрального фрагмента $\{AlO_4\}$ к правильному тетраэдру, тем большей оказывается способность модель-

ной молекулярной системы влиять на активацию π -связей в приближающейся молекуле непредельного углеводорода [3–5]. Наличие определенных корреляций между так называемой непрерывной мерой симметрии геометрического строения молекул и свойствами веществ, образованных этими молекулами, позволяет достаточно успешно делать количественные предсказания на основе параметрических зависимостей симметричных факторов [6, 7].

В данной работе мы исследуем корреляцию между (приближенной) симметрией молекул катализатора (здесь АФС) и каталитической активностью этих молекул в реальном веществе. В качестве симметричного фактора мы рассматриваем степень тетраэдричности ϑ центрального узла $\{AlO_4\}$ молекулы АФС $(C_6H_5-Si(OH)_2-O)_3Al$ (рис. 2). Мерой тетраэдричности было выбрано отношение разности длин максимального и минимального

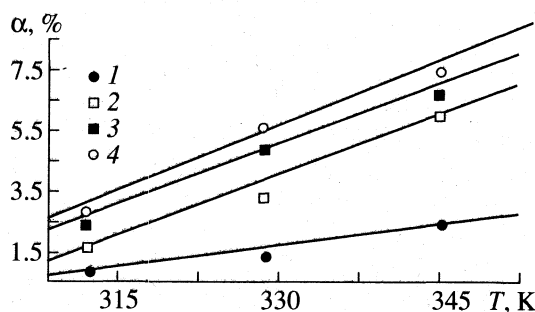


Рис. 1. Температурные зависимости выхода (α) изопропилбензола (ИПБ) по катализируемой алюмофенилсилоксаном реакции алкилирования бензола хлористым изопропилом при отборе пробы через 30 (1), 60 (2), 80 (3) и 100 мин (4).

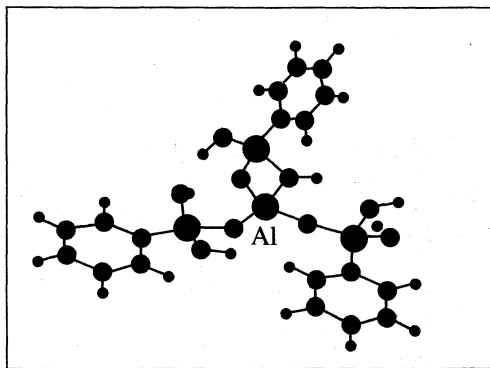


Рис. 2. Структура молекулы алюмофенилсилоксана ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si(OH)}_2\text{-O})_3\text{Al}$.

ребер пирамиды $\{\text{AlO}_4\}$ к среднему значению длины ребра

$$\vartheta = [\max(d_i) - \min(d_i)]/\bar{d}. \quad (1)$$

На рис. 2 видно, что четыре атома кислорода, окружающие центральный атом Al (три связаны с Al обычными химическими связями с длинами 1.71, 1.71, 1.75 Å, а четвертый – по координатной связи с расстоянием Al–O, равным 1.8 Å), образуют искаженный тетраэдр. Вследствие колебаний атомов в молекуле атомная конфигурация постоянно меняется, и приближенная тетраэдрическая структура четырех атомов кислорода, окружающих Al, испытывает деформации. Нас интересовала температурная зависимость непрерывного симметричного фактора при сложном колебательном движении атомов молекулы АФС.

Необходимые для моделирования колебаний исходные данные, т.е. равновесные геометрические параметры, матрица вторых производных потенциальной энергии по ядерным координатам, собственные векторы и частоты нормальных колебаний, были получены в результате квантово-химических расчетов методом AM1 с помощью комплекса программ GAMESS [8]. Поскольку молекулярно-динамическое моделирование проводилось в декартовых координатах, необходимо было четко выделить колебательные степени свободы. Задача об исключении поступательных и вращательных степеней свободы была решена следующим образом: полная матрица вторых производных в декартовых координатах приводилась к диагональному виду, вместо шести собственных значений, отвечающих поступательным и вращательным степеням свободы (определяемых условиями Эккарта–Сейвица), записывались нули, и обратным преобразованием восстанавливался полный гессиан. Решение вопроса об алгоритме выбора начальных сдвигов атомов из равновесного положения определялось тем фактом, что любые сложные молекулярные колебания могут быть представлены суперпозицией нор-

мальных колебаний молекулы. Таким образом, представлялось оправданным изучить атомные траектории при каждом из нормальных колебаний, отслеживая при этом геометрию интересующего нас фрагмента, а затем усреднить полученные результаты, например, с помощью больцмановских множителей.

Для каждой частоты колебаний вектор начального сдвига атомов из равновесного положения был задан пропорциональным соответствующему собственному вектору. Коэффициент пропорциональности подбирался таким образом, чтобы потенциальная энергия, полученная в результате деформаций молекулярной конфигурации, соответствовала определенной температуре T :

$$\overline{\Delta x} = \overline{\lambda L}, \quad (2)$$

$$\lambda = [T(E/k_B)^{-1}]^{1/2}, \quad (3)$$

$$E = \frac{3n}{3n-6} \sum_{i=1}^{3n} \sum_{j=1}^{3n} u_{ij} L_i L_j, \quad (4)$$

где n – число атомов в молекуле, k_B – константа Больцмана, u_{ij} – элементы матрицы вторых производных потенциальной энергии по ядерным координатам, $\overline{\Delta x}$ – вектор сдвигов ядер из положения равновесия, $\overline{L}$ – собственный вектор нормального колебания, E – потенциальная энергия.

При начальных условиях (2)–(4) рассчитывалась траектория колебательного движения атомов. Шаг интегрирования был выбран 0.1 ат. ед. времени (10^{-16} с), что обеспечивало сохранение полной энергии вдоль траектории. Длина траектории составляла 10000 шагов (10^{-12} с), что соответствует самому большому периоду нормальных колебаний молекулы АФС. На каждом шаге анализировалась конфигурация молекулы. Для каждой точки траектории рассчитывалась степень тетраэдричности и конфигурация молекулы принималась тетраэдрической, если ϑ не превышала заранее заданную величину: $\vartheta \leq \epsilon$. Значение ϵ принималось равным 0.294, что незначительно превышает величину, рассчитанную для равновесного расположения ядер атомов АФС ($\vartheta^0 = 0.2936$). Для каждой траектории рассчитывался так называемый процент тетраэдричности p_i , т.е. процент точек траектории, для которых выполнялось условие $\vartheta \leq \epsilon$.

Полученные для каждого из нормальных колебаний значения p_i усреднялись затем с помо-

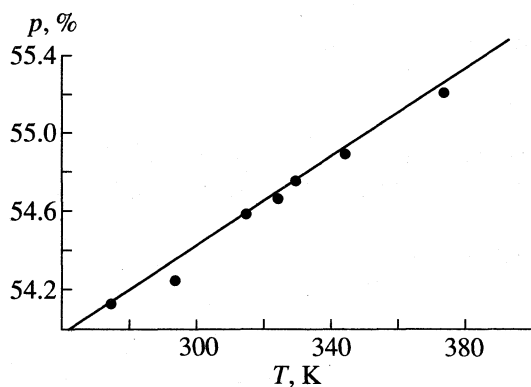


Рис. 3. Температурная зависимость степени тетраэдричности фрагмента $\{AlO_4\}$ молекулы алюмофенилсилоксана.

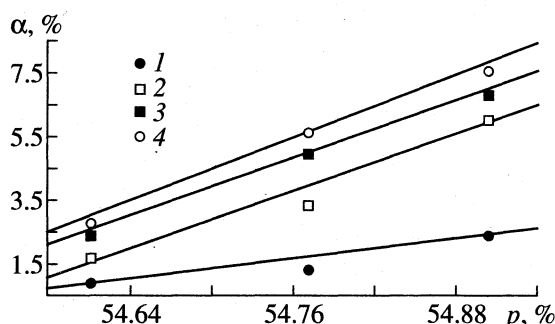


Рис. 4. Корреляция между каталитической активностью алюмофенилсилоксана, представленной выходом ИПБ (см. рис. 1), и степенью тетраэдричности центрального узла молекулы катализатора $\{AlO_4\}$: 1–4 – см. рис. 1.

щью суммы по состояниям, соответствующим нормальным колебаниям молекулы

$$\bar{p} = \frac{\sum_{i=1}^{3n-6} p_i \exp(-h\nu_i/k_B T)}{\sum_{i=1}^{3n-6} \exp(-h\nu_i/k_B T)}, \quad (5)$$

где ν_i – частота i -го нормального колебания. Из рис. 3 следует, что температурная зависимость величины p в изученном интервале температур

(273–373 K) с хорошей точностью может быть представлена линейной моделью (коэффициент корреляции составляет 0.99).

Высокий коэффициент корреляции между процентом выхода изопропилбензола (ИПБ) и температурой, с одной стороны, и тетраэдричностью фрагмента $\{AlO_4\}$ и температурой, с другой стороны, позволяет предположить, что зависимость выхода ИПБ в присутствии алюмофенилсилоксана от симметричного фактора p активного фрагмента $\{AlO_4\}$ молекулы АФС также является линейной. На рис. 4 сопоставлены результаты изучения температурных зависимостей выхода ИПБ и величины p . Выход конечного продукта (в данном случае – изопропилбензола) может служить мерой каталитической активности АФС.

Таким образом, в данной работе концепция непрерывной меры симметрии [6, 7] распространена на исследование корреляций между каталитической активностью и структурно-динамическими параметрами молекул катализатора. Результаты моделирования методами молекулярной динамики с использованием квантово-химических силовых полей подтверждают наличие подобных корреляций.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96.03.32284).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников И.М., Белов Н.Н. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. С. 162.
2. Kolesnikov I.M., Kolesnikov S.I. // Oxidation Commun. 1995. V. 18. № 1. P. 1.
3. Nemukhin A.V., Kolesnikov I.M., Vinokurov V.A. // Mendeleev Commun. 1994. № 4. P. 144.
4. Немухин А.В., Колесников И.М., Винокуров В.А. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. С. 410.
5. Немухин А.В., Колесников И.М., Винокуров В.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 285.
6. Buch V., Gershgoren E., Zabrodsky Hel-Or H., Avnir D. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 247. P. 149.
7. Kanis D.R., Wong J.S., Marks T.J. et al. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 11061.
8. Schmidt M., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 546.763

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ δ -Ga₂O₃ И ЭНТАЛЬПИЯ
ИЗМЕНЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА ИОНА ГАЛЛИЯ

© 1999 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 27.03.98 г.

Приведены экспериментальные термодинамические данные для трех модификаций оксида галлия (α -, β -, γ -, Ga₂O₃). Впервые вычислены энтальпия и свободная энергия образования дельта-модификации оксида галлия.

Энтальпия образования метастабильной модификации γ -Ga₂O₃, энтропии модификаций γ -Ga₂O₃ и δ -Ga₂O₃ были вычислены приближенными методами расчета в работе [1]. В литературе до сих пор отсутствуют экспериментальные или расчетные значения энтальпии образования δ -Ga₂O₃. Диаграмма состояния системы β -Ga₂O₃–In₂O₃ в области субсолидного равновесия в интервале 800–1400°C была недавно исследована в работе [2]. Полученные в этом исследовании данные по образованию твердых растворов на основе In₂O₃ можно использовать для приближенной оценки величины $\Delta_f H_{298}$ дельта-модификации оксида галлия.

Предельная растворимость Ga₂O₃ в In₂O₃ с образованием твердого раствора на основе In₂O₃ составляет 4.8 мол. % при 800°C и 10.0 мол. % при 1400°C. Моноклинная модификация β -Ga₂O₃ является термодинамически устойчивой, в которой атомы галлия занимают поровну тетраэдрические и октаэдрические позиции в кислородном окружении, и формула оксида может быть записана в виде Ga[Ga]O₃, где [Ga] – атомы галлия в октаэдрическом окружении атомов кислорода.

В кубическом оксиде In₂O₃ координационное число (к. ч.) индия равно 8 ($6O^{2-} + 2\Box$, где $\Box$ – вакансия). При переходе Ga₂O₃ в твердый раствор на основе In₂O₃ оба иона галлия изменяют свою координацию (GaO_4 , GaO_6) $\rightarrow 2Ga_{6O^{2-}+2\Box}$. Известна метастабильная модификация δ -Ga₂O₃ со структурой In₂O₃, энтропия которой S_{298} , равная 111.5 Дж/(моль К) была вычислена в работе [1]. Эта величина близка к значению S_{298} оксидов Mn₂O₃ (110.5 ± 2 Дж/(моль К)) и In₂O₃ (108 ± 3 Дж/(моль К)), в которых к. ч. (M³⁺) также равно $8(6O^{2-} + 2\Box)$. Изменение свободной энергии при растворении β -Ga₂O₃ в In₂O₃ при невысоких содержаниях Ga₂O₃ ($x_{Ga_2O_3}$, мол. доли) можно вычислить в предположении $x \approx a$ (активность) по урав-

нению $\Delta G = -19.15T \lg x$: $\Delta G_{1073} = 27080$ Дж/моль и $\Delta G_{1673} = 32020$ Дж/моль.

Линейная экстраполяция зависимости $\Delta G(T)$ к 298 К приводит к величине $\Delta G_{298} = 20700$ Дж/моль. Изменение энтропии при переходе $\beta \rightarrow \delta$ составляет $111.5 - 84.9 = 26.6$ Дж/(моль К) [1]; энтропия более рыхлой δ -модификации с вакансиями в анионной подрешетке значительно выше энтропии β -модификации. Энтальпию превращения ΔH_{298} ($\beta \rightarrow \delta$) можно вычислить по уравнению $\Delta H_{298} = \Delta G_{298} + 298\Delta S_{298} = 28630$ Дж/моль ≈ 28.6 кДж/моль. Энтальпия образования метастабильной δ -Ga₂O₃ равна $\Delta_f H_{298}(\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3) + 28.6 = -1089.1 + 28.6 = -1060.5$ кДж/моль. Свободная энергия образования δ -модификации оксида галлия

$$\Delta_f G_{298}(\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3) = \Delta_f H_{298} - 298\Delta S_{298} = -977.5 \text{ кДж/моль.}$$

Термодинамические свойства O₂, Ga и β -Ga₂O₃, необходимые для расчетов, заимствованы из [3]. Величину $\Delta H(\beta \rightarrow \delta)$ можно связать с энтальпиями изменения координации атомов галлия в превращении (GaO_4 , GaO_6) β -Ga₂O₃ $\rightarrow 2(Ga_{6O^{2-}+2\Box})_{\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3} + 28.6$ кДж/моль. Изменение энтальпии $\delta H(GaO_4 \rightarrow GaO_6) = 5.0$ кДж по данным [4]. Энтальпия изменения координации $GaO_6 \rightarrow Ga_{6O^{2-}+2\Box}$ вычисляется из термохимического цикла

$$\begin{array}{l} (GaO_4, GaO_6) \rightarrow 2Ga_{6O^{2-}+2\Box} + 28.6 \text{ кДж/моль} \\ - \\ GaO_4 \rightarrow GaO_6 + 5.0 \text{ кДж/моль} \\ \hline 2GaO_6 \rightarrow 2Ga_{6O^{2-}+2\Box} + 23.6 \text{ кДж/моль или} \\ \delta H(GaO_6 \rightarrow Ga_{6O^{2-}+2\Box}) \approx 12 \text{ кДж/моль.} \end{array}$$

Для процесса $GaO_4 \rightarrow Ga_{6O^{2-}+2\Box}$ изменение энтальпии $\delta H = 17$ кДж/моль.

Термодинамические свойства четырех полиморфных модификаций Ga₂O₃

Оксид	$-\Delta_f H_{298}$	$-\Delta_f G_{298}$	S_{298}	Оксид	$-\Delta_f H_{298}$	$-\Delta_f G_{298}$	S_{298}
	кДж/моль		Дж/(моль К)		кДж/моль		Дж/(моль К)
α -Ga ₂ O ₃	1084.1	991.4	78.75	γ -Ga ₂ O ₃	1087.9	997.3	85.60
β -Ga ₂ O ₃	1089.1	998.2	84.98	δ -Ga ₂ O ₃	1060.5	977.5	111.5

Примечание. Для δ -Ga₂O₃ приведены величины, впервые полученные в настоящей работе. Для α - и γ -Ga₂O₃ приведены данные работы [1], для β -Ga₂O₃ – данные работы [3].

Высокие положительные значения энтальпий изменения координации обоих атомов галлия при превращении $\beta \rightarrow \delta$ согласуются с метастабильностью δ -модификации. Термодинамические свойства четырех полиморфных оксидов Ga₂O₃ приведены в таблице. Энтальпия и свободная энергия образования δ -Ga₂O₃ приводятся впервые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резницкий Л.А. // Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Изд-во "Диалог-МГУ", 1998. С. 52.
2. Edwards D.D., Folkins P.E., Mason T.O. // J. Amer. Ceram. Soc. 1997. V. 80. № 1. P. 253.
3. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1962–1982.
4. Резницкий Л.А. // Химическая связь и превращения оксидов. М.: Изд-во МГУ, 1991. С. 132.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11:547.495.1.54–39

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
ПЕРОКСИДОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ
С АЛКИЛ-N-ФЕНИЛКАРБАМАТАМИ

© 1999 г. В. В. Горбатов**, Н. В. Яблокова*, В. П. Хейдоров**

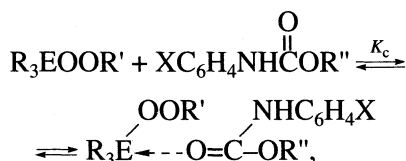
* Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского

** Витебский медицинский институт

Поступила в редакцию 01.04.98 г.

Термохимическим методом показана способность элементоорганических пероксидов подгруппы кремния образовывать комплексы с алкил-N-фенилкарбаматами в диглиме. Определены состав комплексов, рассчитаны их константы устойчивости и энтальпии образования. Установлено, что устойчивость комплексов возрастает с увеличением электронодонорных свойств карбаматов и электроноакцепторных свойств пероксидов.

Ранее [1] было установлено ускоряющее действие алкил-N-фенилкарбаматов на термическое разложение элементоорганических пероксидов подгруппы кремния. Предполагалось, что первичной стадией термораспада пероксидов является реакция комплексообразования пероксидов с алкил-N-фенилкарбаматами



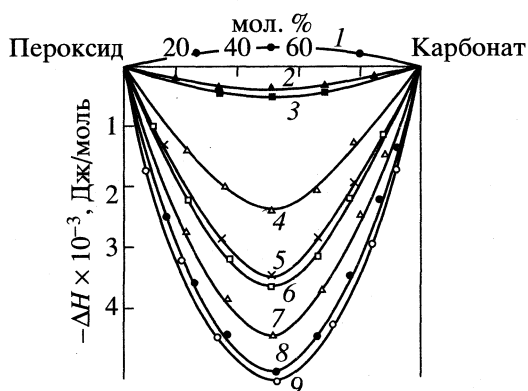
где R = CH₃, C₂H₅; R' = C(CH₃)₃, C(CH₃)₂C₆H₅; E = Si, Sn; X = CH₃, CH₃O, Cl; R'' = CH₃, *изо*-C₃H₇.

Для подтверждения этого предположения в настоящей работе проведено термохимическое исследование растворов метил-N-фенилкарбамата (I), изопропил-N-фенилкарбамата (II), метил-N-4-метилфенилкарбамата (III), метил-N-2,4,6-триметилфенилкарбамата (IV) и метил-N-3-метокси-4-хлорфенилкарбамата (V) с пероксидами: триметил(кумилперокси)силаном (VI), триметил(*трет*-бутилперокси)станнаном (VII), триэтил(*трет*-бутилперокси)станнаном (IX). С этой целью калориметрическим методом в адиабатическом калориметре по известной методике [2] определены энтальпии смешения растворов карбаматов (I–V) с пероксидами (VI–IX) в диглиме при 298 К. Для сравнения найдены энтальпии смешения пероксида (VII) с растворителем диглимом. Погрешность в определении энтальпий смешения не превышала 40 Дж/моль.

Пероксиды получали и очищали по методике [3]. Содержание основного вещества в них состав-

ляло не менее 99.5%. Карбаматы очищали многократной перекристаллизацией из абсолютного этилового спирта до содержания основного вещества 99.5%.

Измерения проводились при различных соотношениях исходных компонентов (см. рисунок). Как следует из рисунка, энтальпии смешения растворов пероксидов с карбаматами отрицательны, а с диглимом положительны во всей области концентраций растворов. Максимум тепловыделения наблюдается при мольном соотношении реагентов 1 : 1, что свидетельствует об образовании комплексов между карбаматами и пероксидами состава 1 : 1. Так как энтальпии смешения пероксида (VII) с диглимом положительны (рисунок, кривая 1), это свидетельствует об отсутствии комплексообразования между ними в условиях проведения эксперимента.



Энтальпии смешения пероксида (VII) с диглимом (1), карбамата (IV) с пероксидами (VII), (VI) и (VIII) (2, 3 и 9 соответственно) и пероксида (IX) с карбаматами (V), (I)–(IV) (4–8 соответственно).

Термодинамические параметры комплексообразования пероксидов (VI–IX) с алкил-N-фенилкарбаматами в диглиме при 298 К

Карбамат	Пероксид	K_c , л/моль	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S^\circ$, Дж/(моль К)
IV	VI	0.31	-2.90	1.30	14.1
IV	VII	0.29	-3.06	1.11	14.0
I	VIII	3.9	3.37	8.44	17.0
I	IX	3.7	3.24	8.25	16.8
II	VIII	4.0	3.43	8.25	17.1
II	IX	3.9	3.37	8.41	16.9
III	VIII	4.8	3.88	9.54	19.0
III	IX	4.6	3.78	9.38	18.8
IV	VIII	5.2	4.8	10.1	20.2
IV	IX	5.1	4.03	9.99	20.0
V	VIII	2.2	1.95	5.60	12.2
V	IX	2.0	1.72	5.3	12.0

По полученным значениям энтальпий смешения растворов пероксидов с карбаматами (I–V) при различных соотношениях компонентов по методу [4] рассчитаны константы устойчивости K_c и энтальпии образования ΔH° комплексов при 298 К (см. таблицу). При этом учитывали энтальпии физического смешения реагентов [5]. Из данных таблицы следует, что абсолютные значения K_c и ΔH° комплексов оловоорганических пероксидов (VIII–XI) с карбаматами изменяются в следующем ряду последних: (IV) > (III) > (II) $\approx$ (I) > (V). Замена в спиртовом фрагменте карбамата метильного радикала на изопропильный практически не изменяет прочность образующегося комплекса. В то же время введение в бензольное кольцо карбаматов (III) и (IV) одной и трех электронодонорных групп CH_3 значительно увеличивает устойчивость образующихся комплексов. Карбамат (V), содержащий в бензольном кольце электроноакцепторные заместители *n*-Cl и *m*- CH_3O , напротив, образует наименее прочные комплексы с оловоорганическими пероксидами. Из сказанного следует, что карбамат по отношению к пероксиду выступает в роли электронодонора, а пероксид за счет гетероатома проявляет электроноакцепторные свойства [6].

Небольшие различия термодинамических параметров комплексообразования пероксидов (VIII) и (IX), а также (VI) и (VII) с исследованными карбаматами можно объяснить акцепторным влиянием кумилперокси-фрагментов в пероксидах (VI) и (VIII) по сравнению с *трет*-бутилперокси-группой в пероксидах (VII) и (IX).

В таблице приведены также значения энергии Гиббса ΔG° и энтропии ΔS° образования комплексов при стандартных условиях. Для оловоорганических пероксидов при 298 К величины $\Delta G^\circ < 0$, для кремнийорганических пероксидов (VI) и (VII) величины $\Delta G^\circ > 0$, что свидетельствует о меньшей вероятности образования комплексов кремнийорганических пероксидов с карбаматами. Величины энтропии ΔS° для всех комплексов отрицательны, что связано с потерей степеней свободы при комплексообразовании [7].

Образование комплекса кремний- и оловоорганических пероксидов с карбаматами облегчает разложение пероксидного субстрата по гомолитическому механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбатов В.В., Яблокова Н.В., Хейдоров В.П. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. С. 1101.
2. Николаев П.Н., Рабинович И.Б. // Труды по химии и химической технологии. Горький. 1961. № 2. С. 242–245.
3. Александров Ю.А., Сульдин Б.В., Кокурина С.Н. // Там же. 1965. №3. С. 228–231.
4. Becker F., Pflug H., Kiefer M. // Z. Naturforsch. 1968. В. 23. S. 1805.
5. Smith M. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 364.
6. Яблокова Н.В. // Вестн. Нижегородского ГУ. 1996. С. 77–87.
7. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ
ВЫСОКОПЕРЕГРЕТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 1999 г. О. Ф. Шлёнский, Н. М. Иевлева

Российский государственный технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 03.04.98 г.

На основе уравнения Клапейрона–Клаузиуса выведено уравнение для расчета давления пара в окрестности равновесия фаз. Показано, что полученное уравнение может быть применено в случае сильно перегретых жидкостей, например, под воздействием интенсивных тепловых потоков на жидкие пленки, находящиеся на массивных подложках.

При воздействии тепловых потоков большой интенсивности на тонкие пленки их температура может существенно превышать значения температур равновесного фазового перехода при заданном давлении [1]. Возникает задача описания фазовых переходов в таких пленках, определения давления насыщенных паров и скоростей испарения. Применение для этой цели уравнения Клапейрона–Клаузиуса, выведенного, строго говоря, только для линии фазового равновесия, может привести к трудно поддающимся оценке погрешностям расчета. Поэтому представляет интерес вывод обобщенного уравнения Клапейрона–Клаузиуса, относящегося не только к линии фазового равновесия, но и к ее окрестности. Далее рассмотрена возможность получения расчетных соотношений для частного случая нагрева пленок жидкости на массивной подложке, при котором температура вещества остается постоянной при постоянном давлении окружающей среды. Для таких условий представляется возможность сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными [2, 3].

Рассмотрим случай перегрева жидкости выше температуры равновесного фазового превращения T_∞ до некоторой произвольной температуры T . Давление насыщенных паров при этой температуре определяется по формуле

$$p^n = A \exp(-\Delta H/RT), \quad (1)$$

полученной в результате интегрирования уравнения Клапейрона–Клаузиуса при условии постоянства величины теплового эффекта перехода ΔH .

При изменении температуры на величину dT химические потенциалы жидкости μ_1 и пара μ_2 изменятся на величины $d\mu_1$ и $d\mu_2$ соответственно. На рисунке схематично представлены графики $\mu_1(T)$ и $\mu_2(T)$ правее точки равновесного фазового перехода, в которой выполняется равенство

$$\mu_1(T_\infty) = \mu_{1\infty} = \mu_2(T_\infty) = \mu_{2\infty}.$$

Допустим, что зависимости $\mu_1(T)$ и $\mu_2(T)$ при $T > T_\infty$ прямолинейны. Тогда из условия подобия треугольников, указанных на рисунке, следует, что

$$\frac{d\mu_1}{dT} = \frac{\mu_{2\infty} - \mu_1}{T - T_\infty}, \quad (2)$$

$$\frac{d\mu_2}{dT} = \frac{\mu_{2\infty} - \mu_2}{T - T_\infty}. \quad (3)$$

Поскольку при $p = \text{const}$ значение $d\mu_1/dT = -s_1$ и $d\mu_2/dT = -s_2$, то получим

$$-s_1 = (\mu_{1\infty} - \mu_1)/(T - T_\infty), \quad (4)$$

$$-s_2 = (\mu_{2\infty} - \mu_2)/(T - T_\infty). \quad (5)$$

Из уравнений (5) и (4) находим

$$\mu_{1\infty} = \mu_1 - s_1 T + s_1 T_\infty,$$

$$\mu_{2\infty} = \mu_2 - s_2 T + s_2 T_\infty.$$

Поскольку на линии равновесия $\mu_{1\infty} = \mu_{2\infty}$,

$$\mu_1 - s_1 T + s_1 T_\infty = \mu_2 - s_2 T + s_2 T_\infty. \quad (6)$$

Дифференцируя левую и правую части уравнения (6) по температуре, получим

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dT} - \frac{ds_1}{dT}T - s_1 + \frac{ds_1}{dT}T_\infty = \\ = \frac{d\mu_2}{dT} - \frac{ds_2}{dT}T - s_2 + \frac{ds_2}{dT}T_\infty. \end{aligned}$$

Поскольку

$$d\mu/dT = vdp/dT - sdT/dT,$$

где v, s – удельные объем и энтропия, для температур $T > T_\infty$ находим

$$\begin{aligned} v_1 \frac{dp}{dT} - s_1 - \frac{ds_1}{dT}(T - T_\infty) - s_1 = \\ = v_2 \frac{dp}{dT} - s_2 - \frac{ds_2}{dT}(T - T_\infty) - s_2. \end{aligned} \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{2(s_2 - s_1) + (C_{p2} - C_{p1})(1 - T_\infty/T)}{v_2 - v_1} = \\ &= \frac{\Delta s}{\Delta v} + \frac{D}{\Delta v}, \end{aligned} \quad (8)$$

где введено обозначение $D = (s_2 - s_1) + (C_{p2} - C_{p1})(1 - T_\infty/T)$, $\Delta v = v_2 - v_1$.

Учитывая, что объем газа v_2 существенно выше объема v_1 , можно считать, что $v_2 - v_1 \approx v_2$. Тогда, полагая справедливым уравнение состояния идеального газа для газовой фазы, можно записать, что

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta v} + \frac{D}{\Delta v}$$

и далее

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{D}{RT} + \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

После интегрирования получим, что

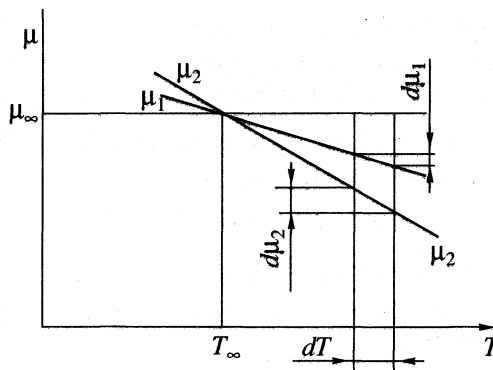
$$\ln p^* = \frac{D}{R} \ln T + \ln C + \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right).$$

Постоянную интегрирования $\ln C$ выберем таким образом, чтобы при T_∞ давление определялось в соответствии с уравнением (1). Окончательно получаем

$$p^* = A \left(-\frac{T}{T_\infty}\right)^{D/R} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right). \quad (9)$$

В частном случае для равновесных условий $T = T_\infty$, и уравнение (8) переходит в уравнение (1), традиционно используемое в расчетах. Коэффициент $(T/T_\infty)^{(D/R)}$ учитывает дополнительное повышение давления по сравнению с равновесным при $T > T_\infty$ и соответственно его снижение при $T < T_\infty$.

Допущение, принятое выше, о прямолинейности графиков $\mu_1(T)$ и $\mu_2(T)$ равносильно допущению о постоянстве Δs . Как и допущение о постоянстве ΔH , оно упрощает интегрирование, но вовсе не обязательно для вычисления давления. Однако, если такое допущение снять, процедура определения p усложняется и может быть, в частности, осуществлена численными методами с помощью ЭВМ.



Фрагмент потенциальной диаграммы фазового перехода. Индексы "1" и "2" относятся к начальной и конечной фазам, претерпевающим переход при повышении температуры.

Приведем пример расчета поправки $(T/T_\infty)^{D/R}$. Подсчитаем ее значение для перегретой воды выше температуры равновесного перехода на 50 К. Для такого перегрева $D = \Delta s + (C_{p2} - C_{p1})(1 - T_\infty/T) = 119 + 42(1 - 373/423) = 123.9$ Дж/(моль К); $D/R = 123.9/8.310 = 14.91$; $(T/T_\infty)^{D/R} = (423/373)^{14.91} = 6.52$. Таким образом, увеличение давления оказывается весьма существенным, и его следует учитывать в расчетах.

Величина давления водяного пара на линии насыщения при 150°C равна 0.485 МПа [4]. Если учесть перегрев, то оно составит $0.485 \times 6.52 = 3.162$ МПа.

Отметим, что всего для расчета давления пара перегретой жидкости в рамках сделанных упрощений следует иметь следующие параметры: температуру равновесного фазового перехода T_∞ , приращение энтропии Δs и значения теплоемкостей жидкости C_{p1} и пара C_{p2} .

Для сопоставления расчетных значений давления паров перегретой жидкости с результатами экспериментов следовало бы располагать такими данными, которые бы в точности соответствовали сделанным допущениям. Для этого необходима постановка специальных экспериментальных исследований, которые трудноосуществимы ввиду необходимости замеров давлений быстровскипающих жидкостей. Вместе с тем, имеется возможность подтверждения расчетов по результатам измерений скоростей испарения тонких пленок летучих жидкостей, нанесенных на металлическую подложку [1, 3, 5]. Для расчетов указанных скоростей обычно используют уравнение Клайперона–Клаузиуса (1) в сочетании с уравнением Кнудсена–Ленгмюра [6]:

$$q = a(p_i^* - p_i)(\pi \times 2RT/M_i)^{-1/2}, \quad (10)$$

где p_i – парциальное давление пара в атмосфере смеси газов, M_i – молекулярная масса жидкости,

a – коэффициент аккомодации, p_i^H – парциальное давление насыщенного пара, рассчитываемое по уравнению (1). Для перегретых жидкостей обычно $p_i^H > p_i$, тогда после подстановки значения p_i^H из уравнения (1) получим

$$q \cong A_1 \exp(-\Delta H/RT), \quad (11)$$

где A_1 – числовой коэффициент.

Соответственно для логарифмической системы координат

$$\ln q = \ln A - \Delta H/RT. \quad (12)$$

Согласно уравнению (12), зависимости логарифма скорости испарения q от обратной абсолютной температуры должны представлять собой отрезки прямых наклонных линий. Экспериментальные исследования показали, что такого вида графические зависимости действительно наблюдаются только вблизи T_∞ . При более высоких температурах, т.е. для перегретых жидкостей указанные зависимости отклоняются от прямых линий, соответствующих расчету давления p_i^H по уравнению [5]. Однако, если для расчета p_i^H использовать предложенное соотношение (9), то получаемые зависимости могут быть объяснены. В частности, возвращаясь к приведенному выше примеру расчета, отметим, что шестикратное увеличение скорости испарения, согласно данным [5], соответствует температуре перегрева воды (170°C), близкой к заданной температуре

перегрева воды (150°C). К аналогичному результату приводят расчеты скоростей испарения других перегретых жидкостей, установленных в указанных выше работах [1, 3, 5].

Предложенный метод вычисления давления пара над перегретой жидкостью в силу сделанных допущений является весьма приближенным и дает скорее качественное, нежели количественное описание. Тем не менее, рассмотренный подход позволяет объяснить экспериментально наблюдаемое увеличение скоростей испарения перегретых летучих жидкостей по сравнению с традиционным прогнозом по уравнению Клапейрона–Клаузиуса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-02-17639).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шлёнский О.Ф. Терморазрушение материалов. М.: Энергоатомиздат, 1996. 288 с.
2. Шлёнский О.Ф. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 39.
3. Шлёнский О.Ф., Юндев Д.Н. // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31. № 4. С. 685.
4. Кутателадзе С.С., Боришанский В.М. Справочник по теплопередаче. М.: Госэнергоиздат, 1969. 415 с.
5. Юндев Д.Н., Лап А.А., Шлёнский О.Ф. и др. // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27. № 2. С. 369.
6. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976. С. 390.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

РАСЧЕТ САМОСОГЛАСОВАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ДАННЫХ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ КОБАЛЬТ–БОР

© 1999 г. Б. В. Михайловский, В. И. Горячева, И. Б. Куценко

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

Поступила в редакцию 09.04.98 г.

Совместной обработкой литературных данных по термодинамическим свойствам фаз и диаграмме состояний системы кобальт–бор на основании формальной математической модели получены зависимости термодинамических свойств фаз от состава и температуры, а также рассчитаны линии равновесий сосуществующих фаз.

Оценка термодинамической стабильности аморфных металлических сплавов, проводимая, например, в [1, 2], основана на экспериментальных значениях термодинамических функций расплавов аморфизирующихся систем. Использование таких данных часто проблематично из-за того, что они были получены в весьма узком интервале температур и составов, а также из-за несогласованности результатов экспериментов, выполненных различными методами в разных научных лабораториях. Кроме того, для проведения надежных оценок, как правило, необходимо знать термодинамические свойства расплавов вблизи температур ликвидуса аморфизирующихся систем. К сожалению, именно такие данные часто отсутствуют в оригинальных работах. Одним из путей преодоления упомянутых проблем является проведение оптимизации всех имеющихся в литературе экспериментальных термодинамических данных и данных о диаграмме состояний исследуемых систем [3]. Такой подход позволяет получить наиболее достоверную информацию о равновесных свойствах всех существующих в данной системе фаз, в том числе и вблизи температур фазовых переходов.

Обычно термодинамическое моделирование сложных аморфизирующихся систем ведут, используя данные о более простых системах. Система Co–B относится к их числу. Сплавы этой системы склонны к аморфизации, и на их основе созданы более сложные композиции перспективных аморфных материалов [4]. Фазовая диаграмма системы Co–B и термодинамические свойства фаз этой системы оптимизированы в работе [5]. В расчетах использовалась практически вся информация, имевшаяся в период проведения оптимизации. По мере накопления дополнительных экспериментальных данных такую процедуру приходится повторять. Кроме того, в [5] результаты расчета сравниваются с экспериментальной работой [6], в

которой была использована ошибочная величина энтальпии плавления чистого бора. Позднее авторы [6] пересчитали собственные результаты в работе [7].

С учетом всего этого в настоящей работе был проведен расчет взаимосогласованных данных для системы Co–B, включая данные [7], новые данные [8, 9], а также сведения о фазовой диаграмме [10]. Расчет был проведен по методике, подробно изложенной в работе [11].

При расчете термодинамических свойств в системе Co–B нами были использованы значения теплот образования CoB и Co₂B, определенные калориметрически [12], активности бора в гетерогенных областях различных составов, измеренные методом ЭДС [13], значения парциальных энтальпий компонентов расплавов Co–B из калориметрических измерений [7–9]. В расчет не включались результаты работы [14], в которой, с нашей точки зрения, имелись значительные систематические погрешности. Данные по теплоемкости [15] были пересчитаны в величину энтропии образования ($\Delta_f H$) жидкого сплава Co_{0.5}B_{0.5}. Данные $\Delta_f H(\text{Co}_3\text{B})$ – оценочные и взяты из работы [16]. Для расчета привлекались также данные по температурам плавления промежуточных фаз и эвтектик из [10] и по энтальпии плавления фазы CoB из [15].

Как отмечалось выше, ранее система Co–B была оптимизирована в работе [5] по методике, описанной в [17], с использованием для аппроксимации термодинамических свойств жидкой фазы полиномов Редлиха–Кистера.

В данной работе для аппроксимации термодинамических свойств жидкой фазы системы Co–B за основу была взята использованная в [11] фор-

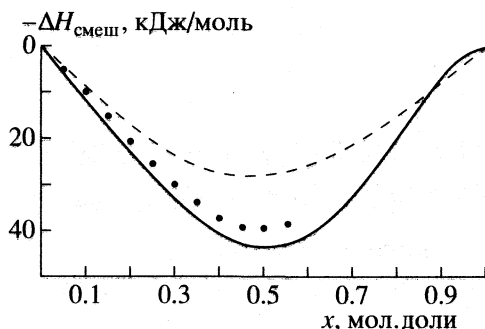


Рис. 1. Зависимости энтальпии смешения ($\Delta H_{\text{смеш}}$) жидкой фазы в системе Co–B от содержания бора (x): сплошная линия – данные расчета, пунктир – данные [5], точки – [7].

ма зависимости энергии Гиббса от температуры (T) и мольной доли бора (x):

$$\Delta G_{\text{смеш}}(x, T) = RT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} + x(1-x) \sum_{i,j=1}^4 \gamma_{ij} F_i(x) \Phi_j(T), \quad (1)$$

где $R = 8.314$ Дж/(моль К). В качестве концентрационных функций $F_i(x)$, по которым производилось разложение, использовали степени x , т.е. принимали $F_i(x) = x^{i-1}$, а в качестве аппроксимационных функций по температуре были взяты следующие функции: $\Phi_1(T) = 1$, $\Phi_2(T) = T$, $\Phi_3(T) = T \ln T$, $\Phi_i(T) = T^{i-2}$ при $i \geq 4$.

На основании совокупности экспериментальных термодинамических данных и условий равновесия была составлена система условных алгебраических уравнений, которая была решена методом преобразования Хаусхолдера. Каждому из уравнений системы, независимо от того, относится ли оно к термодинамическому свойству или условию фазового равновесия, был приписан свой вес. Как правило, он выбирался на основании указаний авторов оригинальных работ об экспериментальных погрешностях с учетом числа измерений в сериях. В случае отсутствия данных о погрешностях последние были оценены нами, исходя из возможностей методики измерений.

Следует отметить, что в процессе расчета мы не изменяли значений весов, приписанных каж-

дой экспериментальной величине при ее экспертной оценке.

При вычислении использовали следующие свойства чистых компонентов: кобальт [18] – $T_{\text{пл}} = 1768$ К, $\Delta H_{\text{пл}} = 16192$ Дж/моль, бор [19] – $T_{\text{пл}} = 2365$ К, $\Delta H_{\text{пл}} = 50210$ Дж/моль. Было принято, что $\Delta C_{p, \text{пл}}(\text{Co}) = 0$ и $\Delta C_{p, \text{пл}}(\text{B}) = 0$.

В результате расчета получены коэффициенты γ_{ij} для жидких металлических сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$, с помощью которых возможен расчет любых термодинамических свойств жидкого сплава, исходя из соотношения (1). При этом для оптимального описания совокупности термодинамических данных оказалось достаточным разложение по 16 концентрационно-температурным произведениям функций. В качестве стандартного состояния приняты чистые жидкие компоненты системы.

Полученные коэффициенты γ_{ij} для расчета термодинамических свойств расплавов (в Дж на моль жидкого сплава $\text{Co}_{1-x}\text{B}_x$) имеют следующие значения:

j	$i = 1$	$i = 2$
1	–2690300	8490400
2	22134	–76052
3	–2958.9	10239
4	0.84437	–3.0088
j	$i = 3$	$i = 4$
1	17689000	–30023000
2	–159080	266820
3	21449	–35903
4	–6.3842	10.519

На рис. 1 представлены результаты взаимосогласованного расчета величин $\Delta H_{\text{смеш}}$ жидких сплавов кобальта с бором при 1840 К (сплошная линия) вместе с результатами расчета [5] (пунктирная кривая). Точками обозначены уточненные данные [6], т.е. результаты работы [7]. Из рис. 1 видно, что рассчитанные нами теплоты смешения лежат значительно ниже, чем в [5], что объясняется использованием уточненных данных [7], а также включением в расчет данных [8 и 9].

Одновременно были получены выражения для энергий Гиббса образования твердых сплавов $\text{Co}_{0.75}\text{B}_{0.25}$ (2), $\text{Co}_{0.66}\text{B}_{0.33}$ (3) и $\text{Co}_{0.5}\text{B}_{0.5}$ (4) из компо-

Значения термодинамических функций твердых фаз в системе Co–B

Соединение	$-\Delta_f H$, кДж/моль			$-\Delta_f S$, Дж/(моль К)		
	расчет	опыт	T , К	расчет	опыт	T , К
CoB	28.5	34.8 [12]	1385	2.05	2.08 [15]	298
Co ₂ B	26.4	19.4 [12]	1385			
Co ₃ B	21.0	21.1 [16]	298			

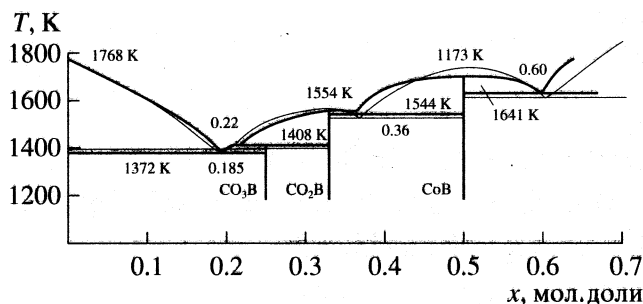


Рис. 2. Фрагмент диаграммы состояний системы Co–B: жирная линия с обозначением “ключевых” точек – результат расчета, тонкая линия – экспериментальные данные [10].

нентов в следующих стандартных состояниях – чистые твердый кобальт и твердый бор; при этом все твердые фазы считались точно стехиометрическими:

$$\Delta_f G(T) = -21084 + 6.9351T, \quad (2)$$

$$\Delta_f G(T) = -26403 + 8.3141T, \quad (3)$$

$$\Delta_f G(T) = -24372 + 226.01T - 35.938T \ln(T) + 0.28110T^2. \quad (4)$$

Значения функций образования твердых соединений в сравнении с экспериментальными данными приведены в таблице. Для фазы CoB оптимизация с учетом фазовых равновесий привела к величине энтальпии образования $\Delta_f H$, которая ниже найденной экспериментально [12] по абсолютной величине на 6 кДж/моль, а для Co₂B – выше примерно на ту же величину, т.е. наши расчеты сгладили большую разницу в этих величинах. Для фазы Co₃B, для которой экспериментальные данные отсутствуют, и использовались оценочные данные [16], совпадение практически полное.

Принимая во внимание полученные зависимости для жидких сплавов и твердых фаз, был произведен расчет фазовых равновесий системы Co–B. Диаграмма состояния приведена на рис. 2. Качественно расчетная диаграмма совпадает с экспериментальной. Хорошее согласование получилось для температуры и характера плавления фазы Co₂B, но несколько хуже для CoB.

Таким образом, наличие оптимизированных данных для системы Co–B при относительно небольшом количестве экспериментальных резуль-

татов является хорошей основой для экстраполяции термодинамических свойств к более низким температурам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного Центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете (проект – 95-09.3-155).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кунце Ш., Куценко И.Б., Гейдерих В.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 1956.
2. Михайловский Б.В., Куценко И.Б., Гейдерих В.А. // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 3. С. 409.
3. Воронин Г.Ф. // Электронная техника. Сер. 6 (Материалы). 1984. Вып. 9 (194). С. 23.
4. Бондарь В.В. // “Итоги науки и техники”. М.: ВИНТИ, 1983. 206 с.
5. Liao P.K., Spear K.E. // Bull. of. Alloy Ph. D. 1988. V. 9. № 4. P. 452.
6. Есин Ю.О., Баев В.М., Гельд П.В. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 11. С. 2966.
7. Есин Ю.О., Баев В.М., Гельд П.В. // Производство ферросплавов (ТОС № 8). М.: Металлургия, 1980. 32 с.
8. Витусевич В.Т., Щерецкий А.А., Шумихин В.С. // Металлы. 1990. № 5. С. 52.
9. Витусевич В.Т., Щерецкий А.А., Билецкий А.С. // Там же. 1990. № 4. С. 199.
10. Schobel J.-D., Stadelmaier H.H. // Z. Metallkd. 1966. B. 57(4). S. 323.
11. Мержанов И.А. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 870.
12. Sato S., Kleppa O.J. // Met. Trans. B. 1982. V. 13B. P. 251.
13. Yukinobu M., Ogawa O., Goto S. // Ibid. 1989. V. 20B. P. 705.
14. Omori S., Hashimoto Y. // J. Jpn. Inst. Met. 1976. V. 40. № 6. P. 601.
15. Сидоренко Ф.А., Серебренников Н.Н., Будожанов В.Д. и др. // Теплофизика высоких температур. 1977. Т. 15 № 1. С. 42.
16. Kaufman L., Uhrenius B., Birnie D. et al. // CALPHAD. 1984. V. 8(1). P. 25.
17. Lukas H.L., Henig E.T., Zimmermann B. // Ibid. 1977. V. 1. P. 225.
18. Halthren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. // Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements. Ohio: Amer. Soc. for Met., 1973.
19. Spear K.E., Wang M.S. // CALPHAD. 1981. V. 5(2). P. 109.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:539.2

ОЦЕНКА ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО КЛУБКА В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ ПО ВЯЗКОСТНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ

© 1999 г. Г. В. Козлов, К. Б. Темираев, В. А. Созаев

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Поступила в редакцию 05.11.97 г.

Показана возможность построения линейной зависимости фрактальной размерности D макромолекулярного клубка в разбавленных растворах от параметра k_X^{-2} (k_X – параметр взаимодействия Хаггинса). Установлено, что пределы корреляции $D(k_X^{-2})$ согласуются с теоретическими выводами. Показано, что такая зависимость позволяет прогнозировать величину D .

Как известно [1], макромолекулярный клубок в разбавленных растворах является фракталом и распределение его элементов в пространстве характеризуется фрактальной (хаусдорфовой) размерностью D . Величина D – важный показатель, характеризующий поведение полимерных растворов в процессах синтеза [2], флокуляции [3] и т.п. Это обстоятельство определяет важность прогнозирования величины D для реализации моделирования указанных процессов. Цель данной работы – разработка простой методики оценки величины D , исходя из вязкости характеристик разбавленных полимерных растворов.

Использованы литературные данные для полиарилатов (ПАр) разного химического строения [4], поливинилхлорида (ПВХ) и полиметилметакрилата (ПММА) [5], полисульфона [6] и поликарбоната [7]. Все указанные полимеры относятся к классам гибко- и полужесткоцепных полимеров и для них были взяты из указанных литературных источников уравнения Марка–Хаувинка, связывающие характеристическую вязкость $[\eta]$ и молекулярную массу полимеров:

$$[\eta] = K_\eta M^a. \quad (1)$$

Величина фрактальной размерности D макромолекулярного клубка рассчитана следующим образом [8]:

$$D = 3/(1 + a). \quad (2)$$

Как известно [9], величина D макромолекулярного клубка в растворе определяется двумя группами факторов: взаимодействиями полимер–растворитель и взаимодействиями элементов клубка между собой. Обычно зависимость приведенной вязкости $\eta_{пр}$ от концентрации c для раз-

бавленных полимерных растворов описывается уравнением Хаггинса [10]:

$$\eta_{пр}[\eta] + k_X[\eta]^2 c + \dots, \quad (3)$$

где k_X – постоянная Хаггинса, характеризующая степень взаимодействий полимер–растворитель.

Кроме того, соотношение между удельной вязкостью $\eta_{уд}$ и концентрацией c можно получить в рамках уравнения Шульца–Блашке [11]:

$$[\eta] = \frac{\eta_{уд}/c}{1 + K\eta_{уд}}, \quad (4)$$

где K – константа, принимаемая в первом приближении равной 0.28.

Сочетание уравнений (3) и (4) при условии $c = \text{const}$ (величина c принята в дальнейшем равной 0.5% мас. %) позволяет получить простое выражение для оценки константы k_X

$$k_X = 0.14/(1 - 0.14[\eta]). \quad (5)$$

Для расчета k_X мы предположили, что все указанные выше полимеры имеют величину $M = 5 \times 10^5$ г/моль. Такая величина M выбрана потому, что меньшие значения M дают близкие величины k_X , что увеличивает погрешность оценок. Величины $[\eta]$, соответствующие указанному значению M , рассчитаны по уравнению Марка–Хаувинка.

На рисунке приведена зависимость величины D , согласно уравнению (2), от параметра k_X^{-2} (такой вид зависимости выбран с целью получения линейной корреляции). Как можно видеть, получена хорошая линейная корреляция для 30 различных полимеров (коэффициент корреляции 0.930), позволяющая достаточно просто прогнозировать величину D . Ожидается, что для других

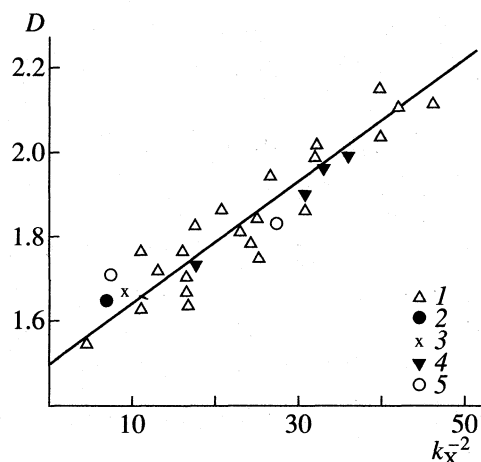
величин M корреляция $D(k_X^{-2})$ будет иметь аналогичный вид, но другой наклон. Приведенная на рисунке зависимость $D(k_X^{-2})$ позволяет сделать несколько важных выводов.

Во-первых, создается впечатление, что эта корреляция дает зависимость D только от взаимодействий полимер–растворитель, характеризующимся параметром Хаггинса k_X , и не учитывает взаимодействий элементов клубка между собой. Однако уже сама линейность этой корреляции предполагает, что она учитывает и факторы второй группы, указанной выше. Например, хорошо известно [4], что повышение жесткости цепи приводит к увеличению показателя a в уравнении Марка–Хаувинка, и следовательно, к снижению D (уравнение (2)). Одновременно повышение жесткости цепи приводит к росту $[\eta]$ при прочих равных условиях. Таким образом, и увеличение жесткости цепи, и улучшение термодинамического качества растворителя по отношению к полимеру дают одинаковый эффект – повышение $[\eta]$ и соответственно рост k_X , согласно уравнению (5). Это в свою очередь приводит к снижению параметра k_X^{-2} и уменьшению размерности D , что и ожидалось. Это предположение подтверждается и экспериментально – в работе [12] показано увеличение длины статистического сегмента Куна A , характеризующую термодинамическую жесткость цепи, по мере улучшения термодинамического качества растворителя для двух полиарилатов.

Во-вторых, как следует из уравнения (5), минимальная величина $k_X = 0.14$ (или максимальная величина $k_X^{-2} \approx 51$) достигается при $[\eta] = 0$. Из графика рисунка следует, что этому значению k_X соответствует величина $D \approx 2.25$. Как известно [9], экранирование взаимодействий исключенного объема приводит к увеличению D и при полном экранировании (компенсации указанных эффектов) величина D^k соответствует так называемому компенсированному состоянию. В рамках теории Флори, когда компенсация реализуется за счет взаимодействий с другими клубками, $D^k = 2.5$ (для трехмерного евклидова пространства). Другим способом уменьшения взаимодействий отталкивания между элементами клубка является введение взаимодействий притяжения. Для этого случая, соответствующего изолированному клубку (разбавленному раствору), можно записать [9]

$$D^k = 4(d+1)/7, \quad (6)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал. Очевидно, в нашем случае $d = 3$ и тогда $D^k \approx 2.286$, что практически точно соответствует предельной величине D , полученной из графика рисунка.



Соотношение между фрактальной размерностью D макромолекулярного клубка и параметром k_X^{-2} для ПАр (1), ПММА (2), ПВХ (3), ПСФ (4), ПК (5).

Другой предельный случай, соответствующий только взаимодействиям отталкивания, получим из уравнения (5) при $[\eta] = 7.14$ дл/г, что отвечает условию $k_X^{-2} = 0$. В этом случае экстраполяция графика рисунка к $k_X^{-2} = 0$ дает $D = 1.5$, что соответствует размерности так называемого “протекаемого клубка” [1]. Таким образом, полученные из графика рисунка предельные значения D полностью согласуются с теоретическими выводами.

В-третьих, в настоящее время хорошо известно уменьшение показателя a в уравнении Марка–Хаувинка по мере роста M [13, 14]. Сочетание уравнений (1), (2) и (5) позволяет получить следующее соотношение:

$$D = 3 \ln M / [\ln M + \ln(7.14 k_X - 1) - \ln K_\eta - \ln k_X]. \quad (7)$$

Следовательно, уравнение (7) дает аналитическую взаимосвязь D (или a , уравнение (2)) с M . Мы оценили величину D для полиамидокислоты для величин $M = 4 \times 10^4$ и 15×10^4 г/моль, соответствующих двум интервалам величины a по данной работы [13] и получили точное соответствие значений D (или a), полученных экспериментально [13] и рассчитанных по уравнению (7). Следовательно, уменьшение a (увеличение D) по мере роста M имеет закономерный характер.

Таким образом, изложенные выше результаты показали возможность построения линейной зависимости D от параметра k_X^{-2} , характеризующего степень взаимодействий полимер–растворитель. Пределы указанной корреляции соответствуют теоретическим границам D . Эти обстоятельства позволяют использовать корреляцию

$D(k_x^{-2})$ для прогнозирования структуры макромолекулярного клубка в разбавленных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов В.Г., Френкель С.Я., Бресткин Ю.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 369.
2. Шиян А.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1995. Т. 37Б. № 9. С. 1578.
3. Малкандуев Ю.А., Козлов Г.В. // Тез. докл. науч.-практ. конф. "Актуальные проблемы химии, биологии и экологии". Нальчик: Изд. КБГУ, 1997. С. 36–37.
4. Аскадский А.А. Физикохимия полиарилатов. М.: Химия, 1968. 216 с.
5. Самарин А.Ф., Штаркман Б.П. // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27А. № 5. С. 1101.
6. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 1056 с.
7. Энциклопедия полимеров. Т. 1 / Под ред. В.А. Каргина. М.: Сов. энциклопедия, 1972. 1223 с.
8. Карманов А.П., Монаков Ю.Б. // Высокомолекуляр. соединения. 1995. Т. 37Б. № 2. С. 328.
9. Family F. // J. Stat. Phys. 1984. V. 36. № 5/6. P. 881.
10. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.
11. Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. Под ред. В.П. Зубкова. М.: Химия, 1976. 256 с.
12. Дубровина Л.В., Павлова С.-С.А., Брагина Т.П. // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30А. № 5. С. 995.
13. Виленчик Л.З., Склизкова В.П., Тенникова Т.Б. и др. // Там же. 1985. Т. 27А. № 5. С. 927.
14. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Михайлова Н.А., Ананьев Л.П. // Биофизика. 1992. Т. 37. № 6. С. 1035.

Сдано в набор 23.10.98 г.

Подписано к печати 02.02.99 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 10.5 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 429 экз.

Зак. 2372