

Том 74, Номер 5

ISSN 0044-4537

Май 2000



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

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



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 74 № 5 2000 Май

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. Полтораки,
А.Я. Розовский, Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, 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 74, номер 5, 2000

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
С. И. Шорников, И. Ю. Арчаков, Т. Ю. Чемякова 775
- Масс-спектрометрическое определение термодинамических свойств расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
С. И. Шорников, И. Ю. Арчаков 783
- Теплоемкость твердого арсенида индия
В. М. Глазов, А. С. Малькова, А. С. Пашинкин 789
- Новвариантные точки и моновариантные линии на фазовых диаграммах бинарных, тройных и четверных систем
Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, М. В. Чарыкова, Б. А. Шахматкин, С. В. Рузаев 793
- Фазовые равновесия в системе $\text{Na, K, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при 25°C в области кристаллизации галита
Л. Солиев 801
- Термодинамические параметры полиметилфенилсилоксана в области $0\text{-}340\text{ K}$
Б. В. Лебедев, Т. А. Быкова, М. В. Рябков, Н. Г. Василенко, А. М. Музафаров 808
- Термодинамические характеристики комплексообразования ванадия(V) с пероксидом водорода
П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, Е. Р. Пекина 814
- Расчет вклада структурных факторов в энтропию жидких металлов
Д. К. Белащенко, Ю. В. Скорлухина 818
- Энергетический аспект катионной стабилизации низкотемпературных форм оксидов алюминия и циркония
Л. А. Резницкий 823
- К статистической теории плотных газов и жидкостей
И. П. Базаров, П. Н. Николаев, Г. В. Моисеева 829

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- О кислотно-основном взаимодействии диазапорфиринов в протонодонорных средах
П. А. Стужин, И. С. Мигалова 832
- Кинетика медленного межмолекулярного переноса протонов NH-групп тетраазапорфиринов в системе *n*-бутиламин-бензол
О. А. Петров 838
- Интервальный метод компьютерной идентификации кинетических параметров одностадийных необратимых реакций
Б. В. Алексеев, Н. И. Кольцов 843
- Термодинамический анализ сопряжения каталитического окисления метана и расширения реакционной смеси в газотурбинном цикле
М. С. Сафонов, М. С. Грановский, С. Б. Пожарский 850

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Изменение структуры воды под влиянием растворенных компонентов воздуха
В. К. Абросимов, Л. С. Ефремова, Е. В. Иванов, Ю. П. Панкратов 854

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Компьютерное моделирование зависимости сдвигов основной частоты и первого обертона молекул жидкого монооксида углерода от температуры и плотности
С. И. Лукьянов, С. Х. Акопян, Г. Бертаньолли, Д. Ляйхт 858
- Метод RISM для оценок термодинамических характеристик гидратации молекул насыщенных углеводов
И. Б. Голованов, И. Г. Цыганкова 863
- Метод RISM для оценок гидрофобных внутримолекулярных взаимодействий удаленных групп
И. Б. Голованов, Д. А. Тихонов, И. Г. Цыганкова 867
- Ограниченная растворимость в системах с ян-теллеровскими ионами на примере растворов $Mn_{3-y}M_yO_4$ ($M = Zn, Fe$)
Р. Г. Захаров, С. А. Петрова, Н. К. Ткачев, А. Я. Фишман, К. Ю. Шуняев 871
- Спин-орбитальное взаимодействие и структурная релаксация молекулы 1,2-бис-(5-фенилоксазол-2)-бензола в возбужденном состоянии
А. О. Дорошенко 877
- Концентрационная зависимость вязкости аргона в условиях его кластеризации
Б. В. Егоров, В. Н. Комаров, Ю. Е. Маркачев, Ю. К. Товбин 882
- Кластерная модель кристаллизации, предсказывающая порядок и хаос
Э. М. Кольцова, А. В. Аганина, Л. С. Гордеев 888
- Определение сродства к протону кислородсодержащих кластеров молибдена методом ионно-циклотронного резонанса
В. Б. Гончаров, Е. Ф. Фиалко 896
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Сорбция платиновых металлов углеродными сорбентами
И. А. Тарковская, Н. В. Кулик, С. В. Росоха, С. С. Ставицкая, Л. П. Тихонова 899
- Роль структурных силанольных групп кремнезема при синтезе молибденоксидных систем
А. А. Гоменюк, И. В. Бабич, Ю. В. Плюто, А. А. Чуйко 904
- Особенности пористой структуры углеродных адсорбентов, полученных на основе волокон в присутствии фосфатов натрия
А. А. Морозова 908
- Автоадсорбция атомов и обогащение вакансиями поверхностного слоя металлов
Ю. Я. Андреев 913
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Оценка термодинамических функций обмена разнозарядных ионов на нерастворимых сшитых полиэлектролитах
В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, В. И. Горшков, Н. В. Дроздова 917
-

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

- Кинетика фотолитиза гетеросистем азидов серебра с теллуридом кадмия и оксидом меди(I)
Э. П. Суровой, С. М. Сирик, Л. Н. Бугерко 921
- Фотостимулированная экзоэмиссия и процессы восстановления оксида меди
И. В. Крылова 926
- Теория фотоионизации воды и водных растворов солей
И. А. Мисуркин, С. В. Титов 932
-

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Распределение концентрации аминокислот при диффузии через катионообменную мембрану
В. И. Васильева, В. А. Шапошник, О. В. Григорчук, М. Метайе, Е. О. Овчаренко 937
-

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Комплексообразование катионов празеодима и кальция с N-бензоилглутаминовой кислотой
Н. А. Добрынина, М. Е. Акатьева, Л. С. Николаева 942

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Скачки скорости квазистационарного каталитического процесса при критических значениях начальной концентрации реагента, температуры и интенсивности перемешивания
В. И. Манов-Ювенский 947

Сорбция на полисорбе с радиационно-привитым хелатным слоем
Ю. Г. Слижов, В. Г. Березкин, М. А. Гауриленко, Т. Т. Куряева, Г. Ю. Ян 950

Влияние межкластерного взаимодействия на каталитический разрыв связи C—Cl в галогенуглеводородах
Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, Е. И. Григорьев, С. А. Завьялов, О. В. Загорская, В. Ю. Зуфман, В. В. Смирнов 952

Численные методы решения уравнений переноса во фрактальных средах
Э. М. Кольцова, В. А. Василенко, В. В. Тарасов 954

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Измерение давления в ячейке с алмазными наковальнями при ИК-спектроскопических исследованиях
Т. П. Шахтинейдер, Е. В. Болдырева, Г. Ахсбах 957

Сдано в набор 22.11.99 г.	Подписано к печати 15.03.2000 г.	Формат бумаги 60 × 88 ¹ / ₈		
Офсетная печать	Усл. печ. л. 24.0	Усл. кр.-отт. 9.8 тыс.	Уч.-изд. л. 25.0	Бум. л. 12.0
	Тираж 398 экз.	Зак. 3531		

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук,
Отделение общей и технической химии РАН

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 74, No. 5, 2000

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- A Mass-Spectrometric Study of Vaporization in the Al_2O_3 - SiO_2 System
S. I. Shornikov, I. Yu. Archakov, and T. Yu. Chemekova 775
- A Mass Spectrometric Study of the Thermodynamic Properties of Al_2O_3 - SiO_2 Melts
S. I. Shornikov and I. Yu. Archakov 783
- The Heat Capacity of Solid Indium Arsenide
V. M. Glazov, A. S. Malkova, and A. S. Pashinkin 789
- Nonvariant Points and Monovariant Lines in the Phase Diagrams of Binary, Ternary, and Quaternary Systems
N. A. Charykov, A. V. Rumyantsev, M. V. Charykova, B. A. Shakhmatkin, and S. V. Ruzaev 793
- Phase Equilibria in the Na, K, Mg, Ca || SO_4 , Cl- H_2O System at 25°C in the Region of Halite Crystallization
L. Soliev 801
- The Thermodynamic Parameters of Polymethylphenylsiloxane in the Temperature Range 0-340 K
B. V. Lebedev, T. A. Bykova, M. V. Ryabkov, N. G. Vasilenko, and A. M. Muzafarov 808
- The Thermodynamic Characteristics of Complex Formation between Vanadium(V) and Hydrogen Peroxide
P. N. Vorob'ev, N. G. Dmitrieva, and E. R. Pekina 814
- Calculations of Structural Factor Contributions to the Entropy of Liquid Metals
D. K. Belashchenko and Yu. V. Skorlukhina 818
- Energy Characteristics of Cationic Stabilization of Low-Temperature Alumina and Zirconia Forms
L. A. Reznitskii 823
- On the Statistical Theory of Dense Gases and Liquids
I. P. Bazarov, P. N. Nikolaev, and G. V. Moiseeva 829
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- Acid-Base Interactions of Diazaporphyrins in Proton-Donor Media
P. A. Stuzhin and I. S. Migalova 832
- Kinetics of Slow Intermolecular Transfer of NH Group Protons of Tetraazaporphyrins in the *n*-Butylamine-Benzene System
O. A. Petrov 838
- An Interval Method for Computer Identification of the Kinetic Parameters of One-Stage Irreversible Reactions
B. V. Alekseev and N. I. Kol'tsov 843
- A Thermodynamic Analysis of a Combination of the Catalytic Oxidation of Methane and Expansion of the Reaction Mixture in the Gas Turbine Cycle
M. S. Safonov, M. S. Granovsky, and S. B. Pozharsky 850
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Influence of Dissolved Air Components on the Structure of Water
V. K. Abrosimov, L. S. Efremova, E. V. Ivanov, and Yu. P. Pankratov 854
-

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- A Computer Simulation of the Temperature and Density Dependences of Fundamental Frequency and First Overtone Shifts in the Spectra of Liquid Carbon Monoxide
S. I. Luk'yanov, S. Kh. Akopyan, G. Bertan'olli, and D. Lyaikht 858
- The RISM Method for Estimating the Thermodynamic Characteristics of Hydration for Saturated Hydrocarbon Molecules
I. B. Golovanov and I. G. Tsygankova 863
- The RISM Method for Estimating Hydrophobic Intramolecular Interactions between Distant Groups
I. B. Golovanov, D. A. Tikhonov, and I. G. Tsygankova 867
- Limited Solubility in Systems with Jahn–Teller Ions: $Mn_{3-y}M_yO_4$ ($M = Zn, Fe$) Solutions
R. G. Zakharov, S. A. Petrova, N. K. Tkachev, A. Ya. Fishman, and K. Yu. Shunyaev 871
- Spin-Orbit Interaction and Structural Relaxation of the 1,2-Bis-(5-phenyloxazolyl-2)-benzene Molecule in the Excited State
A. O. Doroshenko 877
- The Concentration Dependence of Argon Viscosity under Clusterization Conditions
B. V. Egorov, V. N. Komarov, Yu. E. Markachev, and Yu. K. Tovbin 882
- A Cluster Model Predicting Order and Chaos
E. M. Kol'tsova, A. V. Aganina, and L. S. Gordeev 888
- The Determination of Proton Affinity for Oxygen-Containing Molybdenum Clusters by the Method of Ion Cyclotron Resonance
V. B. Goncharov and E. F. Fialko 896
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

- Sorption of Platinum-Group Metals by Carbon Sorbents
I. A. Tarkovskaya, N. V. Kulik, S. V. Rosokha, S. S. Stavitskaya, and L. P. Tikhonova 899
- The Role of Structural Silanol Groups of Silica in the Synthesis of Molybdenum Oxide Systems
A. A. Gomenyuk, I. V. Babich, Yu. V. Plyuto, and A. A. Chuiko 904
- Specific Features of the Structure of Carbon Fiber Adsorbents Obtained from Fibers in the Presence of Sodium Phosphates
A. A. Morozova 908
- Adsorption of Atoms and the Enrichment of the Surface Layer of Metals in Vacancies
Yu. Ya. Andreev 913
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

- Determination of the Thermodynamic Functions of for the Exchange of Differently Charged Ions on Insoluble Cross-Linked Polyelectrolytes
V. A. Ivanov, V. D. Timofeevskaya, V. I. Gorshkov, and N. V. Drozdova 917
-

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

- Kinetics of the Photolysis of the Silver Azide–Cadmium Telluride and Silver Azide–Copper(I) Oxide Systems
E. P. Surovoi, S. M. Sirik, and L. N. Bugerko 921
- Photostimulated Exoemission and the Reduction of Copper Oxide
I. V. Krylova 926
- Theory of the Photoionization of Water and Aqueous Solutions of Salts
I. A. Misurkin and S. V. Titov 932
-

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Distribution of the Concentrations of Amino Acids in Cation-Exchange Membranes

*V. I. Vasil'eva, V. A. Shaposhnik, O. V. Grigorchuk, M. Metayer,
and E. O. Ovcharenko*

937

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Complexation of Praseodymium and Calcium Cations with N-Benzoylglutamic Acid

N. A. Dobrynina, M. E. Akat'eva, and L. S. Nikolaeva

942

SHORT COMMUNICATIONS

Stepwise Changes in the Rate of a Steady-state Catalytic Processes at Critical Values of the Initial Reagent Concentrations, Temperature, and Intensity of Stirring

V. I. Manov-Yuvenskii

947

Sorption on a Polysorb with a Radiation-Grafted Chelate Layer

Yu. G. Slizhov, V. G. Berezkin, M. A. Gavrilenko, T. T. Kuryaeva, and G. Yu. Yan

950

Effect of Interaction between Copper Nanoclusters on the Catalytic Rupture of the C-Cl Bond

*L. I. Trakhtenberg, G. N. Gerasimov, E. I. Grigor'ev, S. A. Zav'yalov,
O. V. Zagorskaya, V. Yu. Zufman, and V. V. Smirnov*

952

Numerical Methods for Solving Transport Equations in Fractal Media

E. M. Kol'tsova, V. A. Vasilenko, and V. V. Tarasov

954

METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL INVESTIGATIONS

Determination of the Pressure between Diamond Anvils by IR Spectroscopy

T. P. Shakhtshneider, E. V. Boldyreva, and H. Ahsbahs

957

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.284:541.536

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

© 2000 г. С. И. Шорников, И. Ю. Арчаков, Т. Ю. Чемякова

Российская академия наук, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 29.12.98 г.

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена исследованы закономерности испарения расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в области температур 1720–2520 К. На основании полученной экспериментальной информации уточнено положение линии ликвидуса в алюмосиликатной системе и выявлен конгруэнтный характер плавления соединения $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ при 2180 К.

Свойства системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ представляют значительный интерес как в теоретическом, так и в практическом аспектах. Эта система, являясь одной из важнейших для понимания взаимосвязи протекания высокотемпературных физико-химических процессов и термодинамических свойств многокомпонентных силикатных систем, служит основой доменных шлаков, а также целого ряда керамических материалов и огнеупоров. Особое значение при создании современных высококачественных огнеупоров приобретают свойства муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – устойчивого при высоких температурах (выше 1000 К) соединения системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ как высокоогнеупорной и химически устойчивой минералогической составляющей при обжиге огнеупоров из каолинов и глин, высокоглиноземистых изделий, фарфора и других алюмосиликатных керамических масс. Интерпретация термодинамических свойств муллита определяет на диаграммах состояния трехкомпонентных алюмосиликатных систем начало пограничной линии между полями корунда и муллита. Помимо муллита в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ существуют полиморфные модификации соединения Al_2SiO_5 – андалузит, кианит и силлиманит. Эти низкотемпературные, по сравнению с муллитом, соединения устойчивы только при определенных температурах и давлениях.

Результаты исследований физико-химических свойств алюмосиликатов, теория строения которых была предложена еще В.И. Вернадским [1, 2], неоднозначны. Данные, касающиеся как фазовых соотношений, так и термодинамических свойств системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, весьма противоречивы.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей испарения расплавов алюмосиликатной системы и последующее рассмот-

рение на основании полученных результатов диаграммы состояния этой системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе было исследовано испарение расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ из молибденовых эффузионных камер в температурном интервале 1720–2520 К на серийном масс-спектрометре МИ-1201 с модифицированным ионным источником для проведения высокотемпературных исследований. Отличительной особенностью разработанной конструкции высокотемпературного ионного источника от предложенных ранее [3–8] является возможность высокоскоростного нагрева эффузионной камеры до температуры 3000 К при суммарном давлении остаточных газов, не превышающем 10^{-10} атм.

Ионно-оптическая система источника принципиально не отличается от типовой. Для обеспечения возможности прогрева ионного источника, приводящего к уменьшению давления остаточных газов в масс-спектрометре, подводящие токовводы были выполнены из медного провода диаметром 1.0 мм, помещенного в керамические трубки. К фланцу ионного источника присоединены фланец металлокерамических токовводов ионно-оптической системы и фланец нагревателя, а также водоохлаждаемая рубашка из нержавеющей стали, предохраняющая от перегрева ионно-оптическую систему.

Схема конструкции нагревателя эффузионной камеры приведена на рис. 1. Эффузионная камера нагревалась переменным электрическим током, проходящим через танталовый держатель 1, закрепленный в водоохлаждаемые медные токовводы 2, изолированные от корпуса фланца нагревателя тефлоновыми уплотнениями 3. Вследствие ограничений на предельный диаметр токовводов была выбрана конструкция, обеспечивающая

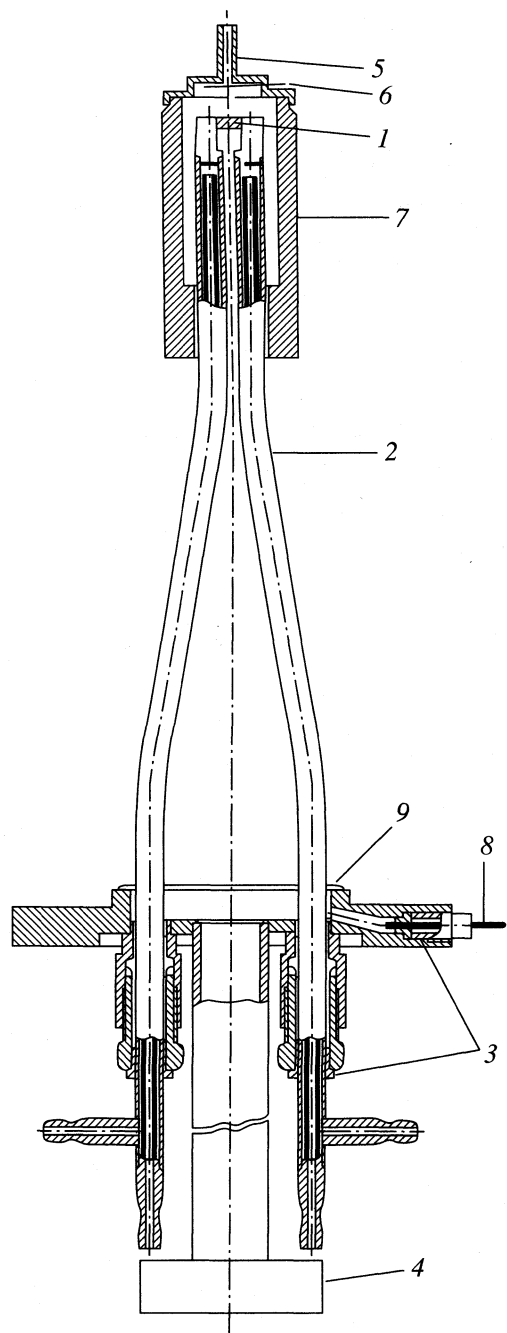


Рис. 1. Высокотемпературный нагреватель к источнику ионов: 1 – танталовый держатель эффузионной камеры; 2 – медные охлаждаемые тоководы; 3 – тефлоновые уплотнения; 4 – фланец пирометрического окна; 5 – канал ввода молекулярного пучка в область ионизации; 6 – заслонка, перекрывающая молекулярный пучок; 7 – водоохлаждаемая рубашка; 8 – тоководы термопары; 9 – фланец нагревателя.

независимый ввод и вывод воды в одной трубке-токовводе. Измерение температуры нагрева эффузионной камеры осуществлялось оптическим пирометром ЭОП-66 в пределах погрешностей, не превышающих 10 К, с учетом поглощения све-

та стеклом пирометрического окна, расположенного на фланце 4, коаксиальном фланце источника ионов. Оперативное перекрывание молекулярного потока из эффузионной камеры в область ионизации ионного источника через канал 5 осуществлялось молибденовой заслонкой 6, перемещающейся с помощью электромагнитного якоря. Следует отметить, что отсутствие перекрывания молекулярного потока может приводить к некорректным результатам, как например в случае работы [9].

Вследствие ограничений на геометрию цилиндрической эффузионной камеры, изображенной на рис. 2, режим имитации излучения “абсолютно черного тела” достигался как и в работе [10] соответствующим каналом 1, выходящим из корпуса 2 эффузионной камеры, при калибровке показаний пирометра по реперным температурным точкам. Отверстие 3 в крышке эффузионной камеры 4 было выполнено лазерной резкой при ширине шва, не превышающего 0.02 мм, соотношение площадей испарения и эффузионного отверстия камер было не менее 250.

Дополнительные исследования диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в области муллита были выполнены методом закалки, детально описанным в работах [11, 12]. Исследуемые образцы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, закрепленные на вольфрамовой проволоке, нагревали в печи до полного плавления и выдерживали некоторое время. Исключительно высокая скорость кристаллизации позволяла ограничиваться короткими выдержками для выделения из расплава кристаллических фаз. Характерной особенностью этого метода исследования является образование на поверхности образцов пленки металлического вольфрама, препятствующей улетучиванию входящих в эту систему оксидов, поскольку частичное испарение компонентов системы (в этом случае в большей степени диоксида кремния) в вакууме и при нормальном давлении в области высоких температур приводит к изменению начальной концентрации образца в процессе исследования. В случае незащищенной поверхности образцов, согласно данным химического и минералогического анализа, действительно наблюдалось частичное испарение диоксида кремния из образцов.

Особое внимание было уделено синтезу образцов исследуемой системы. Выбор исходных композиций обуславливался протеканием предполагаемых высокотемпературных гетерогенных процессов, приводящих к изменению состава конденсированных фаз при испарении в зависимости от заданного температурного режима исследований. Синтез образцов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ был выполнен методом твердофазовых реакций с последующим рентгенофазовым и химическим ана-

лизом образцов, содержащих 1.19, 3.31, 12.84, 28.20, 60.00, 67.63, 70.21 и 84.14 мол. % Al_2O_3 (2.00, 5.50, 20.00, 40.00, 71.80, 78.00, 80.00 и 90.00 мас. % Al_2O_3 , соответственно). Для приготовления образцов требуемых концентраций в качестве исходных материалов были использованы оксид алюминия, полученный из алюмоаммиачных квасцов марки "ос. ч.", в котором спектроскопически обнаружено наличие только следов примесей, и порошок горного хрусталя с содержанием 99.90 мас. % SiO_2 , которые смешивались в шаровой яшмовой мельнице в ацетоне. Твердофазовый синтез проводили в силитовых печах на воздухе при температуре до 1600 К в течение 24 ч. Высокотемпературный обжиг образцов осуществляли на установке Донец-1 с высокочастотным нагревом в атмосфере аргона при температурах 1800–2000 К в течение 1 ч, исключая переход в жидкую фазу синтезируемых образцов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В масс-спектрах пара над расплавами системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ при энергии ионизирующих электронов, равной 20.0 ± 0.1 эВ, были обнаружены молекулярные ионы, характерные как для случая испарения диоксида кремния – $(\text{SiO})^+$, $(\text{SiO}_2)^+$ [5, 13], так и оксида алюминия – $(\text{Al})^+$, $(\text{AlO})^+$, $(\text{Al}_2\text{O})^+$, $(\text{AlO}_2)^+$, $(\text{Al}_2\text{O}_2)^+$ [5, 14, 15], а также ионы $(\text{O})^+$ и $(\text{O}_2)^+$. Соотношение интенсивностей ионных токов $I(i)^+$ в масс-спектрах пара над расплавами системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в области концентраций, близких к муллиту, при температуре 2220 К было следующее: $I(\text{SiO})^+ : I(\text{SiO}_2)^+ : I(\text{Al})^+ : I(\text{AlO})^+ : I(\text{Al}_2\text{O})^+ : I(\text{AlO}_2)^+ : I(\text{Al}_2\text{O}_2)^+ : I(\text{O})^+ : I(\text{O}_2)^+ = 600 : 0.5 : 1.0 : 0.05 : 0.2 : 0.001 : 0.002 : 0.005 : 0.001$. Соотношение интенсивностей ионных токов, отвечающих молекулярным ионам, образующимся вследствие взаимодействия газовой фазы над расплавами системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ с материалом эффузионной камеры $(\text{MoO})^+$, $(\text{MoO}_2)^+$ и $(\text{MoO}_3)^+$ было близко к таковому для случая испарения образцов муллита [8, 15, 16] и расплавов этой системы в области концентраций от 0 до 20 мол. % Al_2O_3 [17], а также диоксида кремния [13]. Интенсивность ионного тока молекулярного иона $(\text{Mo})^+$, образованного вследствие испарения самой эффузионной камеры, не превышала 0.1% от интенсивности ионного тока иона $(\text{SiO})^+$, преобладающего в масс-спектре пара над изученными расплавами. Интенсивность ионного тока, соответствующего фрагментарному (от молекулярных ионов $(\text{SiO})^+$ и $(\text{SiO}_2)^+$) иону $(\text{Si})^+$, не превышала 3% от интенсивности ионного тока иона $(\text{SiO})^+$, как и в случае диоксида кремния [13]. Относительное содержание молекулярного иона $(\text{AlSiO})^+$, детально исследованного ранее в работах [8, 15, 16, 18, 19], в масс-спектре пара над расплавами системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ было незначительно

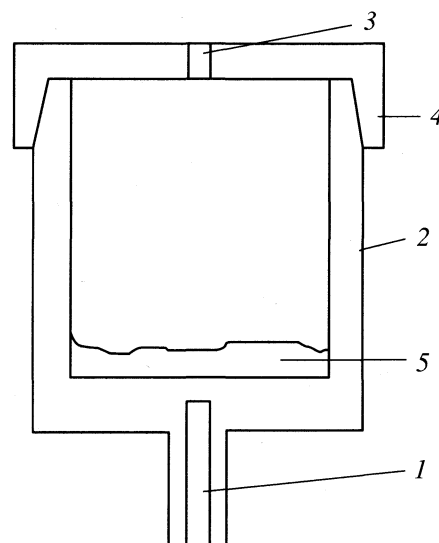


Рис. 2. Эффузионная камера Кнудсена: 1 – пирометрическое отверстие; 2 – корпус камеры; 3 – отверстие эффузионной камеры; 4 – крышка камеры; 5 – исследуемое вещество.

и не превышало 0.01% от интенсивности ионного тока $(\text{SiO})^+$.

Таким образом, испарение расплавов алюмосиликатной системы происходит в основном по тем же гетерогенным реакциям, как и испарение индивидуальных оксидов, образующих эту систему. Как следует из приведенного масс-спектра пара над расплавами системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и масс-спектров пара над муллитом, полученным в работах [8, 15, 16], при повышении температуры количество многоатомных молекул в газовой фазе над расплавами системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, отвечающих молекулярным ионам $(\text{AlO})^+$, $(\text{Al}_2\text{O})^+$, $(\text{AlO}_2)^+$, $(\text{Al}_2\text{O}_2)^+$, $(\text{SiO}_2)^+$ и $(\text{AlSiO})^+$, уменьшается по сравнению с низшими молекулярными образованиями, соответствующими молекулярным ионам $(\text{SiO})^+$ и $(\text{Al})^+$. Подчеркнем, что отмеченные многоатомные молекулы, в частности (AlO) , (Al_2O) , (AlO_2) и (Al_2O_2) , обнаруженные в газовой фазе над расплавами алюмосиликатной системы и над триоксидом диалюминия в работах [5, 8, 13–16], образуются в процессе испарения Al_2O_3 , входящего в систему $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, а не в результате протекания восстановительных процессов между расплавом и материалом эффузионной камеры, как ошибочно полагают в работе [20]. На различия в составе конденсированной фазы и образующейся над ней газовой фазы указывается и в работах [21, 22].

Испарение расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ характеризуется значительным изменением соотношения концентраций индивидуальных оксидов в конденсированной фазе в процессе испарения. Эта закономерность процесса испарения позво-

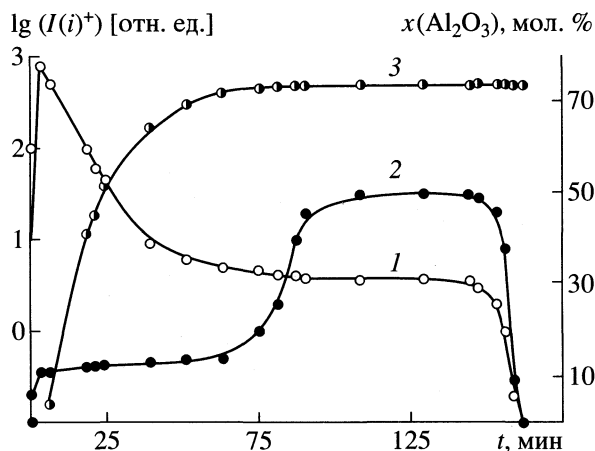


Рис. 3. Изменение соотношения интенсивностей ионных токов 1 – $(\text{SiO})^+$, 2 – $(\text{Al})^+$ вследствие увеличения содержания Al_2O_3 в конденсированной фазе (3) в процессе испарения расплава системы Al_2O_3 – SiO_2 при температуре 2220 К.

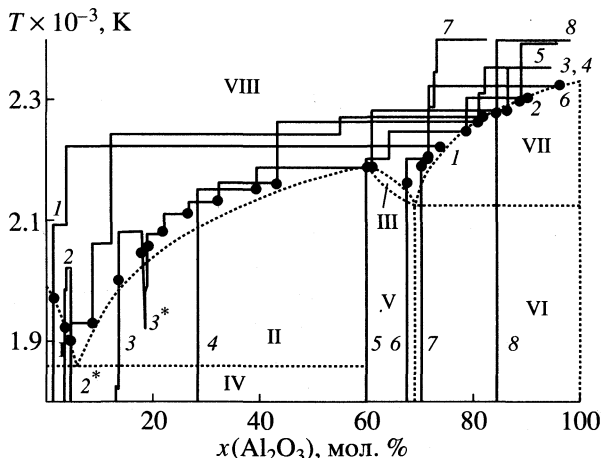


Рис. 4. Положения точек на линии ликвидуса в системе Al_2O_3 – SiO_2 , определенные в настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в процессе испарения расплавов системы, содержащих 1.19 (1), 3.31 (2), 4.38 (2*), 12.84 (3), 18.32 (3*), 28.20 (4), 60.00 (5), 67.63 (6), 70.21 (7) и 84.14 мол. % Al_2O_3 (8). Диаграмма состояния системы Al_2O_3 – SiO_2 приведена по данным работы [11]: I – SiO_2 + жидкость; II, III – $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ + жидкость; IV – $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ + SiO_2 ; V – область твердых растворов $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$; VI – $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ + Al_2O_3 ; VII – Al_2O_3 + жидкость; VIII – жидкость.

ляет получить при заданном температурном режиме исследований практически всю совокупность ионных токов в интервале концентраций от начальной до конечной, соответствующей твердой фазе более тугоплавкого компонента. Типичное изменение интенсивностей преобладающих в масс-спектре пара ионных токов $(\text{SiO})^+$ и $(\text{Al})^+$ от времени испарения представлено на рис. 3. Такому изменению интенсивностей ионных токов, отвечающих соотношению молекулярных форм в

газовой фазе над расплавом, соответствует быстрое увеличение концентрации оксида алюминия $x(\text{Al}_2\text{O}_3)$ в конденсированной фазе в процессе испарения (рис. 3). Наблюдаемое изменение $x(\text{Al}_2\text{O}_3)$ определялось из соотношения масс компонентов конденсированной фазы, рассчитываемого из уменьшения массы $m_t(j)$ за время t j -того компонента по следующему соотношению:

$$m_t(j) = m_0(j) \left[\frac{\int_{t=0}^t I_j(i)^+ dt}{\int_{t=0}^{t=t_0} I_j(i)^+ dt} \right], \quad (1)$$

где t_0 – время полного испарения j -того компонента массой $m_0(j)$ расплава системы Al_2O_3 – SiO_2 .

Как следует из рис. 3, соотношение интенсивностей ионных токов $(\text{SiO})^+$ и $(\text{Al})^+$ при 2220 К устанавливается постоянным, начиная с концентрации 73.67 ± 0.15 мол. % Al_2O_3 . Интерпретация этого наблюдения означает, что в процессе испарения расплава системы Al_2O_3 – SiO_2 произошло изменение соотношения концентраций образующих эту систему индивидуальных оксидов в расплаве, вплоть до концентрации, соответствующей точке на линии ликвидуса. Предложенный подход позволяет, выбирая соответствующий температурный режим исследований, определить положения точек на линии ликвидуса, некоторые из которых приведены на рис. 4.

Дополнительным подтверждением положений точек на линии ликвидуса являлось характерное поведение регистрируемых ионных токов при температуре плавления исследуемых композиций алюмосиликатной системы. Найденные в настоящей работе в рамках предложенного подхода положения точек на линии ликвидуса подтверждают положение поля “ Al_2O_3 + жидкость” в системе Al_2O_3 – SiO_2 , определенное в работах [11, 23]. Согласно другим данным, полученным в работах [24, 25], при температуре 2220 К соответствующее положение этой точки находится между значениями 69.4 мол. % Al_2O_3 [24] и 78.4 мол. % Al_2O_3 [25]. Соответствующее положение этого поля в системе Al_2O_3 – SiO_2 при температуре 2220 К, полученное в работах [26, 27], начинается с концентрации, равной 60.0 мол. % Al_2O_3 , и значительно отличается от результатов настоящей работы и уже упомянутых работ [11, 23–25]. Полученное в настоящей работе положение точки ликвидуса при температуре 2220 К свидетельствует также и об отсутствии перитектической композиции в системе Al_2O_3 – SiO_2 , содержащей 36.9 мол. % Al_2O_3 , обнаруженной как уже в упомянутых работах [26, 27], так и в целом ряде других работ [28–36].

Как следует из рис. 4, найденные в настоящей работе положения точек на линии ликвидуса в области II ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ + жидкость) практически совпадают с результатами работы [11] на краях кривых кристаллизации, а в области концентраций

Инвариантные точки системы Al₂O₃-SiO₂

Al ₂ O ₃ , мол. %	T, К	Ссылка	Al ₂ O ₃ , мол. %	T, К	Ссылка
<i>S + L</i> , конгруэнтное плавление			<i>M + A + L</i> , инконгруэнтное плавление		
0	1986 ± 5	[11]	58.48–62.65	2101 ± 10	[26, 41]
0	1996 ± 5	[22]	74.21	2103	[30]
0	1998 ± 10	[40]		2160	[25]
0	1999 ± 5	[26]	66.55	2163 ± 2	[24]
0	2007	[37]	66.74	2163 ± 5	[44]
<i>M + S + L</i> , эвтектика			<i>M + A + L</i> , перитектика		
5.51	1819	[37]	40.89	2101 ± 10	[26]
3.50	1822 ± 5	[28]	37.08	2101 ± 10	[27]
	1823	[25]	47.96	2113	[45]
3.32	1857	[11]		2160	[25]
4.43	1860 ± 10	[24]	66.36	2163 ± 5	[44]
	1860 ± 10	[26, 41]	65.73–66.36	2163 ± 10	[24]
	1868 ± 10	[42]	<i>M + A + L</i> , эвтектика		
8.09	1883	[40]	51.16	2083 ± 20	[40]
<i>M + L</i> , конгруэнтное плавление			67.12	2113 ± 10	[42]
58.24		[1]	68.91	2123	[11]
50.08	2089 ± 20	[40]	66.74	2143 ± 20	[12]
60.00–63.01	2123 ± 10	[42]	67.63	2160 ± 10	*
66.74	2173 ± 10	[38]	66.99	2161	[38]
60.24	2173 ± 20	[12]	67.63	2185	[37]
60.00	2180 ± 10	*	<i>A + L</i> , конгруэнтное плавление		
60.00	2183	[11]	100.0	2311 ± 5	[44]
60.24	2207	[37]	100.0	2323 ± 10	[37]
<i>M + A + L</i> , инконгруэнтное плавление			100.0	2323 ± 20	[12]
60.00	2083 ± 10	[28]	100.0	2327 ± 6	[26, 41]
60.00–66.74	2083	[35]	100.0	2327 ± 3	[39]
	2098 ± 10	[43]			

* Данная работа.

от 20 до 40 мол. % Al₂O₃ несколько превышают упомянутые данные (приблизительно на 25 К). Это отклонение находится в пределах погрешностей настоящей работы и работы [11]. Подчеркнем, что отмеченное отклонение является неприципиальным при рассмотрении диаграммы состояния системы Al₂O₃-SiO₂. Тем не менее, отметим, что авторы настоящей работы считают более правомерной линию кристаллизации с крутым по сравнению с результатами работы [11] подъемом.

К интересному факту приводит рассмотрение испарения расплава системы Al₂O₃-SiO₂ с начальной концентрацией 67.63 мол. % Al₂O₃. Выбор для исследования в настоящей работе этого образца системы Al₂O₃-SiO₂ был обусловлен близостью к найденной в работе [11] при температуре 2123 К эв-

тектической композиции, содержащей 68.9 мол. % Al₂O₃ (таблица). В результате настоящего исследования найдено, что температура плавления этого расплава системы Al₂O₃-SiO₂ равна 2157 К. Определенная в данной работе температура плавления отмеченной композиции системы Al₂O₃-SiO₂ наиболее близка величинам, определенным в работах [11, 12, 37, 38]. Поскольку температура плавления муллита, определенная в настоящей работе в рамках масс-спектрометрического метода, равна 2180 К и является довольно близкой к температуре плавления уже упомянутой композиции системы Al₂O₃-SiO₂, некоторое превышение температуры плавления муллита дает основания предполагать существование эвтектической композиции на диаграмме состояния алюмосиликатной системы между полями муллита и корунда, а также интер-

претировать процесс плавления муллита как конгруэнтный.

К таким же выводам привели и результаты исследований диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, выполненные методом закалки. При весьма незначительной потере диоксида кремния образцом, имеющим первоначальный состав муллита, избыточный оксид алюминия должен образовать корунд, что и вызывает представление о плавлении муллита с разложением. В действительности же при нагревании происходит изменение первоначального состава образца. В наших исследованиях присутствие корунда обнаружилось только там, где имелась свободная, незащищенная пленкой вольфрама поверхность. Образец, полностью покрытый пленкой металлического вольфрама (черная полоска, окаймляющая образец в шлифе под микроскопом), состоит только из муллита. Если с поверхности происходит испарение диоксида кремния, в образце отчетливо виден слой, образующийся из зерен Al_2O_3 . На основании данных химического и микроскопического анализов можно сделать вывод о конгруэнтном характере плавления муллита в вакууме при температуре 2183 К.

Детальное рассмотрение информации, касающейся положения инвариантных точек системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, выявляет работы, интерпретирующие процесс плавления муллита как конгруэнтный, так и инконгруэнтный (таблица). Как следует из таблицы, расхождения в определении концентраций и температур инвариантных точек системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в случае фаз $M + S + L$, $M + L$, $M + A + L$ ($A = \text{Al}_2\text{O}_3$, $S = \text{SiO}_2$, $M =$ муллит, $L =$ жидкость) по данным различных авторов в первом случае (конгруэнтное плавление) составляют 7.5 мас. % и 100 К, а во втором случае (инконгруэнтное плавление) при наличии перитектики достигают 23 мас. % и 60 К. Отмеченные отклонения значительно превышают расхождения при определении в этих работах температур плавления индивидуальных оксидов Al_2O_3 и SiO_2 , которые совпадают в пределах погрешностей экспериментов, не превышающих 20 К, и соответствуют принятым в настоящее время [22, 39] (таблица).

По-видимому, обнаруженные противоречия в характере и величине температуры плавления муллита (таблица), в большей степени обусловлены условиями проведения экспериментов и, в первую очередь, температурным режимом (скоростями нагревания и охлаждения) и составом газовой среды, а также другими факторами, влияющими на процесс плавления этого соединения [12, 23, 46–50].

Двойственность природы процесса плавления муллита, возможно, дает основания предполагать инконгруэнтное плавление в равновесных условиях и конгруэнтное плавление в метастабиль-

ных условиях [26, 29, 41, 51, 52]. Однако подробное рассмотрение результатов этих работ (в частности, работы [26]), по мнению Галахова [53] не позволяют осуществить построение равновесной диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ с инконгруэнтным плавлением муллита. Противоположная результатам упомянутых работ [26, 29, 41, 51, 52] точка зрения высказывается и в работах [23, 42, 54–57], в которых приходят к выводу о стабильном варианте диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ с конгруэнтным плавлением муллита и метастабильном варианте диаграммы с инконгруэнтным плавлением муллита.

Достоверность определения фазовых соотношений в области плавления муллита усложняется незначительной разностью температурного интervalа между точкой плавления и эвтектической горизонталью, а также близостью эвтектической точки к стехиометрическому составу муллита. В работе [50] полагают, что муллит представляет собой пример пограничного случая между инконгруэнтным и конгруэнтным характером плавления соединения. Как следствие, в частности, расхождения в результатах работ [24] и [38], выполненных одними авторами, в которых сообщается как о конгруэнтном [38], так и об инконгруэнтном плавлении муллита [24]. Наличие в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ третьего компонента, например, оксида марганца [58], ускоряет муллитообразование, и, наоборот, в случае оксида натрия [43], монооксида кремния [29, 31, 32], оксидов железа и никеля [46], тормозит муллитизацию и может привести к интерпретации процесса плавления муллита как инконгруэнтного. К подобной интерпретации процесса плавления муллита могут привести и длительные изотермические выдержки в открытых контейнерах при нагревании образцов стехиометрического муллита в вакууме, вследствие которых возможно смещение начального состава в область избытка оксида алюминия, причем учет этого процесса затрудняется различными температурными зависимостями интегральных коэффициентов испарения диоксида кремния [59–61] и оксида алюминия [62–64].

Следует отметить, что в условиях скоростного нагрева образцов муллита в микрочасти, наоборот, возможен перегрев образцов и интерпретация процесса плавления муллита как конгруэнтного [50]. Особое внимание следует уделять определению фазового состава образцов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, поскольку рентгеновский анализ или наблюдения под микроскопом, сделанные в отдельных участках проб, могут не показать в случае этой системы равновесных соотношений фаз, как следует из результатов работ [11, 65–67]. Необходимо учитывать и влияние полиморфных разновидностей оксида алюминия на достижение равновесного состояния в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [68–70].

Как следует из таблицы, полученные в настоящей работе данные однозначно свидетельствуют о существовании эвтектической композиции в области $M + A + L$ и соответствуют результатам работ [11, 12, 37, 38, 42], что доказывает отмеченный ранее конгруэнтный характер плавления муллита, обнаруженный в тех же работах в интервале 2123–2207 К. Данные одной из первых работ [40], посвященных исследованию диаграммы состояния системы $Al_2O_3-SiO_2$, по-видимому, довольно приблизительны. Результаты работ [24–26, 28, 30, 35, 41, 43, 44], интерпретирующие процесс плавления муллита как инконгруэнтный, представляются неубедительными по причинам, рассмотренным ранее (техника эксперимента, наличие примесей, изменение начальной концентрации исследуемых образцов в процессе эксперимента). Не подтверждается также и наличие перитектической композиции в области концентраций от 37 до 66 мол. % Al_2O_3 , обнаруженной в работах [24–27, 44]. Выполненный в работе [45] расчет отмеченной перитектической композиции базируется на термодинамических данных, полученных в рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена при исследовании равновесий $Al_6Si_2O_{13}-Al_2O_3$ и $CaAlSi_2O_8-Al_6Si_2O_{13}-Al_2O_3$ в области довольно низких для получения достоверных данных температур – 1472–1761 К. По мнению авторов настоящей работы, полученные в работе [45] данные не вполне корректны и нуждаются в подробном рассмотрении.

Достоверность результатов настоящей работы подтверждается термодинамическими данными, однозначно интерпретирующими процесс плавления муллита как конгруэнтный. Детальное обсуждение термодинамических свойств расплавов системы $Al_2O_3-SiO_2$ с точки зрения фазовых равновесий в этой системе будет дано в дальнейших публикациях. Следует отметить, что точка зрения, обоснованная Тороповым и Галаховым в работах [11, 23, 47, 65–67], нередко (в частности, в работах [25, 52, 71–73]), несправедливо игнорируется при рассмотрении свойств системы $Al_2O_3-SiO_2$.

Таким образом, в настоящей работе, выполненной в рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена детально исследованы закономерности процесса испарения расплавов системы $Al_2O_3-SiO_2$. Интерпретация обнаруженных закономерностей, а также исследования диаграммы состояния системы $Al_2O_3-SiO_2$ в области муллита, выполненные методом закалки, позволили уточнить положение линии ликвидуса в этой системе, а также выявить конгруэнтный характер плавления муллита при температуре 2180 К. Полученные в настоящей работе результаты в основном подтверждают диаграмму состояния системы $Al_2O_3-SiO_2$, установленную Тороповым

и Галаховым, и составят основу для термодинамических расчетов свойств этой системы.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33414а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vernadski W.I. // Z. Krystallographie. 1901. V. 34. № 1. P. 37.
2. Вернадский В.И., Курбатов С.М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. М., 1937. 377 с.
3. Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 152 с.
4. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
5. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
6. Голубцов И.В. // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1972. Т. 6. С. 343–399.
7. Боганов А.Г., Черемисин И.И., Столярова В.Л. // ПТЭ. 1984. № 4. С. 147.
8. Shornikov S.I., Stolyarova V.L., Shultz M.M. // Rapid Commun. Mass Spectr. 1994. V. 8. № 5. P. 478.
9. Боганов А.Г., Столярова В.Л., Черемисин И.И. // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13. № 2. С. 242.
10. Wallace T.G., Rupert G.N., Treiman L.H. // Fundamentals of refractory compounds / Ed. by H.H. Hauser, M.G. Bowman. N.Y.: Plenum Press, 1968. P. 17–31.
11. Торопов Н.А., Галахов Ф.Я. // Докл. АН СССР. 1951. Т. 78. № 2. С. 299.
12. Будников П.П., Тресвятский С.Г. // Физико-химические основы керамики / Под ред. П.П. Будникова. М.: Промстройиздат, 1956. С. 520–536.
13. Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М. // Журнал общ. химии. 1998. Т. 68. № 8. С. 1233.
14. DeMaria G., Drowart J., Inghram M.G. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. № 1. P. 318–319.
15. Шорников С.И. Процессы испарения и термодинамические свойства системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ и материалов на ее основе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб: ИХС РАН, 1993. 21 с.
16. Шульц М.М., Шорников С.И., Столярова В.Л. // Докл. РАН. 1994. Т. 336. № 3. С. 368.
17. Dhima A., Stafa B., Allibert M. // High Temp. Sci. 1986. V. 21. № 1. P. 143.
18. Stearns C.A., Kohl F.J. // Ibid. 1973. V. 5. № 2. P. 113.
19. Tompson K.R. // Ibid. 1973. V. 5. № 1. P. 62.
20. Зайцев А.И., Королев Н.В., Могутнов Б.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 6. С. 1494.
21. Хачкурузов Г.А. Основы общей и химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1979. 268 с.
22. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное изд. в 4-х т. / Под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейца, В.А. Медведева и др. 3-е изд. М.: Наука, 1978–1982.
23. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Спра-

- вочник. Вып. первый. Двойные системы. Л.: Наука, 1969. С. 63–72.
24. Klug F.J., Prochazka S., Doremus R.H. // J. Amer. Ceram. Soc. 1987. V. 70. № 10. P. 750.
 25. Hillert M., Jonsson S. // CALPHAD. 1992. V. 16. № 2. P. 193.
 26. Aksay I.A., Pask J.A. // J. Amer. Ceram. Soc. 1975. V. 58. № 11–12. P. 507.
 27. Risbud S.H., Pask J.A. // J. Mater. Sci. 1978. V. 13. № 11. P. 2449.
 28. Bowen N.L., Greig J.W. // J. Amer. Ceram. Soc. 1924. V. 7. № 4. P. 238.
 29. Troemel G., Obst K.H., Konopisky K. et al. // Ber. Dtsch. Keram. Ges. 1957. B. 34. № 12. S. 397.
 30. Bauer W.H., Gordon I., Moore C.H. // J. Amer. Ceram. Soc. 1950. V. 33. № 4. P. 140.
 31. Konopicky K. // Bull. Soc. Ceram. France. 1956. № 33. P. 3.
 32. Patzak I., Konopisky K. // Tonind.-Ztg. 1969. № 2. P. 43.
 33. Muller-Hesse H. // Ber. Dtsch. Keram. Ges. 1963. B. 40. № 5. S. 281.
 34. Welch J.H. // Nature. 1960. V. 186. № 4724. P. 545.
 35. Shears E.C., Archibald W.A. // Iron and Steel. 1954. V. 27. № 1–2. P. 26, 61.
 36. Pask J.A. // Ceram. Int. 1983. V. 9. № 4. P. 107.
 37. Staronka A., Pham H., Rolin M. // Rev. Int. Hautes Temp. Refr. 1968. V. 5. № 2. P. 111.
 38. Prochazka S., Klug F.J. // J. Amer. Ceram. Soc. 1983. V. 66. № 12. P. 874.
 39. Yamada T., Yoshimura M., Somiya S. // High Temp.-High Press. 1986. V. 18. № 4. P. 377.
 40. Shepherd E.S., Rankin G.A., Wright F.E. // Amer. J. Sci. (Ser. 4). 1909. V. 28. № 166. P. 293.
 41. Aksay I.A., Pask J.A. // Science. 1974. V. 183. № 4120. P. 69.
 42. Aramaki S., Roy R. // J. Amer. Ceram. Soc. 1962. V. 45. № 5. P. 229.
 43. Филоненко Н.Е., Лавров И.В. // Докл. АН СССР. 1953. Т. 89. № 1. С. 141.
 44. Horibe T., Kuwabara S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1967. V. 40. № 4. P. 972.
 45. Зайцев А.И., Литвина А.Д., Могутнов Б.М. // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 6. С. 768.
 46. Будников П.П., Кешишян Т.Н., Волкова А.В. // Силикаты и окислы в химии высоких температур / Под ред. П.П. Будникова, Н.А. Торопова, М.А. Матвеева, В.Б. Глушковой. М.: ИХС АН СССР, 1963. С. 233–238.
 47. Торопов Н.А., Барзаковский В.П. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 258 с.
 48. Chaudhuri S.P. // Ceram. Int. 1987. V. 13. № 3. P. 167, 177.
 49. Huang J., Li W. // Bull. Chin. Silicate Soc. 1993. V. 21. № 6. P. 50.
 50. Гребеничиков П.Г. // Физикохимия силикатов и оксидов. СПб.: Наука, 1998. С. 7–19.
 51. Davis R.F., Pask J.A. // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. V. 55. № 10. P. 525.
 52. Schneider H., Okada K., Pask J. Mullite and mullite ceramics. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1994. 247 p.
 53. Галахов Ф.Я. // Неорганические материалы. 1980. Т. 16. № 2. С. 305.
 54. Chaudhuri S.P. // Ceram. Int. 1982. V. 8. № 1. P. 27.
 55. Basson G.R. // Miner. Mag. 1966. V. 35. № 274. P. 873.
 56. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наук. думка, 1970. 544 с.
 57. Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. Киев: Наук. думка, 1988. 200 с.
 58. Дмитриев И.А., Семин Е.Г. // Химия высокотемпературных материалов. Л.: Наука, 1967. С. 124–127.
 59. Фирсова Л.П., Несмеянов А.Н. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 12. С. 2719.
 60. Nagai S., Niwa K., Shinmei M., Yokokawa T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1973. V. 69. № 9. P. 1628.
 61. Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 2. С. 197.
 62. Burns R.P., Jason A.J., Inghram M.G. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 9. P. 2739.
 63. Burns R.P. // Ibid. 1966. V. 44. № 9. P. 3307.
 64. Srivastava R.D., Farber M. // Proc. Indian Acad. Sci. 1981. V. 90. № 4. P. 257.
 65. Торопов Н.А., Галахов Ф.Я. // Вопросы петрографии и минералогии. М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 2. С. 245–255.
 66. Торопов Н.А., Галахов Ф.Я. // Эксперимент в технической минералогии и петрографии. М.: Наука, 1966. С. 3–8.
 67. Торопов Н.А. Химия силикатов и оксидов. Избранные труды. М.: Наука, 1974. 440 с.
 68. West R.R., Gray T.J. // J. Amer. Ceram. Soc. 1958. V. 41. № 4. P. 132.
 69. Howald R.A., Eliezer I. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 20. P. 2199.
 70. Арзуманов М.А. // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов. Л.: Наука, 1982. С. 10.
 71. Davis R.F., Pask J.A. // High temperature oxides. Refractory glasses, glass-ceramics, and ceramics. V. 5. Pt. 4 / Ed. by A.M. Alper. L.: Acad. Press, Inc., 1971. P. 37.
 72. Pask J.A. // Ceram. Int. 1983. V. 9. № 4. P. 107.
 73. Pask J.A. // Ceram. Trans. 1990. V. 6. P. 1.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.284:541.536

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

© 2000 г. С. И. Шорников, И. Ю. Арчаков

Российская академия наук, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 27.01.99 г.

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена впервые в широком диапазоне концентраций и температур изучены термодинамические свойства расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Выявлена концентрационная зависимость энергии Гиббса образования расплавов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, которая свидетельствует об отрицательных отклонениях от идеальности. Показано, что полученным экспериментально величинам активностей Al_2O_3 и SiO_2 удовлетворительно соответствуют результаты расчетов по методу Монте-Карло и в приближениях модели идеальных ассоциированных растворов сложных фаз.

Настоящая работа является продолжением систематического исследования [1], посвященного свойствам системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, представляющей значительный интерес как в теоретическом, так и в практическом аспектах. Данные о термодинамических свойствах расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ скудны. Эта информация исчерпывается определением значений активностей диоксида кремния ($a(\text{SiO}_2)$) в расплавах алюмосиликатной системы при температурах 1873, 1973, 2073 К в рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена [2, 3] и измерениями температурных зависимостей интегральных плотностей четырех композиций системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, содержащих 14.82, 30.08, 46.92, 70.21 мол. % Al_2O_3 , в интервале 1980–2268 К, выполненных в работе [4].

Однако найденные в работах [2, 3] величины $\alpha(\text{SiO}_2)$, во-первых, относятся к довольно узкому концентрационному интервалу (от 0 до 20 мол. % Al_2O_3), а во-вторых, имеют значительные экспериментальные погрешности, достигающие в ряде случаев 30–40%. По этим причинам представляется нецелесообразным рассчитывать значения активностей оксида алюминия в алюмосиликатной системе ($a(\text{Al}_2\text{O}_3)$), используя определенные в работах [2, 3] величины $a(\text{SiO}_2)$, по уравнению Гиббса–Дюгема, записанном в виде

$$\begin{aligned} \ln a(\text{Al}_2\text{O}_3) &= \\ &= - \int_{x(\text{SiO}_2) = x^*(\text{SiO}_2)}^{x(\text{SiO}_2)} \frac{x(\text{SiO}_2)}{1 - x(\text{SiO}_2)} d \ln a(\text{SiO}_2), \end{aligned} \quad (1)$$

поскольку такая процедура может привести к значительным погрешностям, связанным с нахождением границ интегрирования ($x^*(\text{SiO}_2)$) в температурном интервале исследований. Отме-

ченные экспериментальные погрешности работ [2, 3] не позволяют также оценить величины как парциальных, так и интегральных энтальпий и энтропий образования расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Отсутствие разумных оценок значений энтальпий плавления композиций алюмосиликатной системы (в частности, для соединения муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ величина энтальпии плавления согласно данным, полученных в работе [5], оценивается значением 12.6 кДж/моль, а в случае работы [6] принимается равной 37.7 кДж/моль при расчете на 1 моль соединения системы), а также ограниченность информации, полученной в работах [2, 3], не дает возможности и для детального рассмотрения достоверности данных, полученных в работе [4]. По этим же причинам снижается ценность расчетов термодинамических свойств расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, выполненных в рамках метода Монте-Карло в работах [7, 8] и в приближениях модели ассоциированных растворов сложных фаз в работе [9], не имеющих адекватного сопоставления с подробной и достоверной экспериментальной информацией.

Следует отметить, что и термодинамическая информация о свойствах твердой фазы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в области высоких температур, в основном ограничивающаяся свойствами фазы муллита, также противоречива. Как показано в работе [9], рассмотрение этой информации показывает значительные расхождения в определениях значений энтальпии и энтропии образования муллита по данным различных авторов, превышающих экспериментальные погрешности (в частности, отклонения в значениях энтальпии образования муллита достигают 23 кДж/моль). Отрицательные величины энтальпии образования муллита, полученные в работах [10, 11], отличаются по знаку от соответствующих значений, определен-

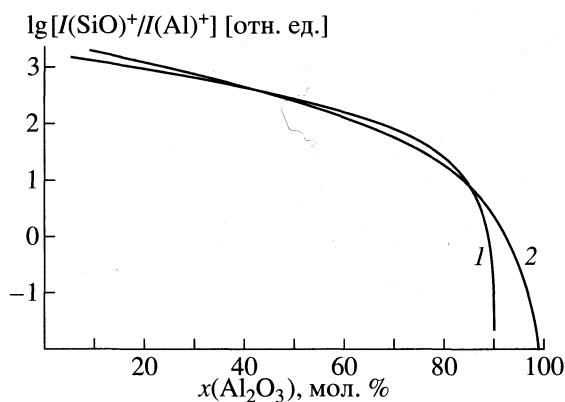


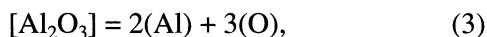
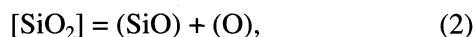
Рис. 1. Найденные в настоящей работе изменения соотношения интенсивностей ионных токов $I(\text{SiO})^+/I(\text{Al})^+$, отвечающих изменению состава конденсированной фазы в процессе испарения расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ при температурах: 1 – 2300, 2 – 2400 К.

ных методами калориметрии растворения [12–15] и калориметрии в бомбе [16], при исследовании гетерогенных равновесий в шлаках [17], а также масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [18, 19]. Отмечено [1, 9], что отрицательное значение энтальпии образования муллита вызывает сомнение и при интерпретации фазовых соотношений в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, как следует из целого ряда наблюдений [20–23], в которых рассматривается протекание твердофазовых реакций образования муллита из индивидуальных оксидов в интервале температур 900–1300 К.

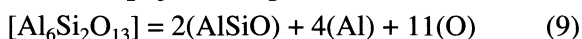
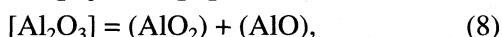
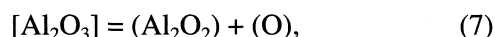
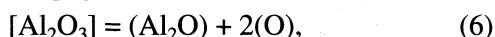
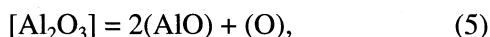
Обнаруженные противоречия и определили цель настоящей работы, заключающуюся в получении достоверной информации о термодинамических свойствах расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в широком интервале концентраций и температур.

Разработанный методический подход исследования испарения расплавов бинарной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена детально рассмотрен ранее в работе [1].

Как следует из результатов предыдущей работы [1] и работ [2, 3, 18, 19], испарение расплавов алюмосиликатной системы происходит в большей степени по следующим гетерогенным реакциям



и, в меньшей степени, по гетерогенным реакциям



(здесь и далее круглыми скобками обозначена газовая фаза, квадратными – конденсированная).

Подчеркнем, что испарение расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ характеризуется также значительным изменением соотношения концентраций индивидуальных оксидов в процессе испарения, как показано в работе [1]. Наблюдаемая закономерность процесса испарения, с одной стороны, не позволяет достоверно определять температурные зависимости парциальных давлений найденных молекулярных форм пара ($p(i)$) над расплавом системы вследствие довольно быстрого изменения концентрации исследуемого расплава при испарении, но, с другой стороны, дает интересную возможность получить в процессе полного испарения исследуемого образца всю изотермическую совокупность ионных токов ($I(i)^+$) в интервале концентраций от начальной, соответствующей стартовой композиции образца, до конечной, соответствующей твердой фазе более тугоплавкого компонента (оксиду алюминия). Типичные изотермические изменения соотношения интенсивностей преобладающих в масс-спектре пара ионных токов $(\text{SiO})^+$ и $(\text{Al})^+$, отвечающих изменению состава конденсированной фазы в процессе испарения расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, представлены на рис. 1.

Полученную концентрационную зависимость соотношения интенсивностей ионных токов можно использовать и для расчета значений активностей диоксида кремния в расплавах алюмосиликатной системы (рис. 2) по уравнению Гиббса–Дюгема, преобразованному, согласно методу Белтона–Фруехана [25, 26] к следующему виду:

$$\ln a(\text{SiO}_2) = - \int_{x(\text{Al}_2\text{O}_3)=0}^{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} x(\text{Al}_2\text{O}_3) d \ln \frac{a(\text{Al}_2\text{O}_3)}{a(\text{SiO}_2)}. \quad (10)$$

В рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена соотношение (10) можно модифицировать следующим образом. Принимая во внимание протекание гетерогенных реакций (2), (3) и (5), значения активностей SiO_2 и Al_2O_3 могут быть определены из соотношений

$$a(\text{SiO}_2) = p(\text{SiO})p(\text{O})/K_2, \quad (11)$$

$$a(\text{Al}_2\text{O}_3) = p^2(\text{Al})p^3(\text{O})/K_3 = p^2(\text{AlO})p(\text{O})/K_5, \quad (12)$$

где K_i – константа равновесия i -той реакции. С учетом пропорциональности величины интенсивности регистрируемого i -того ионного тока соответствующему значению парциального давления i -той молекулярной формы пара над расплавом системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [27, 28]

$$p(i) = K_{\text{sens}}(i)I(i)^+T, \quad (13)$$

где $K_{sens}(i)$ – коэффициент пропорциональности, называемой константой чувствительности прибора, преобразуем соотношение (10) к следующему виду:

$$\ln a(\text{SiO}_2) = - \int_{x(\text{Al}_2\text{O}_3)=0}^{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} \frac{2x(\text{Al}_2\text{O}_3)}{1+x(\text{Al}_2\text{O}_3)} d \ln \frac{I(\text{Al})^+}{I(\text{SiO})^+} - \int_{x(\text{Al}_2\text{O}_3)=0}^{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} \frac{x(\text{Al}_2\text{O}_3)}{1+x(\text{Al}_2\text{O}_3)} d \ln \frac{I(\text{AlO})^+}{I(\text{Al})^+} \quad (14)$$

Поскольку концентрационное изменение соотношения интенсивностей ионных токов $I(\text{AlO})^+/I(\text{Al})^+$ незначительно и по сравнению с первым интегралом величина второго не превышает 3%, вторым интегралом в выражении (14) можно пренебречь.

Полученные экспериментально величины $a(\text{SiO}_2)$ в расплавах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ аппроксимировались концентрационными зависимостями следующего вида:

$$\ln a_T(\text{SiO}_2) = k_{1,T} + k_{2,T}x(\text{SiO}_2) + k_{3,T}x^2(\text{SiO}_2), \quad (15)$$

где $k_{1,T}$, $k_{2,T}$ и $k_{3,T}$ – константы. Как следует из рис. 2, расхождения между экспериментальными и аппроксимированными по уравнению (15) значениями $a(\text{SiO}_2)$ незначительны. Предложенная аппроксимация позволила облегчить необходимую экстраполяцию подынтегральной функции на границах интегрирования, а также найти аналитическое решение уравнения Гиббса–Дюгема (1) для определения величин $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$. Определенные ранее в работе [1] положения точек на линии ликвидуса обусловили также и выбор стандартных состояний для расчета активностей оксида алюминия в расплавах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (рис. 2). В этом случае нижний предел интегрирования в соотношении (1) соответствовал находящейся на линии кристаллизации корунда концентрации $x^*(\text{SiO}_2)$, значение которой согласно данным работы [1] равно 28.56 ± 0.15 мол. % SiO_2 в случае 2200 К, 9.90 ± 0.15 мол. % SiO_2 в случае 2300 К и, очевидно, $x^*(\text{SiO}_2) = 0$ в случае 2400 К.

Используемый в настоящей работе подход, базирующийся на решении уравнения Гиббса–Дюгема (модифицированного в рамках метода Белтона–Фруехана), несомненно позволяет избежать дополнительных погрешностей, связанных с определением абсолютных величин парциальных давлений молекулярных форм газовой фазы, необходимых для расчетов значений $a(\text{SiO}_2)$ в расплавах алюмосиликатной системы. Безусловным преимуществом такого подхода является и отсутствие погрешностей, обусловленных использованием термодинамических функций индивидуальных оксидов, выбранных в качестве стандартных состояний. Представляется весьма целесообразным и выбор аппроксимации (15), которая ведет

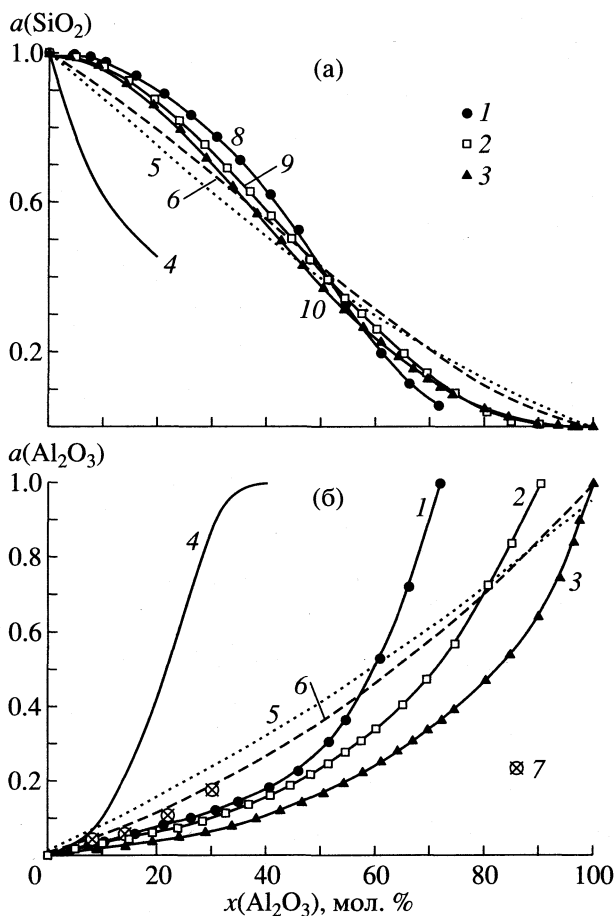


Рис. 2. Активности SiO_2 (а) и Al_2O_3 (б) в расплавах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, определенные: 1–3 – масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в настоящей работе при 2200 (1), 2300 (2) и 2400 К (3) и 4 – в работах [2, 3] при 2073 К, а также рассчитанные: 5 – методом Монте-Карло в работах [7, 8] при 2173 К, 6 – по модели идеальных ассоциированных растворов сложных фаз в работе [9] при 2400 К, 7 – по модели центральных атомов в работе [24] при 1873 К и 8–10 – аппроксимированные по соотношению (15) при 2200 (8), 2300 (9) и 2400 К (10) в настоящей работе.

к аналитическому решению уравнений (1) и (14), снижая возможные несистематические отклонения в найденных величинах активностей компонентов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, возникающие вследствие экспериментальных неточностей в определениях соотношения $I(\text{SiO})^+/I(\text{Al})^+$.

Однако подчеркнем, что помимо уже отмеченных ошибок, возникающих вследствие некорректных определений границ интегрирования в уравнении (1), довольно распространенной ошибкой является использование в уравнениях, полученных согласно методу Белтона–Фруехана, не безразмерного соотношения ионных токов $I(i)^+/I(j)^+$, а величины $I^n(i)^+/I(j)^+$ ($n \neq 1$), зависящей от константы чувствительности прибора, используемой в соотношении (13). К такой величине при-

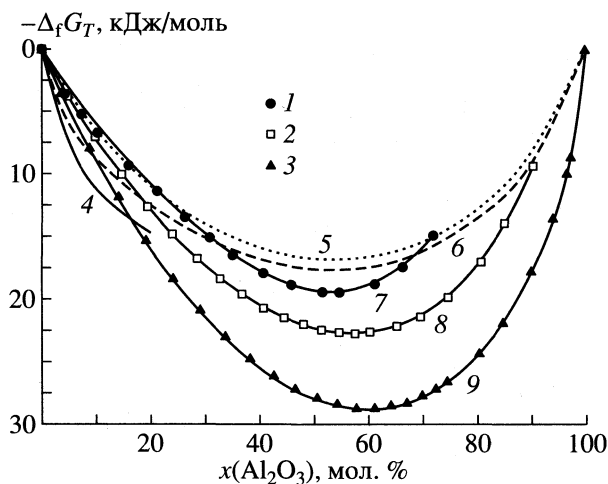


Рис. 3. Энергии Гиббса образования в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, определенные: 1–3 – масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в настоящей работе при 2200 (1), 2300 (2) и 2400 К (3) и 4 – в работах [2, 3] при 2073 К, а также рассчитанные: 5 – методом Монте-Карло в работах [7, 8] при 2173 К, 6 – по модели идеальных ассоциированных растворов сложных фаз в работе [9] при 2400 К и 7–9 – по уравнению Дюгема–Маргулеса (18) при 2200 (7), 2300 (8) и 2400 К (9) в настоящей работе.

водит нецелесообразное преобразование уравнения, подобного (10), к виду, подобному (14), но содержащего различный степенной порядок в соотношении интенсивностей ионных токов. В этом случае теряются все упомянутые преимущества подхода, предложенного Белтоном и Фруеханом. Такая неправомерная процедура может приводить и к значительным отклонениям в определенных активностях компонентов расплавов, полученных методом сравнения ионных токов и по методу Белтона–Фруехана в рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена. На подобные ошибки указывают, в частности, и авторы работы [29] на примере рассмотрения результатов своей более ранней работы [30]. В настоящей работе этих неопределенностей удалось избежать благодаря удачному выбору соотношения интенсивностей ионных токов в расчетах, выполненных по методу Белтона–Фруехана, как следует из уравнения (14).

В таких затруднительных ситуациях целесообразно воспользоваться методами проверки достоверности и самосогласованности термодинамической информации. В настоящей работе найденные значения активностей SiO_2 и Al_2O_3 в расплавах алюмосиликатной системы были рассмотрены в рамках критерия, определяемого широко используемым соотношением [31, 32]

$$\int_{x(\text{SiO}_2)=0}^{x(\text{SiO}_2)=1} \ln \frac{\gamma(\text{SiO}_2)}{\gamma(\text{Al}_2\text{O}_3)} dx(\text{SiO}_2) = 0, \quad (16)$$

где $\gamma(i)$ – коэффициенты активностей i -того компонента расплава системы. Согласно выбранного критерия, обнаруженные отклонения в согласовании величин $a(\text{SiO}_2)$ и $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ были незначительны и составляли 2.2% в случае 2200 К, 1.6% в случае 2300 К и 0.8% в случае 2400 К.

Значения энергии Гиббса образования ($\Delta_f G_T$) расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (рис. 3) были найдены из известного соотношения

$$\Delta_f G_T = RT \sum_i x(i) \ln a_T(i), \quad (17)$$

а также из величин химических потенциалов оксида алюминия ($\Delta\mu(\text{Al}_2\text{O}_3)$) в расплавах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ интегрированием уравнения Дюгема–Маргулеса, записанном в виде

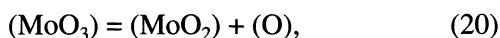
$$\Delta_f G_T = x(\text{SiO}_2) \times \int_{x(\text{Al}_2\text{O}_3)=x^*(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} \Delta\mu_T(\text{Al}_2\text{O}_3) d \frac{x(\text{SiO}_2)}{x(\text{Al}_2\text{O}_3)}, \quad (18)$$

Как следует из рис. 2 и 3, найденные в настоящей работе термодинамические свойства расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ показывают более отрицательные отклонения этих свойств от идеального поведения по сравнению с расчетными данными, полученными методом Монте-Карло в работе [8] и в приближениях модели идеальных ассоциированных растворов сложных фаз в работе [9], а также по модели центральных атомов при несколько меньшей температуре в работе [24]. Причем, результаты последней работы относятся в большей степени не к области жидкой фазы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, а согласно диаграмме состояния системы, установленной в работах [21–23, 33, 34], к фазе “муллит + жидкость”. Следует отметить, что рассчитанные в работе [24] активности оксида алюминия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 1873 К совпадают с таковыми, полученными при температуре 2173 К в работе [8], см. рис. 2. К идентичным результатам приводят и расчеты, выполненные в приближениях модели идеальных ассоциированных растворов сложных фаз при температуре 2400 К в работе [9]. Обнаруженное отклонение величин энергий Гиббса образования расплавов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, рассчитанных в работе [9], от определенных в настоящей работе объясняется принятой в расчетах величиной энтальпии плавления муллита, рекомендованной авторами работы [6]. Очевидно, что значение энтальпии плавления соединения $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ согласно результатам настоящей работы значительно превышает рекомендованную в работе [6] величину, как следует из рис. 3. Детальное рассмотрение этого вопроса предполагается в наших дальнейших публикациях.

Оценки величин активностей Al_2O_3 и SiO_2 в алюмосиликатной системе (рис. 2), полученные так же, как и в настоящей работе, в рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена при температуре 2073 К в работах [2, 3], значительно отличаются от всех ранее рассмотренных данных. Наблюдаемые отклонения в величинах $a(SiO_2)$, найденных в работах [2, 3], по видимому, определяются методическими причинами. В частности, вследствие отсутствия контроля за составом конденсированной фазы расплавов системы $Al_2O_3-SiO_2$ в процессе испарения, определенные значения активностей диоксида кремния могли соответствовать концентрациям с большим, чем предполагали авторы работ [2, 3], содержанием Al_2O_3 . К значительным отклонениям могли привести и несистематические погрешности, связанные с определением величин $a(SiO_2)$ методом сравнения ионных токов из соотношения

$$a(SiO_2) = \frac{I(SiO)^+ I^0(MoO_2)^+ I(MoO_3)^+}{I^0(SiO)^+ I(MoO_2)^+ I^0(MoO_3)^+}, \quad (19)$$

предполагая, как и в случае работ [18, 19], протекание реакции в газовой фазе над расплавами системы $Al_2O_3-SiO_2$



обусловленной взаимодействием атомарного кислорода с материалом молибденовой эффузионной камеры. По этим, а также рассмотренным ранее причинам, найденные в работах [2, 3] по уравнению Гиббса-Дюгема (1) значения $a(Al_2O_3)$ значительно отличаются от других данных (рис. 2). Однако полученные в этих работах величины энергий Гиббса в системе $Al_2O_3-SiO_2$ (рис. 3) не противоречат результатам настоящей работы и других работ [8, 9].

Таким образом, в настоящей работе, выполненной в рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена, впервые в широком диапазоне концентраций и температур изучены термодинамические свойства расплавов системы $Al_2O_3-SiO_2$. Полученным экспериментально величинам активностей Al_2O_3 и SiO_2 удовлетворительно соответствуют результаты расчетов по методу Монте-Карло и по модели идеальных ассоциированных растворов. Найденная концентрационная зависимость энергии Гиббса в системе $Al_2O_3-SiO_2$ свидетельствует об отрицательных отклонениях от идеальности, определенные термодинамические свойства расплавов алюмосиликатной системы позволят оценить энтальпии плавления композиций системы.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33414а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Чемякова Т.Ю. // Журнал физ. химии. В печати.
2. Stafa B. Contribution a la mesure des activites dans le systeme $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ et au calcul des equilibres de desoxydation de l'acier. Grenoble: Inst. Nat. Polytech., 1983. 145 p.
3. Dhima A., Stafa B., Allibert M. // High Temp. Sci. 1986. V. 21. № 1. P. 143.
4. Aksay I.A., Pask J.A. // J. Amer. Ceram. Soc. 1979. V. 62. № 7-8. P. 332.
5. Horibe T., Kuwabara S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1967. V. 40. № 4. P. 972.
6. Barin I., Sauert F., Schultze-Rhonhof E., Sheng W.C. Thermochemical data of pure substances. Weinheim: VCH, 1993. V. 1, 2. 1739 p.
7. Бухтояров О.И., Лепинских Б.М., Курлов С.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1987. № 1. С. 45.
8. Бухтояров О.И. Прогнозирование структуры и свойств металлургических расплавов методами компьютерного моделирования: Автореф. ... докт. хим. наук. Челябинск: ЧПИ, 1989. 48 с.
9. Шорников С.И. // Физическая химия и технология оксидных материалов. Т.1. Термодинамика и фазовые диаграммы (сер. физика, химия и технология материалов) / Под ред. В.В. Гусарова, Р.Г. Гребенщикова. СПб: СПбГУ, 1998. С. 110-147.
10. Rein R.H., Chipman J. // TMS-AIME. 1965. V. 233. № 2. P. 415.
11. Зайцев А.И., Литвина А.Д., Могутинов Б.М. // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 6. С. 768.
12. Holm J.L., Kleppa O.J. // Amer. Miner. 1966. V. 51. № 11-12. P. 1608.
13. Holm J.L., Kleppa O.J. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 5. P. 1690.
14. Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. // U. S. Geol. Surv. Bull. N 1452. Washington, 1978. 456 p.
15. Ayed F., Sorrentino F., Castanet R. // J. Therm. Anal. 1994. V. 41. № 4. P. 755.
16. Зенков И.Д. // Журн физ. химии. 1981. Т. 55. № 11. С. 2978.
17. Cooper A.C., Kay D.A.R., Taylor J. // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1961. V. 60. № 2. P. 124.
18. Shornikov S.I., Stolyarova V.L., Shultz M.M. // Rapid Commun. Mass Spectr. 1994. V. 8. № 5. P. 478.
19. Шульц М.М., Шорников С.И., Столярова В.Л. // Докл. РАН. 1994. Т. 336. № 3. С. 368.
20. Abdel Rehim A.M. // Thermochem. Acta. 1975. V. 13. № 2. P. 231.
21. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Наука, 1969. 822 с.
22. Letort M.G. // Bull. Soc. Franc. Ceram. 1977. № 116. P. 39.
23. Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. Киев: Наук. думка, 1988. 200 с.
24. Sastri P., Lahiri A.K. // Met. Trans. B. 1985. V.16. № 1-4. P. 325.

25. *Belton G.R., Fruehan R.J.* // *Ibid.* 1970. V. 1. № 4. P. 781.
26. *Belton G.R., Fruehan R.J.* // *J. Phys. Chem.* 1967. V. 71. № 5. P. 1403.
27. *Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е.* Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 152 с.
28. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
29. *Семенов Г.А., Столярова В.Л.* Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Л.: Наука, 1990. 300 с.
30. *Шульц М.М., Столярова В.Л., Семенов Г.А., Шахматкин Б.А.* // *Физика и химия стекла.* 1979. Т. 5. № 6. С. 651.
31. *Коган В.Б.* Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 432 с.
32. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. М.: Мир, 1989. Ч. 1. 304 с.; Ч. 2. 360 с.
33. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* // *Докл. АН СССР.* 1951. Т. 78. № 2. С. 299.
34. *Klug F.J., Prochazka S., Doremus R.H.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1987. V. 70. № 10. P. 750.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО АРСЕНИДА ИНДИЯ

© 2000 г. В. М. Глазов, А. С. Малкова, А. С. Пашинкин

Московский институт электронной техники (Технический университет)

Поступила в редакцию 27.01.99 г.

Проведен анализ имеющихся литературных данных по теплоемкости твердого арсенида индия в интервале температур от 1 К до температуры плавления (1221 К). Выбраны наиболее надежные данные. Показано, что в области 300–414 К значения теплоемкости нуждаются в уточнении. Проведены новые измерения теплоемкости арсенида индия на калориметре ДСМ-2М при 350–540 К. На основании полученных результатов и наиболее достоверных литературных данных о теплоемкости арсенида индия для интервала 200–1221 К предложено новое уравнение температурной зависимости теплоемкости твердого InAs. Рассчитаны термодинамические функции для арсенида индия в интервале 298–1221 К.

Арсенид индия в виде сплавов и в индивидуальном состоянии широко используется в инфракрасной технике. Поэтому информация о его физико-химических и термодинамических свойствах представляет определенный научный и практический интерес. Теплоемкость арсенида индия определена в интервале от 1 К до его температуры плавления. Однако результаты не всех измерений “стыкуются” друг с другом. Поэтому наша задача – получение новых и выбор наиболее надежных данных по теплоемкости арсенида индия из имеющихся в литературе в интервале от 200 К и до температуры плавления.

Измерение теплоемкости арсенида индия в интервале 1–300 К были выполнены в работах [1–4] методом адиабатической калориметрии (табл. 1). Более ранние измерения [1, 2], охватывающие соответственно интервалы 11–273.2 К [1] и 1–34 К [2], хорошо согласуются между собой. На основании измерений [1] в известном справочном издании [5] рекомендованы значения стандартной энтропии и изменения энтальпии $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$. Результаты работ [3, 4] также близки к данным [1, 2], но погрешности измеренных величин теплоемкости несколько выше полученных в [1, 2]. Поэтому в дальнейшем мы будем отдавать предпочтение рекомендациям справочного издания [5], соответствующим результатам [1].

Температуры Дебая арсенида индия были рассчитаны различными методами [1, 3, 4, 6–8]. Обращает на себя внимание, что в интервале 260–310 К величина Θ_D изменяется незначительно и в среднем составляет 283 К. В табл. 2 представлены уравнения температурной зависимости теплоемкости арсенида индия при более высоких температурах (от 298 К до точки плавления). Эти же результаты совместно с измерениями при низких температурах представлены на рисунке. В табл. 3

приведены теплоемкости арсенида индия при 298.15 К, полученные методами “сброса”, адиабатической калориметрии и рассчитанные в настоящей работе по нашим и литературным данным.

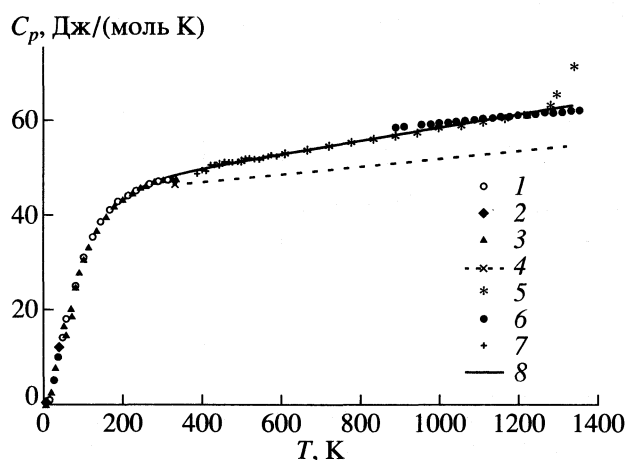
Обращает на себя внимание заметное отличие результатов работы [9] (табл. 2, рисунок) от остальных данных по теплоемкости InAs, полученных при высоких температурах. Это отличие, вероятно, объясняется тем, что измерения теплоемкости арсенида индия проводились в танталовых контейнерах, т.е., по-видимому, не исключены взаимодействия InAs с материалом контейнера при температурах выше 400–500 К в нагревательной печи [12].

Таблица 1. Некоторые термодинамические характеристики арсенида индия, рассчитанные по данным низкотемпературных измерений теплоемкости

S_{298}° Дж/(моль К)	$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$, Дж/моль	T, К	Источник
75.73	–	11–273.2	[1]
75.80	10314 ± 105	1–273.2	[1, 2]
75.73 ± 0.84	10329 ± 105	11–273.2	[5]
75.56	10230	5–298.15	[3, 4]

Таблица 2. Коэффициенты уравнений C_p , Дж/(моль К) = $a + bT - cT^2$ для арсенида индия выше 200 К

T, К	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	Источник
298–1200	44.35	8.368	–	[9]
414–1100	45.216	14.439	0.623285	[10]
800–1221	54.2	6.75	7.45	[11]
298–1221	44.349	15.081	1.3336	наши рекомендации



Теплоемкость твердого арсенида индия в интервале 200–1221 К по данным: 1 – [1], 2 – [2], 3 – [4, 5], 4 – [9], 5 – [10], 6 – [11], 7 – нашей работы; 8 – расчет по уравнению температурной зависимости теплоемкости, предложенному в этой работе.

Изменения энтальпии твердого арсенида индия определены в работе [10] в интервале температур от 414 К до точки плавления. Однако из приведенного в [10] рисунка очевидно, что значение $H_T^\circ - H_{300}^\circ$ плавно изменяется лишь до 1100 К. Далее изменения энтальпии с ростом температуры заметно увеличиваются (рисунок), что, по-видимому, связано с термической диссоциацией арсенида индия при высоких температурах. При “сбросе” кварцевого контейнера в калориметр происходят конденсация паров мышьяка и выделение дополнительного количества тепла, что и является заметным источником ошибок измерений при температуре выше 1100 К. Отметим, что в точке плавления арсенида индия давление пара мышьяка составляет 33.4 кПа [5], а согласно [11] – 15.4 кПа.

Таблица 3. Величины $C_{p, 298}$, Дж/(моль К), арсенида индия по данным различных измерений

C_p	Источник
45.69 (273.2 К)	[1]
47.57 ± 0.48	[3, 4]
46.8 ± 3.0	[9]
49.29	[10]
47.83	[11]
47.78 ± 0.35	рекомендации [5]
47.95 ± 0.35	наши рекомендации

Примечание. В [1, 3, 4] использован метод адиабатической калориметрии, в [9–11] – метод “сброса”. Значения $C_{p, 298} = 48.82$ и 51.92 Дж/(моль К) получены соответственно по уравнению из табл. 2 и по данным [10] с использованием уравнения $C_p = 49.388 + 8.481 \times 10^{-3} T$.

Ниже 414 К и до 298.15 К, как это можно понять, сравнивая соответствующие рисунок и таблицу в [10], теплоемкость определялась методом экстраполяции и для этого участка температур не отличается высокой точностью. Поэтому для интервала 414–1100 К по экспериментальным данным [10] мы получили новое трехчленное уравнение типа Майера–Келли (табл. 2). Теплоемкость твердого арсенида индия в интервале 800–1221 К измерена также методом “сброса” в работе [11]. Заметное влияние на результаты измерений теплоемкости, как было отмечено в [11], оказывает термическая диссоциация исследуемого соединения.

Наиболее подробно этот вопрос проанализирован авторами [11] для арсенида галлия. При конденсации паров мышьяка в момент “сброса” ампулы в калориметр выделяется дополнительное количество тепла, что является одним из существенных источников ошибок измерений. Авторы [11] показали, что дополнительное количество тепла определяется соотношением свободного объема рабочей ампулы (V_0) и объема навески (V) исследуемых соединений $A^{III}B^V$. Для измерения изменения энтальпии арсенида галлия [11] были выбраны размеры ампулы с соотношением $V_0/V = 1/3$, что при 1600 К давало дополнительное выделение тепла менее чем 0.3% от его общего количества. При измерении энтальпии и теплоемкости арсенида индия эта ошибка должна быть в ~ 3 – 7.5 раз меньше, что соответствует различию давлений диссоциации в точке плавления арсенидов индия и галлия [5, 11].

В табл. 3 приведены значения теплоемкости арсенида индия при стандартной температуре, полученные как методом адиабатической калориметрии, так и рассчитанные по уравнениям, найденным по результатам метода “сброса”. Анализ этих величин позволяет получить дополнительную информацию о достоверности тех или иных результатов измерений. Как следует из табл. 3, значения $C_{p, 298}$ полученные в работах [3, 4, 11], хорошо согласуются между собою, а также с более ранней рекомендацией справочного издания [5], основанной на измерениях, выполненных в работе [1]. Отметим, что согласование значения $C_{p, 298}$, рассчитанного по уравнению, полученному в работе [11], с результатами, найденными методом низкотемпературной адиабатической калориметрии в [3, 4], обусловлено способом расчета коэффициентов этого уравнения с использованием функции Шомейта [13] и справочных значений $C_{p, 298}$ [14]. Несколько хуже соответствуют перечисленным работам результаты измерений авторов [9]. Величина $C_{p, 298}$ в работе [10] может быть найдена только экстраполяцией, так как измерения изменения энтальпии арсенида индия проводились, начиная с 414 К. Приведенные в табл. 3 данные [10] заметно отличаются друг от друга в зависимости от способа их экстраполяции.

Таким образом, проведенный выше анализ показывает, что в интервале между 300 и 414 К теплоемкость арсенида индия экспериментально не определялась. Поэтому мы предприняли новые измерения теплоемкости InAs с тем, чтобы максимально возможно охватить этими измерениями указанный выше интервал температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплоемкость InAs измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в интервале 350–540 К с помощью калориметра ДСМ-2М. Методика измерений описана в [15, 16]. В работе использовали монокристаллический InAs, синтезированный из исходных материалов полупроводниковой степени чистоты. Концентрация носителей заряда в монокристалле составляла $\sim 10^{17}$ см³. Перед измерениями образец измельчали в агатовой ступке. Взвешивание проводили с точностью $\pm 2 \times 10^{-6}$ г. Навески имели массу 0.5–0.6 г. В качестве эталонного образца использовали корунд, аттестованный во ВНИИФТРИ. Проводились три серии измерений теплоемкости и их результаты усредняли. Погрешность измерений составляла $\sim \pm 3\%$. Полученные результаты представлены в табл. 4 и на рисунке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Используя данные [1, 3, 4] для интервала 200–300 К, результаты высокотемпературных измерений [10, 11] и данные настоящей работы, мы получили уравнение температурной зависимости теплоемкости арсенида индия для интервала 200–1221 К. Отметим, что на рисунке приведены значения теплоемкости арсенида индия, рассчитанные нами по величинам изменений энтальпии $H_{1152}^{\circ} - H_{300}^{\circ}$, $H_{1167}^{\circ} - H_{300}^{\circ}$ и $H_{1205}^{\circ} - H_{300}^{\circ}$ [10]. Эти величины C_p , как и следовало ожидать, согласно проведенному нами анализу результатов [10], завышены вследствие влияния процесса диссоциации арсенида индия при температурах выше 1100 К.

Величина теплоемкости при 298.15 К была принята согласно рекомендациям [5]. При вычислениях коэффициентов уравнения температурной зависимости теплоемкости статистической вес данных в интервале 200–300 К принимался равным 10, так как в этом интервале температур результаты были получены методом адиабатической калориметрии, а выше 300 К – единице, поскольку методы “сброса” и ДСК отличаются меньшей точностью. Принятые статистические веса соответствуют реальному соотношению точности результатов всех трех групп измерений.

В табл. 2 приведены коэффициенты трехчленного уравнения типа Майера–Келли, рассчитан-

Таблица 4. Теплоемкость C_p , Дж/(моль К), твердого арсенида индия

T, К	C_p	T, К	C_p
350	48.65	450	51.60
360	49.38	460	51.96
370	49.76	470	51.81
380	50.51	480	51.79
390	50.72	490	51.75
400	51.02	500	52.09
410	51.16	510	52.44
420	51.19	520	52.59
430	51.22	540	52.43
440	51.23		

Таблица 5. Термодинамические функции твердого арсенида индия (C_p , S_T° , $\Phi_T^{\times\times}$, Дж/(моль К); $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$, Дж/моль)

T, К	C_p	$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$	S_T°	$\Phi_T^{\times\times}$
298.15	47.95	–	$75.70 \pm 0.84^*$	74.70 ± 0.84
400	50.15	5000	90.1	77.6
500	51.96	10107	101.5	81.3
600	53.63	15387	111.1	85.5
700	55.23	20831	119.5	89.8
800	56.81	26433	127.0	94.0
900	58.36	32191	133.8	98.0
1000	59.90	38104	140.0	101.9
1100	61.43	44170	145.8	105.6
1200	62.95	50389	151.0	109.0
1221	63.27	51714	152.3	109.9

* Согласно рекомендациям [5].

ные нами методом наименьших квадратов. Наибольшее отклонение рассчитанных по этому уравнению и экспериментально найденных величин [11] наблюдается при ~ 800 К и составляет $\sim 1.6\%$. Величина $C_{p,298}$, найденная для арсенида индия по уравнению, полученному в настоящей работе (табл. 3), находится в согласии (в пределах погрешности) с рекомендованным в справочном издании [5] значением $C_{p,298}$ (табл. 3). Используя полученное нами уравнение и среднее значение энтропии арсенида индия (табл. 1), мы рассчитали термодинамические функции InAs для интервала 298.15–1221 К (табл. 5).

Таким образом, полученные в настоящей работе значения теплоемкости арсенида индия в интервале 350–540 К дополняют экспериментальные данные по теплоемкости InAs, что и позволи-

ло получить общее уравнение температурной зависимости теплоемкости вплоть до температуры плавления арсенида индия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Piesbergen U.* // Z. Naturforsch. 1963. В. 18-а. № 2. S. 141.
2. *Cetas T.C., Tilford C.R., Swenson C.A.* // Phys. Rev. 1968. V. 174. № 3. P. 835.
3. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Антюхов А.М.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 1. С. 96.
4. *Sirota N.N., Antjuchoy A.M., Novikov V.V., Fjodorov V.A.* // Crystal Res. and Technology. 1982. V. 17. № 3. P. 279.
5. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1971. Вып. V. 5351 с.
6. *Демиденко А.Ф.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИСиС, 1969. 17 с.
7. *Сирота Н.Н., Сидоров А.А.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 5. С. 1123.
8. *Глазов В.М., Пашинкин А.С.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 979.
9. *Cox R.H., Pool M.J.* // J. Chem. Engng Data. 1967. V. 12. № 2. P. 247.
10. *Lichter B.D., Sommelet P.* // Trans Metallurg. Soc. AIME. 1969. V. 245. № 2. P. 1021.
11. *Itagaki K., Yamaguchi K.* // Thermochim. Acta. 1990. V. 163. P. 1.
12. *Wenzel H., Dahlen A., Fattach A. et al.* // J. Cryst. Growth. 1991. V. 109. P. 191.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Т. 1. Кн. 1. 496 с.
14. *Barin I., Knacke O., Kubaschewski O.* Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement. Dusseldorf: Springer-Verlag, 1977. 861 s.
15. *Глазов В.М., Пашинкин А.С., Малкова А.С.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 38.
16. *Малкова А.С., Жаров В.В., Шмойлова Г.И., Пашинкин А.С.* // Там же. 1989. Т. 63. № 1. С. 41.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

НОНВАРИАНТНЫЕ ТОЧКИ И МОНОВАРИАНТНЫЕ
ЛИНИИ НА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММАХ БИНАРНЫХ,
ТРОЙНЫХ И ЧЕТВЕРНЫХ СИСТЕМ

© 2000 г. Н. А. Чарыков*, А. В. Румянцев*,
М. В. Чарыкова**, Б. А. Шахматкин***, С. В. Рузаев***

* Санкт-Петербургский технологический институт

** Санкт-Петербургский государственный университет

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

Поступила в редакцию 15.02.99 г.

Получены рекуррентные формулы для расчета числа невариантных точек и моновариантных линий на фазовых диаграммах бинарных, тройных и четверных систем. Рассмотрены запрещенные типы фазовых диаграмм, образование которых противоречит критериям устойчивости относительно конечных изменений состояния.

Топологические особенности фазовых диаграмм твердое тело–жидкость (диаграмм растворимости и плавкости) определяются, прежде всего, числом входящих в них топологических элементов, а именно, числом и типом невариантных точек, моновариантных линий, бивариантных поверхностей (полей) кристаллизации фаз и т.д. Цель данной работы состоит в установлении связи между числом этих элементов в многокомпонентной системе с числом элементов в ее подсистемах. В простейших случаях решение такой задачи тривиально. Например, если на диаграмме растворимости четырехкомпонентной системы (на диаграмме плавкости трехкомпонентной системы) присутствуют только те фазы, которые кристаллизуются уже в бинарных (однокомпонентных для диаграммы плавкости) подсистемах, то в такой системе реализуется одна невариантная точка (обязательно эвтоника или эвтектика) и три моновариантные линии в случае системы с общим ионом или же две невариантные точки (не обязательно эвтонического или эвтектического типа) и пять моновариантных линий в случае взаимной системы. Однако в более сложных случаях число различных топологических элементов диаграммы может исчисляться десятками. Хотя предлагаемые правила не в состоянии составить полномасштабную конкуренцию современным методам моделирования, дающим полную количественную картину фазовой диаграммы, тем не менее, вследствие своей простоты и общности, они могут существенно облегчить экспериментальное изучение фазовых диаграмм и позволяют, в частности, качественно проверить полноту и согласованность экспериментальных данных, подобно тому как, например, правило азеотропии

[1] оказывается полезным при экспериментальном изучении и проверке данных по равновесию жидкость–пар в многокомпонентных системах.

Сделаем несколько замечаний, касающихся рассматриваемых в настоящей работе объектов. Во-первых, речь пойдет только о поверхностях (линиях, точках) ликвидуса, т.е. любые превращения в субсолидусной области исключаются из рассмотрения полностью. Во-вторых, поскольку ранее было показано [2, 3], что изобарические диаграммы плавкости n -компонентных и изотермо-изобарические диаграммы растворимости $(n + 1)$ -компонентных систем топологически изоморфны (т.е. их топологическая структура определяется уравнениями, имеющими одинаковую форму) при использовании соответствующих концентрационных пространств (пространства “мольные доли компонентов x –температура T ” для диаграмм плавкости и сокращенного по растворителю пространства “мольные доли компонентов в солевом остатке (индексы Йенеке) y – химический потенциал растворителя μ_w ” для диаграмм растворимости), мы будем рассматривать такие диаграммы совместно.

Будут рассмотрены два типа систем: 1) системы с общим ионом $MX-NX-\dots-KX(-W)$ или $MX-MY-\dots-MZ(-W)$, где W – растворитель; в эту же группу войдут системы с недиссоциирующими в жидкой фазе компонентами и 2) взаимные системы, например, $MX-NX-MY-NY(-W)$, в жидкой фазе которых вследствие диссоциации формально протекает хотя бы одна обменная реакция, например, $MX + NY \rightleftharpoons NX + MY$. Мы не будем рассматривать системы, в которых переход твердой фазы в жидкую сопровождается необратимыми

(в данных условиях) химическими изменениями в первой (например, системы с сильным гидролизом) и нестабильные диагональные разрезы взаимных систем (т.е. системы типа $MX-NY$, в которых кристаллизация твердой фазы сопровождается таким изменением состава жидкой фазы, что он не может быть более представлен концентрациями MX и NY). Кроме того, приведенные выводы будут термодинамически строги только для систем с твердыми фазами постоянного состава или же с достаточно узкой областью нестехиометрии, хотя в ряде случаев окончательные формулы будут работать и для систем с твердыми растворами (см. ниже). Наконец, из рассмотрения исключены системы с расслаиванием в жидкой фазе.

С учетом вышесказанного докажем два вспомогательных положения.

Лемма 1. *На изотермо-изобарической диаграмме растворимости (изобарической диаграмме плавкости) n -компонентной системы не может существовать двух и более невариантных точек эвтонического или перитонического (эвтектического или перитектического) типов с одинаковым набором равновесных твердых фаз постоянного состава.*

Поясним терминологию. Под точкой эвтонического (эвтектического) типа мы будем понимать такую невариантную – при рассматриваемом закреплении температуры и давления – точку, в которой при испарении растворителя (при отводе тепла) протекает конгруэнтный процесс: образование всех сосуществующих в этой точке твердых фаз при постоянстве состава жидкой фазы. Если же при испарении растворителя (при отводе тепла) будет идти инконгруэнтный процесс (при постоянстве состава жидкой фазы часть твердых фаз будет растворяться (расплавляться), а часть – образовываться), то мы будем относить такую точку к перитоническому (перитектическому) типу. Кроме того, дополнительным условием является попарное несовпадение солевых (полных) составов твердых фаз.

Поведем доказательство “от противного”. Пусть при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ в n -компонентной системе имеется два конечно различающихся состава раствора l_1 и l_2 , равновесных с одним и тем же набором твердых фаз s_1, s_2, \dots, s_{n-1} . Объединим фазы в гетерогенные комплексы h_1 и h_2 и будем изменять их составы путем изменения только масс сосуществующих n фаз таким образом, чтобы окончательный брутто-состав гетерогенных комплексов совпал (это всегда возможно сделать, поскольку солевые составы n фаз для обоих гетерогенных комплексов линейно независимы). Так как в условиях фазового равновесия не фигурируют массы равновесных фаз, составы растворов l_1

и l_2 в таком процессе останутся, естественно, неизменными. В результате мы получим два конечно различающихся состояния гетерогенной системы, отвечающих одним и тем же массам компонентов, температуре и давлению, что противоречит критериям устойчивости гетерогенного комплекса относительно конечных изменений состояния (критерию бинадальной устойчивости). Любопытно отметить, что наличие таких невариантных точек никак не противоречит критериям устойчивости гетерогенного комплекса относительно бесконечно малых изменений состояния (критериям спиновальной устойчивости). Критерий бинадальной устойчивости накладывает на вид фазовой диаграммы ограничения, более жесткие, чем критерии спиновальной устойчивости, что, вообще говоря, ожидаемо. В частности, в тройной системе невозможность пересечения двух изотермо-изобарических нод при равновесии одной и той же твердой фазы с раствором следует из обоих критериев, а невозможность пересечения нод при равновесии различных твердых фаз с раствором – только из первого критерия.

Ход доказательства для случая изобарической диаграммы плавкости n -компонентной системы аналогичен. Пусть два расплава l_1 и l_2 равновесны с одним и тем же набором твердых фаз s_1, s_2, \dots, s_n , причем температуры невариантных равновесий различны: $T_1 \neq T_2$ (случай равенства температур эквивалентен разобранным выше случаю диаграммы растворимости). Изменяя массы сосуществующих фаз для первого гетерогенного комплекса h_1 (для определенности – более высокотемпературного), выровняем его брутто-состав со вторым комплексом. Понизим теперь температуру от T_1 до T_2 , тогда весь гетерогенный комплекс h_1 либо перейдет в смесь только твердых фаз (эвтектика), либо потеряет несколько твердых фаз (перитектика). В результате заданным массам компонентов, температуре и давлению будет отвечать два разных состояния системы, что опять противоречит критерию бинадальной устойчивости гетерогенного комплекса.

Лемма 2. *На изотермо-изобарической диаграмме растворимости (изобарической диаграмме плавкости) n -компонентной системы не может существовать двух и более невариантных точек проходного типа с одинаковым набором равновесных твердых фаз постоянного состава за исключением проходных точек с участием фазы конгруэнтного десольватирования (конгруэнтного полиморфного превращения).*

Терминология снова требует пояснения. Под проходной точкой мы будем понимать такую невариантную – при рассматриваемом закреплении температуры и давления – точку, в которой

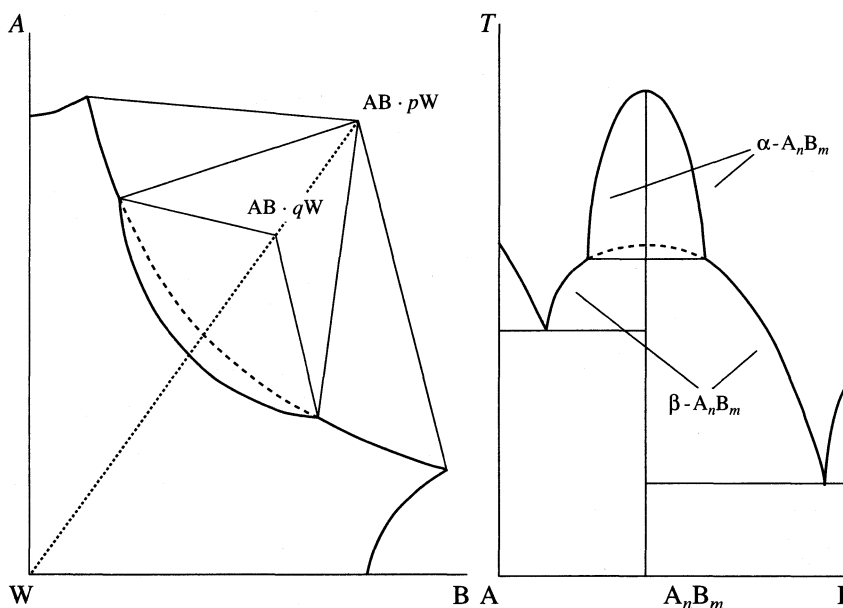


Рис. 1. Простейшие случаи фазовых диаграмм с твердой фазой “конгруэнтного десольватирования” $AB \cdot qW$ (слева) и “конгруэнтного полиморфного превращения” $A_n B_m$ (справа). Правая диаграмма может также рассматриваться как изотермо-изобарическая диаграмма растворимости тройной системы, построенная в координатах индексы Йенке–химический потенциал растворителя.

при испарении растворителя (при отводе тепла) протекает процесс, внешне подобный процессу в перитонических (перитектических) точках, но идущий без изменения массы жидкой фазы; при этом совпадает солевой (диаграммы растворимости; кристаллосольваты с различным содержанием растворителя) или же полный (диаграммы плавкости; полиморфные модификации вещества) состав двух из твердых фаз. Фазой конгруэнтного десольватирования (конгруэнтного полиморфного превращения) будем называть твердую фазу, обладающую следующими свойствами: 1) ее фигуративная точка лежит внутри симплекса составов (для диаграмм растворимости внутри солевой проекции симплекса составов) n -компонентной системы, но не на его сторонах и не в его вершинах; 2) образующее ее соединение способно (при рассматриваемых условиях) обратимо переходить в кристаллосольват с меньшим содержанием растворителя (диаграммы растворимости) или в другую полиморфную модификацию (диаграммы плавкости); 3) это соединение растворимо (плавится) конгруэнтно, и следовательно, в области метастабильных равновесий соединение с меньшим содержанием растворителя (низкотемпературная модификация) растворимо (плавится) также конгруэнтно. Простейшие случаи иллюстрирует рис. 1.

Доказательство леммы 2 сходно с доказательством леммы 1. Пусть на изотермо-изобарической диаграмме растворимости имеется два конечно различающихся состава раствора l_1 и l_2 ,

отвечающих равновесию с одним и тем же набором твердых фаз s_1, s_2, \dots, s_{n-1} , причем солевой состав каких-то двух совпадает ($Y^{(s_i)} = Y^{(s_j)}$). Пусть в бессольватном концентрационном пространстве фигуративные точки l_1 и l_2 находятся по одну сторону (в положении конъюнкции) от гиперплоскости, проходящей через фигуративные точки твердых фаз. Образует два гетерогенных комплекса h_1 и h_2 , одинаковые по массе солевых компонентов, смешивая в разных соотношениях фазы $l_1, s_1, s_2, \dots, s_{j-1}, s_{j+1}, \dots, s_{n-1}$ и фазы $l_2, s_1, s_2, \dots, s_{j-1}, s_{j+1}, \dots, s_{n-1}$ соответственно; при этом h_1 и h_2 будут отличаться только содержанием растворителя. Переведем теперь в h_1 часть фазы s_i в s_j , что, не изменяя солевого состава и не нарушая невариантного равновесия, изменит содержание растворителя в гетерогенном комплексе. В результате можно добиться совпадения концентрации растворителя без изменения состава растворов l_1 и l_2 , что снова противоречит критерию бинадальной устойчивости гетерогенного комплекса. Еще проще обстоит дело в случае диаграмм плавкости. Рассматриваемые переходные точки всегда отвечают одной и той же температуре – температуре полиморфного превращения фазы s_i в s_j . Поэтому образование двух одинаковых по массе компонентов гетерогенных комплексов h_1 и h_2 при смешении в разных соотношениях фаз $l_1, s_1, s_2, \dots, s_n$ и $l_2, s_1, s_2, \dots, s_n$ сразу

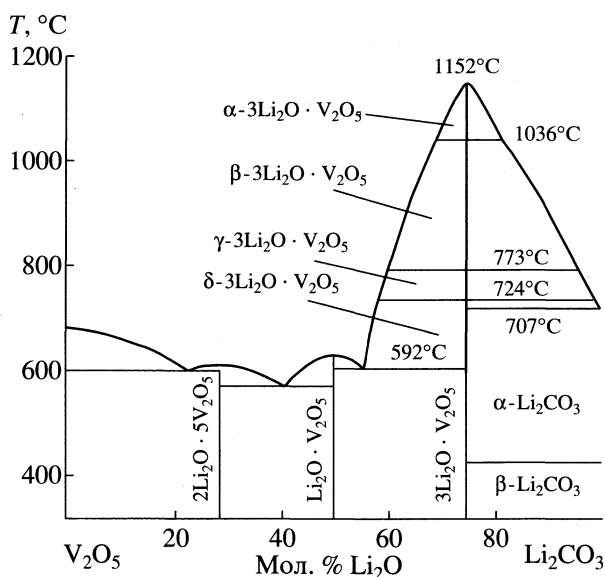


Рис. 2. Пример фазовой диаграммы бинарной системы с фазой "конгруэнтного полиморфного превращения" $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ (по данным работы [4]).

противоречит критерию бинальной устойчивости гетерогенного комплекса.

Понятно, что такие рассуждения неприменимы в случае, когда в соответствующем концентрационном пространстве фигуративные точки жидких фаз l_1 и l_2 находятся по разные стороны (в положении оппозиции) от гиперплоскости, проходящей через фигуративные точки твердых фаз, поскольку никаким изменением масс фаз невозможно добиться выравнивая составов гетерогенных комплексов, лежащих в разных полупространствах по отношению к указанной гиперплоскости. Именно эта ситуация может (но совершенно не обязана) реализовываться в случае фазы конгруэнтного десольватирования (конгруэнтного полиморфного превращения) – по определению последней.

Следует отметить, что, по-видимому, рассмотренные точки встречаются на диаграммах растворимости крайне редко. Хотя внутренние соединения, имеющие несколько кристаллосольватов, достаточно распространены, все они почему-то оказываются инконгруэнтно растворимыми. Возможно ситуация будет отличаться для высокотемпературных (и при высоких давлениях) диаграмм растворимости, сравнительно мало изученных в настоящее время, но для умеренных температур нам не удалось подобрать ни одного конкретного примера. Фазы конгруэнтного полиморфного превращения встречаются несколько чаще, хотя и здесь мы обнаружили только три примера (все – для бинарных систем) среди нескольких тысяч просмотренных диаграмм плавкости. Один из них представлен на рис. 2.

Леммы 1 и 2 имеют очевидные (но важные) следствия.

Следствие 1. При движении через инвариантную точку по изотермо-изобарической диаграмме растворимости тройной системы (по изобарической диаграмме плавкости бинарной системы) скачок солевого состава (полного состава) твердой фазы происходит в том же направлении, что и изменение состава раствора (расплава) для эвтонических и перитонических (эвтектических и перитектических) точек или, для проходных точек, скачок отсутствует вовсе.

Следствие 2. На изотермо-изобарической диаграмме растворимости (на изобарической диаграмме плавкости) n -компонентной системы не может существовать разбиенных элементов фазовых диаграмм, отвечающих кристаллизации одного и того же набора твердых фаз постоянного состава (исключение см. в лемме 2).

В простейшем случае – на диаграмме растворимости тройной системы (на диаграмме плавкости бинарной системы) не могут существовать две или более ветви кристаллизации одной и той же твердой фазы постоянного состава. Несмотря на очевидность этого утверждения, в литературе можно встретить диаграммы, противоречащие ему. Так, например, в работе [5] при подробном экспериментальном изучении политермических разрезов системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ определен следующий порядок кристаллизации стабильных твердых фаз при 30°C (от оси Na_2CO_3 к оси K_2CO_3): $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ и $2\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Сходный порядок расположения фаз и при 33°C , т.е. линия кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ снова врезана в линию кристаллизации Na_2CO_3 . Эти данные считаются "достаточно надежными" [6]. Справедливости ради, надо отметить, что, как было показано в более поздних работах, в этой системе есть области нестехиометрии составов твердых фаз, но и даже с учетом этого факта можно показать, что указанные данные противоречат критериям устойчивости.

Таким образом, элемент кристаллизации фазы (ветвь, поле, объем и т.д.) может располагаться на фазовой диаграмме единственным способом – замещая собой особую точку (метастабильную инвариантную точку, отвечающую необразованию этой фазы, или фигуративную точку соединения, в частном случае – вершину концентрационного симплекса). Появление элемента кристаллизации фазы постоянного состава (но не твердого раствора) на моновариантной ветви, в бивариантном поле, в тривариантном объеме и т.д. в принципе невозможно. Некоторые примеры даны на рис. 3 и 4.

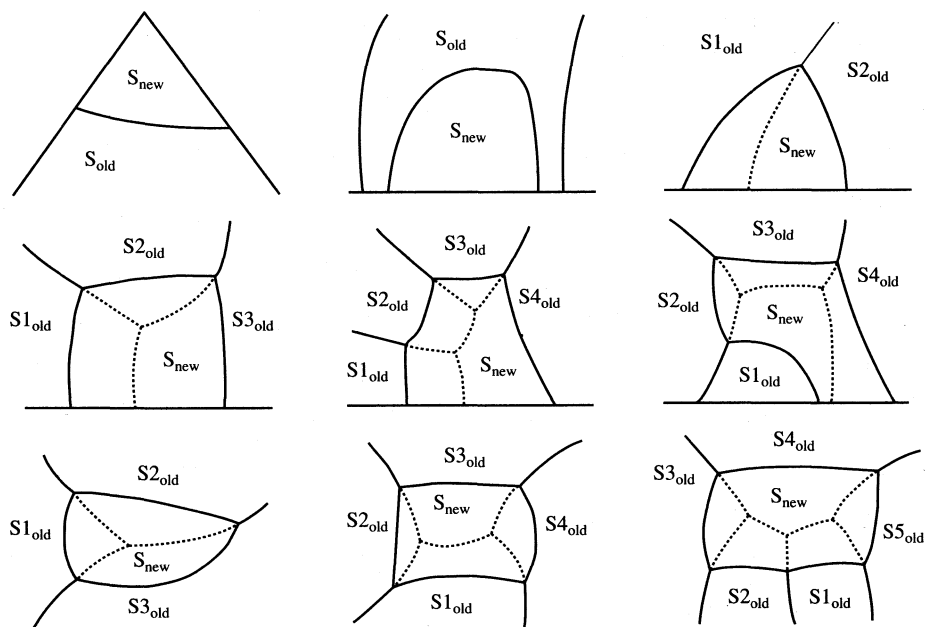


Рис. 3. Некоторые возможные варианты расположения поля кристаллизации твердой фазы постоянного состава на диаграммах растворимости четверных систем (проекция на плоскость безводных компонентов) и на диаграммах плавкости тройных систем. Прямыми линиями изображены стороны концентрационного треугольника, пунктирными кривыми – моновариантные линии, отвечающие метастабильным равновесиям необразования “новой” твердой фазы S_{new} , индексом “old” обозначены “старые” фазы.

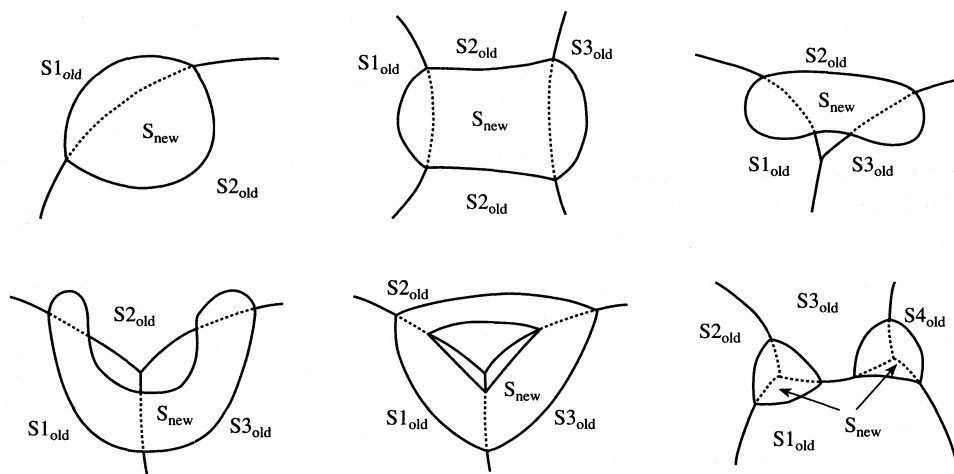


Рис. 4. Некоторые термодинамически невозможные (противоречащие критериям бинальной устойчивости) варианты расположения поля кристаллизации твердой фазы постоянного состава на диаграммах растворимости четверных систем (проекция на плоскость безводных компонентов) и на диаграммах плавкости тройных систем. Обозначения аналогичны рис. 3.

Перейдем, наконец, к формулам для расчета числа топологических элементов фазовых диаграмм.

ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНЫХ И ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Из лемм и их следствий сразу вытекает, что каждая появившаяся в системе фаза порождает

одну новую моновариантную ветвь кристаллизации и две новые инвариантные точки вместо одной старой (за исключением фазы конгруэнтного десольватирования (конгруэнтного полиморфного превращения), которая не поглощает инвариантных точек). В элементарной теории графов такая структура называется L -цепью с вершинами в инвариантных точках и моновариантными линиями в качестве ребер.

Обозначим верхним индексом число компонентов системы, диаграмму растворимости (плавкости) которой мы рассматриваем. Пусть задано: $R^{3(2)}$ – полное число твердых фаз, кристаллизующихся в системе; $R_D^{3(2)}$ – число твердых фаз с различающимся солевым (полным) составом; $R_S^{3(2)}$ – число твердых фаз, солевой (полный) состав которых совпадает с солевым (полным) составом одной из фаз из числа $R_D^{3(2)}$; $R_C^{3(2)}$ – число твердых фаз из $R_D^{3(2)}$, способных к образованию проходных точек конгруэнтного десольватирования (конгруэнтного полиморфного превращения); $R^{3(2)} = R_D^{3(2)} + R_S^{3(2)}$.

Необходимо определить: $N^{3(2)}$ – полное число невариантных точек в системе; $N_{EP}^{3(2)}$ – число эвтоник и перитоник (эвтектик и перитектик); $N_T^{3(2)}$ – число проходных точек ($N^{3(2)} = N_{EP}^{3(2)} + N_T^{3(2)}$); $L^{3(2)}$ – число моновариантных линий. Результат очевиден:

$$N^{3(2)} = R^{3(2)} - 1, \quad (1)$$

$$N_{EP}^{3(2)} = R_D^{3(2)} - 1, \quad (2)$$

$$N_T^{3(2)} = R_S^{3(2)} + R_C^{3(2)}, \quad (3)$$

$$L^{3(2)} = R^{3(2)}. \quad (4)$$

ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ ЧЕТВЕРНЫХ И ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

В этом случае каждая новая фаза порождает три новых ветви кристаллизации и $Z + 2$ новые невариантные точки вместо Z старых. Такая структура также представляет собой обыкновенный граф с вершинами в невариантных точках и моновариантными линиями в качестве ребер. Поведение фазы конгруэнтного десольватирования (конгруэнтного полиморфного превращения) не определено, в частности, она может порождать одну или более новых ветви кристаллизации и как поглощать, так и не поглощать невариантные точки. Поэтому мы исключим такие фазы из дальнейшего рассмотрения ($R_C^{4(3)} = 0$), тем более что ни на диаграммах растворимости четверных, ни на диаграммах плавкости тройных систем они до сих пор не найдены (см. выше).

Итак, пусть задано: $R^{4(3)}$ – полное число твердых фаз, кристаллизующихся в системе; $R_D^{4(3)}$ – число твердых фаз с различающимся солевым (полным) составом; $R_S^{4(3)}$ – число твердых фаз, солевой (полный) состав которых совпадает с со-

левым (полным) составом одной из фаз из числа $R_D^{4(3)}$ ($R^{4(3)} = R_D^{4(3)} + R_S^{4(3)}$). Кроме того, нам известно $\Sigma N^{3(2)}$, $\Sigma N_{EP}^{3(2)}$, $\Sigma N_T^{3(2)}$, $\Sigma L^{3(2)}$ – соответственно суммарное число всех невариантных, эвтонических и перитонических (эвтектических и перитектических), проходных точек, а также моновариантных линий во всех подсистемах рассматриваемой системы (для диаграммы растворимости подсистемами считаются три (в случае системы с общим ионом) или четыре (в случае взаимной системы) тройных системы, а для диаграммы плавкости соответственно три или четыре бинарных). Простой подсчет дает

$$N^{4(3)} = 2R^{4(3)} - \Sigma N^{3(2)} - 2, \quad (5)$$

$$N_{EP}^{4(3)} = 2R_D^{4(3)} - \Sigma N_{EP}^{3(2)} - 2, \quad (6)$$

$$N_T^{4(3)} = 2R_S^{4(3)} - \Sigma N_T^{3(2)}. \quad (7)$$

Число моновариантных линий в случае взаимных систем на единицу больше, чем для систем с общим ионом

$$L^{4(3)} = 3R^{4(3)} - \Sigma L^{3(2)} \quad (8a)$$

(системы с общим ионом),

$$L^{4(3)} = 3R^{4(3)} - \Sigma L^{3(2)} + 1 \quad (\text{взаимные системы}). \quad (8b)$$

К сожалению, не удается получить формулу для отдельного расчета числа эвтонических (эвтектических) и числа перитонических (перитектических) точек по данным об их числе в подсистемах. Это происходит вследствие того, что при движении по моновариантным линиям, бивариантным поверхностям и т.д. могут встречаться точки (линии и т.д.) смены типа фазовых процессов, в которых конгруэнтный процесс кристаллизации сменяется инконгруэнтным и наоборот, причем наличие подобных элементов является топологической особенностью строения конкретной фазовой диаграммы.

ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ ПЯТИ- И БОЛЕЕ КОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ ЧЕТЫРЕХ- И БОЛЕЕ КОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Число элементов таких фазовых диаграмм не является инвариантом числа кристаллизующихся твердых фаз и числа элементов фазовых диаграмм подсистем, а зависит от топологического строения конкретной диаграммы. Поэтому вывести общие формулы в принципе не представляется возможным. Этот факт иллюстрирует рис. 5, на котором приведено несколько вариантов появления объемов кристаллизации фазы, при которых порождается различное количество новых невариантных точек и моновариантных линий.

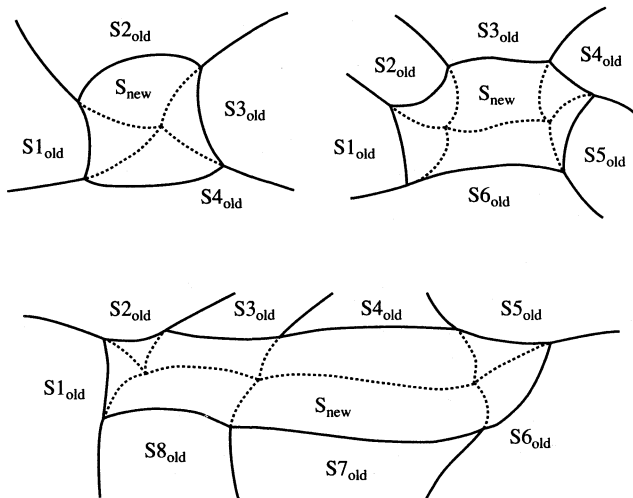


Рис. 5. Некоторые незапрещенные критериями термодинамической устойчивости варианты появления объема кристаллизации “новой” фазы, при которых порождается различное число “новых” топологических элементов (например, по часовой стрелке, три, четыре и пять нонвариантных точек). Солевая проекция диаграммы растворимости пятерной системы или диаграмма плавкости четверной системы. Для упрощения рисунка некоторые “новые” моновариантные линии не приведены. Обозначения аналогичны рис. 3.

держщей анклавов, петель и т.д.), строго определено и равно четырем (тем более определено число цветов, необходимых для раскраски L -цепи). Однако не существует минимального числа цветов, необходимых для раскраски объемной структуры, так как оно определяется топологией этой структуры.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ С КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Любопытно отметить, что полученные выше формулы в очень многих случаях справедливы и для систем с кристаллизацией твердых растворов, если при определении понятия твердой фазы следовать известной формулировке Ван-дер-Ваальса, т.е. различать две фазы одного качественного состава (например, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (моноклинный) и $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ромбический)), когда они описываются разными уравнениями состояния. При этом необходимым условием принадлежности совокупности твердых растворов одной твердой фазе является сохранение типа сингонии кристаллографического строения в рассматриваемом диапазоне составов. Тем не менее для систем, в которых присутствуют широкие области твердых растворов, полагаться на полученные в работе правила нельзя. Так, при просмотре справочников по диаграммам плавкости были обнаружены единичные системы, “нарушающие” лемму 1, в

Нельзя сказать, что этот факт является абсолютно неожиданным. Из теории графов известно [7], что минимальное число цветов, необходимых для раскраски плоской географической карты (не со-

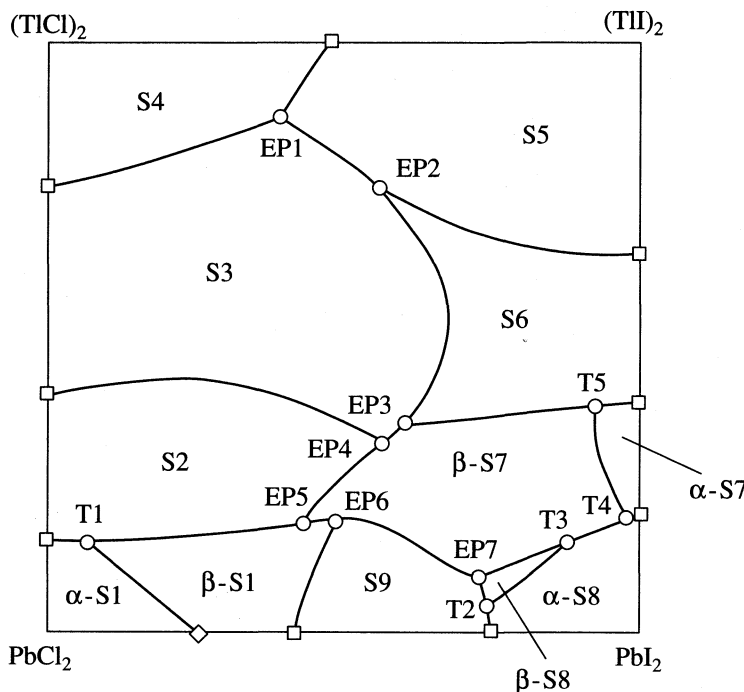


Рис. 6. Диаграмма плавкости четверной взаимной системы Tl, Pb || Cl, I по данным работы [8]. Расшифровка обозначений дана в тексте.

результате чего реализуются поля кристаллизации подобные изображенным в левом верхнем углу на рис. 4.

В заключение приведем конкретный пример расчета по формулам (5)–(8). Обратимся к фазовой диаграмме системы $Tl, Pb \parallel Cl, I$ (рис. 6), которая, согласно [9] состоит из полей кристаллизации α - и β - $PbCl_2$ (S1), $TlCl \cdot 2PbCl_2$ (S2), $3TlCl \cdot PbCl_2$ (S3), $TlCl$ (S4), TlI (S5), $3TlI \cdot PbI_2$ (S6), α - и β - $TlI \cdot PbI_2$ (S7), α - и β - PbI_2 (S8), $PbI_2 \cdot PbCl_2$ (S9).

Таким образом, в системе присутствует $R_D^{4(3)} = 9$ фаз с попарно различающимся составом; $R_S^{4(3)} = 3$ (S1, S7 и S8) фаз, состав которых дублируется; общее число фаз $R^{4(3)} = 12$. В бинарных подсистемах $\Sigma N_{EP}^{3(2)} = 3 + 1 + 3 + 2 = 9$ эвтектических и перитектических точек (изображены квадратами, подсчет по часовой стрелке от фигуративной точки $PbCl_2$) и одна проходная точка на стороне $PbCl_2$ – PbI_2 (изображена ромбом; $\Sigma N_T^{3(2)} = 1$), общее же число инвариантных точек $\Sigma N^{3(2)} = 10$. Число моновариантных линий в бинарных подсистемах $\Sigma L^{3(2)} = 4 + 2 + 4 + 4 = 14$. Согласно формулам (5)–(7) и (8б), мы должны ожидать в тройной системе $N_T^{4(3)} = 2 \times 3 - 1 = 5$ проходных точек (на рисунке обозначены T1–T5), $N_{EP}^{4(3)} = 2 \times 9 - 9 - 2 = 7$ эвтоник и перитоник (обозначены EP1–EP7), а всего $N^{4(3)} = 2 \times 12 - 10 - 2 = 12$ инвариантных точек. Кроме того, в тройной системе реализуются $L^{4(3)} = 3 \times 12 - 14 + 1 = 24$ моновариантные линии (на рисунке не пронумерованы; при подсчете следует не забыть короткие ветви, в частности от точки T4 к стороне TlI – PbI_2).

Полученные формулы были проверены на значительном числе фазовых диаграмм самой различной природы (солевые, оксидные, металлические и др.), включая диаграммы с образованием одного или нескольких внутренних соединений, с полиморфными превращениями в поле внутренних соединений, а также диаграммы с очень большим числом топологических элементов. Однако при их использовании следует помнить, что они получены для систем без расслаивания в жидкой фазе, не учитывают субсолидусные превращения и не пригодны для твердых фаз с широкой областью нестехиометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32445а и 97-03-32298а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуриков Ю.В. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 1980.
2. Филиппов В.К., Соколов В.А. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 8. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 3–34.
3. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 39.
4. Reisman A., Mineo J. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 1182.
5. Hill A., Miller J. // J. Amer. Chem. Soc. 1927. V. 49. P. 674.
6. Bain J. // Ibid. 1927. V. 49. P. 27.
7. Зыков А.А. Основы теории графов. М.: Наука, 1987. 381 с.
8. Ильясов И.И., Бергман А.Г. // Журн. неорган. химии. 1957. Т. 2. С. 2771.
9. Бергман А.Г., Коробка Е.И. // Там же. 1959. Т. 4. С. 110.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.123.7

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Na, K, Mg, Ca || SO₄,
Cl–H₂O ПРИ 25°C В ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГАЛИТА**

© 2000 г. Л. Солиев

Таджикский государственный педагогический университет имени К. Джуроева, Душанбе

Поступила в редакцию 17.02.99 г.

Методом трансляции исследованы фазовые равновесия в системе Na, K, Mg, Ca || SO₄, Cl–H₂O при 25°C в области кристаллизации галита. Установлено, что галит участвует в формировании 23 невариантных точек, 61 моновариантной кривой и 51 дивариантного поля исследуемой системы. Построен фрагмент диаграммы фазовых равновесий системы в области кристаллизации галита.

Галит – одна из основных равновесных твердых фаз шестикомпонентной взаимной системы Na, K, Mg, Ca || SO₄, Cl–H₂O, известной также как “морской”. Поэтому подавляющее большинство работ, посвященных растворимости в данной системе, выполнено в области насыщения растворов галитом [1]. В работах [2, 3] предпринята попытка рассчитать состояние парагенеза фаз в невариантных точках приведенной системы методом минимизации энергии Гиббса. Однако, как отмечают сами авторы, применение данного метода для исследования систем с числом компонентов более пяти ограничено высокими требованиями к точности исходных данных, которые трудно выполнить для многокомпонентных систем.

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых равновесий в системе Na, K, Mg, Ca || SO₄, Cl–H₂O в областях насыщения галитом при 25°C методом трансляции [4]. Условия применения метода для прогнозирования фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах и построения с его помощью диаграмм фазовых равновесия рассмотрены в [5, 6]. Ранее этим методом были исследованы фазовые равновесия приведенной системы в областях кристаллизации арканита [7], шенита и леонита [8], каинита [9], сильвина [10] и астраханита [11].

Для прогнозирования возможных фазовых равновесий в области шестикомпонентного состава исследуемой системы, насыщенной галитом, необходимо знание фазового состава невариантных точек области пятикомпонентного состава с его участием. В области пятикомпонентного состава галит участвует в формировании следующих невариантных точек пятикомпонентных систем [7]:

система NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂–H₂O: $E_1^5 = \text{Ga}$, Кр, Тх, Са.6; $E_2^5 = \text{Ga}$, Би, Кр, Тх; $E_3^5 = \text{Ga}$, Кр, Си, Са.6;

система Na, K, Mg || SO₄, Cl–H₂O: $E_{17}^5 = \text{Ga}$, Ас, Ше, Эпс; $E_{18}^5 = \text{Ga}$, Ас, Гз, Те; $E_{19}^5 = \text{Ga}$, Каи, Ск, Эпс; $E_{20}^5 = \text{Ga}$, Кр, Ск, Mg.5; $E_{21}^5 = \text{Ga}$, Кр, Mg.4; $E_{22}^5 = \text{Ga}$, Би, Кр, Mg.4; $E_{23}^5 = \text{Ga}$, Каи, Кр, Ск; $E_{24}^5 = \text{Ga}$, Каи, Кр, Си; $E_{25}^5 = \text{Ga}$, Каи, Лео, Эпс; $E_{26}^5 = \text{Ga}$, Ас, Гз, Ше; $E_{27}^5 = \text{Ga}$, Гз, Си, Ше; $E_{28}^5 = \text{Ga}$, Каи, Си, Ше; $E_{29}^5 = \text{Ga}$, Лео, Ше, Эпс; $E_{30}^5 = \text{Ga}$, Каи, Лео, Ше;

система Na, K, Ca || SO₄, Cl–H₂O: $E_{48}^5 = \text{Ga}$, Гб, Гп, Сн; $E_{51}^5 = \text{Ga}$, Гп, Си, Са.6; $E_{52}^5 = \text{Ga}$, Гб, Гз, Те; $E_{53}^5 = \text{Ga}$, Гб, Гз, Сн; $E_{54}^5 = \text{Ga}$, Гз, Си, Сн; $E_{55}^5 = \text{Ga}$, Гп, Си, Сн;

система Na, Mg, Ca || SO₄, Cl–H₂O: $E_{57}^5 = \text{Ga}$, Гп, Тх, Са.6; $E_{58}^5 = \text{Ga}$, Ас, Гб, Гп; $E_{59}^5 = \text{Ga}$, Ас, Гп, Эпс; $E_{61}^5 = \text{Ga}$, Би, Тх, Mg.4; $E_{62}^5 = \text{Ga}$, Би, Гп, Тх; $E_{63}^5 = \text{Ga}$, Ас, Гб, Те; $E_{64}^5 = \text{Ga}$, Гп, Ск, Эпс; $E_{65}^5 = \text{Ga}$, Гп, Ск, Mg.5; $E_{66}^5 = \text{Ga}$, Гп, Mg.4, Mg.5; $E_{67}^5 = \text{Ga}$, Би, Гп, Mg.4.

Здесь и далее буквой *E* обозначена невариантная точка с верхним индексом, указывающим на ее кратность, и нижним индексом, указывающим на ее порядковый номер. Номера точек сохранены теми же, что и в [7]. Приняты следующие обозначения: Ga – галит NaCl, Кр – карналлит

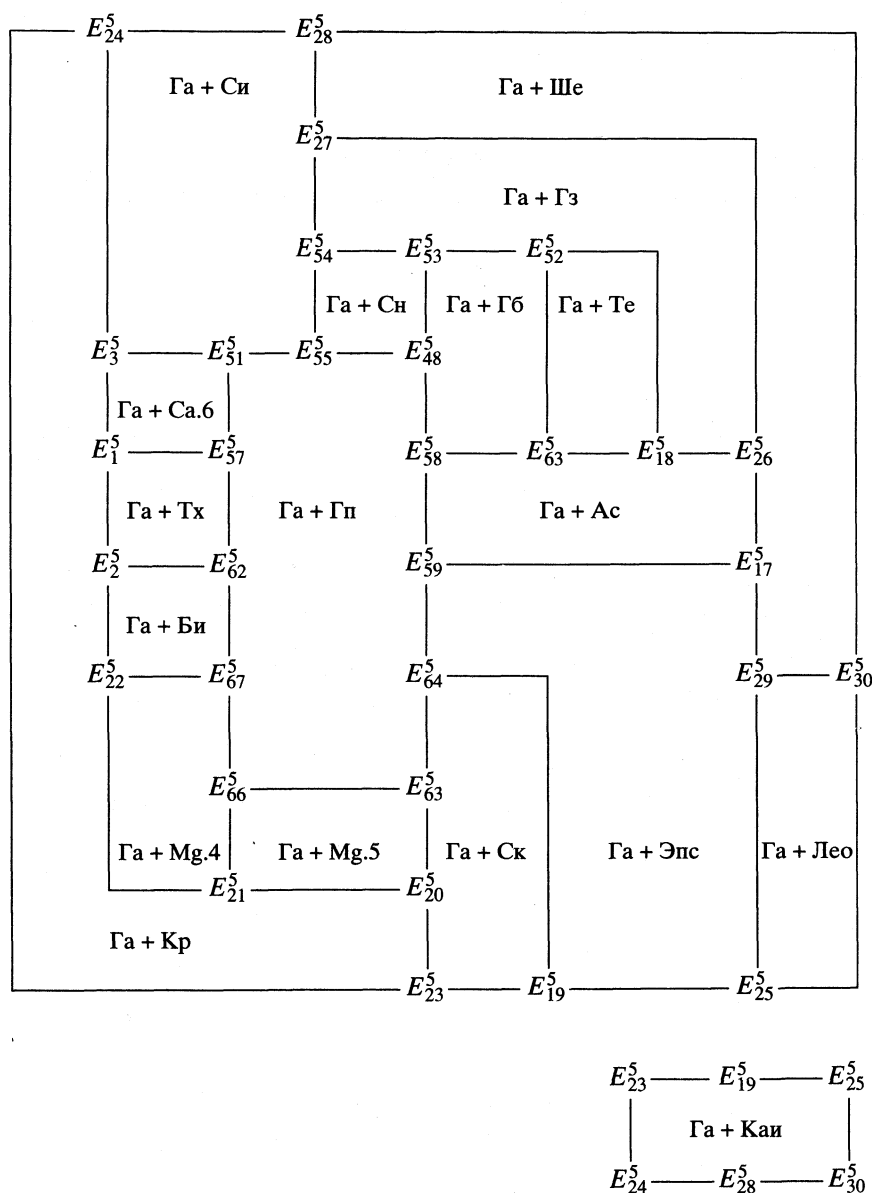
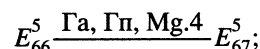
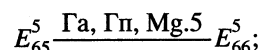
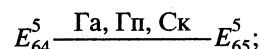
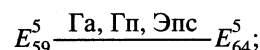
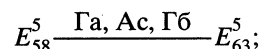
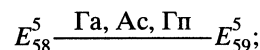
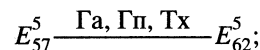
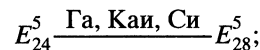
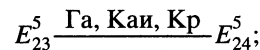
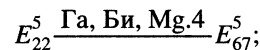
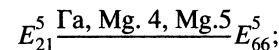
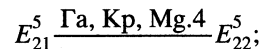
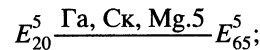
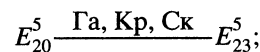
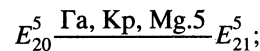
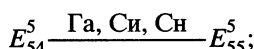
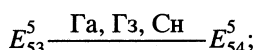
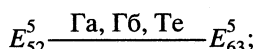
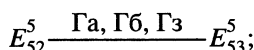
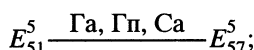
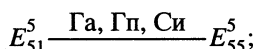
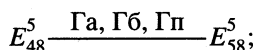
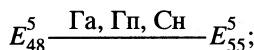
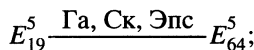
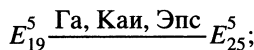
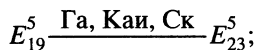
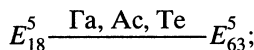
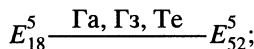
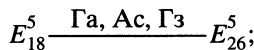
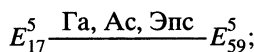
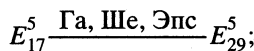
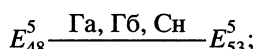
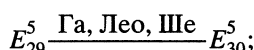
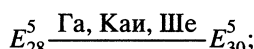
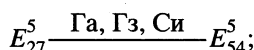
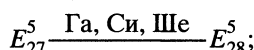
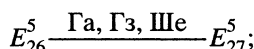
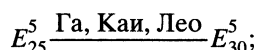
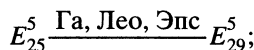
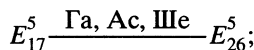
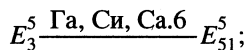
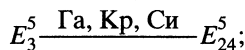
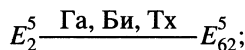
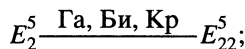
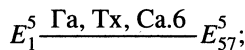
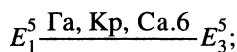
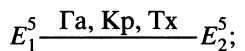


Рис. 1. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na, K, Mg, Ca || SO₄, Cl-H₂O при 25°C в области кристаллизации галита на уровне пятикомпонентного состава.

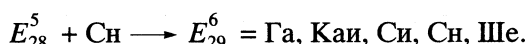
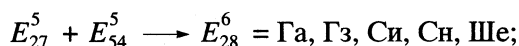
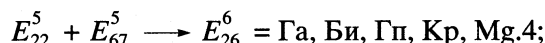
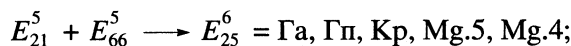
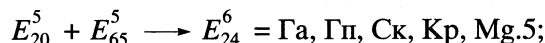
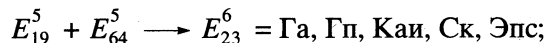
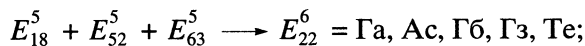
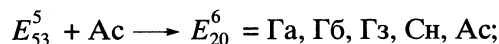
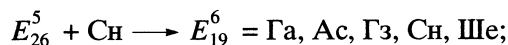
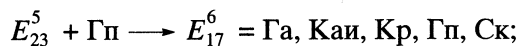
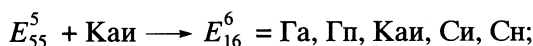
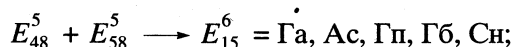
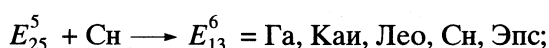
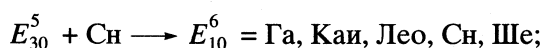
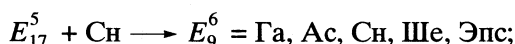
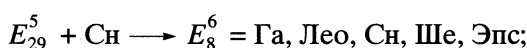
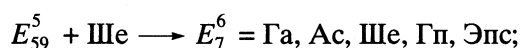
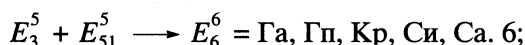
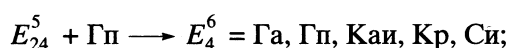
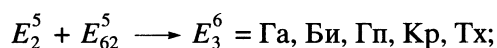
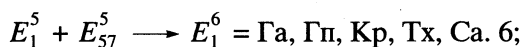
KCl · MgCl₂ · 6H₂O, Тх – тахидрит CaCl₂ · 2MgCl₂ · 12H₂O, Са.6 – CaCl₂ · 6H₂O, Би – бишофит MgCl₂ · 6H₂O, Си – сильвин KCl, Ас – астраханит Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O, Гз – глазерит 3K₂SO₄ · Na₂SO₄, Те – тенардит Na₂SO₄, Каи – каинит KCl · MgSO₄ · 3H₂O, Ск – сакиит MgSO₄ · 6H₂O, Эпс – эпсомит MgSO₄ · 7H₂O, Mg.5 – MgSO₄ · 5H₂O, Mg.4 – MgSO₄ · 4H₂O, Лео – леонит K₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O, Ше – шенит K₂SO₄ · MgSO₄ · 6H₂O, Гб – глауберит Na₂SO₄ · CaSO₄, Гп – гипс CaSO₄ · 2H₂O, Сн – сингенит K₂SO₄ · CaSO₄ · H₂O.

Схематическая диаграмма фазовых равновесий исследуемой системы в области пятикомпо-

нентного состава с участием галита представлена на рис. 1. На ней отражены все элементы строения диаграммы фазовых равновесий (инвариантные точки, моновариантные кривые и дивариантные поля), характерные для исследуемой системы в приведенных условиях, а также взаимное расположение этих геометрических образов. Фазовый состав пяттерных инвариантных точек приведен выше. Фазовый состав дивариантных полей отражен на диаграмме (рис. 1). Фазовый состав моновариантных кривых, проходящих между пяттерными инвариантными точками, приведен ниже:



Трансляция пяттерных неинвариантных точек в область шестикомпонентного состава системы, согласно методике, описанной в [5], дает следующие шестерные неинвариантные точки с равновесными твердыми фазами:



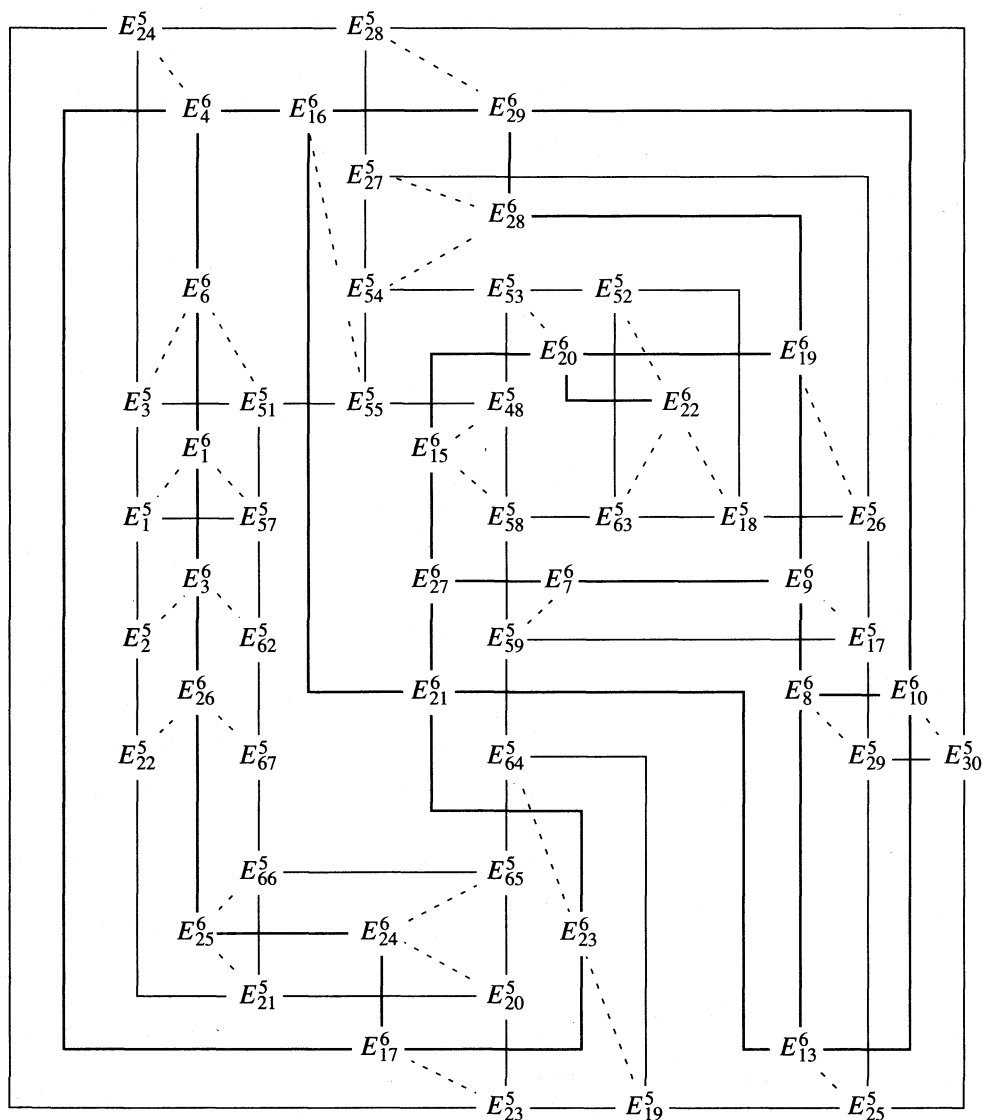


Рис. 2. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы Na, K, Mg, Ca || SO₄, Cl-H₂O при 25°C в области кристаллизации галита на уровне шестикомпонентного состава.

Таким образом, инвариантные точки $E_1^6, E_3^6, E_6^6, E_{15}^6, E_{22}^6 - E_{26}^6, E_{28}^6$ и E_{29}^6 образованы по типу “сквозной”, инвариантные точки $E_7^6 - E_{10}^6, E_{13}^6, E_{16}^6, E_{17}^6, E_{19}^6, E_{20}^6$ и E_{29}^6 – по типу “односторонней”, инвариантные точки E_{21}^6 и E_{27}^6 – по типу “промежуточной” трансляции [5].

На рис. 2 приведена схематическая диаграмма фазовых равновесий исследуемого фрагмента системы в области шестикомпонентного состава, причем элементы строения диаграммы в областях пяти- и шестикомпонентного составов совмещены. Тонкие сплошные линии отражают мо-

новариантные кривые области пятикомпонентного состава, а толстые сплошные линии – моновариантные кривые области шестикомпонентного состава. Пунктирные линии указывают направления трансляции пяттерных инвариантных точек.

Фазовый состав равновесных твердых фаз, характерных для пяттерных инвариантных точек и проходящих моновариантных кривых между ними, а также шестерных инвариантных точек, приведен выше. Для моновариантных кривых, проходящих между шестерными инвариантными точками, характерен следующий фазовый состав осадков:

$E_1^6 \text{ Га, Гп, Кр, Тх} E_3^6;$	$E_8^6 \text{ Га, Лео, Сн, Эпс} E_{13}^6;$	$E_{17}^6 \text{ Га, Гп, Кр, Ск} E_{24}^6;$
$E_1^6 \text{ Га, Гп, Кр, Са.6} E_6^6;$	$E_9^6 \text{ Га, Ас, Сн, Ше} E_{19}^6;$	$E_{19}^6 \text{ Га, Ас, Гз, Сн} E_{20}^6;$
$E_3^6 \text{ Га, Би, Гп, Кр} E_{26}^6;$	$E_{10}^6 \text{ Га, Кай, Лео, Сн} E_{13}^6;$	$E_{19}^6 \text{ Га, Гз, Сн, Ше} E_{28}^6;$
$E_4^6 \text{ Га, Гп, Кр, Си} E_6^6;$	$E_{10}^6 \text{ Га, Кай, Сн, Ше} E_{29}^6;$	$E_{20}^6 \text{ Га, Ас, Гб, Гз} E_{22}^6;$
$E_4^6 \text{ Га, Гп, Кай, Си} E_{16}^6;$	$E_{13}^6 \text{ Га, Кай, Сн, Эпс} E_{21}^6;$	$E_{21}^6 \text{ Га, Гп, Кай, Эпс} E_{23}^6;$
$E_4^6 \text{ Га, Гп, Кай, Кр} E_{17}^6;$	$E_{15}^6 \text{ Га, Ас, Гб, Сн} E_{20}^6;$	$E_{21}^6 \text{ Га, Гп, Сн, Эпс} E_{27}^6;$
$E_7^6 \text{ Га, Ас, Ше, Эпс} E_9^6;$	$E_{15}^6 \text{ Га, Ас, Гп, Сн} E_{27}^6;$	$E_{24}^6 \text{ Га, Гп, Кр, Mg.5} E_{25}^6;$
$E_7^6 \text{ Га, Ас, Гп, Эпс} E_{27}^6;$	$E_{16}^6 \text{ Га, Кай, Гп, Сн} E_{21}^6;$	$E_{25}^6 \text{ Га, Гп, Кр, Mg.4} E_{26}^6;$
$E_8^6 \text{ Га, Сн, Ше, Эпс} E_9^6;$	$E_{16}^6 \text{ Га, Кай, Си, Сн} E_{29}^6;$	$E_{28}^6 \text{ Га, Си, Сн, Ше} E_{29}^6.$
$E_8^6 \text{ Га, Лео, Сн, Ше} E_{10}^6;$	$E_{17}^6 \text{ Га, Гп, Кай, Ск} E_{23}^6;$	

Исследуемая система в области кристаллизации галита характеризуется наличием 51 дивариантного поля тринасыщения, 48 из которых образованы в результате трансляции моновариантных кривых области пятикомпонентного состава, а три поля (Га + Лео + Сн, Га + Сн + Ше и Га + Гп + Кр) – как

результат оконтуривания поверхности системы неинвариантными точками и проходящими между ними моновариантными кривыми области шестикомпонентного состава. Перечень дивариантных полей и их контуры на диаграмме исследуемого фрагмента системы приведены в таблице.

Равновесные твердые фазы и контуры дивариантных полей тринасыщения на изотерме (25°C) системы Na, K, Mg, Ca || SO₄, Cl–H₂O в области кристаллизации галита (рис. 2)

Фазы	Контуры	Фазы	Контуры
Га, Кр, Тх	$E_1^5 \text{ --- } E_1^6 \text{ --- } E_3^6$	Га, Ас, Ше	$E_{17}^5 \text{ --- } E_9^6$
	$E_2^5 \text{ --- } E_2^6$		$E_{26}^5 \text{ --- } E_{19}^6$
Га, Кр, Са.6	$E_1^5 \text{ --- } E_1^6$	Га, Ше, Эпс	$E_{17}^5 \text{ --- } E_9^6$
	$E_3^5 \text{ --- } E_6^6$		$E_{29}^5 \text{ --- } E_8^6$
Га, Тх, Са.6	$E_1^5 \text{ --- } E_1^6$	Га, Ас, Эпс	$E_{17}^5 \text{ --- } E_9^6$
	$E_{57}^5 \text{ --- } E_1^6$		$E_{59}^5 \text{ --- } E_7^6$
Га, Би, Кр	$E_2^5 \text{ --- } E_3^6$	Га, Ас, Гз	$E_{18}^5 \text{ --- } E_{22}^6 \text{ --- } E_{20}^6$
	$E_{22}^5 \text{ --- } E_2^6$		$E_{26}^5 \text{ --- } E_{19}^6$
Га, Би, Тх	$E_2^5 \text{ --- } E_3^6$	Га, Гз, Те	$E_8^5 \text{ --- } E_{22}^6$
	$E_{62}^5 \text{ --- } E_3^6$		$E_{52}^5 \text{ --- } E_{22}^6$
Га, Кр, Си	$E_3^5 \text{ --- } E_6^6$	Га, Ас, Те	$E_{18}^5 \text{ --- } E_{22}^6$
	$E_{24}^5 \text{ --- } E_4^6$		$E_{63}^5 \text{ --- } E_{22}^6$

Таблица. Продолжение

Фазы	Контуры	Фазы	Контуры
Га, Си, Са.6	E_3^5 - - - - - E_6^6 E_{51}^5 - - - - -	Га, Каи, Ск	E_{19}^5 - - - - - E_{23}^6 E_{23}^5 - - - - - E_{17}^6
Га, Каи, Эпс	E_{19}^5 - - - E_{23}^6 - - - E_{21}^6 E_{25}^5 - - - - - E_{13}^6	Га, Каи, Кр	E_{23}^5 - - - - - E_{17}^6 E_{24}^5 - - - - - E_4^6
Га, Ск, Эпс	E_{19}^5 - - - - - E_{23}^6 E_{64}^5 - - - - -	Га, Каи, Си	E_{24}^5 - - - E_4^6 - - - E_{16}^6 E_{28}^5 - - - - - E_{29}^6
Га, Кр, Mg.5	E_{20}^5 - - - - - E_{24}^6 E_{23}^5 - - - - - E_{17}^6	Га, Каи, Лео	E_{25}^5 - - - - - E_{13}^6 E_{30}^5 - - - - - E_{10}^6
Га, Ск, Mg.5	E_{20}^5 - - - - - E_{24}^6 E_{65}^5 - - - - -	Га, Гз, Ше	E_{26}^5 - - - - - E_{19}^6 E_{27}^5 - - - - - E_{28}^6
Га, Кр, Mg.5	E_{21}^5 - - - E_{25}^6 - - - E_{26}^6 E_{22}^5 - - - - - E_2^6	Га, Си, Ше	E_{27}^5 - - - - - E_{28}^6 E_{28}^5 - - - - - E_{29}^6
Га, Mg.4, Mg.5	E_{21}^5 - - - - - E_{25}^6 E_{66}^5 - - - - -	Га, Гз, Си	E_{27}^5 - - - - - E_{28}^6 E_{54}^5 - - - - -
Га, Би, Mg.4	E_{22}^5 - - - - - E_{26}^6 E_{67}^5 - - - - -	Га, Каи, Ше	E_{28}^5 - - - - - E_{29}^6 E_{30}^5 - - - - - E_{10}^6
Га, Лео, Ше	E_{29}^5 - - - - - E_8^6 E_{30}^5 - - - - - E_{10}^6	Га, Гз, Сн	E_{53}^5 - - - E_{20}^6 - - - E_{19}^6 E_{54}^5 - - - - - E_{28}^6
Га, Гб, Сн	E_{48}^5 - - - - - E_{15}^6 E_{53}^5 - - - - - E_{20}^6	Га, Си, Сн	E_{54}^5 - - - E_{28}^6 - - - E_{29}^6 E_{55}^5 - - - - - E_{16}^6
Га, Гп, Сн	E_{48}^5 - - - E_{15}^6 - - - E_{27}^6 E_{55}^5 - - - E_{16}^6 - - - E_{21}^6	Га, Гп, Тх	E_{57}^5 - - - - - E_1^6 E_{62}^5 - - - - - E_3^6
Га, Гб, Гп	E_{48}^5 - - - - - E_{15}^6 E_{58}^5 - - - - -	Га, Ас, Гп	E_{58}^5 - - - E_{15}^6 - - - E_{27}^6 E_{59}^5 - - - - - E_7^6

Таблица. Окончание

Фазы	Контуры	Фазы	Контуры
Га, Гп, Си	E_{51}^5 - - - - E_6^6 ——— E_4^6 E_{55}^5 - - - - - E_{16}^6	Га, Ас, Гб	E_{58}^5 - - - - E_{15}^6 ——— E_{20}^6 E_{65}^5 - - - - - E_{22}^6
Га, Гп, Са.6	E_{51}^5 - - - - - E_6^6 E_{57}^5 - - - - - E_1^6	Га, Гп, Эпс	E_{59}^5 - - - - E_7^6 ——— E_{27}^6 E_{64}^5 - - - - E_{23}^6 ——— E_{21}^6
Га, Гб, Гз	E_{52}^5 - - - - - E_{22}^6 E_{53}^5 - - - - - E_{26}^6	Га, Би, Гп	E_{62}^5 - - - - E_3^6 ——— E_2^6 E_{67}^5 - - - - - E_{26}^6
Га, Гб, Те	E_{52}^5 - - - - - E_{22}^6 E_{63}^5 - - - - -	Га, Гп, Ск	E_{64}^5 - - - - E_{23}^6 ——— E_{17}^6 E_{65}^5 - - - - - E_{24}^6
Га, Гп, Mg.5	E_{65}^5 - - - - - E_{24}^6 E_{66}^5 - - - - - E_{25}^6	Га, Сн, Ше	E_{19}^6 ——— E_{28}^6 ——— E_{29}^6 E_9^6 ——— E_8^6 ——— E_{10}^6
Га, Гп, Mg.4	E_{66}^5 - - - - - E_{25}^6 E_{67}^5 - - - - - E_{26}^6	Га, Гп, Кр	E_4^6 ——— E_6^6 ——— E_1^6 ——— E_3^6 E_{17}^6 ——— E_{24}^6 ——— E_{25}^6 ——— E_{26}^6
Га, Лео, Сн	E_8^6 ——— E_{10}^6 E_{13}^5 ———		

Таким образом, галит как равновесная твердая фаза участвует в формировании следующего количества геометрических образов системы Na, K, Mg, Ca || SO₄, Cl-H₂O при 25°C в областях пяти (I) и шестикомпонентного (II) составов:

Область	I	II
Новариантные точки	32	23
Моновиантные кривые	48	61
Дивариантные поля	18	51

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по растворимости солевых систем / Под ред. А.Д. Пельша. Л.: Химия, 1975. Т. 2. Кн. 2. 552 с.
2. *Eugster H.P., Harvie C.F., Weare J.H.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1980. V. 44. № 9. P. 1335.
3. *Harvie C.F., Eugster H.P., Weare J.H.* // *Ibid.* 1982. V. 46. № 9. P. 1603.
4. *Горощенко Я.Г.* Масс-центрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наук. думка, 1982. 264 с.
5. *Солиев Л.* Прогнозирование строения диаграмм многокомпонентных водно-солевых систем. М., 1987. 28 с. Деп. в ВИНТИ 20.12.87, № 8950-B87.
6. *Солиев Л.* // *Журн. неорган. химии.* 1988. Т. 33. № 5. С. 1305.
7. *Солиев Л., Горощенко Я.Г.* // *Укр. хим. журн.* 1987. Т. 53. № 5. С. 461.
8. *Солиев Л.* // Там же. 1988. Т. 54. № 2. С. 121.
9. *Солиев Л.* // *Журн. неорган. химии.* 1992. Т. 37. № 9. С. 2106.
10. *Солиев Л.* // Там же. 1995. Т. 40. № 8. С. 1383.
11. *Солиев Л.* // Там же. 1997. Т. 42. № 5. С. 823.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.63:541.64

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНА В ОБЛАСТИ 0–340 К**

 © 2000 г. **Б. В. Лебедев***, **Т. А. Быкова***, **М. В. Рябков***,
Н. Г. Василенко**, **А. М. Музафаров****

* Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета

** Российская академия наук, Институт синтетических полимерных материалов, Москва

Поступила в редакцию 19.02.99 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости полиметилфенилсилоксана в области 5–340 К с погрешностью 0.2%, определены его параметры стеклования и стеклообразного состояния. По полученным экспериментальным данным вычислены термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ в области 0–340 К. Результаты настоящей работы вместе с литературными данными использованы для расчета термодинамических параметров образования полимера: $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ и $\ln K_f$ при 298.15 К, а также энтальпий, энтропий и функций Гиббса реакций получения полиметилфенилсилоксана полимеризацией в массе *цис*- и *транс*-изомеров 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотетрасилоксана и *цис*-1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксана с раскрытием цикла в области 0–340 К. Выявлено, что реакции полимеризации рассмотренных циклосилоксанов имеют нижние предельные температуры полимеризации, а изомеры *цис*- и *транс*-1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотетрасилоксана имеют еще и верхние предельные температуры полимеризации.

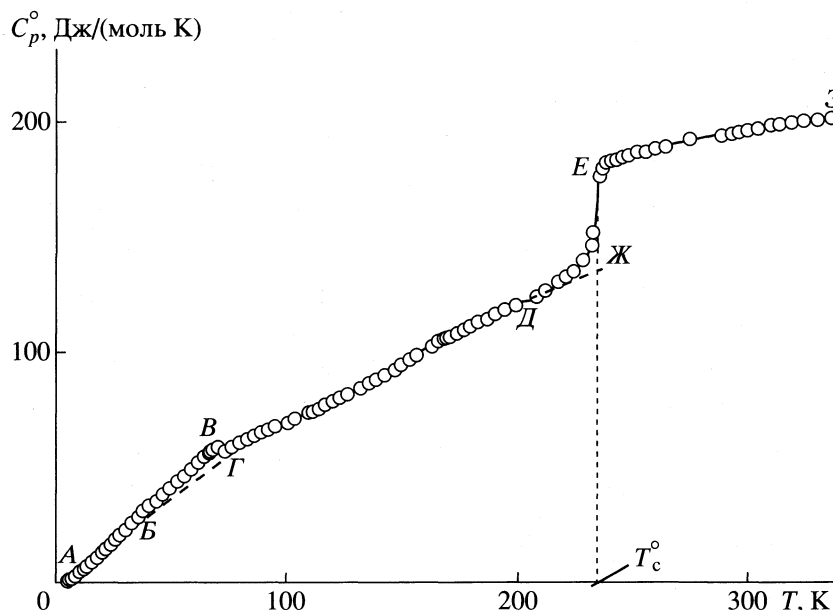
Полиметилфенилсилоксан (ПМФС) – представитель важнейшего класса кремнийорганических полимеров – полисилоксанов, обладающих уникальными физико-химическими и механическими характеристиками вследствие высокой гибкости макромолекул и относительно небольшого межмолекулярного взаимодействия [1]. Благодаря этим свойствам полиорганосилоксаны с различным органическим обрамлением у атомов кремния нашли широкое практическое применение [2]. Изучению термодинамических свойств этих полимеров и термодинамических характеристик реакций их получения посвящено несколько обстоятельных работ [3–10]. До последнего времени ПМФС оставался термодинамически не охарактеризованным и только в работе [5] опубликованы энтальпии полимеризации *цис*- и *транс*-1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотетрасилоксана в массе, полученные в результате непосредственных калориметрических измерений [5, 7].

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение термодинамических свойств ПМФС: измерение температурной зависимости теплоемкости в области 5–340 К, выявление возможных физических превращений при нагревании и охлаждении полимера в указанной области температуры и определение их термодинамических характеристик; расчет термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0–340 К и термодинамических параметров обра-

зования ПМФС из простых веществ при 298.15 К; вычисление термодинамических характеристик реакций синтеза ПМФС полимеризацией изомерных *цис*- и *транс*-1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотетрасилоксана и *цис*-1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксана $\Delta_{\text{пол}} H^\circ$, $\Delta_{\text{пол}} S^\circ$, $\Delta_{\text{пол}} G^\circ$ в области 0–340 К; оценка предельных температур полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец ПМФС приготовлен в Институте синтетических полимерных материалов РАН (Москва). Полимеризацию 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотетрасилоксана с раскрытием цикла проводили под влиянием безводного силоксанолята тетраметиламмония в инертной атмосфере. К раствору 11.3 г (2.7×10^{-2} моль) в 25 мл абсолютизированного бензола в инертной атмосфере добавляли 0.2 мл раствора силоксанолята триметиламмония (1.1×10^{-4} моль) при 323 К. Полимеризацию проводили в течение 3 ч, после чего удаляли растворитель вакуумированием при активном перемешивании реакционной смеси. После удаления растворителя реакционную массу выдерживали при комнатной температуре в течение 12 ч, при этом процесс полимеризации продолжался. Его прерывали введением 0.2 мл триметилхлорсилана. Полученный полимер переосаждали из смеси бензола и этанола и высушивали в вакууме до постоянной массы. Далее ПМФС анализировали ме-



Теплоемкость полиметилфенилсилоксана: АЖ – стеклообразного, ЕЗ – высокоэластического, ДЕ – в интервале стеклования, ЖЕ – при расстекловании; БВГ – аномалия теплоемкости; БГ – нормальный ход теплоемкости (пунктир) в интервале аномальной зависимости ее.

тодом гель-проникающей хроматографии (ГПХ). В результате установили, что полученный образец ПМФС – мономодальный, его среднечисловая молекулярная масса $M_n = 108100$ и коэффициент полидисперсности $d = 1.97$. Эти результаты получены на приборе Waters, колонки Waters, Styrogel (10^5 , 10^4 , 10^3 и 10^6 Å), детектор – дифференциальный рефрактометр, элюент – тетрагидрофуран.

Аппаратура и методика измерений. Для изучения температурной зависимости теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений в области 5–340 К использовали теплофизическую установку ТАУ-1 – адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы описаны в [11]. По результатам калибровок и поверок калориметра установлено, что погрешность измерения теплоемкости веществ при гелиевых температурах находится в пределах 2%; при повышении температуры до 40 К она уменьшается до 0.5% и становится равной ~0.2% в области 40–340 К [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. В калориметрическую ампулу было помещено 0.4246×10^{-3} кг ПМФС. В 10 сериях, отражающих последовательность измерений теплоемкости, получено 117 экспериментальных значений C_p° в области 5.3–338 К (табл. 1). Теплоемкость образца полимера, помещенного в калориметрическую ампулу, составляла ~52% в интервале 5–90 К и 32% в области 90–340 К от суммарной теплоемкости калориметра с веществом.

Усреднение экспериментальных точек C_p° проводили на ЭВМ. Среднеквадратичное отклонение их от усредняющей кривой составило 0.07% в интервале 5–50 К, 0.05% в интервале 80–220 К и 0.02% в области 240–335 К. Все экспериментальные точки C_p° и усредняющая кривая $C_p^\circ = f(T)$ представлены на рисунке. Выявлено, что в изученной области температур ПМФС существует в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Сравнительно резкий рост теплоемкости в интервале 220–240 К обусловлен расстеклованием полимера (участок ДЕ на кривой $C_p^\circ = f(T)$ на рисунке). В интервале 52–73 К в стеклообразном ПМФС имеет место аномалия зависимости C_p° от T , выражающаяся в положительном отклонении теплоемкости от нормального хода кривой $C_p^\circ = f(T)$ (пунктирная линия БГ). В остальном температурная зависимость теплоемкости не имеет каких-либо особенностей: она плавно увеличивается с ростом температуры. В интервалах температур $T > T_c^\circ$ (T_c° – температура стеклования) и при $T < T_c^\circ$ (обычно от 50–60 К до T_c°) теплоемкость является линейной функцией температуры. В данном случае вследствие аномалии в теплоемкости начало линейной зависимости C_p° от T смещено и начинается с 73 К. При $T < 11$ К зависимость C_p° от T хорошо описывается функцией теплоемкости Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \quad (1)$$

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (C_p° , Дж/(К моль)) полиметилфенилсилоксана (масса повторяющегося звена 136.225 г/моль)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		Серия 2		Серия 11	
5.55	1.073	79.01	61.12	199.08	121.1
5.80	1.263	81.74	62.54	208.21	124.5
6.28	1.572	84.68	64.00	211.89	127.2
6.95	1.975	87.84	65.51	232.23	152.2
7.68	2.486	91.18	66.79	236.05	180.4
8.44	2.999	94.82	68.15	Серия 8	
9.28	3.680	Серия 5		216.85	131.0
11.26	5.381	100.20	70.31	220.22	133.1
12.28	6.355	103.37	71.61	223.73	136.3
13.40	7.449	109.26	74.30	227.37	140.4
14.59	8.603	Серия 4		231.11	146.6
15.84	9.784	111.54	75.36	235.19	177.4
17.22	11.07	113.91	76.49	238.60	183.1
18.66	12.56	116.80	77.84	241.76	184.0
20.17	14.10	Серия 6		244.96	185.1
21.73	15.55	119.99	79.48	248.21	186.0
23.34	17.17	122.69	80.83	251.71	187.0
25.04	18.95	125.96	82.38	255.60	187.0
27.07	20.68	132.05	85.23	259.69	188.7
29.54	23.26	135.21	86.72	263.84	189.5
32.39	25.84	138.52	88.44	265.17	189.2
35.25	28.45	141.91	90.50	274.55	191.6
37.91	31.13	Серия 7		279.40	192.7
40.68	33.48	142.75	91.02	Серия 9	
43.69	35.80	146.01	93.04	287.95	194.5
46.74	38.49	149.23	95.19	292.72	195.6
49.61	41.01	152.46	97.35	297.75	196.8
52.47	43.67	155.75	99.32	302.88	197.9
55.34	46.28	162.35	103.4	308.39	198.8
58.21	49.35	165.56	105.2	313.63	199.6
61.11	52.22	168.75	107.0	Серия 10	
63.82	54.94	175.39	110.2	294.62	196.1
66.59	57.30	178.83	111.8	298.77	197.0
69.42	59.05	182.37	113.4	303.43	197.9
72.14	57.35	185.90	115.2	308.31	198.8
74.75	58.74	Серия 11		313.32	199.4
77.27	60.18	168.98	107.5	318.56	200.4
79.69	61.59	172.80	109.1	324.01	201.3
Серия 3		176.09	110.5	329.59	201.9
67.57	57.95	183.06	113.6	335.91	202.6
69.79	59.44	186.65	114.7		
72.43	57.26	190.52	117.2		
75.40	58.94	194.69	119.3		

где $n = 2$ и $\Theta_D = 60.63$ К – специально подобранные параметры. В интервале 11–50 К зависимость C_p° изменяется от $C_p^\circ \sim T^3$ до $C_p^\circ \sim T$. Все это характерно для полимеров цепочечного строения [13, 14]. Представлялось интересным оценить для ПМФС значения фрактальной размерности D – важнейшего параметра фрактальной теории теплоемкости [15, 16]. Согласно [15], ее можно оценить по экспериментальным данным температурной зависимости теплоемкости по графику $\ln C_V$ от $\ln T$. Без существенной погрешности можно принять, что для $T < (50-60)$ К величина $C_p^\circ = C_V$, построив график $\ln C_V$ от $\ln T$, получить D . Параметр D входит в формулу, описывающую экспериментальные данные о температурной зависимости в области низких температур ($T < \sim 0.2\Theta_{\max}$) [15]:

$$C_V = 3D(D+1)kN\Gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\Theta_{\max})^D, \quad (2)$$

где N – число атомов в повторяющемся мономерном звене, k – постоянная Больцмана, $\Gamma(D+1)$ – γ -функция, $\xi(D+1)$ – ξ -функция Римана, Θ_{\max} – характеристическая температура. Для ПМФС значение $D = 1.10$ для интервала 25–55 К. Заметим, что зависимость $C_V \sim T$ характерна, в соответствии с теорией теплоемкости Тарасова [17], для цепных структур со слабым межцепным взаимодействием. Поскольку теория теплоемкости Тарасова, как и теория теплоемкости Дебая, является частным случаем фрактальной теории теплоемкости [15], то полученное значение D для ПМФС, как и следовало ожидать, подтверждает его цепную структуру.

Термодинамические характеристики релаксационных превращений. ПМФС стекловался (растекловывался) в интервале 220–240 К. Температура стеклования $T_c^\circ = 234$ К. Ее определяли методом Алфорда и Дола [14] по излому графика зависимости энтропии от температуры. Увеличение теплоемкости при растекловании полимера $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ) = 46.5$ Дж/(К моль) нашли графически (отрезок ЖЕ на рисунке).

По формуле, предложенной в работе [18],

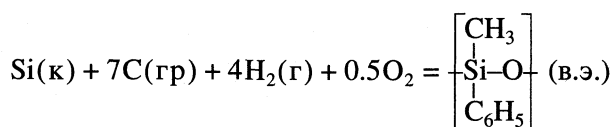
$$S_{\text{conf}}^\circ = \Delta C_p^\circ(T_c^\circ) \ln 1.29 \quad (3)$$

оценили конфигурационную энтропию полимера $S_{\text{conf}}^\circ = 12$ Дж/(К моль). Важность этой величины состоит в том, что она близка или равна нулевой (остаточной) энтропии полимеров в стеклообразном состоянии [19, 20]. Это позволяет вычислять абсолютные значения энтропии аморфных полимеров, необходимые для расчета термодинамических параметров полимеризационно-деполимеризационных равновесий по данным калориметрии [14, 20].

Аномалия температурной зависимости теплоемкости в интервале 52–73 К характеризуется следующими параметрами: температура превращения $T_{\text{пр}}^\circ = 69.8$ К (она принята равной температуре, при которой значение кажущейся теплоемкости максимальное $C_{p, \text{max}}^\circ = 59.44$ Дж/(К моль) в интервале ее аномальной зависимости от T); избыточное значение теплоемкости $\Delta C_p^\circ(T_{\text{пр}}^\circ) = 3.9$ Дж/(К моль); избыточная энтальпия $\Delta H_{\text{пр}}^\circ = 45$ Дж/моль, а энтропия $\Delta S_{\text{пр}}^\circ = 0.6$ Дж/(К моль) оценены графически как разность интегралов $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(d \ln T)$ соответственно по кривым *БВ* и *БГ* (рисунок). Аномалия воспроизводилась всякий раз при нагревании и охлаждении полимера. Природа ее не совсем ясна, но чаще всего подобные явления в стеклообразных полимерах квалифицируются как релаксационные превращения типа “порядок–беспорядок” [21]. Их связывают с возбуждением (размораживанием) движения атомных групп при нагревании полимеров и замораживанием движения этих групп при охлаждении. Подробнее об этом см. в работах [21, 22].

Термодинамические функции. По данным о температурной зависимости теплоемкости ПМФС рассчитали термодинамические функции полимера в аморфном состоянии для области 0–340 К (табл. 2). Энтальпию $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и энтропию $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ вычислили численным интегрированием по кривым $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$. Функцию Гиббса рассчитали по значениям $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ при соответствующих температурах. Методика расчета функций полимеров опубликована, например, в работе [23].

Термодинамические параметры образования ПМФС. Термодинамические параметры образования высокоэластического полиметилфенилсилоксана (масса повторяющегося звена 136.225 г/моль) при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа равны: $\Delta_f H^\circ = -441 \pm 7$ кДж/моль, $\Delta_f S^\circ = -470.2 \pm \pm 1.4$ Дж/(К моль), $\Delta_f G^\circ = -301.1 \pm 7.5$ кДж/моль, $\ln K_f = 121.4$. Все они относятся к равновесию следующей реакции:



В круглых скобках указаны физические состояния реагентов: к – кристаллический, г – газ, гр – кристаллический графит, в. э. – высокоэластический. Энтальпия образования вычислена, исходя из энтальпии полимеризации 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана $\Delta_{\text{пол}} H^\circ$ и энтальпии его образования $\Delta_f H^\circ$, полученных по калориметрическим данным и опубликованных в

Таблица 2. Термодинамические функции полиметилфенилсилоксана, ($p = 101.325$ кПа, масса повторяющегося мономерного звена 136.225 г/моль)

T, K	C_p , Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$, Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
Стеклообразное состояние				
5	0.722	0.0009	0.242	0.0003
10	4.260	0.0129	1.757	0.0047
15	8.980	0.0454	4.343	0.0197
20	13.89	0.1027	7.596	0.0492
25	18.79	0.1843	11.22	0.0961
30	23.61	0.2903	15.07	0.1618
35	28.35	0.4202	19.07	0.2471
40	32.78	0.5733	23.15	0.3527
45	37.03	0.7478	27.25	0.4786
50	41.42	0.9439	31.38	0.6252
60	51.13	1.405	39.77	0.9812
80	61.61	2.554	56.23	1.944
100	70.21	3.878	70.97	3.219
120	79.43	5.371	84.56	4.776
140	89.30	7.058	97.53	6.597
160	101.9	8.971	110.3	8.675
180	112.3	11.12	122.9	11.01
200	121.5	13.46	135.2	13.59
220	130.5	15.98	147.2	16.41
Высокоэластическое состояние				
240	184.7	18.95	160.1	19.49
260	188.8	22.69	175.1	22.83
280	192.8	26.50	189.2	26.48
298.15	196.8	30.04	201.5	30.03
320	200.6	34.38	215.5	34.59
340	203.1	38.42	227.8	39.02

работ [5, 24]. В работе [5] величина $\Delta_{\text{пол}}H^\circ$ приведена для 373 К. Для 298.15 К она рассчитана нами по формуле Кирхгофа с использованием данных о температурной зависимости теплоемкости полимера, полученной в настоящей работе, и мономера, опубликованной в работе [25].

Энтропия образования вычислена по значению абсолютной энтропии полимера и абсолютным энтропиям элементов, взятым в справочнике [26]. Здесь и далее абсолютное значение энтропии полимера получено, исходя из значений $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ для него (табл. 2) и нулевой энтропии $S^\circ(0)$, при-

нятой нами равной S_{conf}° . Функция Гиббса образования рассчитана по значениям $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$ для рассматриваемой реакции; $\ln K_f$ по формуле

$$\ln K_f = -\Delta_f G^\circ / 298.15 R,$$

где R – универсальная газовая постоянная. Все расчеты проведены на моль повторяющихся мономерных звеньев в макромолекулах ПМФС.

Термодинамические характеристики реакций синтеза ПМФС полимеризацией цис- и транс-1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана и цис-1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксана с раскрытием циклов представлены в табл. 3. Энтальпии реакций (1), (2) полимеризации цис- и транс-1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана с раскрытием колец в массе измерены калориметрически в работе [5] при 373.2 К для реакции (1), 321.2 К для реакции (2) (табл. 3). Для реакции (3) – полимеризации цис-1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксана величина $\Delta_{\text{пол}}H^\circ$ при 298.15 К рассчитана нами, исходя из $\Delta_f H^\circ$ полимера (см. выше) и $\Delta_f H^\circ$ мономера, приведенной в работе [24]. При других температурах величины $\Delta_{\text{пол}}H^\circ$ рассчитаны по формуле Кирхгофа с использованием температурных зависимостей теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений реагентов [25, 27], полученных по калориметрическим данным. Соответствующие результаты для ПМФС получены в настоящей работе (табл. 2). Теплоемкость полимера в интервале 330–373 К найдена методом линейной экстраполяции зависимости C_p° от T для ПМФС в высокоэластическом состоянии. Энтропия полимеризации вычислена по энтропиям реагентов при соответствующих температурах. Энтропии мономеров взяты из [25, 27], для полимера она получена, как описано выше; в интервале 330–370 К энтропия полимера рассчитана по данным о зависимости $C_p^\circ = f(T)$, полученной, как указано выше. Функции Гиббса вычислены по значениям $\Delta_{\text{пол}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{пол}}S^\circ$ при соответствующих температурах.

Все рассматриваемые реакции имеют нижние предельные температуры полимеризации $T_{\text{нп}}^\circ$: для реакции (1) – 250, (2) – 240, (3) – 298 К. Значения $T_{\text{нп}}^\circ$ получены по точке пересечения графиков $\Delta_{\text{пол}}H^\circ = f(T)$ и $T\Delta_{\text{пол}}S^\circ = f(T)$. Интересно, что реакции (1) и (2) имеют еще и верхние предельные температуры полимеризации $T_{\text{вп}}^\circ$: для реакции (1) – 550, (2) – 450 К. Насколько известно авторам настоящей работы, такой факт выявлен впервые. Величину $T_{\text{вп}}^\circ$ для реакций (1) и (2) определяли по методу Дейтона–Айвина [28]. Реакция (3) типична для систем с нижней предельной температурой

Таблица 3. Термодинамические характеристики реакций получения полиметилфенилсилоксана (ПМФС)

T, К	$\Delta_{\text{пол}}H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_{\text{пол}}S^\circ$, Дж/(К моль)	$\Delta_{\text{пол}}G^\circ$, кДж/моль
(1/3) <i>цис</i> -1,3,5-триметил-1,3,5-трифенил-циклотрисилоксан → ПМФС (1)			
0	6	12	6
100	5	16	3
200	4	17	1
298.15	6	23	-1
373.2*	6	23	-3
373.2*	-9	-15	-3
330	-10	-18	-3
(1/3) <i>транс</i> -1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксан → ПМФС (2)			
0	6	12	6
100	4	17	2
200	3	16	0
298.15	6	25	-1
321.2*	6	26	-2
321.2*	-8	-19	-2
330	-9	-20	-2
(1/4) <i>цис</i> -1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксан → ПМФС (3)			
0	9	12	9
100	9	25	7
200	11	34	4
298.15	14	47	0
373.4*	16	54	-4
373.4*	10	39	-4
390	10	37	-4

Примечание. Звездочкой отмечены температуры, ниже которых мономер находится в кристаллическом состоянии, выше – в жидком; до 200 К полимер – в стеклообразном состоянии, после – в высокоэластическом.

полимеризации, поскольку для нее значения $\Delta_{\text{пол}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{пол}}S^\circ$ всюду положительны. Из рассмотренных термодинамических характеристик реакций (1) и (2) можно сделать вывод о слабом влиянии изомерии на значения энтальпии, энтропии и функции Гиббса, но оно заметно в случае предельных температур: для *цис*-изомера нижняя предельная температура на 10 К, а верхняя предельная температура на 100 К выше, чем для *транс*-изомера. Можно отметить также и относительно небольшое влияние размеров циклов изученных мономеров на значения $\Delta_{\text{пол}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{пол}}G^\circ$ и только величины $\Delta_{\text{пол}}S^\circ$ восьмичленного цикла существенно больше, чем шестичленных циклов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 1167.
2. Андрианов К.А., Хапанашивили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1973. С. 146.
3. Лебедев Б.В., Мухина Н.Н., Кулагина Т.Г. // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20А. № 6. С. 1297.
4. Лебедев Б.В., Кулагина Т.Г., Свистунов В.С. и др. // Там же. 1984. Т. 26А. № 12. С. 2476.
5. Андрианов К.А., Годовский Ю.К., Свистунов В.С. и др. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 6. С. 1326.
6. Турдакин В.А., Тарасов В.В., Мальцев А.К. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 8. С. 1980.
7. Андрианов К.А., Слонимский Г.Л., Годовский Ю.К. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1973. Т. 15Б. № 11. С. 837.
8. Южелевский Ю.А., Соколов В.В., Тагиева Л.В., Котон Е.Г. // Там же. 1971. Т. 13Б. № 2. С. 95.
9. Beatty C.L., Karash F.E. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. P. 971.
10. Pockan J.M., Hinman D.F., Froix M.F. // Macromolecules. 1976. V. 9. P. 611.
11. Мальшиев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
12. Жогова К.Б. Дис ... канд. хим. наук. Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 1998.
13. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1970. 238 с.
14. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Изд. ГГУ, 1989.
15. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
16. Изотов А.Д., Шебершинева О.В., Гавричев К.С. Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
17. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
18. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
19. Bestul A.B., Chang S.S. // Ibid. 1964. V. 40. № 12. P. 3731.
20. Лебедев Б.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1979.
21. Переходы и релаксационные явления в полимерах. Составитель Р. Бойер. М.: Мир, 1969. С. 11.
22. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 174.
23. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. Т. 297. P. 143.
24. Айзатуллова Р.М., Генчель В.Г. // VI Всесоюз. конф. по калориметрии: Расшир. тез. докл. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 133.
25. Мехтиев С.А., Карашарли К.А., Джафаров О.И., Кузнецова А.Г. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 8. С. 1914.
26. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. 1. Ч. 1.
27. Мехтиев С.А., Карашарли К.А., Джафаров О.И. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 2578.
28. Dianton F.S., Ivin K.J. // Quart. Rev. London Chem. Soc. 1958. V. 12. P. 61.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:(546.881.4+546.215)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ВАНАДИЯ(V) С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

© 2000 г. П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, Е. Р. Пекина

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 22.02.99 г.

Определены константы устойчивости комплекса ванадия(V) с пероксидом водорода и энтальпии реакции комплексообразования ванадия(V) с пероксидом водорода в растворах хлорной кислоты (концентрации 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 М) при температуре 298.15 К. Рассчитаны стандартная энтальпия образования пероксидного комплекса пентавалентного ванадия $\Delta_f H^\circ(\text{VO}_2\text{H}_2\text{O}_2^+, \text{p-p} \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -896.74 \pm 1.52$ кДж/моль, величины $\Delta_r G^\circ(298.15 \text{ K}) = -19.72 \pm 0.74$ кДж/моль и $\Delta_r S(298.15 \text{ K}) = -108.8 \pm 2.6$ Дж/(моль К) реакции образования пероксидного комплекса ванадия(V).

Термохимия комплексных соединений ванадия(V) изучена недостаточно. Константы устойчивости комплексов ванадия(V) с пероксидом водорода определялись рядом авторов [1–4]. Из литературных данных следует, что природа и концентрация кислоты существенно не влияют на величину константы устойчивости, однако отсутствие систематических исследований не позволяет провести необходимое сопоставление. В этой связи желательны определение констант устойчивости в широком интервале концентраций кислоты, а также расчет термодинамической константы устойчивости и определение энтальпии реакции комплексообразования при различных значениях ионной силы.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометре “Specord M-400” и на концентрационном фотоэлектрическом колориметре КФК-2.

Исходный раствор ванадия(V) готовили из оксихлорида ванадия, который подвергали дополнительной очистке двукратной перегонкой. Ампулу с очищенным VOCl_3 разбивали в 3.0 М растворе HClO_4 , а затем производили отдувку HCl горячим воздухом. Полноту отдувки HCl проверяли с помощью раствора AgNO_3 . Концентрацию ванадия в исходном растворе определяли с помощью титрованного раствора соли Мора.

При изучении зависимости оптической плотности растворов ванадия от концентрации пероксида водорода растворы термостатировали при 298.15 К. Оптические плотности растворов измеряли на КФК-2 при $\lambda_{\text{эфф}} = 440$ нм и $l = 5$ см.

Растворы готовили смешиванием титрованных растворов ванадия, пероксида водорода и хлорной кислоты. Кислотность растворов во всех опытах поддерживали постоянной с помощью раствора хлорной кислоты, в различных сериях опытов она была соответственно равной: 0.5, 1.0, 2.0 М. В качестве растворов сравнения использовали 0.5, 1.0 и 2.0 М растворы хлорной кислоты. Применяемые реагенты имели квалификацию “х.ч.”. Полученные экспериментально значения оптической плотности растворов представлены в табл. 1. Значения логарифмов констант устойчивости ($\lg K$) и молярных коэффициентов поглощения (ϵ) пероксидного комплекса ванадия (при начальной концентрации ванадия 5.054×10^{-4} М) в растворах хлорной кислоты приведены ниже:

$c^\circ(\text{HClO}_4), \text{M}$	0.5	1.0	2.0
$\lg K$	3.395 ± 0.058	3.336 ± 0.058	3.227 ± 0.131
ϵ	314.8 ± 3.9	317.4 ± 4.1	324.0 ± 8.1

Спектр поглощения пероксидного комплекса ванадия(V) характеризуется широкой полосой с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 453.7$ нм, что согласуется с литературными данными [1, 2]. Кривые поглощения комплекса в исследуемой области концентрации (0.5–3.0 М) хлорной кислоты полностью совпадают, и это означает, что в изученном интервале концентрация кислоты не изменяет характер и концентрацию частиц, обуславливающих светопоглощение.

В связи с тем, что при образовании комплекса ванадий(V) и пероксид водорода в кислой среде реагируют только в соотношении 1 : 1 [1–4], расчет константы устойчивости упрощается.

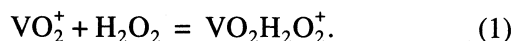
Из литературных данных [5–7] известно, что в области изученных концентраций хлорной кисло-

Таблица 1. Оптическая плотность исследованных растворов (А) пероксидного комплекса ванадия в растворах хлорной кислоты

$c^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2) \times 10^4, \text{M}$	A	$c^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2) \times 10^4, \text{M}$	A	$c^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2) \times 10^4, \text{M}$	A
$c^{\circ}(\text{HClO}_4) = 0.5 \text{ M}$		$c^{\circ}(\text{HClO}_4) = 1.0 \text{ M}$		$c^{\circ}(\text{HClO}_4) = 2.0 \text{ M}$	
1.179	0.073	1.230	0.072	1.184	0.071
2.359	0.152	2.461	0.141		
3.539	0.229	3.692	0.216	3.553	0.220
4.719	0.290	4.923	0.286	5.922	0.350
5.899	0.344	6.154	0.350	8.290	0.460
8.258	0.452	8.615	0.450	11.84	0.561
11.79	0.534	12.31	0.520	17.76	0.611
17.69	0.590	18.46	0.570		
23.59	0.622	24.62	0.620		
29.43	0.627	30.77	0.628		

Примечание. Начальная концентрация ванадия (V) составляет $5.054 \times 10^{-4} \text{ M}$.

ты $c(\text{HClO}_4)$ от 0.5 до 3.0 М ванадий существует в виде иона VO_2^+ ; pH раствора заметно не меняется при добавлении пероксида водорода к раствору ванадия [3, 4], поэтому процесс образования комплекса можно описать схемой:

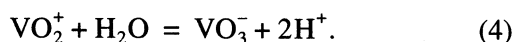
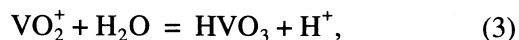


Согласно уравнению (1), константа устойчивости комплекса равна

$$\beta = [\text{VO}_2\text{H}_2\text{O}_2^+]/[\text{VO}_2^+][\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (2)$$

Экспериментальные данные (табл. 1) обрабатывали по универсальной программе "АFTMT" [8], предназначенной для расчета констант равновесия в системе с произвольным числом реакций.

В данные программы закладывались и следующие уравнения процессов гидролиза ванадия, которые могли протекать наряду с процессом (1):



Отклонения расчетных значений оптической плотности от экспериментальных во всем исследуемом интервале концентрации пероксида водорода были знакопеременными и не превышали ± 0.02 .

В результате расчетов получены значения констант устойчивости и молярных коэффициентов поглощения (см. выше). Как можно видеть, молярный коэффициент поглощения в пределах погрешности остается постоянным, т.е. частица, ответственная за поглощение, остается одной и той же в исследуемой области значений ионной силы (концентрации кислоты). Полученные значения константы устойчивости отличаются от литературных данных [1–4] примерно на порядок. На такое различие в константах устойчивости могли сказаться следующие факторы: более низ-

кая температура (18–22°C), при которой проводились исследования [2–4]; не учитывались процессы гидролиза [1–3] и комплексообразования с анионами кислот [1, 3]; в работах [1–4] исходные растворы ванадия(V) готовились по навеске метаванадата натрия.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для измерения энтальпии смешения использовали прецизионный калориметр с изотермической оболочкой [9, 10]. Все детали калориметра, соприкасающиеся с агрессивной средой, были изготовлены из металлического тантала и тефлона. Работу калориметра проверяли по энтальпии растворения в воде хлорида калия квалификации "х. ч.". Полученные результаты хорошо согласуются с общепринятыми величинами, например, нами получено значение $\Delta_{\text{sol}}H(\text{KCl}, \text{p-p } 3255\text{H}_2\text{O}) = 17408 \pm 18 \text{ Дж/моль}$, а в справочнике [11] приведена величина $17401 \pm 21 \text{ Дж/моль}$, что свидетельствует об отсутствии систематических погрешностей в работе калориметра.

Для проверки надежности значений констант устойчивости комплекса ванадия с пероксидом водорода, полученных спектрофотометрическим методом, была определена константа устойчивости комплекса калориметрическим методом в 2.0 М растворе HClO_4 . Для этой цели определили зависимость энтальпии реакции комплексообразования от концентрации пероксида водорода при постоянной концентрации ванадия(V).

Энтальпию реакции комплексообразования рассчитывали по разности энтальпий смешения 0.1022 М растворов ванадия в 3.0 М растворе HClO_4 с 2.0 М растворами HClO_4 , содержащими различные количества пероксида водорода, и энтальпии смешения 0.1022 М растворов ванадия в 3.0 М растворе HClO_4 с 2.0 М раствором HClO_4 . Следует отметить, что энтальпии смешения были условно рассчитаны на 1 моль ванадия.

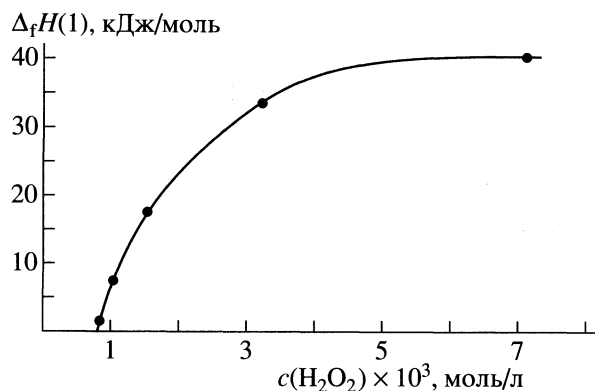


Рис. 1. Зависимость энтальпии реакции (1) от концентрации пероксида водорода (начальная концентрация ванадия 1.186×10^{-3} М).

Зависимость энтальпии реакции комплексообразования от концентрации пероксида водорода приведена на рис. 1.

При определении энтальпии реакции (1) комплексообразования ванадия с пероксидом водорода в зависимости от концентрации кислоты (ионной силы раствора) в основных опытах в стаканчик калориметра вносили 40.00 мл водного раствора хлорной кислоты, содержащего 0.03 моль/л пероксида водорода. Концентрация хлорной кислоты была постоянной в различных сериях опытов соответственно: 0.5122, 1.020, 1.955, 2.957 М. В запаянной стеклянной ампуле находился хлорнокислый раствор ванадия. Концентрации ванадия и хлорной кислоты в ампуле во всех опытах сохранялись постоянными ($c(V) = 0.1022$ М, $c(\text{HClO}_4) = 3.00$ М) и объем раствора в ампуле был всегда один и тот же (0.73 мл).

Для расчета различных поправок определялась энтальпия разведения хлорнокислого раствора ванадия в растворах хлорной кислоты с концентрациями в различных сериях: 0.5111, 1.031, 1.982, 2.946 М. Используемые реактивы имели квалификацию "х. ч.". Концентрации растворов устанавливали обычными аналитическими методами. Сред-

ние значения энтальпий смешения, полученные из 6–10 опытов, приведены в табл. 2.

При обработке экспериментальных данных (рис. 1) на компьютере с использованием программы "HEAT" [8] было получено значение логарифма константы устойчивости пероксидного комплекса ванадия: $\lg K = 3.23 \pm 0.01$ при $I = 2$. Хорошее согласование констант устойчивости, полученных двумя независимыми методами при ионной силе $I = 2$, подтверждает правильность подхода к расчету константы устойчивости пероксидного комплекса ванадия и надежность полученных значений констант устойчивости.

Объективной характеристикой устойчивости комплексного соединения в растворе, как известно, является термодинамическая константа устойчивости, зависящая только от температуры. Расчет этой величины можно провести по уравнению с одним индивидуальным параметром [12]. Для данного случая, когда разность квадратов зарядов в левой и правой частях уравнения комплексообразования равна нулю, уравнение принимает вид

$$\lg K = \lg K_0 + bI. \quad (5)$$

Зависимость логарифма константы устойчивости от ионной силы раствора (концентрации хлорной кислоты) приведена на рис. 2. Как можно видеть, точки в пределах погрешности укладываются на прямую. Интересно отметить, что прочность комплекса с ростом ионной силы несколько уменьшается. При обработке данных рис. 2 методом наименьших квадратов были получены значения логарифма константы устойчивости пероксидного комплекса ванадия(V) при $I = 0$ и при $I = 3$, равные соответственно $\lg K_0 = 3.455 \pm 0.057$ и $\lg K = 3.104 \pm 0.055$.

Расчет энтальпии реакции (1) комплексообразования проводили по уравнению

$$\Delta_r H = (\Delta_{\text{mix}} H_1 - \Delta_{\text{mix}} H_2) / \alpha, \quad (6)$$

где $\Delta_r H$ – энтальпия реакции (1), кДж/моль; $\Delta_{\text{mix}} H_1$ – энтальпия смешения хлорнокислого раствора ванадия с хлорнокислым раствором пероксида во-

Таблица 2. Средние из 6–10 опытов энтальпии смешения (кДж/моль ванадия) и энтальпии реакции (1) при различных концентрациях хлорной кислоты (значения ионной силы раствора I)

I	c_k	$c_{\text{п}}$	$-\Delta_{\text{mix}} H_1$	c_k	$-\Delta_{\text{mix}} H_2$	$-\Delta_r H(1)$
0.5	0.5122	0.02998	47.80 ± 0.16	0.5111	-3.640 ± 0.019	52.16 ± 0.16
1.0	1.020	0.02946	59.48 ± 0.13	1.031	8.179 ± 0.200	52.15 ± 0.13
2.0	1.982	0.02945	55.59 ± 0.33	1.982	4.423 ± 0.190	52.21 ± 0.38
3.0	2.957	0.02855	52.54 ± 0.19	2.947	1.814 ± 0.014	52.20 ± 0.19

Примечание. Начальная концентрация ванадия 1.832×10^{-3} М. Приняты следующие обозначения: c_k и $c_{\text{п}}$ – концентрации хлорной кислоты и пероксида водорода, М; $\Delta_{\text{mix}} H_1$ и $\Delta_{\text{mix}} H_2$ – энтальпии смешения раствора ванадия в 3 М растворе HClO_4 с растворами хлорной кислоты в присутствии и в отсутствие пероксида водорода, кДж/моль; $\Delta_r H(1) = (\Delta_{\text{mix}} H_1 - \Delta_{\text{mix}} H_2) / \alpha$ – энтальпия реакции (1), кДж/моль.

дорода, кДж/моль; $\Delta_{\text{mix}}H_2$ – сумма поправок на разведение, кДж/моль; α – доля комплекса, $\alpha = c_{\text{комп}}/c_V^0$; величину $c_{\text{комп}}$ рассчитывали по уравнению (2), используя найденные значения констант устойчивости (c_V^0 – начальная концентрация ванадия). Сумма поправок на разведение включает энтальпию разведения раствора ванадия(V) в хлорной кислоте и энтальпию разбавления раствора хлорной кислоты концентрации 3.0 М в растворе хлорной кислоты заданной концентрации (0.51, 1.03, 1.98, 2.98 М).

Предварительные опыты показали, что при концентрации пероксида водорода 0.03 М выход комплекса составляет не менее 97%, а энтальпия разведения раствора пероксида водорода в пределах погрешности определения равна нулю. Поправка на энтальпию разрушения ампулы также была невелика и учитывалась автоматически при расчетах энтальпии реакции (1). На рис. 3 приведена зависимость энтальпии реакции (1) от ионной силы раствора. Из рис. 3 видно, что полученные значения энтальпии реакции комплексообразования при различных ионных силах в пределах погрешности укладываются на горизонтальную прямую, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный энтальпии реакции комплексообразования при $I = 0$. Постоянство энтальпии реакции комплексообразования при различных значениях ионной силы неудивительно, так как реакция комплексообразования, согласно уравнению (1), протекает без изменения зарядов.

При обработке данных рис. 3 методом наименьших квадратов было получено значение энтальпии реакции комплексообразования при нулевой ионной силе раствора: $\Delta_f H^\circ = -52.15 \pm 0.25$ кДж/моль. Это позволило рассчитать стандартную энтальпию образования пероксидного комплекса ванадия(V) по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{VO}_2\text{H}_2\text{O}_2^+, \text{p-p} \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{VO}_2^+, \text{p-p} \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{p-p} \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_f H^\circ, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{VO}_2^+, \text{p-p} \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -653.3 \pm 1.5$ кДж/моль – стандартная энтальпия образования иона VO_2^+ ; $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{p-p} \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -191.29 \pm 0.08$ кДж/моль – стандартная энтальпия образования пероксида водорода. Данные величины взяты из работы [13] и из справочника [11]. При подстановке численных значений в уравнение (7) получили $\Delta_f H^\circ(\text{VO}_2\text{H}_2\text{O}_2^+, \text{p-p} \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -896.74 \pm 1.52$ кДж/моль.

Величины ΔG° и ΔS° комплексообразования рассчитали по известным уравнениям $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ и $T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta G^\circ$, используя значения константы устойчивости и энтальпии реакции (1) при нулевой ионной силе раствора $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K}) =$

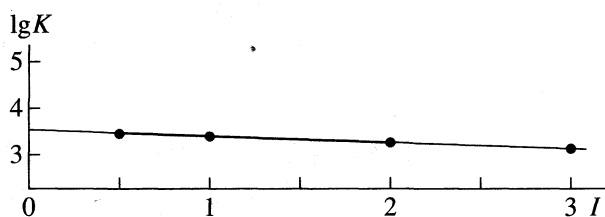


Рис. 2. Зависимость $\lg K$ пероксидного комплекса ванадия от ионной силы раствора (концентрации HClO_4 , М).

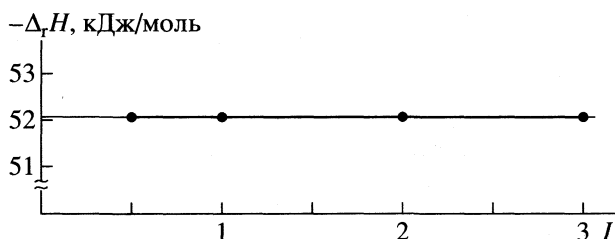


Рис. 3. Зависимость энтальпии реакции (1) от ионной силы раствора (концентрации HClO_4 , М).

$= -19.72 \pm 0.74$ кДж/моль, $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K}) = -108.8 \pm 2.6$ Дж/(моль К). Результаты расчетов показывают, что стандартное изменение энтропии при протекании реакции (1) имеет отрицательный знак, что свойственно реакциям комплексообразования с нейтральным лигандом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабко А.К., Волкова А.И. // Журн. общ. химии. 1952. Т. 22. С. 1108.
2. Толмачев В.Н., Серпухова Л.Н. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 1. С. 134.
3. Shaepi Y., Tredwell W.D. // Helv. Chim. Acta. 1948. V. 31. P. 557.
4. Dean G.A. // Canad. J. Chem. 1961. V. 39. P. 1174.
5. Rossoty T.Y.C., Rossoty H. // Acta Chem. Scand. 1956. V. 10. P. 957.
6. Санников Ю.И., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. // Журн. неорганической химии. 1963. Т. 8. С. 923.
7. Dyrssen D., Serine T.Y. // Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. P. 981.
8. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
9. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 699.
10. Васильев В.П., Воробьев П.Н. // Там же. 1969. Т. 43. С. 2859.
11. Термические константы веществ. Справочник в 10-ти т. / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: Наука, 1982. Вып. 10.
12. Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1962. Т. 7. С. 1788.
13. Васильев В.П., Воробьев П.Н., Дмитриева Н.Г., Юсеф Халиль // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 1356.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.7

**РАСЧЕТ ВКЛАДА СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ
В ЭНТРОПИЮ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ**

© 2000 г. Д. К. Белашенко, Ю. В. Скорлухина

Московский институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 03.03.99 г.

По экспериментальным структурным факторам для 45 чистых жидких металлов и полуметаллов рассчитаны парные корреляционные функции, а по ним – энтропии этих жидкостей. При расчетах использовано разложение энтропии в ряд по моментам функции $h(r) = g(r) - 1$ ($g(r)$ – парная корреляционная функция). Расчет энтропии проведен и в модели жестких сфер. Установлено, что результаты этих двух методов расчета в большинстве случаев близки, однако, полученные данные в целом не согласуются с термодинамическими значениями энтропии. Показано, что расхождения наиболее велики для жидких редкоземельных металлов, их причина – электронные вклады в энтропию, наличие специфических структур у рыхлых систем и неточности измерения структурных факторов.

В теории простых жидкостей рассматриваются различные методы расчета энтропии. Точные методы предполагают компьютерный расчет внутренней энергии при различных плотностях или температурах и последующее использование уравнения Гиббса–Гельмгольца для расчета энергии Гельмгольца. Зная внутреннюю энергию и энергию Гельмгольца, можно рассчитать энтропию. Другой подход связан с тем, что энтропия зависит от степени упорядочения жидкости, и поэтому можно искать ее связь со структурными характеристиками, в частности, с парной и многочастичными корреляционными функциями.

Как известно, энтропию простой жидкости S можно записать в виде

$$S = S_{иг} + \Delta S, \quad (1)$$

где $S_{иг}$ – энтропия идеального газа с теми же плотностью, массой частиц и температурой, что и исследуемая жидкость, а отрицательная добавка ΔS (“избыточная энтропия”) – изменение энтропии, обусловленное наличием ближнего порядка в жидкости. Простое выражение для вклада в ΔS от одних лишь парных корреляций получил И. Фишер [1]:

$$\Delta S_{\Phi} = -2\pi Nk(N/V) \int_0^{\infty} g(r) \ln g(r) r^2 dr, \quad (2)$$

где $g(r)$ – парная корреляционная функция (ПКФ), N – число частиц в объеме V , k – постоянная Больцмана. При учете трехчастичной корреляционной функции можно получить более сложные выражения (см., например, [2]). В [3] проведены расчеты энтропии на моделях жидкости с парным потенциалом Леннард-Джонса, содержащих 500 частиц. Неучет трехчастичных вкладов приводит к небольшому занижению энтро-

пии. По некоторым оценкам парные вклады дают ~85% избыточной энтропии ΔS .

Поскольку трехчастичная корреляционная функция не может быть найдена из дифракционных данных о структуре, то интересно выяснить, какую точность можно получить при расчетах энтропии жидкости, используя только парную корреляционную функцию. Эта задача была рассмотрена в работе [4], где выражение для избыточной энтропии записано в виде

$$\Delta S = \Delta S_{\Phi} + \Delta S_{БП}, \quad (3)$$

Здесь

$$\Delta S_{БП} = Nk \sum_n c_n J_n, \quad (4)$$

J_n – интегралы вида

$$J_n = 2\pi(N/V) \int_{r_{\min}}^{\infty} [g(r) - 1]^n r^2 dr. \quad (5)$$

В нижнем пределе интеграла указана координата обращения ПКФ в нуль. В работе [4] были проанализированы молекулярно-динамические данные [3] для жидкостей с парным потенциалом Леннард-Джонса:

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

и найдены методом наименьших квадратов коэффициенты разложения c_n , дающие наилучшее согласие энтропии жидкости, рассчитанной по термодинамическим и структурным данным. Эти коэффициенты приведены ниже:

n	1	2	3	4	5	6	7
c_n	0.730	-1.952	-5.293	8.098	2.759	-6.331	1.894

В работе [4] показано, что стандартное отклонение расчетной энтропии от найденной по термодинамическим данным составляет $\sim 0.08Nk$. Такое отклонение в 8 раз меньше полученного при учете одной лишь поправки Фишера. Оно является мерой прямой связи между ПКФ и энтропией простых жидкостей, по крайней мере, для состояний, не слишком удаленных от тройной точки.

В настоящей работе проведена проверка применимости описанного выше метода расчета энтропии жидкости по дифракционным данным к реальным жидким металлам.

РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ ПО ДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ О СТРУКТУРЕ

Для расчета энтропии жидких металлов были использованы таблицы структурных факторов $a(K)$ жидких металлов, приведенные в монографии Й. Васеды [5] и продублированные в [6], а также некоторые другие данные по структуре. ПКФ рассчитывается обычно по уравнению

$$g(r) = 1 + \frac{V}{2\pi^2 N r^3} \int_0^{\infty} [a(K) - 1] K \sin(Kr) dK. \quad (7)$$

Реальный верхний предел интеграла (максимальный вектор рассеяния K_{\max}) в (7) составлял всюду 120 nm^{-1} . Парные корреляционные функции были рассчитаны нами путем описанного в [7] фурье-преобразования с использованием метода наименьших квадратов, которое позволяет резко снизить амплитуду ложных осцилляций расчетной ПКФ на малых расстояниях. Тем самым этот метод позволяет уменьшить экспериментальные ошибки измерения структурного фактора. ПКФ рассчитывали до расстояния 5 нм. Как показано в [7], такой интервал вполне достаточен для расчета точного значения интегралов (5). Кроме реальных металлов, было рассмотрено также несколько молекулярно-динамических моделей жидкого цезия, построенных итерационным методом Реатто [8] с использованием экспериментальных структурных факторов при различных температурах [9].

Для каждого вещества рассчитали избыточную энтропию $\Delta S_{\text{теор}}$ по формулам (2)–(5). Всего было рассмотрено этим способом 45 жидкостей. Полученные результаты (без учета электронных вкладов в энтропию) приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ЖИДКОГО ЦЕЗИЯ

Для проверки применимости метода работы [4] (т.е. формул (2)–(5)) к жидкостям с парным потенциалом, отличным от потенциала Леннарда-Джонса, мы рассчитали энтропию моделей жидкого цезия методом, изложенным выше. Таблицы структурных факторов жидкого металла при различных температурах любезно предоставили авторы работы [9]. Модели строили методом Реатто [8, 10] по известным ПКФ при реальной плотности жидкого цезия. Этим методом удалось рассчитать эффективные парные межатомные потенциалы цезия [11, 12]. Они имеют значительно менее крутую отталкивательную ветвь, чем потенциал Леннарда-Джонса.

Результаты расчетов энтропии жидкого цезия приведены в табл. 2. Значения $\Delta S_{\text{теор}}/Nk$, рассчитанные по структурным данным, неплохо согласуются с фактическими (термодинамическими) $\Delta S_{\text{эксп}}/Nk$. Расхождение между ними составляет -0.19 ± 0.28 и ненамного превышает величину 0.08, полученную в работе [4] для моделей с потенциалом Леннарда-Джонса. Структурная оценка энтропии немного смещена в сторону завышения энтропии (на $\sim 0.2Nk$). Это смещение составляет 6–20% от величины $\Delta S_{\text{эксп}}/Nk$.

При расчете энтропии металла следует учесть электронный вклад. Нетрудно рассчитать его в модели свободных электронов. В этом случае

$$S_{\text{эл}} = \gamma T. \quad (8)$$

Здесь γ – коэффициент электронной теплоемкости, равный

$$\gamma = \frac{\pi^2 N k^2}{2 \epsilon_F},$$

где Z – заряд иона, ϵ_F – энергия Ферми. Электронные вклады в энтропию жидкого цезия также приведены в табл. 2. Если учесть эти вклады, то расхождение между расчетными и фактическими значениями энтропии будет немного больше, чем упомянуто выше. Однако фактическая электронная энтропия может отличаться от рассчитанной в модели свободных электронов.

Итак, на примере цезия видно, что формулы (2)–(5) дают разумное согласие с фактической энтропией при межчастичных потенциалах, отличных от потенциала Леннарда-Джонса. Поэтому в случае простых жидкостей можно было бы ожидать расхождений между термодинамической и структурной энтропией $\sim 0.1Nk$. Однако, как будет видно ниже, для большинства жидких металлов это не так из-за дополнительных вкладов,

Таблица 1. Расчеты энтропии для реальных жидких металлов

Металл	T, К	ρ , г/см ³	$S_{\text{эксп}}$ Дж/(моль К)	$-\Delta S_{\text{эксп}}/Nk$	$-\Delta S_{\Phi}/Nk$	$-\Delta S_{\text{БП}}/Nk$	$-\Delta S_{\text{теор}}/Nk$	η	$-\Delta S_{\text{КС}}/Nk$
Li	463	0.512	47.58	3.42	2.520	1.258	3.78	0.467	4.26
Na	378	0.928	65.35	3.38	2.494	1.504	4.00	0.465	4.24
K	343	0.826	75.89	3.41	2.413	0.877	3.29	0.457	4.08
Rb	313	1.48	85.34	3.51	2.442	1.422	3.86	0.464	4.21
Cs	303	1.84	92.70	3.46	2.652	1.277	3.88	0.468	4.28
Mg	953	1.55	74.37	3.31	2.356	1.663	4.02	0.453	4.00
Ca	1123	1.37	91.86	2.82	2.466	1.180	3.65	0.460	4.12
Sr	1053	2.38	102.36	2.87	2.372	1.032	3.40	0.460	4.14
Ba	1003	3.32	116.98	1.83	2.567	0.956	3.52	0.462	4.17
Zn	723	6.91	76.424	3.63	1.985	1.291	3.28	0.451	3.96
Cd	623	7.95	82.37	3.90	2.568	0.672	3.24	0.451	3.96
Hg	523	12.90	91.34	3.53	1.463	1.334	2.80	0.402	3.14
Al	943	2.37	71.74	3.44	2.578	0.304	2.88	0.446	3.87
Ga	323	6.08	61.79	4.47	1.977	0.962	2.94	0.429	3.57
In	433	7.03	75.74	4.33	2.601	1.415	4.02	0.450	3.94
Tl	588	11.30	91.53	3.86	2.580	1.125	3.70	0.448	3.91
Si	1733	2.59	92.55	1.87	1.479	0.234	1.71	0.328	2.19
Ge	1253	5.56	98.27	2.30	1.111	0.210	1.32	0.320	2.10
Sn	523	6.93	81.65	4.00	1.984	1.091	3.07	0.429	3.58
Sb	933	6.48	99.04	2.91	1.446	1.105	2.55	0.393	3.01
Bi	573	10.03	95.17	3.55	1.612	0.966	2.58	0.396	3.05
Cu	1423	7.97	85.49	3.34	2.786	0.551	3.34	0.456	4.05
Ag	1273	9.27	91.48	3.62	2.449	1.662	3.61	0.447	3.89
Ti	1973	4.15	99.05	2.14	1.498	0.929	2.43	0.436	3.70
V	2173	5.36	88.22	3.49	1.800	0.531	2.33	0.436	3.68
Cr	2173	6.27	88.86	3.31	2.214	1.278	3.49	0.444	3.84
Mn	1533	5.97	101.95	1.39	2.026	1.261	3.29	0.448	3.91
Fe	1833	7.01	100.53	1.71	2.147	0.531	2.68	0.438	3.72
Co	1823	7.70	100.48	1.75	1.947	0.839	2.78	0.443	3.81
Ni	1773	7.72	96.90	2.13	2.032	1.128	3.16	0.441	3.78
Pb	1853	10.05	99.91	3.01	2.608	1.312	3.92	0.462	4.17
Sc	1833	2.92	100.78	2.02	2.021	0.841	2.86	0.427	3.53
La	1243	5.95	104.59	2.74	1.492	1.905	3.40	0.409	3.24
Ce	1143	6.67	124.36	0.49	1.347	1.738	3.08	0.400	3.10
Pr	1223	6.61	128.94	0.06	1.504	1.865	3.37	0.415	3.35
Eu	1103	4.61	126.82	0.71	1.834	1.672	3.51	0.421	3.44
Gd	1603	6.91	129.71	0.60	1.757	1.947	3.70	0.418	3.38
Tb	1653	7.24	139.48	-0.54	1.777	2.055	3.83	0.430	3.58
Yb	1123	6.20	108.48	2.97	2.148	1.335	3.48	0.431	3.60
Nd	1323	6.92	131.72	-0.14	1.715	1.756	3.47	0.418	3.39
Dy	1703	8.14	139.72	-0.59	1.756	2.037	3.79	0.428	3.55
Ho	1753	8.25	141.98	-0.79	2.075	1.693	3.77	0.435	3.68
Er	1793	8.37	130.84	0.36	2.228	1.680	3.91	0.440	3.75
Lu	1953	9.18	118.37	2.25	2.220	1.760	3.98	0.440	3.76
Te	773	5.77	99.89	2.75	0.746	0.414	1.16	0.267	1.59

Обозначения: $S_{\text{эксп}}$ – термодинамическое значение энтропии, рассчитанное с помощью программы ИВТАНТЕРМО; $\Delta S_{\text{КС}}/Nk$ – расчет по формуле (9).

Таблица 2. Расчеты энтропии жидкого цезия на молекулярно-динамических моделях

T, K	ρ , г/см ³	$S_{\text{экср}}/Nk$	$S_{\text{иг}}/Nk$	$-\Delta S_{\text{экср}}/Nk$	$-\Delta S_{\text{ф}}/Nk$	$\Delta S_{\text{БП}}/Nk$	$-\Delta S_{\text{теор}}/Nk$	$S_{\text{эл}}/Nk$
323	1.83	11.40	14.71	3.31	2.07	-0.87	2.94	0.092
573	1.68	13.58	15.66	2.08	1.12	-1.15	2.28	0.173
773	1.56	14.65	16.18	1.53	0.60	-0.76	1.36	0.243
1073	1.39	15.81	16.79	0.98	0.34	-0.22	0.57	0.367
1173	1.33	16.15	16.97	0.82	0.37	-0.09	0.46	0.413
1373	1.21	16.79	17.30	0.50	0.31	0.06	0.25	0.515
1673	0.96	17.77	17.83	0.06	0.29	0.31	-0.02	0.734
1923	0.59	18.64	18.52	-0.12	0.55	0.28	0.26	1.164

Примечание. Термодинамические данные находили с помощью программы ИВТАНТЕРМО; $S_{\text{эл}}/Nk$ – расчет для модели свободных электронов.

которые в ряде случаев оказываются очень большими.

РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ ПО МОДЕЛИ ЖЕСТКИХ СФЕР

Как известно, избыточную энтропию жидкости можно приближенно рассчитать также в модели жестких сфер по известному коэффициенту упаковки η [13]:

$$\eta = (\pi/6)N\sigma^3/V,$$

где σ – эффективный диаметр сферы. Его можно найти по высоте первого пика структурного фактора $a(K_1)$. С учетом данных [13] эту зависимость запишем в виде

$$a(K_1) \cong 7.701 - 34.74\eta + 51.6\eta^2 \text{ при } 0.4 < \eta < 0.5,$$

$$a(K_1) \cong 1.434 - 4.02\eta + 14.0\eta^2 \text{ при } 0.25 < \eta < 0.4.$$

Для расчета энтропии жидких металлов в модели жестких сфер воспользуемся формулой, полученной Карнаханом и Старлингом [14]:

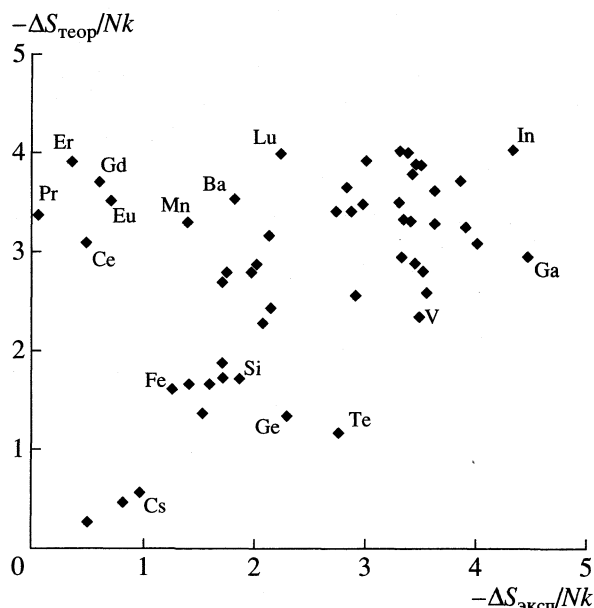
$$\Delta S = \Delta S_{\text{КС}} = Nk \left\{ 3 - \frac{2}{1-\eta} - \frac{1}{(1-\eta)^2} \right\}. \quad (9)$$

В табл. 1 представлены результаты расчетов избыточной энтропии для реальных жидких металлов в модели жестких сфер. Среднее значение коэффициента упаковки для всех металлов составляет $\eta = 0.438 \pm 0.02$ (за исключением Si, Ge и Te, у которых в жидком состоянии структура рыхлая). Сравним избыточные энтропии жидких металлов, рассчитанные в модели жестких сфер и по форме парной корреляционной функции (т.е. по уравнениям (2)–(5)). Как видно из табл. 1, точки на графике зависимости $\Delta S_{\text{КС}}/Nk$ от $\Delta S_{\text{теор}}/Nk$ в основном группируются около диагонали квадрата. Следовательно, эти два метода расчета дают близкие результаты. Для ряда металлов (Zn, Cd,

Hg, Ag, V, Cr, Al, In, Tl, Sn, Sb, Bi) значения $\Delta S_{\text{КС}}/Nk$, рассчитанные по модели жестких сфер, неплохо согласуются с найденными по форме ПКФ (по уравнениями (2)–(5)). Для них различие между $\Delta S_{\text{теор}}/Nk$ и $\Delta S_{\text{КС}}/Nk$ составляет 0.02 ± 0.36 . Для всех металлов, кроме редкоземельных, эта величина равна 0.58 ± 0.32 . Для редкоземельных металлов (РЗМ) отклонения также невелики (0.15 ± 0.10).

СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТНОЙ И ФАКТИЧЕСКОЙ ЭНТРОПИИ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

На рисунке приведены значения $\Delta S_{\text{теор}}/Nk$ жидких металлов в зависимости от найденной по



Зависимость избыточной энтропии $\Delta S_{\text{теор}}/Nk$ от $\Delta S_{\text{экср}}/Nk$.

термодинамическим таблицам $\Delta S_{\text{экср}}/Nk$. При совпадении расчетной и фактической энтропии точка на графике должна лежать на диагонали квадранта. На самом же деле это наблюдается довольно редко. Из рисунка следует, что:

а) точки для жидких благородных металлов (Ag, Cu), щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и некоторых других (Tl, Zn, Sb, Cr, Ti, Fe) располагаются вблизи диагонали квадранта;

б) точки, отвечающие жидким РЗМ, сдвинуты далеко влево, что означает сильное превышение термодинамической энтропии жидкости над рассчитанной по структурным данным;

в) влево сдвинуты также точки для некоторых переходных (Ni, Co, Mn, Pd) и щелочно-земельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba)¹;

г) для некоторых металлов точки на рисунке смещены от диагонали вправо. Это означает, что энтропия жидкости меньше, чем рассчитанная по структурным данным. Видимо, такое понижение энтропии возможно лишь в случае специфического упорядочения жидкости по сравнению с обычной плотной упаковкой атомов. Такая ситуация представляется возможной для жидкого Те с частично цепочечной структурой, а также, вероятно, для относительно рыхлых структур жидких Ge и Ga. Однако это вряд ли относится к жидким V, Sn, Bi, Hg, Al, Cd. Здесь причиной сдвига могут быть неточности измерения их структурного фактора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных данных видно, что расчеты избыточной энтропии металлических жидкостей по высоте первого пика структурного фактора и по форме парной корреляционной функции приводят в большинстве случаев к близким результатам. Однако они могут сильно отличаться от фактических значений избыточной энтропии. Это отличие можно приписать электронным вкладам в

¹ Сдвиг влево можно объяснить присутствием значительных электронных вкладов в энтропию. Для РЗМ это неудивительно, поскольку их фактическая энтропия существенно выше (на 20–30 Дж/(моль К)), чем энтропия простых металлов, уже при стандартной температуре (298 К).

энтропию, которые требуют отдельной оценки. Попытки определить электронную энтропию некоторых жидких металлов по имеющимся данным для низкотемпературной электронной теплоемкости оказались в целом unsuccessful, поскольку привели к аномально большим электронным вкладам. Этот вопрос требует дополнительного изучения. Сдвиг же точек вправо от диагонали на рисунке объясняется либо специфической рыхлой структурой жидкости, либо неточностями измеренного структурного фактора. Таким образом, теоретические расчеты энтропии жидких металлов по структурным характеристикам позволяют в определенной мере судить о точности имеющихся дифракционных данных о структуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиз, 1961.
2. Baranyai A., Evans J.D. // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 117. № 2. P. 593.
3. Verlet L., Weis J.J. // Phys. Rev. 1972. V. 5. № 2. P. 939.
4. Белащенко Д.К., Провоторова В.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 795.
5. Waseda Y. The Structure of Non-crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill Int., 1980.
6. Гельчинский Б.Р., Анчарова Л.П., Анчаров А.И., Шатманов Т.Ш. Некоторые экспериментальные и численные методы исследования структуры ближнего порядка. Фрунзе: Илим, 1987.
7. Белащенко Д.К. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 5. С. 786.
8. Reatto L. // Phil Mag. A. 1988. V. 58. № 1. P. 37.
9. Winter R., Hensel F., Bodensteiner T., Glaser W. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. B. 91. S. 1327.
10. Белащенко Д.К. // Металлы. 1998. № 4. С. 101.
11. Белащенко Д.К., Гинзбург А.С. // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. № 1. С. 50.
12. Munejiri Sh., Shimojo F., Hoshino K., Watabe M. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 3303.
13. Silbert M., Umar I.H., Watabe M., Young W.H. // J. Phys.: Metal. Phys. 1975. V. 5. P. 1262.
14. Carnahan N.F., Starling K.E. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 635.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 546.763:541.451

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ КАТИОННОЙ
СТАБИЛИЗАЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ФОРМ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ**

© 2000 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 09.03.99 г.

Изложен энергетический подход к проблеме температурной стабилизации свойств низкотемпературных модификаций оксидов алюминия и циркония, основанный на сравнении энергий связей металл–кислород вводимых модификаторов и основного носителя. Показано, что экспериментальные данные, опубликованные в литературе двумя группами авторов, согласуются с предлагаемым энергетическим анализом. Предположено отсутствие влияния примесей PrO_2 , TbO_2 на термостабильность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Nd_2O_3 , Eu_2O_3 и Yb_2O_3 – на температуру кристаллизации аморфного ZrO_2 .

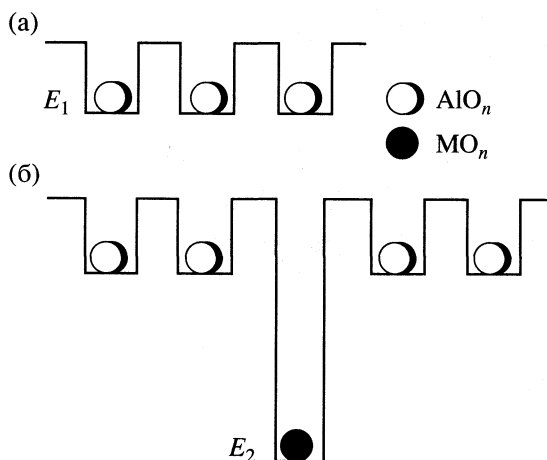
Влияние примесей оксидов металлов на термическую стабилизацию свойств катализаторов и эффективных носителей было исследовано на примерах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ZrO_2 [1–7] и для ZrO_2 [8–11]. Рассматривалось влияние модификаторов на термически активируемые процессы: сохранение высокой удельной поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, спекание модифицированных образцов Al_2O_3 , механическую прочность гранул катализаторов при возможном использовании в кипящем слое и на последовательность структурных превращений ZrO_2 . В этих исследованиях в оксид алюминия вводились примеси MgO , La_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 , ZrO_2 и в $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ [1–7], а в ZrO_2 (аморф.) – примеси La_2O_3 , Y_2O_3 и Sc_2O_3 [8–11]. Одной из целей исследований на оксиде алюминия являлось сохранение оптимального состояния катализатора, поскольку протекающие экзотермические реакции сопровождаются локальным перегревом гранул катализаторов с изменением фазового состава и утратой механической прочности. Индивидуальные оксиды Al_2O_3 и ZrO_2 получались дегидратацией гидроксидов, модифицирование производилось соосаждением гидроксидов или пропиткой носителя солями с последующим разложением.

Однако в указанных работах при трактовке результатов не использовались в явной форме энергетические изменения, сопутствующие термически активируемым процессам. Привлечение термохимических свойств оксидов-модификаторов может дополнить ценные выводы работ двух групп исследователей [1–11] и, возможно, аргументировать априорный выбор стабилизирующих примесей.

**СХЕМА ЭНТАЛЬПИЙНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
ПРИ НАГРЕВАНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ**

При введении примесей оксидов в носитель – гидроксид алюминия – использовались методы пропитки гранул носителями солями металла-примеси и метод соосаждения гидроксидов. При последующем нагревании в процессе удаления воды происходит образование аморфных фаз, простейшую схему строения которых можно изобразить в виде одномерной цепочки, в которой атомы носителя (Al) и примеси (M) соединены через атомы кислорода. При значительной дегидратации присутствием гидроксильных групп можно пренебречь: $-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{M}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$.

В отсутствие примеси схема включает только два разноразных атома – Al и O. Периодическое расположение фрагментов структуры кристаллического твердого тела и близкое к нему расположение фрагментов аморфной модификации (в которой часто присутствуют координационные кислородные полиэдры, характерные для кристаллической структуры) может быть представлено последовательностью одинаковых потенциальных ям и барьеров. Такая последовательность в носителе, например, в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлена на рисунке. Она характеризуется глубиной потенциальной ямы E_1 . При нагревании до некоторой температуры начинается процесс диффузии с преодолением этого потенциального барьера. При введении примеси другого оксида, который стабилизирует носитель, глубина потенциальной ямы фрагмента примеси должна быть больше: $E_2 > E_1$. Большая глубина потенциальной ямы потребует более высокой температуры прокаливания катализатора для преодоления потенциального барьера, препятствующего диффузии, с началом которой



Схемы потенциальных ям и барьеров для носителя Al_2O_3 (а) с фрагментом AlO_n и в присутствии стабилизатора-модификатора M_xO_y с MO_n (б) при образовании твердого раствора на основе Al_2O_3 .

происходят структурные изменения в объеме носителя.

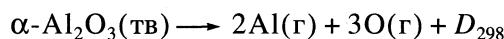
Можно полагать, что существует корреляция между энергиями активации диффузии и энергиями (энтальпиями) связей металл–кислород $\epsilon(\text{Al}-\text{O})$ и $\epsilon(\text{M}-\text{O})$, так как диффузия должна сопровождаться разрывом связей металл–кислород. В катализе часто используется низкотемпературная модификация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ со структурой шпинели, в которой атомы алюминия находятся в неэквивалентных положениях: часть атомов Al – в тетраэдрах AlO_4 , а другая часть – в октаэдрах AlO_6 .

Таким образом, структура γ -оксида характеризуется потенциальными ямами, различающимися по глубине. Если при введении модификатора $\epsilon(\text{M}-\text{O}) > \epsilon(\text{Al}-\text{O})$, то следует ожидать повышения температурной устойчивости γ - и других низкотемпературных форм оксида алюминия. Такое соотношение энергий связей приведет к сохранению высокой удельной поверхности оксида-носителя и торможению спекания модифицированных образцов. Заметные искажения кристаллической структуры при введении ~5% добавок и связанные с ними изменения удельной поверхности маловероятны. Энергии связей металл–кислород $\epsilon(\text{M}-\text{O})$ вычислялись в работе [12] при анализе свойств примесей – стабилизаторов аморфного состояния оксидов $\epsilon(\text{M}-\text{O}) = D(\text{M}_x\text{O}_y)/n$, где D – энтальпия атомизации оксида M_xO_y , n – число электронов на парноэлектронных связях металл–кислород в оксиде в отсутствие связей металл–металл. Этот случай реализуется для рассматриваемых оксидов, которые являются изоляторами или полупроводниками с большой шириной запрещенной зоны.

Приведем пример вычисления энергии связи в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Энтальпии атомизации D_0 при 0 К многих оксидов приведены в справочнике [13], представляющем в настоящее время наилучшую систему согласованных термодимических значений.

Хотя за время, прошедшее после издания [13], были перепределены энтальпии образования некоторых рассматриваемых оксидов, новые данные не вносят сколько-нибудь существенных коррективов в сделанные расчеты. По данным [13], $D_0(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 730.8 \pm 2$ ккал/моль, $n = 12$ и $\epsilon(\text{Al}-\text{O}) = (730.8 \pm 2)/12 = 60.9 \pm 0.17$ ккал/моль = $254.8 \pm \pm 0.7$ кДж/моль ≈ 255 кДж/моль (моль электронов связи). В дальнейшем будем пользоваться энергиями связи, округленными до 1 кДж/моль. Ошибки в вычисленных значениях энергий связей не превышают ± 2 кДж/моль.

Для некоторых оксидов значения D_0 в [13] не приведены вследствие отсутствия экспериментальных данных. Однако для наших целей можно заменить их на D_{298} , которые вычисляются для всех оксидов. Различие между D_0 и D_{298} невелико. Для процесса атомизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 298 К



можно записать

$$D_{298} = 2\Delta_s H_{298}(\text{Al}) + (3/2)D_{298}(\text{O}_2) - \Delta_f H_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3081.5 \pm 10.0 \text{ кДж/моль},$$

откуда $\epsilon_{298}(\text{Al}-\text{O}) = D_{298}/12 = 256.8 \pm 0.8 \approx 257$ кДж/моль. В этом уравнении $\Delta_s H_{298}$ – энтальпия сублимации Al, $D_{298}(\text{O}_2)$ – энтальпия диссоциации кислорода, $\Delta_f H_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ – энтальпия образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Значение $\epsilon_{298}(\text{Al}-\text{O}) = 257$ кДж/моль можно рассматривать как величину, коррелирующую с глубиной потенциальной ямы в оксиде алюминия со структурой корунда, в которой атомы алюминия находятся в октаэдрическом окружении ионов кислорода, образуя полиэдры AlO_6 . В катализе часто используется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $\Delta_f H_{298}(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) = -1657 \pm 5$ кДж/моль [14] и $\epsilon_{298}(\text{Al}-\text{O}) = 255$ кДж/моль. Это значение несколько ниже $\epsilon_{298}(\text{Al}-\text{O})$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, так как вхождение Al в тетраэдрическое окружение иона O^{2-} сопровождается поглощением энтальпии $\delta H(\text{AlO}_6 \rightarrow \text{AlO}_4) = 44.4$ кДж/моль [15]. Таким образом, $\epsilon_{298}(\text{Al}-\text{O})_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 255$ кДж/моль можно рассматривать как репер в дальнейшем энергетическом анализе. В тех случаях, когда $\epsilon(\text{M}-\text{O}) > 255$ кДж/моль, можно ожидать блокирующего действия примеси на процессы структурной перестройки низкотемпературных форм оксида алюминия. При $\epsilon(\text{M}-\text{O}) < 255$ кДж/моль влияние примеси невелико.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ Al_2O_3 И ZrO_2 ПРИМЕСЯМИ ОКСИДОВ Mg, La, Y, Sc, Ce, Si

В работах [1–6] проводилось введение в гранулы катализатора на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ примесей оксидов лантана, иттрия, церия, магния и кремния, в работах [7–11] в аморфный диоксид циркония методом соосаждения вводились оксиды иттрия, лантана и скандия. В табл. 1 приведены энергии

Таблица 1. Энергии связей металл–кислород в оксидах, кДж/моль

Оксид	ϵ_0	ϵ_{298}	ϵ_{1000}
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	253	255	255
La_2O_3	282	283	283
Y_2O_3	290	292	291
Sc_2O_3	283	285	284
ZrO_2	273	275	275
CeO_2	249	251	–
SiO_2	231	233	232
MgO	247	249	249

связей металл–кислород в оксидах в стандартном состоянии, вычисленные с использованием термодимических данных [13].

Носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Сравнение $\epsilon_{298}(\text{Al-O})_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$ с $\epsilon_{298}(\text{M-O})$ для La-O , Y-O , Ce-O , Mg-O приводит к выводу о том, что оксиды лантана и иттрия могут быть эффективными стабилизаторами низкотемпературных форм оксида алюминия, так как в этих случаях энергии связей M-O больше энергии связи Al-O . Такой “энергетический” вывод согласуется с экспериментальными результатами работ [1–6]. Магний не относится к добавкам, стабилизирующим $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3]. Магний входит в тетраэдрические позиции в шпинельной структуре $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с образованием твердого раствора $\text{Mg}_{1-3x}\text{Al}_{2+2x}\square_x\text{O}_4$, где \square – вакансия. Более точная формула низкотемпературных оксидов алюминия $\text{A}_{x_1}^*\text{A}_{x_2}[\text{B}_{y_1}^*\text{B}_{y_2}]_2\text{O}_{32-z}(\text{OH})_z$ – протошпинели, промежуточные между оксидами и гидроксидами, звездочкой отмечены “нешпинельные” позиции катионов [3]. Распад твердых растворов происходит при $T \geq 1173$ К, интенсивность распада возрастает с увеличением содержания магния. Введение CeO_2 оказывает слабое влияние на сохранение ценных свойств $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, однако, церий повышает механическую прочность гранул носителя, что важно для работы катализатора в кипящем слое [4]. Введение SiO_2 при прокаливании приводит к образованию муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, а ZrO_2 и CeO_2 не образуют продуктов взаимодействия с Al_2O_3 [1].

Проведенный энергетический анализ является лишь первым приближением. Следует учесть также энергетический эффект возможного изменения координационного числа (к. ч.) иона M^{n+} при вхождении в октаэдрическое или тетраэдрическое окружение O^{2-} в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Если этот эффект значителен, то возможно некоторое изменение вычисленных величин ϵ_{298} . Энтальпии изменения к. ч. (M^{n+}) для многих катионов систематизированы в [15]. В качестве примера рассмотрим расчет $\epsilon(\text{Mg-O})$ при вхождении в тетраэдрическое окружение O^{2-} при образовании твердого раствора в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В периклазе MgO к. ч. (Mg^{2+}) равно 6, полиэдр–октаэдр MgO_6 . Энтальпия изменения координации $\delta H(\text{MgO}_6 \rightarrow \text{MgO}_4) = 25$ кДж/моль, т.е. вхождение магния в тетраэдры сопровождается эндотермическим эффектом. Поэтому энтальпия атомизации оксида окажется на 25 кДж/моль меньше и $\epsilon(\text{Mg-O})_{\text{к.ч.}(\text{Mg})=4} = [D_{298}(\text{MgO})_{\text{к.ч.}(\text{Mg})=6} - 25]/4 = 243$ кДж/моль, что еще больше усиливает разрыв между $\epsilon(\text{Al-O})_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$ и $\epsilon(\text{Mg-O})$. Уменьшение $\epsilon(\text{Mg-O})$ не способствует стабилизации низкотемпературной модификации оксида алюминия, что полностью согласуется с данными [3].

Ионы La^{3+} , Y^{3+} , Ce^{4+} входят в октаэдрическое окружение ионов кислорода в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3]. В термодинамически стабильных модификациях оксидов к. ч. (La^{3+}) = 7 ($4\text{O}^{2-} + 3\text{O}^{2-}$), к. ч. (Y^{3+}) = $6\text{O}^{2-} + 2\square$, в CeO_2 (структурный тип флюорита) к. ч. (Ce^{4+}) = 8. Энтальпии изменения к. ч. ионов заимствованы из [15], вычисленные энергии связей для к. ч. = 6 в структуре $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 2. Сравнительно небольшие величины $\delta H(\text{La}^{3+})$ и $\delta H(\text{Y}^{3+})$ незначительно влияют на энергии связей $\epsilon(\text{M-O})$ этих оксидов. Величина $\epsilon(\text{Ce-O})$ для к. ч. (Ce^{4+}) = 6 изменяется значительно, увеличивая разрыв с $\epsilon(\text{Al-O})_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$, что согласуется с выводом об отсутствии заметной стабилизации при введении CeO_2 . Энергии связей лантан–кислород и иттрий–кислород сближаются, указывая на близкое воздействие La^{3+} и Y^{3+} при стабилизации низкотемпературных форм Al_2O_3 .

Совместное вхождение магния и лантана в соотношении 1 : 1 оказывает стабилизирующее воздействие на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и другие низкотемпературные формы носителя. Авторы [3] объясняют

Таблица 2. Энтальпии изменения к. ч. ионов и энергии связей $\epsilon(\text{M-O})$ при образовании твердого раствора в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ион	La^{3+}	Y^{3+}	Ce^{4+}	Mg^{2+}
Изменение к.ч. (M^{n+})	7 \rightarrow 6	$6\text{O}^{2-} + 2\square \rightarrow 6\text{O}^{2-}$	8 \rightarrow 6	6 \rightarrow 4
$\delta H(\text{M}^{n+})$	–16	23	128	25
$\epsilon(\text{M-O})$	286	288	235	243

Таблица 3. Энтальпии изменения к.ч. ионов и энергии связей $\epsilon(M-O)$ при образовании флюоритоподобного твердого раствора в ZrO_2 (кДж/моль)

Ион	Zr ⁴⁺	Sc ³⁺	Y ³⁺	La ³⁺
Изменение к.ч.	7 \rightarrow 8	6O ²⁻ + 2□ \rightarrow 8	7 \rightarrow 8	7 \rightarrow 8
$\delta H(M^{n+})$	20	? (≥ 71)	71	-31
$\epsilon(M-O)$	273	≤ 273	286	288

блокировку процессов перестройки структуры носителя возникновением твердого раствора – предшественника соединения $MgLaAl_{11}O_{19}$ со структурой магнетоплумбита. Этот твердый раствор переходит в соединение $MgLaAl_{11}O_{19}$ лишь выше 1473 К. Структуру магнетоплумбита имеют гексаферриты бария и свинца $BaFe_{12}O_{19}$ и $PbFe_{12}O_{19}$. В этой структуре имеется несколько типов координационных полиэдров. Крупные ионы Ba^{2+} и Pb^{2+} занимают кубоктаэдры MO_{12} , девять ионов Fe^{3+} находятся в октаэдрах FeO_6 , два – в тетраэдрах FeO_4 , один – в тригональной бипирамиде FeO_5 [16]. Образование сложной полиэдрической структуры или ее предшественника (роль крупного катиона в кубоктаэдре играет La^{3+}) может тормозить фазовые превращения носителя вследствие необходимости преодоления энергетических барьеров, препятствующих диффузии ионов.

Носитель ZrO_2 . Влияние модифицирования диоксида циркония оксидами скандия, иттрия и лантана на фазовые превращения ZrO_2 исследовали методами рентгенофазового и дифференциального термического анализа в работах [8–11]. Примеси вводились методом соосаждения гидроксидов. Введение Y_2O_3 и La_2O_3 сдвигает температуру кристаллизации аморфного оксида ZrO_2 , который получается при осторожной дегидратации гидроксидов, в сторону более высоких температур на ~10 К даже при малых содержаниях примеси (~5 мол. %). Значительно меньшее влияние оказывает введение 5 мол. % Sc_2O_3 , хотя при увеличении содержания Sc_2O_3 до 10 мол. % температура кристаллизации твердого раствора $Zr-Sc-O$ повышается с 683 до 700 К. Введение примесей приводит к кристаллизации флюоритоподобного твердого раствора на основе диоксида циркония. Введение оксидов лантана и иттрия способствует стабилизации низкотемпературной рентгеноаморфной модификации диоксида циркония в большей степени, чем введение оксида скандия.

Энергетический подход подтверждает эти экспериментальные данные. Сопоставление $\epsilon(M-O)$, где $M = Sc, Y, La$, с $\epsilon(Zr-O)$ указывает на стабилизирующее влияние примесей оксидов, так как все $\epsilon(M-O) > \epsilon(Zr-O)$ в индивидуальных оксидах (табл. 1). Однако, как и в ранее рассмотренном

случае введения примесей оксидов в $\gamma-Al_2O_3$, необходимо корректировать эти энергии связей с учетом изменения к.ч. ионов M при растворении M_2O_3 в ZrO_2 с образованием флюоритоподобного твердого раствора оксидов на основе ZrO_2 , с к.ч.(M, Zr) = 8. Координационное число Zr увеличивается с 7 в термодинамически стабильной при 298 К моноклинной модификации, для которой был сделан расчет в табл. 1, до 8. Энтальпии изменения к.ч. ионов приведены в табл. 3. Энтальпия изменения к.ч.(Sc^{3+}) неизвестна. Можно лишь предположить, что взаимное отталкивание восьми ионов кислорода друг от друга в полиэдре ScO_8 будет сильнее, чем отталкивание ионов кислорода в полиэдре YO_8 , так как радиус иона иттрия больше радиуса иона скандия. Это должно привести к относительной дестабилизации полиэдра ScO_8 и значительной положительной энтальпии изменения координации $\delta H(Sc_{6O+2\Box} \rightarrow ScO_8) > 0$ и понижению $\epsilon(Sc-O)_{ScO_8}$ по сравнению с $\epsilon(Sc-O)_{Sc_2O_3}$.

Для грубой оценки предположим, что $\delta H(Sc) \geq \delta H(Y) \geq 71$ кДж/моль. Тогда $\epsilon(Sc-O)_{ScO_8} \leq \leq 273$ кДж/моль $\approx \epsilon(Zr-O)_{ZrO_8}$. Другими словами, введение оксида скандия в меньшей степени окажет влияние на термостабильность ZrO_2 (аморф.), чем введение оксидов лантана и иттрия, что согласуется с экспериментом. Величины $\Delta\epsilon(La-Zr)O_8$ и $\Delta\epsilon(Y-Zr)O_8$ составляют ~5% от $\epsilon(Zr-O)_{ZrO_8}$. Грубая оценка $\Delta\epsilon(Sc-Zr)O_8$ приводит к значению $\Delta\epsilon \leq 0$, т.е. глубина потенциальной ямы, в которой находится примесь (или высота энергетического барьера, препятствующего кристаллизации ZrO_2 (аморф.)), при введении оксидов иттрия и лантана больше, чем при введении оксида скандия.

Введение оксидов иттрия и лантана в носители $\gamma-Al_2O_3$ и ZrO_2 способствует сохранению высокой удельной поверхности при высоких температурах, что связано с блокировкой процесса диффузии.

Использование стабилизированного $\gamma-Al_2O_3$ в блочных автомобильных катализаторах нейтрализации выхлопных газов является одним из прикладных крупномасштабных применений оксидных катализаторов [17]. Катализатор состоит из керамической матрицы, на которую наносится вторичное покрытие из Al_2O_3 с большой поверхностью, содержащее каталитически активные металлы платиновой группы. Матрица формируется из кордиерита $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ с низким коэффициентом термического расширения $7 \times 10^{-7} K^{-1}$ в широком интервале температур вплоть до 1200°C – максимальной температуры непрерывной работы катализатора. Оксид алюминия стабилизируется примесями BaO, La_2O_3 . Стабилизация этими оксидами повышает темпе-

Таблица 4. Энергии связей $\epsilon(M-O)$, энтальпии изменения к. ч. ионов M (кДж/моль) и влияние примесей M_xO_y на стабилизацию носителя $\gamma-Al_2O_3$ в блочных автомобильных катализаторах

№	Оксид	$\epsilon_{298}(M-O)$	№	Оксид	$\epsilon_{298}(M-O)$	$\delta H(M)$	$\epsilon(M-O)_{Al_2O_3}$
1	Yb_2O_3	238	4	SrO	249	-110	276
2	Sm_2O_3	247	5	BaO	243	-136	278
3	Pr_2O_3	271	6	La_2O_3	282	-16	286
			7	Y_2O_3	290	23	288

Примечание. Изменение к. ч.: $6O^{2-} + 2\square \rightarrow 6O^{2-}$ (для оксидов 1-3 и 7), $6 \rightarrow 12$ (для оксидов 4, 5) и $7 \rightarrow 6$ (для оксида б). Сильное стабилизирующее влияние M_xO_y отмечено в [17] для оксидов 4-6, слабее - для оксидов 1, 2.

Таблица 5. Энергетические свойства примесей PrO_2 , TbO_2 в $\gamma-Al_2O_3$ и Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Yb_2O_3 в ZrO_2 (кДж/моль)

M_xO_y	$\epsilon_{298}(M-O)$	$\delta H(M^{n+})$	$\epsilon(M-O)_{Al_2O_3}$	M_xO_y	$\epsilon_0(M-O)$	$\epsilon_{298}(M-O)$	$\delta H(M^{n+})$	$\epsilon(M-O)_{ZrO_2}$
PrO_2	225	101 [18]	212	Nd_2O_3	266	267	4 [20]	266
TbO_2	232	78 [19]	222	Eu_2O_3	229	230	34 [20]	224
				Yb_2O_3	238	239	87 [20]	225

Примечание. Изменение к. ч.: $8 \rightarrow 6$ (для первых двух случаев) и $6O^{2-} + 2\square \rightarrow 8O^{2-}$ (для остальных).

ратуры фазовых превращений, предотвращает спекание катализатора и уменьшение его поверхности при высоких температурах выхлопных газов. Внедрение лантана в решетку Al_2O_3 замедляет диффузию ионов на поверхности и в объеме вторичного покрытия. Введение Ва приводит к образованию гексаалюмината бария $BaAl_{12}O_{19}$, в котором барий занимает кубоктаэдрические позиции с к. ч. = 12. Энтальпия изменения координации $BaO_{6(BaO)} \rightarrow BaO_{12}$ равна -136 кДж/моль, и этот экзоэффект увеличивает $\epsilon_0(Ba-O)$ до 278 кДж/моль; $\epsilon(Ba-O)_{BaO} = 244$ кДж/моль. В обзоре [17] отмечается, что введение оксидов Yb_2O_3 и Sm_2O_3 оказывает слабое влияние на стабилизацию Al_2O_3 , введение Pr_2O_3 и SrO - более сильное, а введение La_2O_3 и BaO - наиболее сильное. Оксид SrO, как и BaO, способен образовать гексаалюминат $SrAl_{12}O_{19}$, в котором к. ч.(Sr) = 12. В табл. 4 приведены энергии связи этих примесных оксидов. Очевидно, что стабилизирующее действие примесей возрастает по мере увеличения $\epsilon(M-O)$ в соответствии с экспериментальными результатами, изложенными в [17].

ПРОГНОЗ

Если энергетический подход к проблеме выбора стабилизаторов низкотемпературных модификаций оксидов алюминия и циркония верен, то следует ожидать отсутствия заметной температурной стабилизации при введении небольших количеств (~5 мол. %) оксидов PrO_2 , TbO_2 в $\gamma-Al_2O_3$ и Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Yb_2O_3 в ZrO_2 . В табл. 5 приведены вычисленные энергии связей примесей

$\epsilon(M-O)$ в твердых растворах на основе выбранных носителей, т.е. с учетом энтальпий изменения к. ч. (M). Энергии связей металл-кислород примесей значительно ниже энергий связей металл-кислород носителей.

Оксидные катализаторы обычно используются при температурах до 1000-1200 К. Температурная зависимость $\epsilon(T)$ может быть вычислена с использованием термодинамических функций металлов, кислорода и оксидов по данным [13, 14]. Температурная зависимость парциальных вкладов $\Delta_r H(M)$, $D(O_2)$ и $\Delta_r H(M_xO_y)$ в $D(M_xO_y)$ в интервале 0-1000 К незначительна и, следовательно, не влияет на общность выводов, основанных на использовании величин $\epsilon_{298}(M-O)$; величины $\epsilon_{298} \approx \epsilon_{1000}$ (табл. 1). Это означает, что энергетические соотношения между примесями-модификаторами и носителями не меняются в практически значимом для катализа температурном интервале. Значения $\epsilon_{298}(M-O)$ могут быть вычислены для большинства оксидов, используемых в катализе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова А.С. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 11. С. 1790.
2. Мороз Э.М. // Там же. 1996. Т. 69. № 11. С. 1764.
3. Ушаков В.А., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А., Исмагилов З.Р. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 1. С. 133.
4. Шкрабина Р.А., Ушаков В.А., Лаусберг М. и др. // Там же. 1997. Т. 38. № 1. С. 128.
5. Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А., Ушаков В.А. и др. // Там же. 1996. Т. 37. № 1. С. 116.

6. *Корябкина Н.А., Шкрабина Р.А., Ушаков В.А. и др.* // Там же. 1996. Т. 37. № 1. С. 124.
7. *Иванова А.С., Мороз Э.М., Литвак Г.С.* // Там же. 1992. Т. 33. № 5/6. С. 1208.
8. *Харланов А.Н., Туракулова А.О., Лунина Е.В., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 985.
9. *Лунин В.В., Харланов А.Н.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 5. С. 645.
10. *Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С. 692.
11. *Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В., Чиненникова Е.П.* // Там же. 1995. Т. 69. № 11. С. 2035.
12. *Резницкий Л.А., Филиппова С.Е.* // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 474.
13. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во ВИНТИ, 1965–1982.
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Т. 3.
15. *Резницкий Л.А.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2379.
16. *Крупичка С.* Физика ферритов и родственных магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 1. 353 с.
17. *Gandhi H.S., Narula C.K.* // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. Т. 5. № 3. С. 311.
18. *Резницкий Л.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1508.
19. *Резницкий Л.А.* // Там же. 1993. Т. 67. № 11. С. 2306.
20. *Резницкий Л.А.* // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 9. С. 1310.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.1

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПЛОТНЫХ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

© 2000 г. И. П. Базаров, П. Н. Николаев, Г. В. Моисеева

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

Поступила в редакцию 19.03.99 г.

Предложен метод описания плотных газов и жидкостей, основанный на использовании асимптотического поведения уравнения состояния при малых и больших плотностях и позволяющий точно воспроизвести положение критической точки.

Несмотря на то, что попытки описания плотных газов и жидкостей предпринимаются уже давно, теории, позволяющей одновременно описать газовую и жидкую фазы с достаточно высокой точностью, еще не существует. Этому в немалой степени способствуют особенности в поведении уравнений состояния вблизи критической точки [1, 2]. Вместе с тем вириальное уравнение состояния при учете уже третьего вириального коэффициента дает характерную ван-дер-ваальсовскую петлю для двухфазной области, которая в сочетании с правилом Максвелла способна, по крайней мере, качественно, описать фазовый переход жидкость–газ и критическую точку. Более того, при учете последующих вириальных коэффициентов параметры критической точки сходятся к некоторым устойчивым значениям [3]. Однако в общем случае нет гарантии, что полученные таким образом критические параметры верны.

С другой стороны, вне некоторой области, содержащей критическую точку, справедливо вириальное разложение. По существу, на этом утверждении основано использование термодинамической теории возмущений [4] для описания жидкой фазы. В ростом числа используемых коэффициентов вириального разложения область вблизи критической точки, где его использование проблематично, будет сокращаться.

Единственно возможной особенностью на классе аналитических функций, способной описать критическую точку, является ван-дер-ваальсовская особенность, а положение критической точки определяется как решение системы трех уравнений

$$p = p(\Theta, v), \quad \partial p / \partial v = 0, \quad \partial^2 p / \partial v^2 = 0, \quad (1)$$

где v – объем, приходящийся на одну частицу, $\Theta = kT$ (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура), p – давление. Таким образом, чем точнее мы будем знать уравнение состояния $p = p(\Theta, v)$,

тем точнее сможем определить положение критической точки (p_k, Θ_k, v_k).

В вириальном уравнении состояния

$$p v / \Theta = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} B_i / v^{i-1}, \quad (2)$$

где B_i – вириальные коэффициенты, в настоящее время мы можем рассчитать лишь несколько первых коэффициентов. Причем их число сильно зависит от межмолекулярного потенциала взаимодействия. Даже для простейшей модели твердых сфер в настоящее время известны восемь вириальных коэффициентов, а для более реалистичных потенциалов это число варьируется от трех до пяти. Вместе с тем нами была построена асимптотически точная термодинамическая теория возмущения, которая хорошо описывает особенности фазовой диаграммы однородного состояния вещества и воспроизводит известные асимптотические результаты для термодинамических функций [5]. Но остается проблема описания с высокой степенью точности фазовой диаграммы вблизи критической точки.

В рамках теории Ван-дер-Ваальса последняя проблема решается таким образом, что два эмпирических параметра уравнения подбираются из условия точного воспроизведения двух из трех критических параметров. В рамках предлагаемого в настоящей работе подхода найденное нами уравнение состояния воспроизводит все три критических параметра – давление, объем и температуру.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Для построения уравнения состояния, справедливого при произвольных плотностях и температурах для однородной фазы, рассмотрим его поведение при малых и при больших плотностях $\rho = 1/v$. При малых плотностях оно может быть доста-

точно точно аппроксимировано частью вириального ряда (2)

$$(pv/\Theta)_{\rho \rightarrow \rho_0} = 1 + \sum_{i=2}^n B_i/v^{i-1}, \quad (3)$$

где число учитываемых вириальных коэффициентов n зависит от того, с какой степенью точности мы хотим воспроизвести сжимаемость pv/Θ и каково значение температуры, от которой существенно зависит величина вириальных коэффициентов.

При больших плотностях уравнение состояния обычно аппроксимируется уравнением состояния для системы твердых сфер

$$(pv/\Theta)_{\rho \rightarrow \rho_0} = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} B_i^{mc}/v^{i-1}, \quad (4)$$

где B_i^{mc} – вириальные коэффициенты системы твердых сфер, ρ_0 – характерная плотность для данной температуры, которая не меньше плотности начала фазового перехода в упорядоченную фазу. Хотя для системы твердых сфер точно известны лишь первые восемь вириальных коэффициентов, существует достаточно точная аппроксимация уравнения состояния при больших плотностях

$$\rho_0 = \sqrt{2}/\sigma^3, \quad (5)$$

где σ – диаметр твердых сфер, используемых в качестве базовой системы. Для больших плотностей суммирование в (4) должно осуществляться при учете значительного числа членов ряда, чтобы достичь требуемой точности.

С учетом изложенного реальное уравнение состояния при малых плотностях может быть аппроксимировано соотношением (3), а при больших плотностях – частью ряда (4), начиная с некоторого номера n и до ∞ . Исходя из этого, естественно искать уравнение состояния в виде

$$pv/\Theta = 1 + \sum_{i=2}^n B_i/v^{i-1} + \sum_{i=n+1}^{\infty} B_i^{mc}/v^{i-1}. \quad (6)$$

Для окончательного определения (6) мы должны предложить способ вычисления эффективного диаметра твердых сфер σ . Его значение связано с величиной вириальных коэффициентов соотношением

$$B_i^{mc} = b_i \sigma^{3(i-1)}, \quad (7)$$

где b_i – числовые коэффициенты.

Так как уравнение (6) должно быть эквивалентно реальному уравнению состояния, то в этом случае эффективный диаметр σ должен быть в общем случае функцией как температуры,

так и плотности. При фиксированной температуре по дополнительной информации, согласно (1), мы можем найти зависимость σ от плотности.

Значения критических параметров известны с достаточной степенью точности, поэтому системе уравнений (1) можно использовать для вычисления как σ , так и производных $\partial\sigma/\partial v$ и $\partial^2\sigma/\partial^2 v$. Действительно, подставляя (6) в (1) при учете (7), имеем

$$\begin{aligned} \sum_{i=n+1}^{\infty} b_i \left(\frac{\sigma^3}{v}\right)^{i-1} &= \frac{pv}{\Theta} - 1 - \sum_{i=2}^n \frac{B_i}{v^{i-1}}, \\ \frac{\partial\sigma}{\partial v} &= \frac{\sigma}{v} \left(1 + \sum_{i=2}^n \frac{iB_i}{v^{i-1}} + \right. \\ &+ \left. \sum_{i=n+1}^{\infty} i b_i \left(\frac{\sigma^3}{v}\right)^{i-1} \right) / \sum_{i=n+1}^{\infty} 3(i-1) b_i \left(\frac{\sigma^3}{v}\right)^{i-1}, \\ \frac{\partial^2\sigma}{\partial^2 v} &= \frac{\sigma}{v^2} \left\{ 2 \sum_{i=n+1}^{\infty} \frac{3i(i-1) b_i \sigma^{3(i-1)}}{v^{i-1}} \frac{v \partial\sigma}{\sigma \partial v} - 2 - \right. \\ &- \sum_{i=2}^n \frac{i(i+1) B_i}{v^{i-1}} - \sum_{i=n+1}^{\infty} \frac{i(i+1) b_i \sigma^{3(i-1)}}{v^{i-1}} - \\ &- \sum_{i=n+1}^{\infty} \frac{3(i-1)(3i-4) b_i \sigma^{3(i-1)}}{v^{i-1}} \times \\ &\times \left. \left(\frac{v \partial\sigma}{\sigma \partial v} \right)^2 \right\} / \sum_{i=n+1}^{\infty} \frac{3(i-1) b_i \sigma^{3(i-1)}}{v^{i-1}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Полученная система нелинейных уравнений решается достаточно просто: вначале мы находим σ из первого уравнения системы (8), затем $\partial\sigma/\partial v$ – из второго, и, наконец, $\partial^2\sigma/\partial^2 v$ – из третьего. Данное упрощение стало возможным вследствие того, что при получении уравнения состояния (6) мы использовали метод последовательных замен [6].

Найденные в результате решения системы уравнений (8) значения σ и ее первой и второй производных по объему в критической точке позволяют приблизить σ при критической температуре отрезком ряда

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1(\rho - \rho_k) + \sigma_2(\rho - \rho_k)^2, \quad (9)$$

где ρ – плотность числа частиц системы, $\rho_k = 1/v_k$ – плотность числа частиц в критической точке, а σ_0 , σ_1 и σ_2 определяются через $\sigma(\rho_k, T_k)$, $(\partial\sigma/\partial v)_{\rho_k, T_k}$ и $(\partial^2\sigma/\partial^2 v)_{\rho_k, T_k}$. В этом случае σ_0 , σ_1 и σ_2 являются функциями лишь температуры. В первом приближении, учитывая слабую зависимость σ от темпе-

ратуры, в реально изучаемой области изменения термодинамических параметров можно считать $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2$ не зависящими от температуры. Тогда (6) совместно с (9) полностью определяет термическое уравнение состояния.

ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Для построения статистической термодинамики молекулярных систем используются потенциалы взаимодействия, которые зависят от параметров, определяемых на основе экспериментальных данных. Для этой цели чаще всего используются уравнения состояния при малых плотностях и высоких температурах в рамках имеющихся экспериментальных данных. Одним из наиболее широко используемых потенциалов взаимодействия является потенциал Леннард-Джонса. Для систем с таким потенциалом взаимодействия известны первые пять вириальных коэффициентов [7].

Потенциал взаимодействия Леннард-Джонса в принципе дает возможность построить статистическую термодинамику системы многих частиц при произвольных плотностях, включая и метастабильную область. Использование же в качестве базовой системы при больших плотностях системы твердых сфер налагает ограничение на область, доступную для описания. Для оценки этой области используем первое из уравнений (8). Для большинства веществ величина Θ/p_v в критической точке изменяется от 3.5 до 3.95, тогда

$$\sigma^3/v_k \approx 0.14. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (5), имеем

$$\rho_0/\rho_k \approx 10. \quad (11)$$

Для большинства веществ отношение плотности твердой фазы к плотности вещества в критической точке не превышает семи для реально достижимых давлений. Таким образом, оценки (10) и (11) позволяют утверждать, что предлагаемая модель позволяет описать всю фазовую диаграмму однородной фазы, включая и метастабильную область фазового перехода однородная–упорядоченная фазы.

Казалось бы, что было бы более естественным использовать в качестве базовой системы при высоких плотностях систему с потенциалом взаимодействия мягких сфер. Но вследствие того, что для системы с таким потенциалом взаимодей-

ствия уравнение состояния известно с меньшей степенью точности, его преимущества при больших плотностях будут дополнены существенными искажениями уравнения состояния при малых и даже средних плотностях. При достаточно низких температурах данный потенциал использовать практически невозможно. По тем же причинам для достижения высокой точности трудно использовать трехпараметрические потенциалы, которые сами по себе способны описать все три критических параметра.

Таким образом, предложенное уравнение состояния (6) позволяет описать практически всю фазовую диаграмму однородной фазы вещества, включая положение критической точки и кривой сосуществования жидкой и газообразной фаз. Значение диаметра системы твердых сфер, определяемое из (8), позволяет утверждать, что данное уравнение состояния не имеет нефизических особенностей как в стабильной, так и в метастабильной фазах. Слабая зависимость σ от температуры в области от тройной точки до температуры порядка двух критических подтверждается проведенными нами расчетами. Предлагаемый подход позволяет учесть и зависимость σ от температуры. Наиболее естественно это можно сделать методом интерполяции, используя значения параметров как критической точки, так и тройной. В результате по положению двух характерных точек фазовой диаграммы (критической и тройной) мы можем построить количественную теорию однородной фазы вещества, как газа, так и жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wallace D.C. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. № 4. P. 4179.
2. Kim Soon-Chul // Ibid. 1997. V. 56. № 3A. P. 2889.
3. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с.
4. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1. М.: Мир, 1978. С. 304.
5. Базаров И.П., Николаев П.Н., Шурова Е.В., Моисеева Г.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 404.
6. Николаев П.Н. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1996. № 5. С. 25.
7. Базаров И.П., Николаев П.Н. Новые методы в теории систем многих частиц. М.: Изд-во МГУ, 1995. С. 51.

О КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
ДИАЗАПОРФИРИНОВ В ПРОТОНОДОНОРНЫХ СРЕДАХ

© 2000 г. П. А. Стужин*, И. С. Мигалова**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 22.02.99 г.

Методом спектрофотометрического титрования изучено кислотно-основное взаимодействие (КОВ) 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутил-5,15-диазапорфина и его Cu-комплекса (H_2DAP и $CuDAP$) в протондонорных средах $CH_2Cl_2-CF_3COOH$, $CF_3COOH-H_2SO_4$ и $CH_3COOH-мочевина-H_2SO_4$. Определены константы диссоциации образующихся кислотных форм и обнаружено, что концентрационные величины pK_i , полученные в среде $CH_2Cl_2-CF_3COOH$, совпадают с термодинамическими pK_{ai} , определенными по уравнению Гаммета в уксуснокислых средах. В среде $CH_2Cl_2-CF_3COOH$ в завершённое КОВ последовательно вступают оба мезо-атома азота $CuDAP$ с образованием ионных ассоциатов протонированных форм $CuDAPH^+$ ($pK_{a1} = +3.32$) и $CuDAPH_2^{2+}$ ($pK_{a2} = +0.58$). В случае H_2DAP первоначально образующийся ионный ассоциат монопротонированной по мезо-атому азота формы H_2DAPH^+ ($pK_{a1} = +3.15$) превращается в симметричный дикатион с протонированными внутрициклическими атомами азота H_4DAP^{2+} ($pK_{a2} = +2.19$). Завершённое КОВ с мезо-атомами азота в дикатионе H_4DAP^{2+} становится возможным лишь в более кислой среде, чем 100% CF_3COOH , и последовательное образование трикатиона H_4DAPH^{3+} ($pK_{a3} = -4.45$) и далее тетракатиона $H_4DAPH_2^{4+}$ ($pK_{a4} = -8.10$) наблюдается в бинарном растворе $CF_3COOH-H_2SO_4$. Обсуждены особенности электронных спектров поглощения кислотных форм диазапорфиринов.

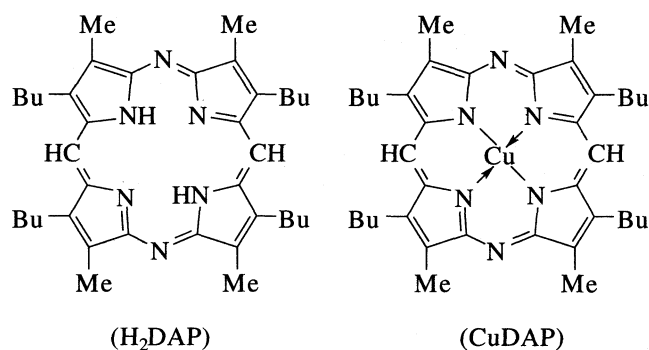
Азапорфирины являются сопряженными многоцентровыми основаниями, содержащими несколько донорных центров – мезо-атомы азота и (в случае безметалльных макроциклов) внутрициклические пирролениновые атомы азота. Кислотно-основное взаимодействие (КОВ) азапорфиринов в кислых средах приводит к характерным изменениям формы и положения длинноволновой Q -полосы в электронных спектрах поглощения (ЭСП), на основании которых можно судить о строении образующихся кислотных форм [1]. Недавно при исследовании моноазапорфиринов [2] мы обратили внимание на то, что B -полоса поглощения в УФ-области спектра также претерпевает характерную эволюцию, учет которой оказывается очень полезным при анализе процессов КОВ. Это побудило нас вернуться к изучению диазапорфиринов, для которых, несмотря на проведенные ранее исследования [3–5], оставалось много неясностей как в объяснении картины спектральных изменений, происходящих в кислых средах, так и в вопросе о возможности протонирования обоих имеющихся мезо-атомов азота.

Два равновесных процесса, наблюдавшихся авторами работы [3] для безметалльного диазаэтиопорфина в среде циклогексанол–глицерин–HCl, были интерпретированы ими как одновременное

протонирование двух внутрициклических атомов азота нейтральной формы H_2DAP с образованием дикатиона H_4DAP^{2+} , который далее превращается сразу в тетракатион $H_4DAPH_2^{4+}$, существующий, по их мнению, и в концентрированной H_2SO_4 . Позднее на примере 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутил-5,15-диазапорфина в среде CH_3COOH –антипирин– H_2SO_4 было, однако, показано [5], что при повышении кислотности нейтральная форма H_2DAP образует сначала монокатион по мезо-атому азота (H_2DAPH^+ , $pK_{a1} = +3.16$), переходящий далее в дикатион по двум внутрициклическим пирролениновым атомам азота (H_4DAP^{2+}) и затем в трикатион H_4DAPH^{3+} ($pK_{a3} = -4.70$), которые в среде с невысокой диэлектрической проницаемостью существуют в виде ион-ионных ассоциатов с анионами кислоты или H-ассоциатов. В бинарном растворе $CH_3COOH-H_2SO_4$ не удалось зафиксировать протонирование второго мезо-атома азота и превращение трикатиона H_4DAPH^{3+} в тетракатион $H_4DAPH_2^{4+}$ [5]. Поэтому было предположено [5, 6], что сильная делокализация положительно го заряда в трикатионе H_4DAPH^{3+} препятствует

исчерпывающему протонированию всех четырех донорных центров молекулы диазапорфирина.

В случае комплексов диазапорфиринов внутрициклические пирролениновые атомы азота вовлечены в образование прочной координационной связи с металлом и не могут быть протонированы, что должно, в принципе, благоприятствовать последовательному протонированию двух *мезо*-атомов азота. Авторы работы [3], на основании проведенного ими спектроскопического исследования Cu-комплекса диазаэтиопорфина в среде циклогексанол–глицерин предположили, что при подкислении раствора HCl нейтральная форма CuDAP сразу превращается в дипротонированную форму CuDAPH_2^{2+} , которая существует и в концентрированной H_2SO_4 . Однако в работе [4] на основании данных спектрофотометрического титрования в среде CH_3COOH –антипирин– H_2SO_4 было установлено, что нейтральная форма CuDAP находится в равновесии с монокатионом CuDAPH^+ ($\text{p}K_{a1} = +3.20$), а не дикатионом CuDAPH_2^{2+} . Существование этого дикатиона в более кислых средах и особенно в концентрированной H_2SO_4 не исключалось, но электронный спектр поглощения CuDAP в 100%-ной H_2SO_4 , приведенный в работе [4], оказался спектром не дипротонированной, а окисленной формы, образующейся в присутствии примесей [6]. Учитывая несогласующийся характер имеющихся данных [3–5], мы провели более детальное спектроскопическое исследование состояния 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутил-5,15-диазапорфина (H_2DAP) и его Cu-комплекса (CuDAP) в кислых средах CH_2Cl_2 – CF_3COOH , CF_3COOH – H_2SO_4 и CH_3COOH –мочевина– H_2SO_4 .



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

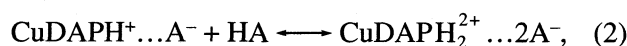
Образцы H_2DAP и CuDAP, полученные по известным методикам [4, 5], были любезно предоставлены А.С. Семейкиным. Трифторуксусная кислота “х.ч.” перед использованием перегонялась над концентрированной H_2SO_4 , дихлорметан “ч.” над безводным K_2CO_3 , мочевина “ч.” перекристаллизовывалась из этанола, 100%-ная H_2SO_4 готовилась кондуктометрически из 96%-ной H_2SO_4

и олеума. Подготовка уксуснокислых растворов серной кислоты и методика спектрофотометрического титрования аналогичны описанным в [2]. ЭСП регистрировали в интервале 350–800 нм на спектрофотометре “Hitachi U-2000”, снабженном термостатированной кюветной камерой при 25°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

CuDAP. Изменения, наблюдаемые в ЭСП растворов CuDAP в CH_2Cl_2 при различных концентрациях CF_3COOH , представлены на рис. 1. При увеличении содержания CF_3COOH от 0 до 0.01 М происходит батохромное смещение длинноволновой *Q*-полосы поглощения с 584 до 632 нм, а также уменьшение интенсивности и уширение *B*-полосы при 381 нм (рис. 1, спектры 1–8). При дальнейшем росте концентрации CF_3COOH от 0.1 до 1 М наблюдается коротковолновое смещение *Q*-полосы до 622 нм, повышение интенсивности и сужение *B*-полосы при 378 нм (рис. 1, спектры 8–14). При переходе от 1 М раствора к 100%-ной CF_3COOH (13 М) характер ЭСП не изменяется (рис. 1, спектры 15, 16), а происходит лишь небольшой гипсохромный дрейф максимумов *B*- и *Q*-полос поглощения до 372 и 615 нм соответственно.

Проявление в интервале концентраций CF_3COOH от 0 до 1 М двух семейств спектральных кривых (а и б на рис. 1), каждое из которых характеризуется наличием четких изобестических точек, свидетельствует о двух последовательных стадиях полного кислотно-основного взаимодействия с первым и вторым *мезо*-атомами азота молекулы CuDAP. Причем в среде CH_2Cl_2 с учетом ее невысокой диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 9.1$) можно предположить образование не полностью ионизированных протонированных форм, а ион-ионных ассоциатов:



Спектральные изменения при $[\text{CF}_3\text{COOH}] > 1$ М отражают сольватохромный эффект, связанный с сильным изменением сольватирующих свойств растворителя при переходе к 100%-ной CF_3COOH ($\epsilon = 42.1$).

Картина спектральных изменений на первой стадии КОВ (рис. 1а) полностью аналогична наблюдавшейся ранее в буферном растворе CH_3COOH –антипирин– H_2SO_4 [3], а батохромный сдвиг *Q*-полосы на 1300 см^{-1} соответствует ожидаемому на основании четырехорбитальной модели ЭСП кислых форм азапорфиринов в приближении возмущений первого порядка [6]. Для КОВ со вторым *мезо*-атомом азота, находящимся в *транс*-положении, эта теоретическая модель предсказывает

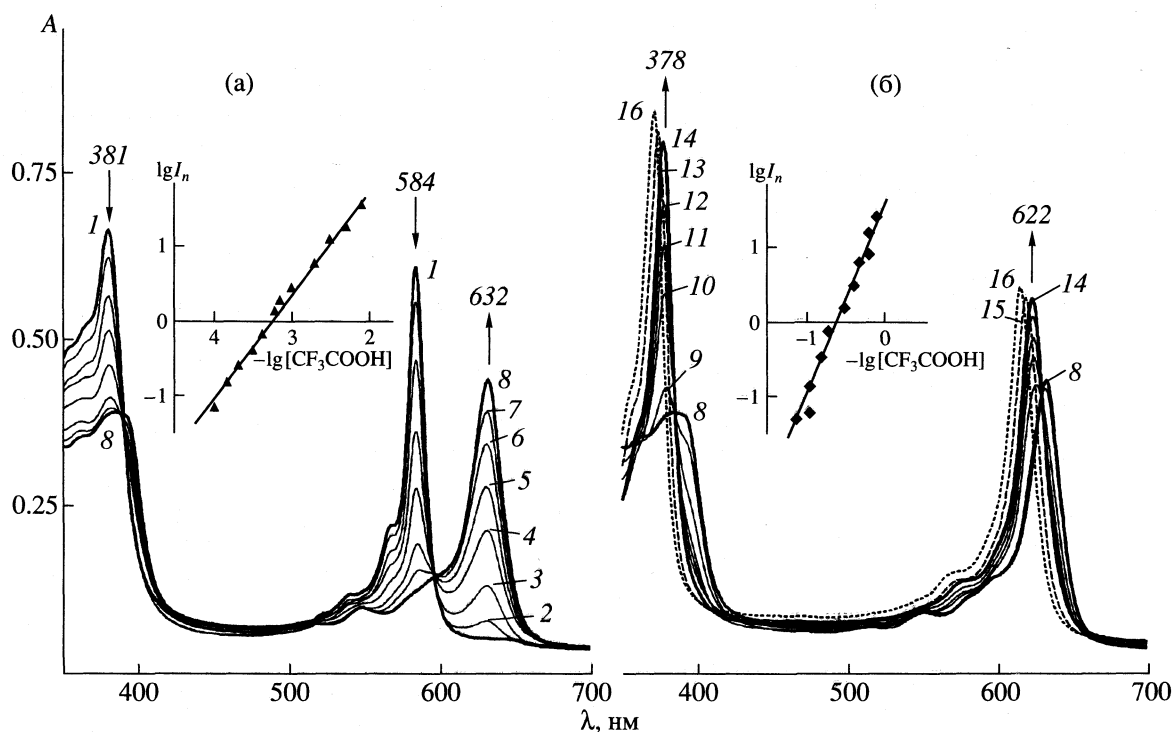


Рис. 1. ЭСП 6.7×10^{-6} М раствора нейтральной формы CuDAP в CH_2Cl_2 (1) и его изменение при образовании кислотных форм CuDAPH⁺ (а) и CuDAPH₂²⁺ (б) в CH_2Cl_2 при $[\text{CF}_3\text{COOH}] = 1 \times 10^{-4}$ (2), 2×10^{-4} (3), 4×10^{-4} (4), 6×10^{-4} (5), 1×10^{-3} (6), 2×10^{-3} (7), 1×10^{-2} (8), 0,1 (9), 0,21 (10), 0,31 (11), 0,42 (12), 0,52 (13), 0,73 (14), 9,7 (15) и 13 М (100% CF_3COOH) (16). На вставках показаны зависимости $\lg I_n$ от $\lg [\text{CF}_3\text{COOH}]$ для равновесия образования кислотных форм CuDAPH⁺ (а), CuDAPH₂²⁺ (б) в растворах CF_3COOH в CH_2Cl_2 на аналитических длинах волн $\lambda_a = 632$ и 378 соответственно.

дальнейшее понижение энергии низшей вакантной π -молекулярной орбитали (НВМО) и увеличение батохромного сдвига Q -полосы, что, как известно [1], хорошо соблюдается в случае комплексов фталоцианинов и тетрабензотриазпорфиринов. Наблюдающийся для CuDAP на второй стадии КОВ небольшой гипсохромный сдвиг Q -полосы показывает, что при накоплении положительного заряда в системе азапорфиринового макроцикла и в отсутствие электронобуферного действия аннелированных бензольных колец высшая заполненная π -молекулярная орбиталь (ВЗМО), имеющая узловые точки на мезо-атомах, также стабилизируется (возмущения второго порядка).

В данной работе нами была впервые прослежена характерная эволюция B -полосы в ЭСП CuDAP в кислых средах. Хотя в образующихся кислотных формах положение максимума B -полосы различается незначительно ($381 \rightarrow 384 \rightarrow 378$ нм), наблюдающееся существенное изменение ее интенсивности и ширины позволило выявить две последовательные стадии процесса КОВ. При D_{2h} -симметрии макроциклического π -хромофора (CuDAP и CuDAPH₂²⁺ ...2A⁻) B -полоса является более узкой и интенсивной, чем в случае более

низкой C_{2v} -симметрии (CuDAPH⁺...A⁻). Эти изменения не могут быть объяснены на основе простой четырехорбитальной модели, и их интерпретация требует дальнейшего более детального квантово-химического анализа, так как в отличие от длинноволновой Q -полосы, соответствующей электронному переходу ВЗМО \rightarrow НВМО, B -полоса в азапорфинах имеет сложный конфигурационный состав и близка по энергии с другими $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -переходами [7].

Следует отметить, что в уксуснокислых средах вторая стадия КОВ для CuDAP не была ранее замечена во многом из-за узости изучавшегося спектрального интервала (500–700 нм) [4], когда за процессом следили по изменению только Q -полосы нейтральной формы при 584 нм. Как видно из рис. 2, в среде CH_3COOH Q -полоса первой кислотной формы появляется при 620–621 нм (см. спектры 1–3), а не при 632 нм как в CH_2Cl_2 (рис. 1а), что отражает наличие специфической сольватации монопротонированной формы комплекса в уксусной кислоте. При этом в уксуснокислых буферных растворах (CH_3COOH –(антипирин/мочевина)– H_2SO_4) при образовании второй кислотной формы не происходит сдвига Q -полосы при

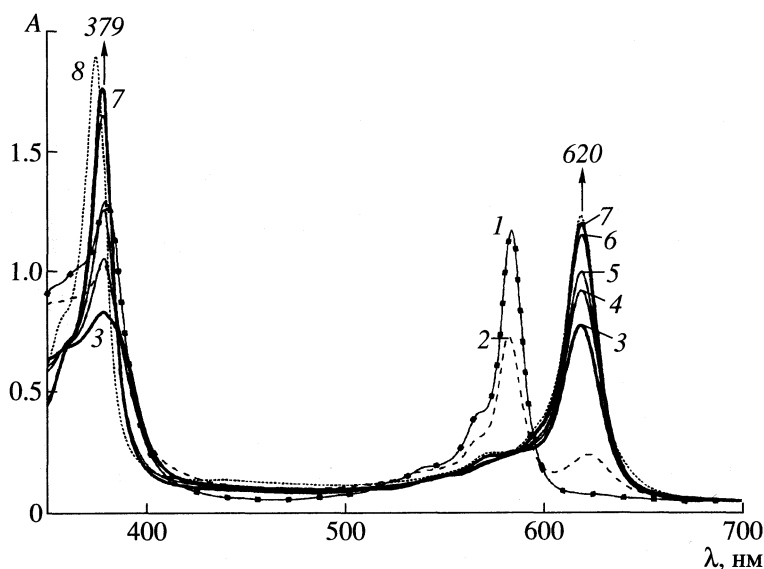


Рис. 2. ЭСП 1.3×10^{-5} М раствора CuDAP в CH_2Cl_2 (1), 100% CH_3COOH (2), в буферном растворе CH_3COOH –мочевина– H_2SO_4 при $H_0 = +2.0$ (3), $+0.77$ (4), $+0.56$ (5), $+0.18$ (6), -1.5 (7) и в 96%-ной H_2SO_4 (8).

620 нм, а наблюдается лишь ее монотонный рост (рис. 2, спектры 3–7), что было принято ранее [4] за следствие сольватохромного эффекта. Интересно отметить, что ЭСП образовавшейся дипротонированной формы комплекса остается практически неизменной при дальнейшем росте кислотности даже в 96%-ной H_2SO_4 (ср. спектры 7 и 8 на рис. 2).

Зависимости логарифма индикаторного отношения $\lg I_n$ ($I_n = c_n/c_{n-1}$ – отношение концентраций находящихся в равновесии кислотных и основных форм CuDAP) от $\lg[\text{CF}_3\text{COOH}]$, представленные на вставках к рис. 1 имеют линейный характер для обеих стадий (1) и (2). Тангенс угла наклона этих зависимостей отличается от 1 и составляет соответственно 1.38 и 2.43. Это связано с тем, что в условиях невысокой диэлектрической проницаемости среды наряду с ион-ионными ассоциатами типа $\text{BH}^+\dots\text{A}^-$ ($\text{B} \equiv$ мезо-атом азота) могут вследствие гомосопряжения [8] также образовываться ионные пары типа $\text{BH}^+\dots\text{A}(\text{HA})^-$ и $\text{BH}^+\dots\text{A}(\text{HA})_2^-$ (в особенности при высокой концентрации кислоты HA). На основании данных спектрофотометрического титрования в среде CH_2Cl_2 – CF_3COOH были рассчитаны концентрационные константы диссоциации кислотных форм, образующихся на стадиях (1) и (2): $pK_1 = +3.32 \pm 0.03$ и $pK_2 = +0.58 \pm 0.03$. Интересно отметить, что величина $pK_1 = +3.32$ близка к $pK_{a1} = +3.20 \pm 0.14$, которая была определена [4] по уравнению Гаммета для первой стадии КОВ CuDAP в среде CH_3COOH –антипирин– H_2SO_4 . Для второй стадии КОВ в среде CH_3COOH –мочевина–

H_2SO_4 , для которой тоже известна функция кислотности Гаммета H_0 [9], мы определили $pK_{a2} = +0.58 \pm 0.06$, которое совпало с величиной $pK_2 = +0.58$. Таким образом, для кислотных форм CuDAP термодинамические константы pK_{ai} практически совпадают с соответствующими концентрационными константами pK_i , определенными в CH_2Cl_2 при содержании CF_3COOH в пределах 1×10^{-4} –1 М. По-видимому, это совпадение не случайно (см. далее данные по H_2DAP) и указывает на то, что CF_3COOH в растворе CH_2Cl_2 проявляет сильные кислотные свойства, а процессы ее КОВ с донорными центрами макроциклического лиганда являются завершенными.

H_2DAP . ЭСП безметалльного диапорфирина H_2DAP в CH_2Cl_2 при различном содержании CF_3COOH и в 96%-ной H_2SO_4 представлены на рис. 3. Спектральные изменения в области Q-полосы, происходящие с ростом концентрации CF_3COOH в CH_2Cl_2 , аналогичны наблюдавшимся ранее в буферном растворе CH_3COOH –антипирин– H_2SO_4 [5]. Оказалось, что очень существенные изменения претерпевает и B-полоса. На первой стадии КОВ (рис. 3а, спектры 1–6) наблюдается bathochromный сдвиг Q_x-полосы с 621 до 644 нм (на 575 cm^{-1}), снижение интенсивности Q_y-полосы при 544 нм и B-полосы при 373 нм. Вторая стадия (рис. 3б, спектры 6–11) характеризуется гипсохромным сдвигом Q_x-полосы с 644 до 624 нм, исчезновением Q_y-полосы, а также bathochromным сдвигом B-полосы до 392 нм и ростом ее интенсивности. ЭСП при этом становится сходным с ЭСП нейтральной формы Cu-комплекса (ср. рис. 1, спектр 1).

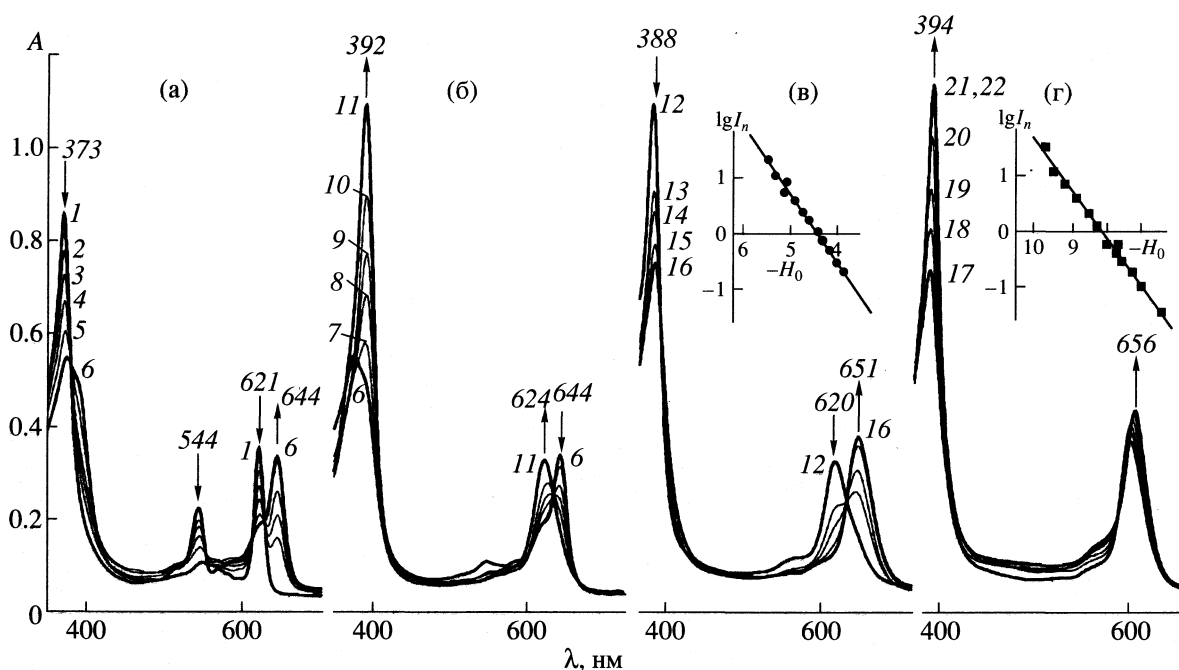


Рис. 3. ЭСП 6.7×10^{-6} М раствора нейтральной формы H_2DAP в CH_2Cl_2 (1) и его изменение при образовании кислотных форм H_2DAPH^+ (а), $\text{H}_4\text{DAP}^{2+}$ (б), $\text{H}_4\text{DAPH}^{3+}$ (в) и $\text{H}_4\text{DAPH}^{4+}$ (г) в CH_2Cl_2 при $[\text{CF}_3\text{COOH}] = 0$ (1), 1×10^{-4} (2), 3×10^{-4} (3), 6×10^{-4} (4), 7×10^{-4} (5), 1×10^{-3} (6), 3.1×10^{-3} (7), 7.3×10^{-3} (8), 1×10^{-2} (9), 7.3×10^{-2} (10), 0.78 М (11), в CF_3COOH при $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$ (12), 1×10^{-4} (13), 3×10^{-4} (14), 1.9×10^{-3} (15), 0.1 (16), 0.4 (17), 1.2 (18), 1.8 (19), 6.6 (20), 14 М (21) и в 100% H_2SO_4 (22). На вставках показаны зависимости $\lg I_n$ от H_0 для равновесия образования кислотных форм $\text{H}_4\text{DAPH}^{3+}$ (в) и $\text{H}_4\text{DAPH}^{4+}$ (г) в бинарном растворе $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ на аналитических длинах волн $\lambda_a = 651$ и 394 нм соответственно.

Эти спектральные изменения отражают образование ион-ионного ассоциата монопротонированной по мезо-атому азота формы H_2DAPH^+ и его последующее превращение в симметричный дикатион

с протонированными внутрициклическими атомами азота $\text{H}_4\text{DAP}^{2+}$:

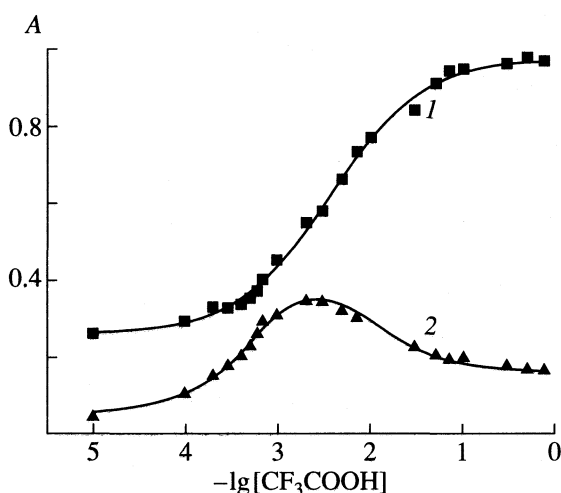
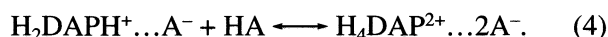
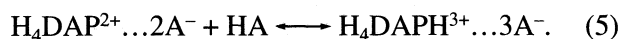


Рис. 4. Изменение оптической плотности A раствора H_2DAP в CH_2Cl_2 в зависимости от $\lg[\text{CF}_3\text{COOH}]$ на аналитических длинах волн 392 (1) и 644 (2) нм. Показаны экспериментальные точки и рассчитанная кривая титрования.

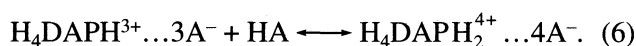
Поскольку эти две стадии КОВ в значительной степени перекрываются, то концентрационные константы диссоциации первых двух кислотных форм H_2DAP ($pK_1 = +3.15 \pm 0.03$ и $pK_2 = +2.19 \pm 0.05$) были определены путем анализа всего спектрального диапазона (350–800 нм) с использованием нелинейного метода наименьших квадратов [10]. Данные рис. 4 демонстрируют соответствие между экспериментальными точками и рассчитанными кривыми титрования. Как и для Cu -комплекса, концентрационные константы pK_i , полученные в среде $\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{CF}_3\text{COOH}$, оказались близки с термодинамическими величинами pK_{ai} , определенными на основании функции кислотности Гаммета H_0 в уксуснокислых средах. Константа диссоциации H_2DAPH^+ ($pK_1 = +3.15$) практически совпала с $pK_{a1} = +3.16$, полученной в среде CH_3COOH -антипирин- H_2SO_4 [5]. Различие в величинах, характеризующих устойчивость симметричного дикатиона $\text{H}_4\text{DAP}^{2+}$: $pK_2 = +2.19$ и $pK_{a2} = +2.09 \pm 0.18$ (определено в среде CH_3COOH -моче-

вина–H₂SO₄) также невелико и находится в пределах экспериментальной ошибки.

Основность мезо-атомов азота в дикатионе H₄DAP²⁺ резко снижена (pK_{a3} = –4.70 в среде CH₃COOH–H₂SO₄ [3]), поэтому повышение концентрации CF₃COOH вплоть до 100% (H₀ = –3.03 [10]) не приводит к их протонированию. Как и в случае CuDAP, при переходе к 100%-ной CF₃COOH за счет сольватохромного эффекта наблюдается лишь небольшой (на 4 нм) гипсохромный сдвиг Q- и B-полос поглощения дикатиона H₄DAP²⁺ до 620 и 388 нм соответственно (ср. спектры 11 и 12 на рис. 3). Трикатион H₄DAPH³⁺ образуется лишь после добавления к раствору в CF₃COOH небольших добавок H₂SO₄ (>0.01 M):



При этом Q-полоса в ЭСП сдвигается bathochromно с 620 до 651 нм (на 770 см⁻¹) и уменьшается интенсивность B-полосы при 388 нм (рис. 3в). Картина спектральных изменений при образовании H₄DAPH³⁺ (5) сходна с наблюдающейся на первой стадии КОВ для CuDAP (1) (ср. рис. 1а и 3в). Однако вследствие наличия положительного заряда в симметричном дикатионе H₄DAP²⁺ Q-полоса находится в более длинноволновой области, чем в CuDAP (620 и 584 нм), и при КОВ с мезо-атомом азота она испытывает меньший bathochromный сдвиг (770 и 1300 см⁻¹). При концентрации H₂SO₄ в бинарном растворе CF₃COOH–H₂SO₄ от 0.01 до 0.4 M ЭСП трикатиона H₄DAPH³⁺ практически не изменяется, а при ее увеличении до 10 M положение максимумов B- и Q-полос поглощения изменяется незначительно (bathochromный сдвиг на 5–6 нм), но интенсивность B-полосы при 394 нм существенно возрастает (рис. 3г). Учитывая, что эти спектральные изменения аналогичны наблюдающимся на второй стадии КОВ в случае CuDAP (рис. 1б и 2), мы связываем их с протонированием второго мезо-атома азота и образованием тетракатиона H₄DAPH₂⁴⁺, который, возможно, существует в виде ион-ионного ассоциата:



Дальнейший рост содержания H₂SO₄ вплоть до 100% не приводит к изменению ЭСП (рис. 3, спектры 21, 22).

Бинарную среду CF₃COOH–H₂SO₄ удобно использовать для определения pK_{ai}, так как имеются данные по функции кислотности H₀ практически во всем диапазоне ее состава [11–13]. На основании данных спектрофотометрического титрования для кислотно-основных равновесий (5) и (6) нами были определены величины pK_{a3} = –4.45 ± 0.25 и pK_{a4} = –8.10 ± 0.10. Зависимости lg I_n от H₀ имеют линейный характер с тангенсом угла наклона, близким к 1 (показаны на вставках к

рис. 3в и 3г). Значение pK_{a3} = –4.45 в бинарной среде CF₃COOH–H₂SO₄ близко к pK_{a3} = –4.70, найденному в среде CH₃COOH–H₂SO₄ [5]. Интересно отметить, что как следствие протонирования внутрициклических пирролениновых атомов азота основность мезо-атомов азота в симметричном дикатионе H₄DAPH²⁺ снижена более чем на 8 порядков по сравнению с CuDAP (ср. pK_{a3} и pK_{a4} для H₂DAP и pK_{a1} и pK_{a2} для CuDAP), а разница в соответствующих ΔpK_{ai} возрастает с 2.8 до 3.7.

В настоящей работе нами получены ЭСП кислотных форм H₂DAP и его Cu-комплекса в широком спектральном диапазоне, включающем, в отличие от предшествующих работ [3–6], не только видимую, но и УФ-область спектра. Это позволило впервые выявить последовательные стадии заверщенного КОВ со всеми имеющимися донорными центрами, в том числе и завершающую со вторым мезо-атомом азота. Анализ наблюдающихся в процессе КОВ спектральных изменений показал, что простая четырехорбитальная модель недостаточна для адекватной интерпретации ЭСП кислотных форм диазапорфиринов и ограниченно применима лишь для Q-полосы. Показано, что протон-донорные среды на основе CF₃COOH являются удобными для определения количественных характеристик основных свойств азапорфиринов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-04080).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D. // Azaporphyrins: Acid-Base Properties / Phthalocyanines: Properties and Applications. 1996. V. 4. P. 19.
2. Стужин П.А., Уль-Хак А., Чижова Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1585.
3. Гуринович Г.П., Синяков Г.Н., Шульга А.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1970. Т. 12. № 4. С. 691.
4. Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Стужин П.А. и др. // Коорд. химия. 1996. Т. 22. № 11. С. 866.
5. Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Стужин П.А. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 81.
6. Стужин П.А., Хелевина О.Г. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 10. С. 783.
7. Dvornikov S.S., Knyuksho V.N., Kuzmitski V.A. et al. // J. Luminescence. 1981. V. 23. P. 373.
8. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. С. 290.
9. Hall N., Meyer F. // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 2493.
10. Billo E.J. Excel for Chemists. A Comprehensive Guide. N.Y.: Wiley VCH, 1997. P. 323.
11. Hyman H.H., Garber R.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 1847.
12. Mackor E.L., Smit J.P., van der Waals J.N. // Trans. Farad. Soc. 1957. V. 53. P. 1309.
13. Dallinga G.G., Ter Marten G. // Rec. Trav. Chim. 1960. V. 79. P. 737.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.572.128

КИНЕТИКА МЕДЛЕННОГО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ПРОТОНОВ NH-ГРУПП ТЕТРААЗАПОРФИРИНОВ В СИСТЕМЕ *n*-БУТИЛАМИН–БЕНЗОЛ

© 2000 г. О. А. Петров

Ивановский государственный химико-технологический университет

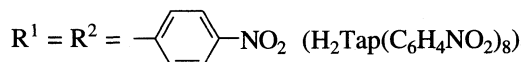
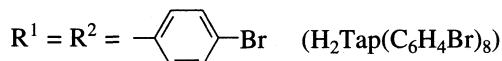
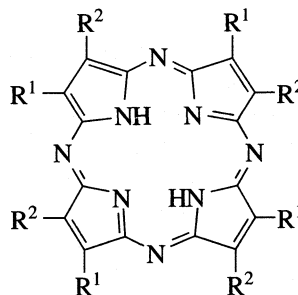
Поступила в редакцию 26.02.99 г.

Рассмотрено влияние строения тетраазпорфиринов на их реакционную способность в кислотно-основном взаимодействии с *n*-бутиламином в бензоле. Установлено, что с увеличением стерического экранирования протондонорных центров тетраазпорфиринов скорость межмолекулярного переноса протонов к *n*-бутиламину существенно уменьшается, а энергия активации процесса увеличивается. Предложены схемы кислотно-основного взаимодействия и обсуждены вопросы строения комплексов с переносом протонов тетраазпорфиринов.

Изучение реакций межмолекулярного переноса протона представляет несомненный интерес в связи с особой ролью протолитических взаимодействий в ряде жизненноважных процессах, связанных с обменом веществ [1]. К настоящему времени наиболее подробно исследованы кислотно-основные взаимодействия с участием протондоноров (одноосновные карбоновые кислоты, фенолы), имеющих стерически не экранированные реакционные центры [2]. Такие реакции характеризуются высокими скоростями переноса протона от кислоты к основанию, которые приближаются к скоростям реакций, контролируемых диффузией. Тетрапиррольные макроциклические молекулы (тетрагалогентетраазпорфирины) вследствие пространственного экранирования их кислотных центров вступают в протолитические взаимодействия с большим трудом. Так, чрезвычайно низкие значения констант скорости ($k_v^{298} = 10^{-2}–10^{-4} \text{ с}^{-1} \text{ л}^n \text{ моль}^{-n}$) впервые были обнаружены при изучении реакции межмолекулярного переноса внутрициклических протонов NH-групп тетрахлор- и тетрабромтетраазпорфина к азотсодержащему основанию в среде хлорбензола [3]. Причем скорость и активационные параметры процесса во многом определялись особенностями электронного и геометрического строения основания [4]. Особый интерес представляет изучение влияния природы макроциклического донора протонов на кинетику и механизм кислотно-основного взаимодействия.

В связи с этим в настоящей работе впервые изучено взаимодействие окта(*n*-бромфенил)тетраазпорфина с *n*-бутиламином в среде бензола, а также показано влияние структуры окта(*n*-бромфенил)тетраазпорфина ($\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$), окта(*n*-нитрофенил)тетраазпорфина ($\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$),

тетрабромтетраазпорфина (H_2TapBr_4), тетрахлортетраазпорфина (H_2TapCl_4) на их реакционную способность в протолитическом взаимодействии с *n*-бутиламином ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта(*n*-бромфенил)тетраазпорфин синтезировали согласно [5]. Бензол и *n*-бутиламин подвергли двукратной очистке согласно [6]. Кинетические измерения проводили на спектрофотометре "Specord-M400", в термостатируемую кювету которого помещали раствор $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ с постоянной концентрацией и *n*-бутиламина с различной концентрацией в бензоле. Скорость переноса протона определяли по изменению оптической плотности раствора на длинах волн $\lambda_1 = 670 \text{ нм}$ и $\lambda_{II} = 602 \text{ нм}$, соответствующих максимумам полос

поглощения $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$. Различие в максимумах полос поглощения $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ и соединения, образующегося при взаимодействии с *n*-бутиламином позволило определить текущую и конечную концентрации $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ по формуле

$$c = c^0(A_\tau - A_\infty)/(A_0 - A_\infty), \quad (1)$$

где A_0 , A_τ и A_∞ – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_∞); c и c^0 – текущая и начальная концентрации $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$. Все кинетические измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому эффективную константу скорости реакции рассчитывали по формуле

$$k_{\text{эф}} = (1/\tau) \ln(c^0/c), \quad (2)$$

где

$$k_{\text{эф}} = k_v[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]^n. \quad (3)$$

Здесь k_v – истинная константа скорости реакции переноса протона; n – порядок реакции по *n*-бутиламину.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предварительных опытах было установлено, что взаимодействие $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ с *n*-бутиламином происходит при $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2] > 2.8$ моль/л в бензоле. В электронном спектре поглощения (ЭСП) $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ с течением времени наблюдается одновременный рост полосы поглощения с $\lambda = 645$ нм и уменьшение интенсивности полос поглощения λ_I и λ_{II} (рис. 1). Спектральные изменения, сопровождающие реакцию, идентичны изменениям ЭСП $\text{H}_2\text{TарBr}_4$ [7], $\text{H}_2\text{TарCl}_4$ [8], $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$ [9], происходящим в системе *n*-бутиламин–бензол, а также изменениям ЭСП в ходе образования металлокомплексов тетраазпорфиринов [10]. Это свидетельствует о D_{4h} -симметрии [11] образующегося соединения и о том, что $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ в реакции с *n*-бутиламином выступает в качестве двухосновной NH-кислоты. Кислотно-основный комплекс (комплекс с переносом протонов) $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ относительно устойчив во времени и, в отличие от $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{TарBr}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ и $\text{H}_2\text{TарCl}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, не подвергается деструкции [7–9].

Исследования показали, что реакция переноса протона от $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ к $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ описывается уравнением первого порядка по NH-кислоте (рис. 2) и имеет (в пределах экспериментальной ошибки) близкий к единице порядок реакции по

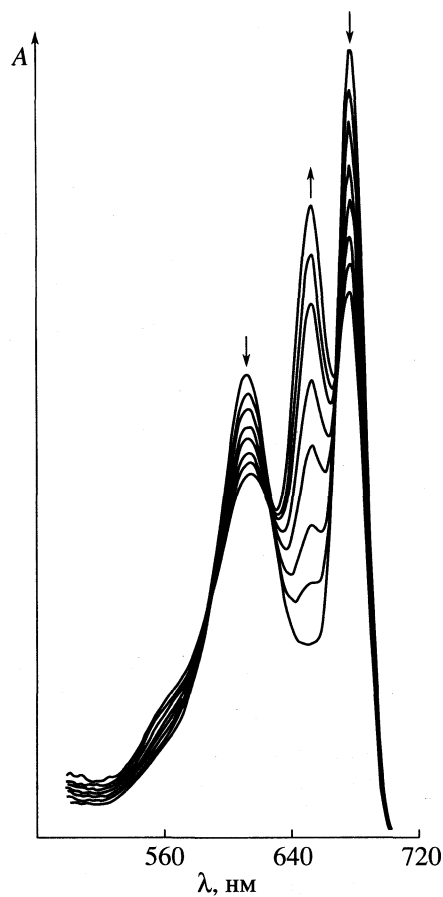


Рис. 1. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ в присутствии *n*-бутиламина во времени при 318 К.

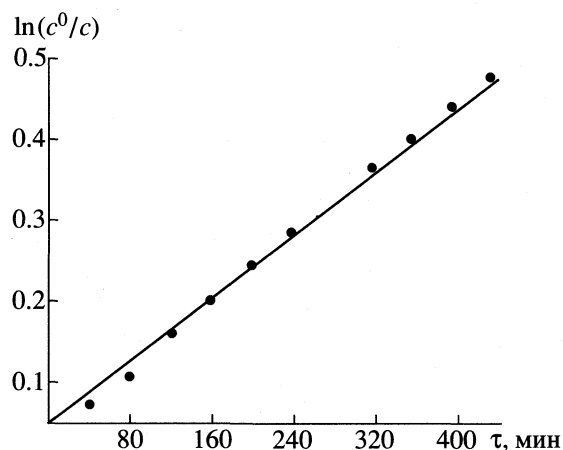


Рис. 2. Зависимость $\ln(c^0/c)$ от времени реакции $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ с *n*-бутиламином в бензоле при 318 К и $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]_0 = 9.12$ моль/л.

n-бутиламину (рис. 3). Уравнение скорости реакции имеет вид

$$v_1 = k_1[\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8][\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]. \quad (4)$$

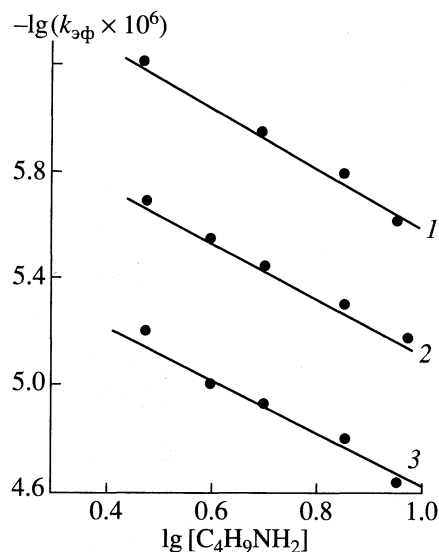
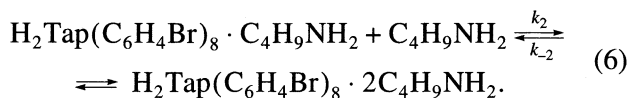
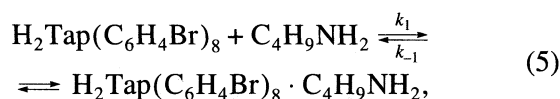


Рис. 3. Зависимости $\lg k_{эф}$ от $\lg [C_4H_9NH_2]$ для реакции $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ с *n*-бутиламином в бензоле при 298 (1), 308 (2), 318 К (3).

Возможный механизм кислотно-основного взаимодействия может быть представлен следующей схемой:



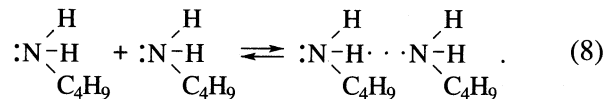
На первой стадии в ходе сближения реагентов молекула *n*-бутиламина вступает во взаимодействие с одним из двух внутрициклических протонов NH-групп $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ и осуществляет его вывод из плоскости макроцикла. Образующийся согласно (5) кислотно-основный комплекс состава 1 : 1 спектрально не проявляется. На второй стадии вторая молекула основания быстро уводит оставшийся протон. Предполагается, что $k_1 \ll k_2$. Поскольку реакция проводится при значительном избытке основания, равновесия (5) и (6) смещены в сторону образования продуктов реакции. Следует отметить, что двустадийный процесс переноса протонов от кислоты к основанию реализуется также в случае образования комплекса $H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8 \cdot 2C_4H_9NH_2$ [9]. Наряду с двустадийным процессом кислотно-основного взаимодействия может осуществляться самосогласованный (синхронный) механизм. Об этом свидетельствует первый порядок реакции по H_2TarCl_4 и

H_2TarBr_4 и близкий к 2 по *n*-бутиламину [7, 8]. Кинетическое уравнение реакции имеет вид

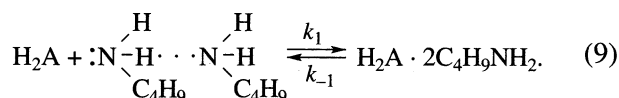
$$v_1 = k_1 [H_2A][C_4H_9NH_2]^2, \quad (7)$$

где $H_2A = H_2TarBr_4$ и H_2TarCl_4 .

Известно [2], что первичные и вторичные амины за счет NH-групп, выступающих в качестве слабых доноров протона, могут образовывать H-связи со второй молекулой амина:



В связи с этим механизм синхронного переноса протонов от кислоты к основанию может быть представлен в виде схемы:



Изменение механизма кислотно-основного взаимодействия при переходе от тетрагалоген- к октафенилзамещенным тетраазапорфина связано с особенностями геометрического строения тетрапиррольного протолита.

Тетраазапорфин (H_2Tar) является циклическим ароматическим полиамином, в основе которого лежит 16-членный макроцикл (C_8N_8), включающий стабилизированную сопряжением систему 14π - и четырех n_π -электронов [10]. Непрерывное перекрывание по всему макроциклу, включение в π -сопряжение n электронных пар внутрициклических атомов азота, а также увеличение числа π -электронов в сопряженной системе макроцикла за счет мезоатомов азота приводит к росту конформационной жесткости молекулы. Чем больше конформационная жесткость макроцикла, тем больше эффект стерического экранирования атомами и π -электронами протонов NH-групп (макроциклический эффект [12]). Введение в пиррольные кольца H_2Tar восьми *n*-бромфенильных или *n*-нитрофенильных заместителей увеличивает эффект пространственного экранирования кислотных NH-центров $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ и $H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$. В результате этого синхронный вывод их внутрициклических протонов молекулами *n*-бутиламина, в отличие от H_2TarBr_4 и H_2TarCl_4 , становится маловероятным, так как, по видимому, приводит к дополнительным энергетическим затратам, обусловленным деформацией жесткой ароматической π -системы $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ и $H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$ при подходе двух молекул $C_4H_9NH_2$ к их реакционному центру.

Значительный вклад пространственного эффекта ранее был обнаружен при изучении кинетики переноса протона между полизамещенными пиридинами и аминами в газовой фазе [13, 14]. Было показано, что при переходе от "относительно" открытых к стерически экранированным

Таблица 1. Кинетические параметры реакции кислотно-основного взаимодействия $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ с *n*-бутиламином в бензоле при $[H_2Tar(C_6H_4Br)_8]_0 = 0.5 \times 10^{-5}$ моль/л

$[C_4H_9NH_2]_0$, моль/л	<i>T</i> , К	$k_{эф} \times 10^6$, с ⁻¹	$k_v \times 10^6$, с ⁻¹ л моль ⁻¹	E_a , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
3.04	298	0.61 ± 0.02	0.16 ± 0.005	92 ± 8	63 ± 25
	308	1.93 ± 0.08	0.63 ± 0.03		
	318	6.30 ± 0.25	1.66 ± 0.07		
4.05	298	0.93 ± 0.04	0.17 ± 0.007	92 ± 8	59 ± 24
	308	2.97 ± 0.08	0.55 ± 0.02		
	318	9.70 ± 0.38	1.81 ± 0.07		
5.07	298	1.12 ± 0.05	0.16 ± 0.007	92 ± 8	58 ± 24
	308	3.70 ± 0.12	0.53 ± 0.02		
	318	11.70 ± 0.47	1.67 ± 0.07		
7.09	298	1.56 ± 0.06	0.15 ± 0.006	91 ± 7	59 ± 21
	308	4.95 ± 0.21	0.47 ± 0.02		
	318	15.60 ± 0.61	1.48 ± 0.06		
9.12	298	2.37 ± 0.10	0.17 ± 0.007	89 ± 7	62 ± 21
	308	7.11 ± 0.29	0.50 ± 0.02		
	318	22.75 ± 0.95	1.60 ± 0.07		

Таблица 2. Кинетические параметры реакции кислотно-основного взаимодействия H_2TarBr_4 [7], H_2TarCl_4 [8] и $H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$ [9] с *n*-бутиламином в бензоле при $[H_2TarBr_4]_0 = [H_2TarCl_4]_0 = 0.5 \times 10^{-5}$ моль/л $[H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8]_0 = 0.45 \times 10^{-5}$ моль/л

Тетраазапорфирин	$[C_4H_9NH_2]_0$, моль/л	$k_{эф}^{298} \times 10^4$, с ⁻¹	$k_v^{298} \times 10^2$, с ⁻¹ л ^{<i>n</i>} моль ^{-<i>n</i>}	E_a , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
H_2TarBr_4	0.12	16.10	6.59	11	270
H_2TarCl_4	0.12	8.40	3.80	23	235
$H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$	1.01	0.018	1.80	86	75

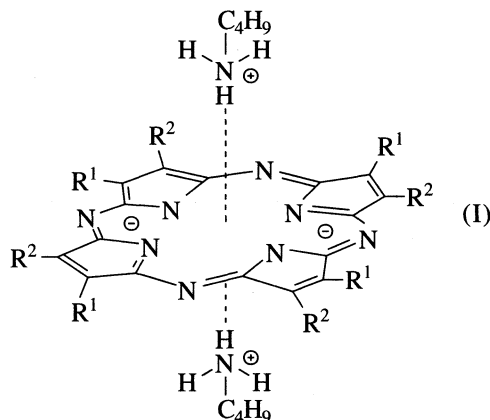
Примечание. Для $H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$ значение $k_v^{298} \times 10^6$ с⁻¹ л^{*n*} моль^{-*n*}; *n* – порядок реакции по *n*-бутиламину.

кислотным центрам скорость реакции уменьшается в $\approx 1.1 \times 10^4$ раз [14]. В случае тетраазапорфиринов в ряду $H_2TarBr_4 \rightarrow H_2TarCl_4 \rightarrow H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8 \rightarrow H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ скорость переноса протона, судя по величинам k_v^{298} , уменьшается в $\sim 4 \times 10^5$ раз, при этом энергия активации процесса возрастает от 11 до 92 кДж/моль (табл. 1, 2). Рост энергетических затрат на “транспорт” протона связан не только с увеличением пространственного экранирования реакционного центра тетрапиррольного протолита, но и с вероятным ослаблением кислотных свойств молекулы при переходе от тетрагалоген- к октафенилзамещенным тетраазапорфина [8]. Среди изученных

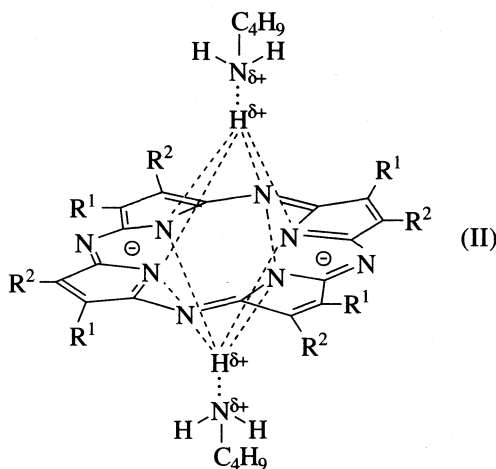
тетраазапорфиринов, согласно экспериментальным данным (табл. 1, 2), наименьшей кислотностью обладает $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$. Показательно, что в отличие от $H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$ он не вступает во взаимодействие с морфолином и бензиламином. Экспериментально установлено, что диэтиламин, триэтиламин и пиперидин также не обладают способностью образовывать кислотно-основные комплексы с $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$.

Согласно современным представлениям [2], “глубина” переноса протона от кислоты к основанию зависит от кислотности и основности протолитов, т.е. от особенностей их электронного и геометрического строения, степени сольватации протона и аниона, а также полярности среды.

Ранее [7–9] было предположено, что комплексы типа $H_2TарBr_4 \cdot 2C_4H_9NH_2$, $H_2TарCl_4 \cdot 2C_4H_9NH_2$ и $H_2Tар(C_6H_4NO_2)_8 \cdot 2C_4H_9NH_2$ имеют ионное строение



Их следует рассматривать как своеобразные ионно-ассоциаты, в которых молекулы *n*-бутиламина, связанные с протоном, располагаются аксиально на оси симметрии четвертого порядка (D_{4h} -симметрия [11]), проходящей через центр симметрии макроцикла. В случае взаимодействия $H_2Tар(C_6H_4Br)_8$ с *n*-бутиламином следует ожидать образование H-комплекса



в котором внутрициклические протоны NH-групп, выведенные из плоскости макроцикла, связаны с молекулами *n*-бутиламина посредством многоцентровых [2] водородных связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дженкс В. Катализ в химии и энзимологии. М.: Мир, 1972. 468 с.
2. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Райтчака и У. Орвилла-Томаса. Т. 2. М.: Мир, 1984. 598 с.
3. Петров О.А., Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 263.
4. Петров О.А., Хелевина О.Г. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 9. С. 712.
5. Чижова Н.В., Хелевина О.Г., Березин Б.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37. № 1. С. 20.
6. Райхардт Х. Растворители в органической химии. М.: Химия, 1973. 150 с.
7. Петров О.А., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 630.
8. Петров О.А., Чижова Н.В. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 5. С. 393.
9. Петров О.А., Чижова Н.В., Березин Б.Д. // Там же. 1999. Т. 25. № 3. С. 250.
10. Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 158 с.
11. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 520 с.
12. Березин Б.Д., Березин М.Б. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3166.
13. Jasinski J.M., Brauman J.I. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 9. P. 2906.
14. Meot-Ner M., Smith S.C. // Ibid. 1991. V. 113. № 3. P. 862.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ИНТЕРВАЛЬНЫЙ МЕТОД КОМПЬЮТЕРНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ
КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОДНОСТАДИЙНЫХ
НЕОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ

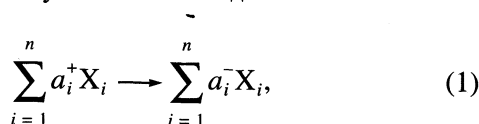
© 2000 г. Б. В. Алексеев, Н. И. Кольцов

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары

Поступила в редакцию 02.03.99 г.

Разработан и автоматизирован новый метод, основанный на интервальной оценке решения задачи идентификации скорости одностадийной необратимой реакции по нестационарным данным с учетом погрешности их определения.

Одна из важных проблем химической кинетики – определение кинетических параметров для конкретных реакций по экспериментальным данным. Эта проблема основывается на решении обратной задачи, характеризующейся неединственностью, одна из основных причин которой – недостаточная информативность химического эксперимента [1]. В литературе разработаны различные подходы, связывающие неопределенность установления кинетических параметров с погрешностью эксперимента. Среди них следует отметить работы [2–5], в которых заложена основа анализа информационных возможностей эксперимента при решении вопроса о степени однозначности задачи определения кинетических параметров по соответствующим измерениям [2] и разработаны численные методы решения систем уравнений химической кинетики для нахождения кинетических параметров [3–5]. Однако практически не исследована аналитическая взаимосвязь погрешности измерений с однозначностью определения кинетических параметров. Нами разработан метод, позволяющий провести такой анализ, основываясь на интервальной идентификации кинетических параметров. Метод применен для одностадийных необратимых реакций, которые в общем случае имеют вид



где X_i – реагирующие вещества, a_i^\pm – стехиометрические коэффициенты. Нестационарное поведение таких реакций в изотермическом безградиентном реакторе описывается системой дифференциальных уравнений

$$\dot{x}_i(t) = (a_i^- - a_i^+)r(t), \quad i = 1, \dots, n, \quad (2)$$

где $r(t) = k \prod_{i=1}^n (x_i(t))^{a_i^+}$, k – константа скорости, $x_i(t)$ – концентрации веществ X_i .

Введем функцию

$$z(t) = \int_0^t r(\tau) d\tau,$$

через которую скорость реакции выражается соотношением $r = \dot{z}$. С учетом этой функции решение системы уравнений (2) запишется

$$x_i(t) = x_i(t_0) + (a_i^- - a_i^+)z(t). \quad (3)$$

Соотношение показывает, что все концентрации $x_i(t)$ и функция $z(t)$ линейно зависимы. Функция $z(t)$ удовлетворяет уравнению

$$\dot{z}(t) = k \prod_{i=1}^n (x_i(t_0) + (a_i^- - a_i^+)z(t))^{a_i^+}, \quad z(0) = 0. \quad (4)$$

Интегрирование уравнения (4) позволяет получить для константы скорости реакции с учетом равенства (3) следующее выражение через концентрацию $x_j(t)$ одного из веществ:

$$k = \frac{1}{t - t_0} \int_0^{t_j} \prod_{i=1}^n (x_i(t_0) + (a_i^- - a_i^+)\tau)^{-a_i^+} d\tau, \quad (5)$$

где $t_j = (x_j(t) - x_j(t_0))/(a_j^- - a_j^+)$. В табл. 1 даны формулы определения k , следующие из уравнения (5), для всех возможных одностадийных необратимых реакций первого, второго и третьего порядков при стехиометрических коэффициентах, не превышающих трех. Многоточием в правой части каждой из реакций таблицы обозначены вещества, отсутствующие в левой части. Такие вещества не влияют на кинетику реакции и изменение их концентраций во времени однозначно опреде-

Таблица 1. Выражения констант скорости для реакций со степенной кинетикой

№ п/п	Реакция	r	k
1	$X \rightarrow \dots$	kx	$\frac{L}{(t-t_0)}$
2	$2X \rightarrow \dots$	kx^2	$\frac{x_0 - x}{2xx_0(t-t_0)}$
3	$2X \rightarrow X + \dots$	kx^2	$\frac{x_0 - x}{xx_0(t-t_0)}$
4	$X + Y \rightarrow \dots$	kxy	$\frac{M - L}{(t-t_0)(x_0 - y_0)}$
5	$X + Y \rightarrow 2X + \dots$	kxy	$\frac{M - L}{(t-t_0)(x_0 + y_0)}$
6	$3X \rightarrow \dots$	kx^3	$\frac{1}{6} \frac{x_0^2 - x^2}{x^2 x_0^2 (t-t_0)}$
7	$3X \rightarrow X + \dots$	kx^3	$\frac{1}{4} \frac{x_0^2 - x^2}{x^2 x_0^2 (t-t_0)}$
8	$3X \rightarrow 2X + \dots$	kx^3	$\frac{1}{2} \frac{x_0^2 - x^2}{x^2 x_0^2 (t-t_0)}$
9	$2X + Y \rightarrow \dots$	kx^2y	$\frac{1}{t-t_0} \left(\frac{x_0 - x}{x_0 x (2y_0 - x_0)} + \frac{M - L}{(2y_0 - x_0)^2} \right)$
10	$2X + Y \rightarrow X + \dots$	kx^2y	$\frac{1}{t-t_0} \left(\frac{x_0 - x}{x_0 x (y_0 - x_0)} + \frac{M - L}{(y_0 - x_0)^2} \right)$
11	$2X + Y \rightarrow 3X + \dots$	kx^2y	$\frac{-1}{t-t_0} \left(\frac{x_0 - x}{x_0 x (x_0 + y_0)} + \frac{L - M}{(x_0 + y_0)^2} \right)$
12	$2X + Y \rightarrow 2Y + \dots$	kx^2y	$\frac{1}{t-t_0} \left(\frac{x_0 - x}{x_0 x (x_0 + 2y_0)} + \frac{L - M}{(x_0 + 2y_0)^2} \right)$
13	$2X + Y \rightarrow 3Y + \dots$	kx^2y	$\frac{1}{2(t-t_0)} \left(\frac{x_0 - x}{x_0 x (x_0 + y_0)} + \frac{L - M}{(x_0 + y_0)^2} \right)$
14	$2X + Y \rightarrow X + 2Y + \dots$	kx^2y	$\frac{1}{t-t_0} \left(\frac{x_0 - x}{x_0 x (x_0 + y_0)} + \frac{L - M}{(x_0 + y_0)^2} \right)$

Обозначения: $L = \ln(x_0/x)$, $M = \ln(y_0/y)$, r – скорость реакции.

ляется начальными значениями скорости реакции и ее изменением во времени.

Выражение (5) может быть использовано для оценки значения k по данным нестационарного эксперимента. Из-за экспериментальной погрешности значения концентраций задаются некоторыми интервалами. При этом точная идентификация константы скорости реакции невозможна. Поэтому важно оценить погрешность определения этой константы. Традиционно величина k , измеренная неточно и заданная своими крайними

значениями $\underline{k} \leq k \leq \bar{k}$, характеризуется средним арифметическим крайних точек $\bar{k} = (\bar{k} + \underline{k})/2$. Абсолютная погрешность значения \bar{k} определяется соотношением $\Delta \bar{k} = (\bar{k} - \underline{k})/2$.

В настоящей работе интервальный метод [6] применен для оценки величины k . Суть метода состоит в осуществлении всех вычислений с одновременной оценкой интервала изменения промежуточных и итоговых результатов. Пусть $f =$

$= f(y_1, \dots, y_n)$ – некоторая функция от переменных y_i , заданных своими наименьшими \underline{y}_i и наибольшими \bar{y}_i значениями. Отрезок $[\underline{y}_i, \bar{y}_i]$ называется интервалом неопределенности переменной y_i . Будем придерживаться этого термина, хотя в нем есть некоторая неточность, поскольку концы этого интервала включаются, и правильнее было бы говорить об “отрезке неопределенности”. Включение концов отрезка позволяет в рамках единой модели рассматривать как величины с погрешностью, заданные интервалом $[\underline{y}_i, \bar{y}_i]$ (при этом $y_i \subset [\underline{y}_i, \bar{y}_i]$), так и величины, известные точно (когда $\underline{y}_i = \bar{y}_i = y_i$). Область определения функции f – параллелепипед $[\underline{y}_1, \bar{y}_1] \times \dots \times [\underline{y}_n, \bar{y}_n]$, область значений – образ параллелепипеда. Интервалом неопределенности функции f является наименьший отрезок, содержащий этот образ – $[\underline{f}, \bar{f}]$, где $\underline{f} = \inf f$, $\bar{f} = \sup f$. Если функция не ограничена сверху или снизу на параллелепипеде, интервалом неопределенности будем считать луч. В случае, когда функция не ограничена ни снизу, ни сверху, интервалом неопределенности считается вся числовая ось. Обычно ввиду сложности нахождения точных значений экстремумов функции ограничиваются оценкой интервала неопределенности в виде некоторого более широкого отрезка $[\underline{g}, \bar{g}] \supset [\underline{f}, \bar{f}]$. Однако в нашем случае удастся провести анализ экстремумов выражения (5) и найти точное значение интервала $[\underline{k}, \bar{k}] = [\min k, \max k]$.

Выражение (5) представляет собой функцию от начальных концентраций $x_i(t_0)$ всех веществ в момент времени t_0 и текущей концентрации $x_j(t)$ одного из веществ в момент времени t ($t > t_0$). С помощью соотношения (3) концентрации всех веществ могут быть выражены через любую из них. Мы можем считать, что вещество X_j является продуктом реакции, т.е. выполнено соотношение $a_j^- > a_j^+$. Функция (5) монотонно возрастает по t_0 , убывает по t . В силу неравенства $a_j^- > a_j^+$ функция монотонно возрастает по $x_j(t)$. Функция (5) монотонно убывает по $x_i(t_0)$ при всех $i \neq j$. Осталось рассмотреть зависимость функции от ве-

личины $x_j(t_0)$. Производная функции (5) удовлетворяет соотношению

$$(t - t_0)k'_{x_j(t_0)} = \frac{-1}{a_j^- - a_j^+} \times \times \prod_{i=1}^n \left(x_i(t_0) + \frac{a_i^- - a_i^+}{a_j^- - a_j^+} (x_j(t) - x_j(t_0)) \right)^{-a_i^+} - a_j^+ \int_0^{t_j} \prod_{i=1}^n (x_i(t_0) + (a_i^- - a_i^+) \tau)^{-a_i^+ - \delta_i^j} d\tau, \quad (6)$$

где $\delta_i^j = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$. Как видно, в силу неравенства

$a_j^- > a_j^+$ оба слагаемых правой части соотношения (6) отрицательны. Таким образом, функция (5) монотонна по всем аргументам и принимает экстремальные значения на концах интервалов изменения переменных. Поэтому интервал неопределенности $[\underline{k}, \bar{k}]$ величины k может быть вычислен по заданным интервалам моментов времени $t_0 \subset [\underline{t}_0, \bar{t}_0]$, $t \subset [\underline{t}, \bar{t}]$ и концентраций $x_i(t_0) \subset [\underline{x}_i(t_0), \bar{x}_i(t_0)]$, $x_j(t) \subset [\underline{x}_j(t), \bar{x}_j(t)]$ по следующей формулам

$$\underline{k} = \frac{1}{\bar{t} - \underline{t}_0} \int_{\underline{t}_0}^{\bar{t}_0} \prod_{i=1}^n (\underline{x}_i(t_0) + (a_i^- - a_i^+) \tau)^{-a_i^+} d\tau, \quad (7)$$

$$\bar{k} = \frac{1}{\underline{t} - \underline{t}_0} \int_{\underline{t}_0}^{\bar{t}_0} \prod_{i=1}^n (\bar{x}_i(t_0) + (a_i^- - a_i^+) \tau)^{-a_i^+} d\tau, \quad (8)$$

где $\underline{t}_j = (\underline{x}_j(t) - \bar{x}_j(t_0))/(a_j^- - a_j^+)$, $\bar{t}_j = (\bar{x}_j(t) - \underline{x}_j(t_0))/(a_j^- - a_j^+)$.

Формулы (7), (8) могут быть применены для анализа пределов изменения константы скорости реакции (1) в случае единичного (индивидуального) измерения параметров реакции (т.е. по двум моментам времени (t_0, t)). Однако в эксперименте проводится целая серия измерений в разные моменты времени. Пусть нам заданы при $t_0 \subset [\underline{t}_0, \bar{t}_0]$ начальные значения концентраций всех веществ $x_i(t_0) \subset [\underline{x}_i(t_0), \bar{x}_i(t_0)]$ и таблица концентраций одного из продуктов реакции $x_i(t_m) \subset [\underline{x}_i(t_m), \bar{x}_i(t_m)]$, $m = 1, \dots, N$ в моменты времени $t_m \subset [\underline{t}_m, \bar{t}_m]$. Будем считать, что измерения времен t_m проведены достаточно точно, чтобы отрезки $[\underline{t}_m, \bar{t}_m]$ не пе-

ресекались. Это необходимо для ограниченности интервала неопределенности величины k . Тогда по формулам (7), (8) получаем N индивидуальных интервалов неопределенности $[\underline{k}_m, \bar{k}_m]$, $m = 1, \dots, N$:

$$\underline{k}_m = \frac{1}{t_m - t_0} \int_0^{t_{jm}} \prod_{i=1}^n (x_i(t_0) + (a_i^- - a_i^+) \tau)^{-a_i^+} d\tau, \quad (9)$$

$$\bar{k}_m = \frac{1}{t_m - t_0} \int_0^{t_{jm}} \prod_{i=1}^n (x_i(t_0) + (a_i^- - a_i^+) \tau)^{-a_i^+} d\tau, \quad (10)$$

где $t_{jm} = (x_j(t_m) - \bar{x}_j(t_0))/(a_j^- - a_j^+)$, $\bar{x}_j(t_m) = x_j(t_m) - \bar{x}_j(t_0)/(a_j^- - a_j^+)$.

Интервал неопределенности $[\underline{k}, \bar{k}]$, вычисленный по всей серии данных эксперимента, это наименьший отрезок $[\min_m \underline{k}_m, \max_m \bar{k}_m]$, содержащий все индивидуальные интервалы $[\underline{k}_m, \bar{k}_m]$. Таким образом, решение задачи идентификации константы скорости интервальным методом имеет вид

$$k = \bar{k} \pm \Delta \bar{k}, \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{k} &= (\max_m \bar{k}_m + \min_m \underline{k}_m)/2, \\ \Delta \bar{k} &= (\max_m \bar{k}_m - \min_m \underline{k}_m)/2. \end{aligned} \quad (12)$$

В литературе распространен метод наименьших квадратов (МНК) [7] оценки параметра k по экспериментальным значениям k_m , $m = 1, \dots, N$. При отсутствии погрешности в значениях k_m МНК состоит в минимизации суммы квадратов отклонений $k - k_m$. Хорошо известно, что оптимальным значением при этом будет средняя величина

$$\frac{1}{N} \sum_{m=1}^N k_m.$$

Однако при наличии погрешности классическая формулировка МНК должна быть изменена. Интервальным аналогом МНК является следующий подход. Пусть значения k_m , $m = 1, \dots, N$, заданы своими интервалами неопределенности $k_m \subset [\underline{k}_m, \bar{k}_m]$. Параметр k выбирается из условия

$$\sum_{m=1}^N \frac{1}{\bar{k}_m - \underline{k}_m} \int_{\underline{k}_m}^{\bar{k}_m} (k - \tau)^2 d\tau \rightarrow \inf.$$

Оптимальное значение параметра k , вычисленное МНК с учетом погрешности, равно

$$\hat{k} = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N (\bar{k}_m + \underline{k}_m)/2 = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \bar{k}_m. \quad (13)$$

Очевидно, к точно заданным экспериментальным данным эта формула также применима (согласуясь при этом с традиционной). Таким образом, применение МНК приводит к следующей оценке:

$$k = \hat{k} \begin{cases} +\Delta \hat{k}, \\ -\Delta \hat{k}, \end{cases} \quad (14)$$

где положительная и отрицательная погрешности равны соответственно $\Delta \hat{k} = \max_m \bar{k}_m - \hat{k}$, $\Delta \hat{k} = \hat{k} - \min_m \underline{k}_m$.

Сравнение формул (11), (14) показывает, что первая из оценок имеет наименьшую погрешность (и при этом погрешность симметрична). С другой стороны, вторая оценка лучше реагирует на случайные выбросы или ошибки экспериментальных данных, усредняя их.

Нами разработана программа на языке Maple [8], позволяющая для конкретной реакции, записанной в виде (1), по начальным концентрациям всех веществ, участвующих в этой реакции и текущей концентрации одного из веществ получить аналитическое выражение для константы скорости в соответствии с формулой (5), а также оценить значения константы по формулам (11)–(14). При этом все экспериментальные данные могут быть введены в программу как в виде точных значений, так и с учетом погрешности, в виде интервалов неопределенности.

Применим приведенный выше метод для конкретных реакций. Реакция иодирования β -фенилпропиоловой кислоты ($X + Y \rightarrow W$, где X – β -фенилпропиоловая кислота, Y – иод) описывается кинетическим уравнением второго порядка. Это реакция (4) в табл. 1. В работе [9] представлены экспериментальные данные для нее при 297.8 К в частном случае равенства начальных концентраций исходных веществ X и Y , что соответствует реакции (3) в табл. 1. Для оценки эффективности интервального метода введем погрешность в эти экспериментальные данные (в виде последней значащей цифры).

При обращении к программе задаются: запись реакции $2X \rightarrow X + W$, время и текущие концентрации исходного вещества (табл. 2).

Концентрации задаются интервалом, левая и правая границы которого отделяются многоточием.

Таблица 2. Время и текущие концентрации исходного вещества для реакции иодирования β-фенилпропиоловой кислоты

Номер измерения	t, мин	[X], моль/л
0	0	0.0251
1	114	0.0213 ... 0.02133
2	273	0.0177 ... 0.01775
3	405	0.0155 ... 0.01555
4	662	0.0124 ... 0.0125
5	1388	0.0079 ... 0.008
6	1780	0.0066 ... 0.0067
7	2790	0.0046 ... 0.0047

Таблица 3. Интервалы неопределенности константы скорости

Номер измерения	t, мин	k, л/(моль мин)
1	114	0.03088 ... 0.03117
2	273	0.03021 ... 0.03051
3	405	0.03021 ... 0.03046
4	662	0.03033 ... 0.03082
5	1388	0.03068 ... 0.03125
6	1780	0.03073 ... 0.03137
7	2790	0.03099 ... 0.03182

Таблица 4. Оценки константы скорости и погрешностей ее определения с помощью ИМ и МНК

Метод	$-\Delta k \left(\frac{-\Delta k}{k} 100\% \right)$	k	$\Delta k \left(\frac{\Delta k}{k} 100\% \right)$
ИМ	0.00081 (2.59%)	$\bar{k} = 0.31013$	0.00081 (2.59%)
МНК	0.00061 (1.98%)	$\hat{k} = 0.30817$	0.00100 (3.25%)

Таблица 5. Вычисленные значения константы скорости для реакции разложения гексафенилэтана в толуол-анилиновой смеси при 273 К

t, мин	[X], моль/л	k, 1/мин	ИМ	МНК
0	0.1	—		
0.50	0.0934	0.1366	$-\Delta k = -0.0026$ $\left(\frac{-\Delta k}{k} 100\% \right) = -1.9\%$	$-\Delta k = -0.0027$ $\left(\frac{-\Delta k}{k} 100\% \right) = -2.0\%$
1.05	0.0867	0.1359		
2.20	0.0733	0.1412	$\bar{k} = 0.1385$	$\hat{k} = 0.1387$
3.65	0.0600	0.1399		
5.50	0.0465	0.1392	$\Delta k = 0.0026$	$\Delta k = 0.0025$
7.85	0.0334	0.1397	$\left(\frac{\Delta k}{k} 100\% \right) = 1.9\%$	$\left(\frac{\Delta k}{k} 100\% \right) = 1.8\%$
9.45	0.0265	0.1405		
14.75	0.0134	0.1363		

Программа находит аналитическую форму решения уравнения (4)

$$k = \frac{x_0 - x}{(t - t_0)xx_0}$$

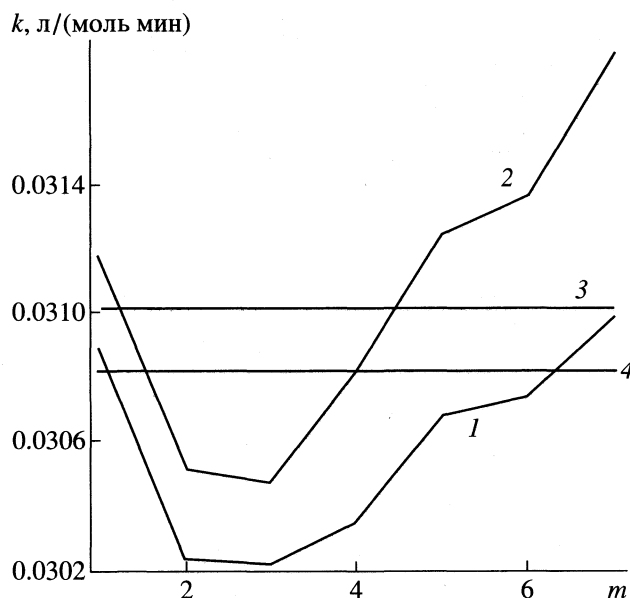
и значения константы скорости в виде интервалов неопределенности (табл. 3). Кроме того, программа представляет полученные данные графически (см. рисунок), а также приводит окончательные оценки константы скорости с указанием абсолютной и относительной погрешностей ее определения, найденных интервальным методом (ИМ) и традиционным методом наименьших квадратов (МНК). Эти оценки для рассматриваемой реакции выдаются программой (табл. 4). Как видно, погрешность определения константы для реакции иодирования β-фенилпропиоловой кислоты по интервальному методу составляет для конкретных данных эксперимента 2.59% (меньше, чем по МНК). Для сравнения отметим, что предложенные в работе [10] оценки интервалов неопределенности константы скорости дают значительно большую погрешность, а в некоторых случаях и некорректны, поскольку допускают превышение левого конца интервала значений константы скорости над правым. Это, очевидно, связано с ошибочностью применения принципов интервального анализа к задаче идентификации констант скорости химических реакций.

Экспериментальные данные для реакции разложения гексафенилэтана (X) в толуол-анилиновой смеси при 273 К описываются кинетическим уравнением первого порядка [9], что соответствует реакции (1) табл. 1. Результаты работы программы для этой реакции приведены в табл. 5. Как видно из данных табл. 5, погрешность опре-

Таблица 6. Значения константы скорости реакции (10) в табл. 1

t , мин	$[X]$, моль/л	k , л ² /(моль ² мин)	ИМ	МНК
0	0.0540	—		
168	0.0449	0.2209	$-\Delta k = -0.0375$ $\left(\frac{-\Delta k}{k} 100\%\right) = -14.5\%$	$-\Delta k = -0.0411$ $\left(\frac{-\Delta k}{k} 100\%\right) = -15.7\%$
174	0.0430	0.2723		
418	0.0359	0.2340	$\bar{k} = 0.2585$	$\hat{k} = 0.2620$
426	0.0351	0.2466		
444	0.0333	0.2769	$\Delta k = 0.0375$	$\Delta k = 0.0340$
1150	0.0222	0.2724	$\left(\frac{\Delta k}{k} 100\%\right) = 14.5\%$	$\left(\frac{\Delta k}{k} 100\%\right) = 13.0\%$
1440	0.0206	0.2507		
1510	0.0195	0.2642		
1660	0.0186	0.2614		
2890	0.0122	0.2960		
2900	0.0126	0.2811		
3120	0.0124	0.2676		

деления константы скорости по обоим методам ИМ и МНК составляет $\sim 2\%$, что указывает на правильность предположения о первом порядке данной реакции.



Изменения константы скорости реакции иодирования β -фенилпропиоловой кислоты во времени (задаваемом номером измерения m) для нижней (1) и верхней (2) границ значений k ; 3 — середина интервала неопределенности, 4 — среднее значение k , определенное МНК.

Реакция взаимодействия трифенилметилхлорида с метиловым спиртом (X) в бензоле при 298 К, экспериментальные данные для которой взяты нами из [9], в предположении ее протекания по кинетическому уравнению третьего порядка (реакция (10) табл. 1) характеризуется значениями и оценками константы скорости, приведенными в табл. 6.

Приведенные данные указывают на высокую погрешность определения k для рассматриваемой реакции по обоим методам. Это свидетельствует о неадекватности описания экспериментальных данных кинетическим уравнением третьего порядка. Одним из путей решений этой проблемы является, например, вывод кинетического уравнения, основанного не на одностадийном тримолекулярном взаимодействии исходных веществ, а на детальном анализе двух- и более стадийного механизма реакции.

Таким образом, предложенный интервальный метод позволяет определять константы скорости с учетом погрешности экспериментальных данных для необратимых реакций, описываемых степенными кинетическими уравнениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спивак С.И., Горский В.Г. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 2. С. 412.
2. Спивак С.И. Информативность эксперимента и проблема неединственности решения обратных за-

- дач химической кинетики: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Черноголовка, 1984. 30 с.
3. Асадуллин Р.М., Свинолунов С.И., Спивак С.И. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 5. С. 1229.
 4. Асадуллин Р.М., Спивак С.И. // Там же. 1995. Т. 36. С. 926.
 5. Асадуллин Р.М. // Теорет. основы хим. технологии. 1998. Т. 32. № 1. С. 1.
 6. Moore R.E. Interval analysis. N.Y.: Prentice Hall, 1966.
 7. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1970. 720 с.
 8. Говорухин В.Н., Цибиллин В.Г. Введение в Maple. Математический пакет для всех. М.: Мир, 1997. 208 с.
 9. Эмануэль Н.М., Кнорре Э.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1984. 463 с.
 10. Белов В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1997. Т. 40. № 5. С. 17.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 536.755:621.43.018

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОПРЯЖЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА И РАСШИРЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ В ГАЗОТУРБИННОМ ЦИКЛЕ

© 2000 г. М. С. Сафонов, М. С. Грановский, С. Б. Пожарский

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

Поступила в редакцию 23.09.99 г.

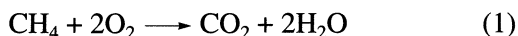
Исследованы возможности снижения потерь химической эксергии метана в газотурбинном цикле путем адиабатно-изотермического каталитического окисления топлива, сопряженного с механическим расширением реакционной смеси, а также в результате изменения состава горючей смеси за счет использования кислорода вместо воздуха, рецикла продуктов окисления (H_2O и CO_2) и промежуточной конверсии метана под действием продуктов окисления. Установлено, что наибольший термодинамический эффект связан с сопряжением каталитического окисления и расширения газов.

В нашей работе [1] изложена концепция приближения к равновесной траектории газофазной реакции путем сопряжения в одном адиабатном процессе каталитического превращения и механического расширения/сжатия реакционной смеси. В качестве примеров для оценки достигаемого таким образом сбережения химической эксергии (потенциальной работоспособности) реагирующих веществ нами выбраны два важнейших для промышленности процесса – окисление углеводородного топлива и его паровая конверсия. Настоящая работа посвящена первому из этих процессов, результаты исследования паровой конверсии углеводородов будут изложены в следующей.

Крайне неравновесные условия окисления топлива в камерах сгорания энергоустановок – одна из главных причин значительных потерь потенциальной работоспособности топлива в энергетике. Ниже проводится сравнительный анализ теоретически возможных способов снижения неравновесности процесса окисления топлива за счет управления внутренними параметрами процесса: температурой, давлением и химическим составом реакционной смеси, применительно к газотурбинным установкам (ГТУ) как более прогрессивному (по сравнению с паротурбинными установками) типу устройств, осуществляющих последовательное преобразование химической энергии топлива в тепловую, механическую, а затем электрическую энергию.

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В АДИАБАТНОМ ИЗОБАРНОМ ПРОЦЕССЕ (ТРАДИЦИОННАЯ СХЕМА)

Для реакции окисления метана



производство энтропии выражается соотношением де Донде в форме

$$\sigma_S = A v / T = (\mu_{CH_4} + 2\mu_{O_2} - \mu_{CO_2} - 2\mu_{H_2O}) v / T, \quad (2)$$

где σ_S – локальная скорость производства энтропии в единице реакционного объема, A – химическое сродство реакции, v – скорость реакции, T – термодинамическая температура, μ_B – химический потенциал компонента B . Из соотношения (2) следует, что чем выше температура реакционной смеси, тем меньше величина движущей силы химической реакции A/T и ниже локальное производство энтропии в расчете на моль окисленного метана σ_S/v . Ограничения в использовании этого фактора обусловлены термической стойкостью конструкционных материалов рабочих машин. Вопрос заключается в обеспечении условий проведения процесса окисления в термодинамическом цикле в близкой окрестности максимальной температуры цикла T_{max} . Ориентировочно в качестве предельно допустимой температуры рабочего тела при сопоставлении различных режимов окисления далее принято $T_{max} = 1500$ К.

На рис. 1 кривая 1 изображает общие потери эксергии (потенциальной работоспособности) D в расчете на 1 моль метана при традиционном гомогенном окислении метана в камере сгорания в избытке воздуха в зависимости от степени разбавления метана. Потери эксергии рассчитаны в предположении, что в результате полного адиабатного окисления метана температура газовой смеси на выходе из камеры сгорания (и, следовательно, при поступлении в газовую турбину) достигает $T_{max} = 1500$ К. Соответственно температура газов на входе в камеру сгорания рассматривается как зависимый параметр и рассчитывается из энтальпийного баланса.

При расчете энтропии реакционной смеси последняя рассматривается как смесь идеальных газов. В этом предположении изменение энтропии и потери эксергии для реакции (1) не зависят от давления в системе. В потери эксергии включено относительно малое по величине слагаемое, учитывающее энтропию необратимого смешения газов:

$$D = T_0(\Delta_{\text{mix}}S + \Delta_r S), \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{mix}}S$ – энтропия смешения газов; $\Delta_r S$ – изменение энтропии смеси газов в результате протекания реакции, рассчитываемое с учетом температурной зависимости теплоемкостей компонентов; T_0 – температура окружающей среды, принятая равной 298 К. Для смеси одного моля метана и $n - 1$ молей воздуха в предположении одинаковой температуры смешиваемых газов

$$\Delta_{\text{mix}}S = R\{\ln n - (n - 1)\ln[(n - 1)/n]\} \approx R(\ln n + 1).$$

Параметр n здесь и далее характеризует суммарный молярный расход газов в установке. Увеличение энтропии смешения газов с ростом n начинает превалировать над снижением энтропии реакции лишь в далекой от практики области очень высоких значений n .

Движение вдоль кривой 1 в направлении увеличения n соответствует постепенному повышению расчетной температуры газов на входе камеры сгорания, начиная с уровня T_0 , при фиксированной температуре на выходе T_{max} . Быстрое уменьшение потерь эксергии с увеличением n в области умеренных разведений метана происходит в первую очередь благодаря росту суммарной теплоемкости газовой смеси в расчете на 1 моль метана, вследствие чего адиабатный разогрев смеси в камере сгорания снижается. В итоге температурный интервал, в котором совершается процесс окисления, постепенно стягивается к предельному значению T_{max} . Таким образом, в традиционном процессе сжигания топлива возможности снижения потерь эксергии, обусловленных химической неравновесностью, связаны со значительным увеличением объема прокачиваемого воздуха и, следовательно, габаритов энергоустановки.

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В АДИАБАТНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Кривая 2 на рис. 1 характеризует потери эксергии в адиабатно-изотермическом режиме окисления метана в избытке воздуха, когда нагревание смеси в результате выделения теплоты реакции в точности скомпенсировано ее охлаждением вследствие адиабатного расширения, и весь процесс окисления топлива протекает при максимальной температуре рабочего цикла. Подобный режим требует полной синхронизации скоростей

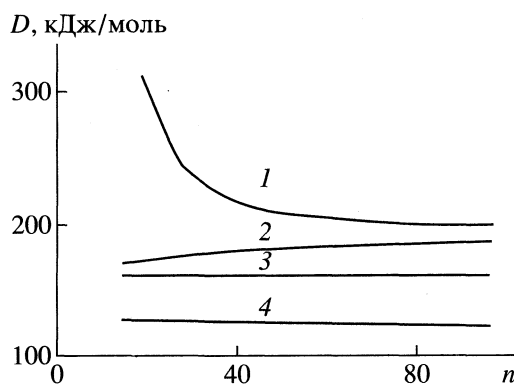


Рис. 1. Потери эксергии при окислении 1 моля метана в зависимости от степени разведения метана: 1 – адиабатно-изобарное горение смеси 1 моля CH_4 и $n - 1$ молей воздуха при фиксированной температуре на выходе из камеры сгорания $T_{\text{max}} = 1500$ К; 2, 3 и 4 – адиабатно-изотермическое окисление топлива в смесях различного состава (см. текст) при $T = 1500$ К.

химической реакции и механического расширения газов в устройстве, функционирующем в качестве реактора-турбины, либо поступенчатого приближения к идеальной траектории адиабаты-изотермы с чередованием химической и механической стадий сопряженного процесса. Предполагаемое управление скоростью сжигания топлива при движении смеси через реактор-турбину может быть реализовано лишь в условиях беспламенного окисления топлива под действием каталитических покрытий конструктивных элементов. В связи с изложенным уместно отметить значительные успехи, достигнутые в области беспламенного каталитического горения топлива в последние годы [2–5].

Качественное изменение характера зависимости потерь эксергии от степени разведения метана в данном случае объясняется тем, что температура химического процесса поддерживается постоянной за счет отвода энергии в виде механической работы и поэтому теплоемкость реакционной смеси не оказывает прямого влияния на энергетику процесса (см. уравнение адиабаты-изотермы (17) в [1]). Потери эксергии монотонно возрастают с ростом n как вследствие некоторого увеличения энтропии реакции при повышении относительного (по отношению к метану) содержания кислорода в реагирующей смеси (этот эффект прямо следует из базового соотношения (2)), так и вследствие параллельного роста энтропии смешения. Движению вдоль кривой 2 в направлении роста n соответствует постепенное уменьшение степени сжатия газов в устройстве (отношения максимального p_{max} и минимального p_{min} давлений); начало кривой отвечает принятому в качестве ориентировочного максимальному значению степени сжатия $p_{\text{max}}/p_{\text{min}} = 200$.

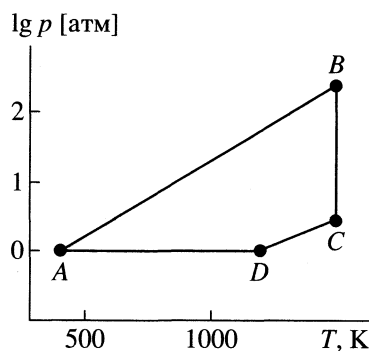


Рис. 2. Конфигурация газотурбинного цикла, включающего стадию окисления метана в избытке воздуха в сопряжении с расширением газовой смеси: *AB* – адиабатное сжатие, *BC* – адиабатно-изотермическое окисление топлива, *CD* – адиабатное расширение, *DA* – отвод теплоты.

Таким образом, сопоставление кривых 1 и 2 показывает, что сопряжение каталитического окисления топлива с механическим расширением реакционной смеси позволяет значительно снизить потери эксергии топлива (либо при меньшем сбережении химической эксергии в несколько раз снизить требуемый расход воздуха). Так, при одинаковом расходе воздуха (20 молей на 1 моль метана) потери химической эксергии уменьшаются с 319 до 172 кДж/моль, что эквивалентно повышению к. п. д. (эксергетического) ГТУ на 18%.

Совмещение в схеме ГТУ стадий сжигания топлива и механического расширения горячих газов с необходимостью приводит к значительному видоизменению конфигурации газотурбинного цикла. Структура цикла для конкретного набора параметров ($n = 15$, $T_{\max} = 1500$ К и $p_{\max}/p_{\min} = 200$) показана на рис. 2. Следует подчеркнуть, что положительный термодинамический эффект может быть получен и при неполной синхронизации каталитического и механического процессов, т.е. при определенном отклонении от идеальной адиабатно-изотермической ветви цикла.

СИСТЕМА С РЕЦИКЛОМ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ

Рассмотрим некоторые дополнительные возможности снижения неравновесности процесса окисления топлива за счет изменения химического состава рабочего тела газотурбинного цикла. Соотношение (2) показывает, что движущая сила химической реакции (1) уменьшается при понижении парциального давления (и химического потенциала) кислорода в смеси и повышении парциальных давлений продуктов окисления H_2O и CO_2 . Изменение состава реакционной смеси именно в этом направлении имеет место в замкнутой схеме газотурбинной установки [6–8], отличающейся от

традиционной тем, что 1) в качестве окислителя топлива вместо воздуха используется кислород и 2) создается рецикл продуктов окисления топлива, так что рабочим телом в цикле служит не избыток воздуха, а смесь паров воды и диоксида углерода. Подобная схема имеет в первую очередь экологические преимущества: полностью исключаются выбросы NO_x , и при близком к стехиометрическому количеству используемого кислорода на выходе ГТУ получается CO_2 в концентрированном виде. Отметим, что предположение о возможности полного окисления топлива стехиометрическим количеством кислорода (или при малом избытке кислорода в смеси) представляется реалистичным именно для режима высокотемпературного каталитического окисления топлива.

Кривая 3 на рис. 1 характеризует потери эксергии при окислении метана для указанного замкнутого цикла при том условии, что окисление топлива ведется в адиабатно-изотермическом режиме при $T = 1500$ К. Как и выше, рассчитанные значения D включают потери, обусловленные необратимым смешением компонентов. Для смеси 1 моля CH_4 , 2 молей O_2 и $n - 3$ молей продуктов окисления в их стехиометрическом соотношении $H_2O : CO_2 = 2 : 1$ имеем $\Delta_{\text{mix}}S = R\{3 \ln n - 2 \ln 2 - (n - 3) \ln[(n - 3)/n]\} \approx R[3(\ln n + 1) - \ln 4]$. Как видно из рис. 1, в этом случае уменьшение энтропии реакции с ростом n (т.е. повышением относительного содержания продуктов окисления) в точности компенсируется увеличением энтропии смешения. Термодинамический эффект рецикла продуктов окисления невелик.

СИСТЕМА С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ПАРОУГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА

Еще одним фактором снижения потерь эксергии при окислении топлива является возможность его предварительной конверсии в смесь водорода и монооксида углерода, поскольку окисление последних при заданном температурном уровне – менее неравновесный процесс, чем окисление углеводородов. Введение стадии конверсии углеводородного топлива рассматривалось в ряде исследований газотурбинных циклов с позиций концепции химической регенерации теплоты отходящих газов энергоустановки [4, 9–12]. В предложенном нами подходе [7, 8, 13] конверсия топлива структурно связана с организацией рецикла продуктов сгорания, что обеспечивает большой избыток конвертирующих газов в рабочей смеси и позволяет провести конверсию в адиабатном режиме, исключив потери термической эксергии при теплопередаче от отходящих газов к конвертируемой смеси. Кроме того, при этом значительно повышается глубина конверсии.

На рис. 1 кривая 4 характеризует потери эксергии при адиабатно-изотермическом окислении под действием стехиометрического количества кислорода (т.е. 2 молей O_2) предварительно конвертированной смеси 1 моля CH_4 и $n - 3$ молей продуктов окисления топлива, взятых в стехиометрическом отношении $H_2O : CO_2 = 2 : 1$. При высоких температурах и большом избытке конвертирующих агентов конверсия метана проходит практически полностью, но равновесное соотношение продуктов конверсии $H_2 : CO$ слегка изменяется в зависимости от T , p и n . Из уравнений химических реакций $CH_4 + H_2O = 3H_2 + CO$ и $CH_4 + CO_2 = 2H_2 + 2CO$ следует, что из 1 моля CH_4 и $n - 3$ молей смеси ($H_2O + CO_2$) образуются 4 моля смеси ($H_2 + CO$) и $n - 4$ молей смеси ($H_2O + CO_2$).

Таким образом, на вход турбины-реактора с учетом кислорода поступает $n + 2$ молей газов (на 1 моль потребляемого CH_4); на выходе турбины-реактора после полного окисления H_2 и CO количество газов составит n молей, из которых $n - 3$ молей направляются на стадию конверсии метана, а 3 моля выводятся из системы. В данном случае потери эксергии зависят от давления. Расчеты выполнены для конкретного значения давления газов на входе в турбину $p_{max} = 200$ атм, соответствующего одному из вариантов термодинамического цикла с промежуточной конверсией метана. Отметим, что потери эксергии слегка снижаются с уменьшением давления [14]. Как и при расчете кривых 1–3, в D включены потери, обусловленные смешением газов, в данном случае – последовательным смешением метана с продуктами окисления и кислорода с конвертированной смесью.

Расчетные данные показывают, что промежуточная конверсия топлива является весьма значимым фактором, поскольку потери эксергии при окислении топлива ощутимо снижаются (в пределах от 40 до 50 кДж/моль) по сравнению с кривой 2, несмотря на то, что абсолютная величина эксергии 4 молей смеси H_2 и CO значительно превосходит исходную эксергию 1 моля CH_4 .

Потери эксергии в самой автотермической конверсии метана могут быть сведены к минимуму путем сопряжения эндотермической реакции конверсии со сжатием реакционной смеси в компрессоре (зеркальное отображение ситуации с экзотермической реакцией окисления). Этот про-

цесс будет проанализирован в следующей публикации.

Необходимо отметить, что в замкнутых циклах, основанных на использовании кислорода вместо воздуха, часть сэкономленной эксергии должна компенсировать работу разделения воздуха. Теоретическая величина работы выделения из воздуха (при этом азот не производится) двух молей O_2 , необходимых для окисления 1 моля CH_4 , составляет 8 кДж.

Данная работа выполнена при поддержке Федеральной программы “Интеграция” (код проекта А.011.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафонов М.С., Пожарский С.Б. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4.
2. Zwinkels M.F.M., Jaras S.G., Menon P.G. // Catal. Rev. – Sci. and Eng. 1993. V. 35. № 3. P. 319.
3. Tsurumi K., Ezawa N., Dalla Betta R.A. Process for burning combustible mixtures: U.S. Patent № 5425632. 1995.
4. Bannister R.L., Cheruvu N.S., Little D.A., McQuiggan G. // Trans. ASME. J. Eng. Gas Turbines and Power. 1995. V. 117. № 4. P. 724.
5. Biasi V. // Gas Turbine World. 1997. V. 27. № 1. P. 25.
6. Pak P.S., Nakamura K., Suzuki Y. Power generation plant and power generation method without emission of carbon dioxide: U.S. Patent № 5175995. 1993; U.S. Patent № 5247791. 1993.
7. Сафонов М.С., Грановский М.С., Пожарский С.Б. // Докл. АН СССР. 1993. Т. 328. № 2. С. 202.
8. Грановский М.С., Сафонов М.С. Комбинированная парогазовая энергетическая установка: Патент РФ № 2050443. 1995.
9. Носач В.Г. // Пром. теплотехника. 1994. Т. 16. № 4–6. С. 103.
10. Дидковский В.В., Кнюх Б.М., Кривоконь А.А. // Экотехнологии и ресурсосбережение. 1994. № 3. С. 65.
11. Колесник В.В., Орлик В.М. // Там же. 1996. № 1. С. 24, № 2. С. 15.
12. Газовые турбины в электроэнергетике // Теплоэнергетика. 1996. № 4. С. 2.
13. Грановский М.С., Сафонов М.С. Способ каталитической конверсии природного газа: Патент РФ № 2097314. 1997.
14. Сафонов М.С., Пожарский С.Б. // Рос. хим. журн. 1993. Т. 37. № 4. С. 56.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.135.2+532.212.02

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ
РАСТВОРЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ВОЗДУХА

© 2000 г. В. К. Абросимов*, Л. С. Ефремова*, Е. В. Иванов*, Ю. П. Панкратов**

* Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

** Ивановский государственный энергетический университет

Поступила в редакцию 16.03.99 г.

На основании данных по парциальным молярным объемам неполярных газов в водных растворах и предложенного способа оценки реальных энтропий растворенных частиц рассчитаны структурные составляющие энтропии гидратации важнейших компонентов атмосферного воздуха (He, Ar, Kr, N₂, N₂ и O₂) при 283–323 К. Показано, что растворенные газы оказывают стабилизирующее влияние на локальную структуру жидкой воды. При этом для газов Ar, Kr, N₂ и O₂ структурный эффект не ограничивается только стабилизацией, он связан и с дополнительным развитием зон упорядоченности, что объясняет скачкообразное увеличение растворимости при переходе от “легких” газов к более “тяжелым”.

Вопрос о влиянии растворенных неполярных газов, в особенности компонентов атмосферного воздуха, на структуру воды имеет фундаментальное значение для физической химии растворов. В частности, они играют важную роль в стабильности биологических систем, а также позволяют глубже понять закономерности распределения газов в водах Мирового океана [1].

Анализ энтропийных характеристик гидратации благородных газов $\Delta_{\text{гидр}} S_{n,2}^{\circ}$, проведенный в [2], позволил установить, что растворение благородных газов сопровождается такими перестройками в растворителе (воде), которые приводят к общему росту упорядоченности системы, причем упорядочивающий эффект тем больше, чем более структурирована вода и чем больше размер гидратирующихся частиц. О заметном стабилизирующем влиянии на локальную структуру жидкой воды основных компонентов воздуха (азота и кислорода) свидетельствуют также данные модельных расчетов [3].

Согласно предложенной в [2] и усовершенствованной в [4] модели, оценку структурного вклада ΔS_{II} в $\Delta_{\text{гидр}} S_{n,2}^{\circ}$ можно осуществить, воспользовавшись формулой

$$\Delta S_{\text{II}} = \Delta_{\text{гидр}} S_{n,2}^{\circ} - \Delta S_{\text{I}}, \quad (1)$$

где ΔS_{I} – неструктурный вклад в $\Delta_{\text{гидр}} S_{n,2}^{\circ}$, рассчитываемый как разность поступательных составляющих энтропии газа в газовой фазе и в жидкой среде. Переход газа из идеальной газовой фазы в стандартный раствор при этом отождествляется с его конденсацией в среде растворителя.

Энтропия системы из N частиц, связанная с их поступательным движением в газовой фазе (или энтропия одноатомного газа), может быть рассчитана по известному уравнению Сакура и Тетрода:

$$S_{\text{пост}} = R \{ \ln [(2\pi m k T)^{3/2} V_{n,2}^* / h^3] + 5/2 \}, \quad (2)$$

где m – масса частицы, k – постоянная Больцмана, $V_{n,2}^*$ – молярный объем газа. В более общем виде уравнение (2) записывается как

$$S_{\text{пост}} = Nk \left\{ \ln [(2\pi m k T)^{3/2} V_{f,2} / h^3] + T \left(\frac{\partial \ln V_{f,2}}{\partial T} \right)_V + 5/2 \right\}, \quad (3)$$

где $V_{f,2}$ – свободное пространство (объем), в котором данная частица может совершать движения.

В газовой фазе $V_{f,2} \equiv V_{n,2}^*$. При переносе газа в раствор $V_{f,2}$ становится много меньше, чем $V_{n,2}^*$. Из уравнения (3) получаем формулу для расчета изменения энтропии одноатомного газа или изменения поступательной составляющей энтропии многоатомного газа при изотермическом переходе газ → раствор:

$$\Delta S_{\text{I}} = S_{2,p} - S_{2,g} = R \left[\ln \left(\frac{V_{f,2,p}}{V_{n,2}^*} \right) + T \left(\frac{\partial \ln V_{f,2,p}}{\partial T} \right)_{V_p} \right]. \quad (4)$$

Использованное в [2] приближение фактически означает приравнивание $V_{f,2}$ в растворе молярному объему газа в сжиженном состоянии и являет-

Предельные парциальные молярные объемы газов $\bar{V}_{n,2}^\infty$, см³/моль, в H₂O при различных температурах и коэффициенты уравнения (5) (курсивом выделены значения, использованные в расчетах)

Газ	273.15 K	283.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	<i>a</i>	<i>b</i>
He				23 [5]						
Ar				31.7 [6]						
	30.1	29.8	29.5	29.4	29.3	29.0	28.7	28.4	30.092	-0.0277 [7]
	32.7	32.0	31.3	31.0	30.7	30.0	29.3	28.7	32.676	-0.06709 [8]
	31.5	31.0	30.5	30.3	30.1	29.6	29.1	28.6	31.5	-0.0484
Kr				32.8 [9]						
H ₂	24 [7]			26 [7]			24 [7]			
				25.2 [8]						
				26.7 [9]						
N ₂				35.7 [9]			33.4 [13]			
	35.4	36.1	36.9	37.2	37.6	38.4	39.1	39.9	35.359	0.0075 [11]
	32.6	32.9	33.1	33.3	33.4	33.7	34.0	34.2	32.6	0.027 [14]
	33.6	33.7	33.8	33.8	33.9	34.0	34.1	34.2	34.6	0.00897
O ₂	31 [7]			31 [7]			32 [7]			
				30.4 [8]						
	31.3	31.1	30.7	30.5	30.4	30.1	29.8	29.6	31.265	-0.0285 [11]
	31.3	31.0	30.8	30.6	30.5	30.2	29.9	29.7	31.3	-0.0274

Примечание. Для He, Kr и H₂ принято $\bar{V}_{n,2}^\infty = \text{const}$.

ся предельным, поскольку растворенное состояние газа физически неадекватно его конденсированному сжиженному состоянию.

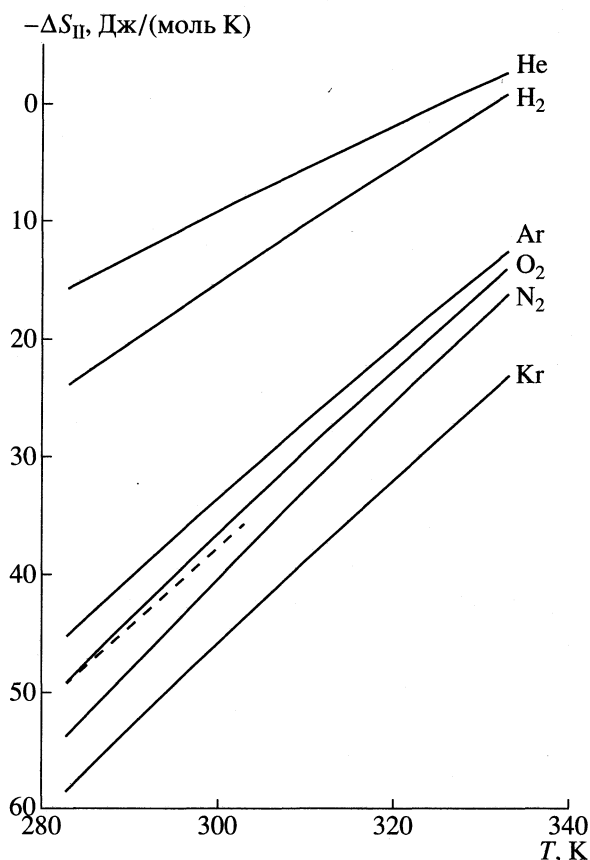
В [4] было показано, что в качестве величины, достаточно близко отвечающей по физическому смыслу понятию свободного объема, в котором молекула растворенного газа совершает ограниченные движения, можно использовать предельный парциальный молярный объем газа $\bar{V}_{n,2}^\infty$. Однако применение этого метода оценки энтропии неполярного газа в растворе ограничивалось малым объемом информации и невысокой точностью имеющихся данных по $\bar{V}_{n,2}^\infty$.

В настоящее время в литературе накоплен достаточно большой цифровой материал по парциальным молярным объемам газов в растворителях самой различной природы. В таблице представлены парциальные молярные объемы He, Ar, Kr, H₂, N₂ и O₂ в водных растворах, заимствованные из работ [5–11]. Данные для азота [9, 11] были усреднены и их температурная зависимость аппроксимирована уравнением

$$\bar{V}_{n,2}^\infty = a + b(T - 273.15). \quad (5)$$

Для двухатомных молекул необходимо учитывать изменение колебательной и вращательной составляющих энтропии. Колебательные степени свободы для рассматриваемых молекул в относительно слабом поле водного окружения, по-видимому, остаются неизменными, и степень ограничения колебательной составляющей энтропии равняется нулю [12]. Для оценки вклада ограничения вращательных степеней свободы мы воспользовались результатами работы [13]. Авторы [13] показали, что изменение энтропии, связанное с ограниченным вращением, можно оценить, введя в известное уравнение для расчета $S_{\text{вращ}}$ гомонуклеарных двухатомных молекул [14] член $[-(P_1/kT)]$, где P_1 – энергия индукционного взаимодействия газ–молекула воды. Проведенный нами расчет показал, что для H₂, N₂ и O₂ значение $P_1 \approx kT$, т.е. для рассматриваемых молекул степень ограничения вращательной составляющей энтропии близка к нулю. Поэтому для оценки ΔS_1 как одноатомных, так и двухатомных молекул использовалась формула (4).

Для расчета $\Delta_{\text{гидр}} S_{n,2}^\circ$ мы воспользовались разработанной в [15] процедурой адекватного восстановления температурной зависимости растворимости газа в жидкости, основанной на методи-



Структурные вклады в энтропию гидратации газов; штриховой линией показана зависимость ΔS_{II} от температуры для растворов аргона в D_2O .

ке Кларка и Глу [16]. Данные по растворимости газов заимствованы из [17–21]. Температурные зависимости ΔS_{II} приведены на рисунке.

Отрицательные значения ΔS_{II} показывают, что гидратация не только атомов благородных газов, но и молекул H_2 , N_2 и O_2 сопровождается стабилизацией структуры воды. При уменьшении температуры и, как видно и данных для Ar, при переходе от H_2O к D_2O этот эффект усиливается.

Из сопоставления полученных данных с результатами [18, 22] следует, что вклады величин $T\Delta S_{II}$ в энергию Гиббса гидратации во многих случаях превосходят $\Delta_{гидр} H_{n,2}^\circ$, т.е. гидратация неполярных газов является энтропийно и структурно контролируемым процессом. Интерпретация этих эффектов на качественном уровне мало изменилась за время, истекшее после публикации [23]. Концепция гидрофобной гидратации остается лидирующей при трактовке термодинамических и структурных данных, относящихся к водным растворам неполярных веществ. Растворение гидрофобных молекул в воде изменяет ее локальную структуру либо путем стабилизации, либо путем перестройки в клатратоподобную. Очевидно, что

во втором случае энтропийные эффекты будут более значительными.

Стабилизация существующей водной структуры характерна для газов, размеры молекул которых не превышают размеров полостей в структурной матрице растворителя. Из рассматриваемых здесь атмосферных газов это водород и гелий. Для остальных газов структурный вклад в энтропию гидратации скачкообразно возрастает (становится более отрицательным) в 2–3 раза.

Перестройка структуры воды в квазиклатратную приводит не только к возникновению микрокластеров с додекаэдрическим каркасом, но и сопровождается образованием дополнительных водородных связей и увеличением доли участков упорядоченной структуры с полостями, подходящими для размещения в них неполярных частиц. Как показано в [24], молекулы кислорода и, по-видимому, азота могут взаимодействовать с молекулами воды с образованием двух видов кластеров: с водородной связью и без нее, причем второй вид конфигурации более предпочтителен. Этот вывод подтверждают данные расчетов [3], которые свидетельствуют о том, что молекулы воды ориентированы относительно молекул N_2 и O_2 таким образом, что образовавшаяся ячейка не имеет результирующего дипольного момента, т.е. полностью симметрична.

Промотирование собственной структуры воды является, вероятно, следствием кооперативности водородных связей и объясняет скачкообразное увеличение растворимости при переходе от H_2 , He к Ar, O_2 и другим газам [4], а также взаимное увеличение растворимости газов при их совместном растворении [1, 25]. Данные по парциальным молярным объемам смесей неполярных газов [1] также указывают на усиление структурирующей способности молекул растворенного газа в присутствии других идентичных молекул. Это явление было подробно обсуждено ранее [4] и получило название аутосинергического эффекта растворимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Океанология. Химия океана. Т. 1. Химия вод океана. М.: Наука, 1979. 520 с.
2. Крестов Г.А., Абросимов В.К. // Журн. структур. химии. 1964. Т. 5. С. 510.
3. Hojer G., Keller J. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 3746.
4. Абросимов В.К. // Современные проблемы химии растворов / Г.А. Крестов, В.И. Виноградов, Ю.М. Кесслер и др. М.: Наука, 1986. С. 97.
5. Бараненко В.И., Мороз Н.П., Гонтарук И.Г. О расчете парциальных молярных объемов растворенных в жидкостях газов. Одес. политех. ин-т.

- Одесса, 1985. 13 с.: ил. Библиогр. 15 назв. Деп. УкрНИИИНТИ 20.11.85 г. № 2593-Ук.
6. *Tiepel E.W., Gubbins K.E.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 3044.
 7. *Watanabe H., Iisuka K.* // Metrologia. 1985. V. 21. P. 19.
 8. *Bignell N.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 5409.
 9. *Moore J.C., Battino R., Rettich T.R. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27. P. 22.
 10. *Кричевский И.Р., Ильинская А.А.* // Журн. физ. химии. 1945. Т. 19. № 3. С. 621.
 11. *Kell G.S.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. V. 6. P. 1109.
 12. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1984. 272 с.
 13. *Eley D.D., Evans M.G.* // Trans. Faraday Soc. 1938. V. 34. P. 1093.
 14. *Годнев И.Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: Гостехиздат, 1956. 420 с.
 15. *Абросимов В.К.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 2. С. 598.
 16. *Clarke E.S.W., Glew D.N.* // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 539.
 17. *Battino R., Rettich T.R., Tominaga T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. V. 12. P. 163.
 18. *Wilhelm E., Battino R., Wilcock J.* // Chem. Rev. 1977. V. 77. P. 219.
 19. *Cosgrove B.A., Walkley J.* // J. Chromatography. 1981. V. 216. P. 161.
 20. *Scharlin P., Battino R.* // J. Solut. Chem. 1992. V. 21. P. 67.
 21. *Абросимов В.К., Страхов А.Н., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1974. Т. 17. С. 1463.
 22. *Wilhelm E., Battino R.* // Chem. Rev. 1973. V. 73. P. 1.
 23. *Frank A.S., Evans M.W.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 507.
 24. *Curtiss L.A., Melenders C.A.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 1325.
 25. *Гуриков Ю.В.* // Журн. структур. химии. 1969. Т. 10. № 2. С. 583.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 543.422

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СДВИГОВ
ОСНОВНОЙ ЧАСТОТЫ И ПЕРВОГО ОБЕРТОНА МОЛЕКУЛ
ЖИДКОГО МОНООКСИДА УГЛЕРОДА
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПЛОТНОСТИ**

© 2000 г. С. И. Лукьянов*, С. Х. Акопян*, Г. Берганьолли**, Д. Ляйтх**

* Санкт-Петербургский государственный университет

** Штуттгартский университет

Поступила в редакцию 01.10.98 г.

Методом Монте-Карло интерпретировано поведение сдвигов колебательных частот и внутренней конфигурационной энергии жидкого монооксида углерода при варьировании термодинамических параметров системы в широких пределах.

В работах [1–3] методом Монте-Карло исследованы зависимости сдвига основной колебательной частоты молекул монооксида углерода от температуры и плотности жидкости. Компьютерное моделирование сдвига первого обертона молекул СО для 80 К и плотностей 0.084 и 14 МПа выполнено в [4]. Результаты проделанных расчетов показывают, что при учете лишь отталкивания и дисперсионного притяжения отношение сдвига первого обертона к сдвигу основной колебательной частоты ($\delta^{RD} = \Delta v_{2 \leftarrow 0}^{MK, RD} / \Delta v_{1 \leftarrow 0}^{MK, RD}$) для рассмотренных в работе [4] термодинамических состояний близко к значению отношения изменений среднего значения колебательной координаты при возбуждении молекулы на второй и первый колебательные уровни $\Delta q_{2 \leftarrow 0} / \Delta q_{1 \leftarrow 0} = 2.014$. Из результатов предварительных расчетов для двух термодинамических состояний также следует, что при учете электростатических взаимодействий в системе отношение сдвигов $\Delta v_{2 \leftarrow 0}^{MK} / \Delta v_{1 \leftarrow 0}^{MK}$ заметно отличается от двух, свидетельствуя о нарушении предсказываемого теорией Бэкингема [5] правила аддитивности сдвигов частот молекул при растворении ($\Delta v_{1 \leftarrow 0} : \Delta v_{2 \leftarrow 0} \dots = 1 : 2 \dots$) и об изменении ангармонических постоянных исследуемой молекулы под действием электростатических межмолекулярных сил.

При рассмотрении существующих подходов к описанию сдвигов колебательных частот молекул под действием межмолекулярных взаимодействий авторы [6] выразили сомнение относительно возможности с помощью развиваемого в работах [1–4] метода интерпретировать наблюдаемую в спектроскопическом эксперименте линейную зависимость сдвигов от плотности жидкости. В связи с этим интересно исследовать поведение сдвигов первого обертона $\Delta v_{2 \leftarrow 0}$ и основной колебательной частоты $\Delta v_{1 \leftarrow 0}$ жидкого монооксида

углерода, а также отношения сдвигов $\delta = \Delta v_{2 \leftarrow 0} / \Delta v_{1 \leftarrow 0}$ для широкой области значений температуры и плотности.

Использованный в расчетах потенциал межмолекулярных взаимодействий имеет вид [2]

$$\begin{aligned} \Phi_{ij} = & A \exp(-\beta_{ij} R_{ij}) f_1(r_i, r_j, \theta_i, \theta_j) - \\ & - 1/R_{ij}^6 \{ C_6^{(0)} f_2[\partial \alpha_i / \partial q_i, \partial \alpha_j / \partial q_j, r_i, r_j] + \\ & + C_6^{(2)} f_3[\partial \gamma_i / \partial q_i, \partial \gamma_j / \partial q_j, r_i, r_j, \theta_i, \theta_j] \} + \\ & + U(\mu_i, \mu_j, Q_i, Q_j, \theta_i, \theta_j, \varphi_i, \varphi_j), \end{aligned} \quad (1)$$

где i, j – номера взаимодействующих молекул; R_{ij} – расстояние между центрами их масс; θ, φ – углы, задающие ориентацию молекул в пространстве; A и β – параметры потенциала отталкивания; $C_6^{(0)}$ и $C_6^{(2)}$ – коэффициенты потенциала диполь-дипольных дисперсионных взаимодействий; α_i и α_j – дипольная поляризуемость молекул и γ – анизотропия этой поляризуемости; $\partial \alpha_i / \partial q_i$ и $\partial \gamma_i / \partial q_i$ – производные по колебательной координате $q = r - r_e$ (r – мгновенное значение межъядерного расстояния, r_e – равновесное межъядерное расстояние); f_1, f_2, f_3 – функции от указанных переменных; U – потенциал электростатических взаимодействий, μ_i и Q_i – дипольный и квадрупольный моменты соответственно.

Как следует из общего вида потенциала, зависимость энергии отталкивания от колебательной координаты имеет экспоненциальный характер. Потенциал дисперсионного притяжения был разложен в ряд по колебательной координате с сохранением нулевого и первого членов. Электростатические взаимодействия в системе представлены диполь-дипольным, диполь-квадрупольным и квадруполь-квадрупольным членами. При этом функция дипольного момента является полино-

Таблица 1. Результаты моделирования внутренней конфигурационной энергии E (Дж/моль) и сдвигов основной колебательной частоты $\Delta\nu_f$ и первого обертона $\Delta\nu_0$ (см^{-1}) в спектрах жидкого монооксида углерода при постоянной температуре ($T = 130$ К), $\delta = \overline{\Delta\nu_0}/\overline{\Delta\nu_f}$

ρ , моль/л	$-\bar{E}_0$	$-E_{\text{экс}}$	$-\bar{E}_0^{RD}$	$-\overline{\Delta\nu_f}$	$-\overline{\Delta\nu_0}$	$-\overline{\Delta\nu_f}^{RD}$	$-\overline{\Delta\nu_0}^{RD}$	δ	δ^{RD}
26.585	4490 ± 8	4817	4014 ± 5	3.32 ± 0.02	6.32 ± 0.03	3.66 ± 0.01	7.31 ± 0.01	1.89	2.0
23.097	4060 ± 9	4235	3933 ± 302	3.03 ± 0.02	5.72 ± 0.03	3.32 ± 0.01	6.63 ± 0.01	1.89	2.0
20.757	3714 ± 7	3836	3334 ± 5	2.84 ± 0.01	5.39 ± 0.02	3.07 ± 0.02	6.13 ± 0.01	1.90	2.0
17.345	3266 ± 9	3280	2875 ± 65	2.53 ± 0.02	4.80 ± 0.03	2.72 ± 0.02	5.43 ± 0.02	1.90	2.0
16.717	3180 ± 3	3183	2861 ± 3	2.46 ± 0.01	4.68 ± 0.01	2.64 ± 0.01	5.30 ± 0.01	1.90	2.0
13.912	2772 ± 8	2784	2506 ± 6	2.18 ± 0.01	4.15 ± 0.01	2.33 ± 0.01	4.65 ± 0.01	1.91	2.0

мом третьей степени относительно колебательной координаты, функция квадрупольного момента – полиномом второй степени:

$$\mu(q) = \mu_0 + \mu_1 q + \mu_2 q^2 + \mu_3 q^3, \quad (2)$$

$$Q(q) = Q_0 + Q_1 q + Q_2 q^2. \quad (3)$$

Значения параметров используемого потенциала, полученные в результате варьирования в пределах доверительных интервалов заимствованных из литературы величин для достижения наилучшего согласия результатов машинного моделирования внутренней энергии жидкости с экспериментальными данными равны: $A = 52097$ кДж/моль, $\beta = 3.6 \text{ \AA}^{-1}$, $C_6^{(0)} = 5017$ кДж $\text{\AA}^6/\text{моль}$, $C_6^{(2)} = 481$ кДж $\text{\AA}^6/\text{моль}$, $\alpha = 1.94 \text{ \AA}^3$, $\gamma = 0.53 \text{ \AA}^3$, $\partial\alpha/\partial(r - r_e) = 1.63 \text{ \AA}^2$, $\partial\gamma/\partial(r - r_e) = 2.96 \text{ \AA}^2$, $\mu_0 = -0.113$ D, $\mu_1 = 2.96$ D/ \AA , $\mu_2 = -0.15$ D/ \AA^2 , $\mu_3 = -2.36$ D/ \AA^3 , $Q_0 = -1.90 \times 10^{-26}$ ед. СГС см^2 , $Q_1 = 0.94 \times 10^{-26}$ ед. СГС $\text{см}^2/\text{\AA}$, $Q_2 = 1.81 \times 10^{-26}$ ед. СГС $\text{см}^2/\text{\AA}^2$.

Цепи Маркова генерировались для системы с полным потенциалом межмолекулярных взаимодействий, учитывающим обменное отталкивание, дисперсионное притяжение и электростатические взаимодействия. При моделировании сдвига колебательных частот оценивался также вклад в исследуемые величины обменного отталкивания и дисперсионного притяжения. Для этого наряду со средними значениями внутренней энергии E^{MK} и сдвигов $\Delta\nu_{2 \leftarrow 0}^{MK}$, $\Delta\nu_{1 \leftarrow 0}^{MK}$, полученными при учете всех трех видов межмолекулярных взаимодействий, вычислялись средние значения $E^{MK, RD}$ и $\Delta\nu_{2 \leftarrow 0}^{MK, RD}$, $\Delta\nu_{1 \leftarrow 0}^{MK, RD}$, отвечающие учету лишь обменного отталкивания и дисперсионного притяжения.

Моделирование спектроскопических и термодинамических свойств исследуемой системы осуществлялось в NVT -ансамбле. Использовался стандартный алгоритм Метрополиса. Вычисле-

ния проводились по методу ближайшего образа, система имела периодические граничные условия. Ячейка Монте-Карло содержала 61 молекулу. На каждом шаге процедуры Монте-Карло периодически возбуждались каждая из двух взаимодействующих молекул, что позволяло, используя свойство идентичности молекул, удвоить объем статистических данных при вычислении сдвигов колебательных частот. Средние значения моделируемых величин и стандартные ошибки их определения вычислялись по результатам генерирования семи “независимых” цепей Маркова для каждого из изученных термодинамических состояний системы. Каждая цепь включала 80000 шагов неравновесного участка и 720000 шагов, по которым осуществлялось усреднение.

В работе [7] описаны термодинамические свойства большого набора состояний жидкого монооксида углерода. При моделировании его термодинамических и спектроскопических характеристик из указанного набора состояний были выбраны те, которые охватывают наиболее широкий интервал значений плотности жидкости при постоянной температуре (изотерма, табл. 1) и наиболее широкий интервал значений температуры при постоянной плотности (изохора, табл. 2).

К сожалению, мы не обнаружили работ, в которых бы измерялись колебательные спектры жидкого монооксида углерода в области фундаментального колебания и первого обертона при одних и тех же термодинамических условиях. В табл. 3 приведены данные, отвечающие состоянию жидкости, для которого производилось спектроскопическое исследование сдвига частоты основного колебания молекул CO ($T = 80$ К, $\rho = 28.51$ моль/л). В табл. 3 приведены также результаты компьютерного моделирования для двух состояний: $T_1 = 80$ К, $p_1 = 14$ МПа, $\rho_1 = 29.56$ моль/л и $T_2 = 80$ К, $p_2 = 16$ МПа, $\rho_2 = 29.69$ моль/л, наиболее близких к состоянию, для которого экспериментально определен сдвиг первого обертона жидкого монооксида углерода ($T = 78$ К, $p = 15.2$ МПа, $\rho = 29.87$ моль/л). В табл. 3 содержатся также результаты расчетов

Таблица 2. Результаты моделирования внутренней конфигурационной энергии E (Дж/моль) и сдвигов основной колебательной частоты $\Delta\nu_f$ и первого обертона $\Delta\nu_0$ (см^{-1}) в спектрах жидкого монооксида углерода в состояниях с постоянной плотностью ($\delta = \overline{\Delta\nu_0}/\overline{\Delta\nu_f}$)

T , К	ρ , моль/л	$-\overline{E}_0$	$-E_{\text{экс}}$	$-\overline{E}_0^{RD}$	$-\overline{\Delta\nu_f}$	$-\overline{\Delta\nu_0}$	$-\overline{\Delta\nu_f}^{RD}$	$-\overline{\Delta\nu_0}^{RD}$	δ	δ^{RD}
130	17.345	3266 ± 9	3280	2875 ± 65	2.53 ± 0.02	4.80 ± 0.03	2.72 ± 0.02	5.43 ± 0.02	1.90	2.00
210	17.338	2665 ± 2	2729	2483 ± 2	2.11 ± 0.01	4.07 ± 0.01	2.24 ± 0.01	4.46 ± 0.01	1.93	2.00
330	17.336	2344 ± 2	2404	2220 ± 12	1.81 ± 0.01	3.51 ± 0.01	1.89 ± 0.01	3.78 ± 0.01	1.94	2.00
390	17.263	2206 ± 1	2270	2101 ± 1	1.67 ± 0.01	3.23 ± 0.01	1.73 ± 0.01	3.46 ± 0.01	1.94	2.00

Таблица 3. Результаты моделирования внутренней конфигурационной энергии E (Дж/моль) и сдвигов основной колебательной частоты $\Delta\nu_f$ и первого обертона $\Delta\nu_0$ (см^{-1}) в спектрах жидкого монооксида углерода в состояниях с низкой температурой ($\delta = \overline{\Delta\nu_0}/\overline{\Delta\nu_f}$)

T , К	ρ , моль/л	$-\overline{E}_0$	$-E_{\text{экс}}$	$-\overline{E}_0^{RD}$	$-\overline{\Delta\nu_f}$	$-\overline{\Delta\nu_0}$	$-\overline{\Delta\nu_0}^{RD}$	$-\overline{\Delta\nu_f}^{RD}$	δ	δ^{RD}
80	28.51	5521 ± 12	5492	—	3.82 ± 0.03	7.00 ± 0.06	4.42 ± 0.06	8.66 ± 0.02	1.83	1.96
80	29.56	5607 ± 20	5669	4785 ± 12	3.90 ± 0.03	7.16 ± 0.06	4.26 ± 0.05	8.81 ± 0.03	1.83	2.07
80	29.69	5687 ± 11	5690	4839 ± 11	3.94 ± 0.05	7.21 ± 0.09	4.24 ± 0.08	8.99 ± 0.03	1.83	2.10
88	32.36	5821 ± 7	5961	4998 ± 10	3.98 ± 0.01	7.31 ± 0.03	4.90 ± 0.09	9.11 ± 0.01	1.84	1.86

Примечание. При 78 К и $\rho = 29.87$ моль/л экспериментальное значение $\Delta\nu_0 = -8 \text{ см}^{-1}$ [11], а при 80 К и $\rho = 28.51$ моль/л экспериментальное значение $\Delta\nu_f = -4 \text{ см}^{-1}$ [10].

для состояния с максимальным из приведенных в [7] значением плотности ($\rho = 32.36$ моль/л) при $T = 88$ К.

Сопоставление представленных в табл. 1–3 значений внутренней конфигурационной энергии E^{MK} , полученных в результате компьютерного моделирования, со значениями $E_{\text{экс}}$, рассчитанными по данным [7], свидетельствует о способности использованного потенциала воспроизвести с удовлетворительной точностью поведение этой величины во всем диапазоне исследованных термодинамических состояний. Отличия результатов

моделирования от экспериментальных значений внутренней энергии для большинства термодинамических состояний составляют менее 1%, для ряда состояний находятся в интервале 2–4% и лишь для одного состояния ($T = 130$ К, $\rho = 26.58$ моль/л) отличие достигает 7%.

Как видно из табл. 3, рассчитанные значения сдвигов ($\Delta\nu = \nu_{\text{ж}} - \nu_{\text{г}}$) основной колебательной частоты для состояния $T = 80$ К, $\rho = 28.51$ моль/л ($\Delta\nu_f = -3.8 \text{ см}^{-1}$) и первого обертона для состояний $T = 80$ К, $\rho = 29.56$ моль/л и $T = 80$ К, $\rho = 29.69$ моль/л ($\Delta\nu_0 = -7.2 \text{ см}^{-1}$) находятся в удовлетворительном количественном согласии с экспериментальными значениями (соответственно -4 и -8 см^{-1}).

Представленные в табл. 1 результаты моделирования сдвига основной колебательной частоты для температуры 130 К указывают на линейный характер зависимости этой величины от плотности жидкости (рис. 1). Для исследованного диапазона значений плотности (312–596 амагат, 1 амагат = 4.46×10^{-2} моль/л) тангенс угла наклона прямой зависимости $\Delta\nu_f$ от плотности равен $|\partial\Delta\nu_f/\partial\rho|^{MK} = (0.122 \pm 0.002)$ ГГц/амагат (коэффициент корреляции равен 0.9994). Авторы работы [8], изучая спектры КР жидкого монооксида углерода, обнаружили, что в области значений плотности от 250 до 600 амагат красный сдвиг основного тона линейно растет с увеличением плотности и $|\partial\Delta\nu_f/\partial\rho|_{\text{экс}} = 0.080$ ГГц/амагат, т.е. рассчитанное значение $|\partial\Delta\nu_f/\partial\rho|^{MK}$ на 53% больше экспериментального.

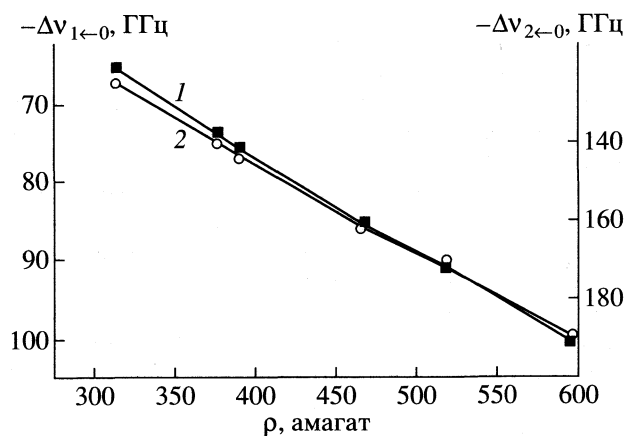


Рис. 1. Зависимости сдвига основной частоты (1) и первого обертона (2) в колебательном спектре жидкого монооксида углерода от плотности.

Таким образом, принимая во внимание точность экспериментального определения колебательной частоты, можно, очевидно, сделать вывод об удовлетворительном согласии экспериментальных данных и результатов компьютерного моделирования.

В литературе отсутствуют экспериментальные данные о зависимости сдвига частоты первого обертона жидкого монооксида углерода от плотности. Результаты компьютерного моделирования позволяют прогнозировать поведение данного спектроскопического параметра в различных областях существования жидкости. Согласно выполненным расчетам, увеличение сдвига первого обертона молекул CO с ростом плотности жидкости происходит, как и в случае основного тона, линейно (рис. 1), при этом $|\partial \Delta v_0 / \partial \rho|^{MK} = 0.226 \pm 0.005$ ГГц/амагат, коэффициент корреляции 0.9992.

На рис. 2 приведены зависимости сдвигов основной частоты и первого обертона жидкого монооксида углерода от температуры. Нетрудно видеть, что зависимости $\Delta v_f(T)$ и $\Delta v_0(T)$ нелинейны – в интервале 130–200 К сдвиги частот более чувствительны к температуре, чем в интервале 200–390 К. В то же время зависимость сдвигов колебательных частот от температуры слабее зависимости от плотности. При повышении температуры в 3 раза сдвиг фундаментальной частоты уменьшается на 0.9 см^{-1} , тогда как при понижении плотности в 2 раза – на 1.3 см^{-1} .

Обратимся к анализу поведения отношения сдвига первого обертона к сдвигу основной колебательной частоты жидкого монооксида углерода. Как отмечалось выше, такой анализ позволяет произвести косвенную оценку влияния межмолекулярных взаимодействий на постоянные ангармоничности исследуемых молекул. Из табл. 1 (изотерма) и табл. 2 (изохора) следует, что при учете лишь обменного отталкивания и дисперсионного притяжения отношение сдвигов δ^{RD} не меняется при варьировании температуры и плотности жидкости и равно двум. Значения δ , полученные при учете обменного отталкивания, дисперсионного притяжения и электростатических взаимодействий, для всех исследованных состояний меньше δ^{RD} . При постоянной температуре значение δ увеличивается с понижением плотности от 1.89 до 1.91, а при постоянной плотности растет с повышением температуры от 1.90 до 1.94.

По-видимому, для всех исследованных состояний значение δ^{RD} определяется различием энергий дисперсионных взаимодействий в комбинирующих колебательных состояниях молекул. Эта часть энергии межмолекулярных взаимодействий в используемом потенциале линейно зависит от колебательной координаты q . Напротив, величина δ формируется с участием электростатических

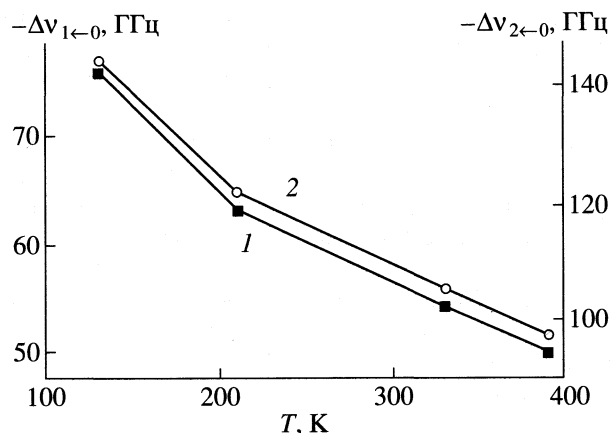


Рис. 2. Зависимости сдвига основной частоты (1) и первого обертона (2) в колебательном спектре жидкого монооксида углерода от температуры.

ких взаимодействий, которые нелинейно зависят от колебательной координаты в силу нелинейной зависимости от q функций дипольного и квадрупольного моментов молекулы (см. (2) и (3)). При низких температурах и высоких значениях плотности электростатические взаимодействия, имеющие ориентационный характер, достаточно велики. При повышении температуры увеличиваются ориентационные флуктуации молекул. Усреднение по ориентациям приводит к тому, что вклад электростатических взаимодействий в баланс межмолекулярных сил уменьшается. (Так, энергия парных диполь-дипольных взаимодействий приобретает зависимость от межмолекулярного расстояния $\propto 1/R^6$ вместо $\propto 1/R^3$ [9].) Это проявляется в том, что рассчитанные значения конфигурационной энергии \bar{E}_0^{MK} и $\bar{E}_0^{MK, RD}$ при увеличении температуры сближаются (табл. 2). Об этом же свидетельствует и тот факт, что при уменьшении плотности и увеличении температуры значение δ увеличивается и стремится к δ^{RD} .

Как видно из табл. 3, отношение сдвигов δ^{RD} для состояний с высокой плотностью не равно точно двум – наблюдаются заметные расхождения между его значениями для разных состояний. Сравнение с данными табл. 1 и 2 указывает, таким образом, на худшую сходимость результатов моделирования для состояний с высокой плотностью. Из табл. 3 также следует, что наибольшее отклонение от двух имеет место для состояния с максимальной плотностью ($T = 88 \text{ К}$, $\rho = 32.36 \text{ моль/л}$). Возможно, это связано с тем, что при больших плотностях с уменьшением среднего межмолекулярного расстояния более заметную роль в формировании сдвигов колебательных частот начинают играть силы отталкивания, зависимость которых от колебательной координаты, как и электростатических взаимодействий, нелинейна.

В целом результаты моделирования термодинамических и спектроскопических свойств жидкого монооксида углерода свидетельствуют о том, что используемая модель внутри-и межмолекулярных взаимодействий позволяет удовлетворительно количественно интерпретировать сдвиги основной частоты и первого обертона молекул СО под действием межмолекулярных сил, поведение внутренней конфигурационной энергии жидкого монооксида углерода при варьировании термодинамических параметров системы, а также наблюдаемую на опыте линейную зависимость сдвига основной частоты молекул СО от плотности жидкости. Результаты моделирования предсказывают также линейную зависимость сдвига первого обертона жидкого монооксида углерода от плотности. Зависимости сдвигов основной частоты и первого обертона молекул СО от температуры нелинейны.

Авторы благодарят Фонд Volkswagen за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Akopyan S.Kh., Lukyanov S.I., Shevkinov S.V.* // *J. Mol. Struct.* 1984. V. 115. P. 307.
2. *Акопян С.Х., Лукьянов С.И., Шевкунов С.В.* // *Хим. физика.* 1985. Т. 4. № 11. С. 1454.
3. *Лукьянов С.И., Акопян С.Х.* // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 11. С. 2937.
4. *Лукьянов С.И., Акопян С.Х.* // *Там же.* 1997. Т. 71. № 7. С. 1231.
5. *Buckingham A.D.* // *Proc. Roy. Soc. (L.).* 1960. V. 46. P. 129.
6. *Молекулярная криоспектроскопия* / Под ред. М.О. Буланина. С.-Пб.: Изд-во СПбГУ, 1993. С. 62.
7. *Goodwin R.D.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1985. V. 14. № 4. P. 849.
8. *Clouter M.J., Kiefte H.* // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. P. 1736.
9. *Бараин Ю.С.* *Силы Ван-дер-Ваальса.* М.: Наука, 1988. С. 10.
10. *Ewing G.E.* // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. P. 2250.
11. *Vu H., Atwood M.R., Vodar B.* // *Ibid.* 1963. V. 38. P. 2671.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.74;541.1

МЕТОД RISM ДЛЯ ОЦЕНОК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРАТАЦИИ МОЛЕКУЛ
НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2000 г. И. Б. Голованов, И. Г. Цыганкова

Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики,
Пуцино Московской области

Поступила в редакцию 25.01.99 г.

Рассчитаны термодинамические характеристики гидратации различных молекул насыщенных углеводородов. Предложена система эмпирических параметров, использование которой существенно улучшает согласие вычисленных и экспериментально определенных величин.

Для оценок термодинамических характеристик процесса гидратации наряду с различными эмпирическими методами, а также методами молекулярной динамики и Монте-Карло в последнее время стал широко использоваться метод RISM (Reference Interaction Site Model). В работе [1] было показано, что метод RISM позволяет получить правильные на качественном уровне оценки энергии Гиббса гидратации (ΔG°) различных конформеров молекул углеводородов, в которых фрагменты молекулы располагаются по-разному друг относительно друга. Это означает, что он правильно передает зависимость от взаимного расположения удаленных по цепи фрагментов. Эмпирические методы не могут передать этого, но зато с хорошей точностью передают вклады, отвечающие “близким” взаимодействиям фрагментов, и таким образом указанные методы являются дополняющими друг друга. Естественно предполагать, что введение некоторых эмпирических поправок к полученным в рамках метода RISM значениям ΔG° , может дать результаты, лучше согласующиеся с экспериментальными. Описанию одного из возможных корреляционных соотношений, определяющих величины ΔG° молекул насыщенных углеводородов, и посвящается данная работа.

Основные положения теории метода изложены в работах [2, 3]. Алгоритм решения уравнений и вариант его программной реализации описаны в [4]. Эти программы использовались в нашей работе. Все расчеты проводились для 25°C и плотности воды $\rho = 0.997 \text{ г/см}^3$ при использовании различных “условий замыкания”. В общем случае “условия замыкания” могут быть описаны соотношением, содержащим один параметр s [5]. Значение $s = 1$ отвечает замыканию, соответствующему гиперцепному приближению, $s = 2$ – замыканию Мартынова–Саркисова [6], а в общем случае s можно рассматривать как подгоночный

параметр, специальным выбором которого можно воспроизводить экспериментальные данные для какого-либо соединения. Например, при $s = 1.79$ удастся воспроизвести ΔG° для метана. Поскольку в настоящее время нет полной ясности о качестве различных приближений (“условий замыкания”), то в приводимых ниже таблицах представлены результаты, полученные для нескольких “условий замыкания”. Сравнение их с экспериментом позволяет в каждом конкретном случае судить о степени предпочтительности того или иного приближения.

В рамках подхода, описанного в [1, 4], нами были рассчитаны термодинамические характеристики процесса гидратации ряда молекул насыщенных углеводородов. Некоторые из них представлены в табл. 1. Видим, что согласие между вычисленными и экспериментальными значениями ΔE – хорошее, а ΔG° – значительно хуже. В ряде случаев они отличаются не только по величине, но и по знаку, и поэтому использование метода RISM в описанном варианте для оценок ΔG° в конкретных системах вряд ли имеет перспективы.

Однако можно видеть, что во многих случаях он правильно передает тенденции в изменении термодинамических характеристик гидратации. Например, в случае линейных молекул углеводородов эти величины почти линейно увеличиваются с ростом длины цепи (исключения составляют лишь молекулы этана и пропана), *транс*-конфигурации молекул имеют большие значения ΔG° , чем более компактные, что согласуется с данными расчетов методом Монте-Карло и соответствует общепринятым предположениям. Следовательно, в рамках метода RISM, по-видимому, удастся качественно правильно передать зависимость от различного взаимного расположения удаленных по цепи фрагментов, что является непреодолимым препятствием для любых эмпирических

Таблица 1. Термодинамические характеристики некоторых молекул углеводородов

Молекула	ΔG° , кДж/моль				$-\Delta E$, кДж/моль			
	эксп. [9]	$s = 1$	$s = 2$	$s = 1.79$	МК [10]	$s = 1$	$s = 2$	$s = 1.79$
CH ₄	8.40	36.32	5.02	8.36	12.08	7.36	10.91	10.49
CH ₃ -CH ₃	7.69	51.37	6.65	11.83	20.06	14.67	18.77	18.31
CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	8.19	68.13	7.94	14.92	27.59	20.61	25.62	25.08
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₃ <i>t</i>	8.74	88.11	9.82	18.89		25.25	31.64	30.97
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₃ <i>g</i>		82.89	9.07	17.72		21.74	26.79	26.25
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃ <i>tt</i>	9.78	106.84	12.67	23.62		30.39	37.83	37.08
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃ <i>tg</i>		104.21	11.08	21.90		30.85	38.00	37.24
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃ <i>gg</i>		98.86	9.28	19.67		32.52	38.87	38.25
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃ <i>gg'</i>		94.09	9.32	19.35		33.31	39.29	38.67
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃ <i>ttt</i>	10.45	124.90	15.05	27.88		35.82	44.14	43.26
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃ <i>ttt'</i>		123.52	13.96	26.67		35.70	43.93	43.10
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃ <i>tgt</i>		123.85	13.59	26.38		35.66	43.93	43.14
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃ <i>tg</i>		120.38	11.83	24.41		36.32	44.10	43.37
CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₃ <i>tttt</i>	10.99	143.84	17.18	31.98		40.88	50.29	49.37
CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₃ <i>tttg</i>		140.95	16.47	31.02		41.42	50.33	49.49
CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₃ <i>ttgt</i>		143.17	16.26	30.97		40.50	49.78	48.86
CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₃ <i>tgg</i>		141.83	14.50	29.18		40.04	49.28	48.40
C(CH ₃) ₄	10.49	108.81	-23.12	-9.61		32.35	41.13	40.38

Примечание. Экспериментальное значение относится к равновесной смеси различных конформеров.

схем расчета термодинамических характеристик гидратации. Действительно, любое свойство молекулы может быть представлено в виде [7, 8]:

$$P = \sum_i P_{ii} + \sum_{i,j} P_{ij}, \quad (1)$$

где P_{ii} – однофрагментный вклад, отвечающий i -му фрагменту (атому), P_{ij} – двуфрагментный вклад, отвечающий взаимодействию i -го и j -го фрагментов. Значения P_{ij} обычно убывают с расстоянием между фрагментами, и поэтому главными являются вклады $P_{i,i+1}$ и $P_{i,i+2}$ и т.д. Соотношение (1) лежит в основе многих эмпирических схем расчета, которые оказываются применимыми или к малым молекулам, или к большим молекулам в *транс*-конформации, для которых $P_{ij} = P_{i+k,j+k}$ (k – некоторое смещение вдоль цепи молекулы), и всеми вкладками более далекими, чем $P_{i,i+4}$ можно пренебречь. Но для других конформеров необходимо установить вид зависимости P_{ij} от взаимного расположения фрагментов i и j , так как в компактных конформациях больших молекул могут оказаться сближенными удаленные по цепи фрагменты. Каких-либо правдоподобных приближений на этот счет не существует, и указанная трудность может быть устранена при использовании метода RISM. Поэтому далее будем предполагать, что

вычисленные в рамках метода RISM значения термодинамических характеристик приближенно оценивают вклады P_{ii} и P_{ij} , отвечающие взаимодействию “близких” фрагментов, и тогда для точного значения P можно записать

$$P = P_{\text{RISM}} + \sum_i \Delta P_{ii} + \sum_i \sum_j \Delta P_{ij}, \quad (2)$$

где P_{RISM} – значение свойства P , вычисленное в рамках метода RISM, ΔP_{ii} и ΔP_{ij} – эмпирические параметры, отвечающие неточности определения вкладов P_{ii} и P_{ij} . Для того, чтобы число их было минимальным, будем считать, что молекулы углеводородов составлены из квазиатомов C (моделирующих группы CH_n), все связи CC в них равны по длине, и все углы между связями одинаковы. Очевидно, что при этом

$$P_{ii} = P_{jj} = \alpha,$$

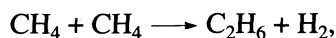
$$P_{i,i+1} = P_{j,j+1} = \beta,$$

$$P_{i,i+2} = P_{j,j+2} = \gamma,$$

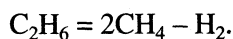
и т.д. И для линейных молекул C_nH_{2n+2} выражение (2) запишется в виде

$$P(n) = n\alpha + (n-1)\beta + (n-2)\gamma + \dots = P_{\text{RISM}} + n\Delta\alpha + (n-1)\Delta\beta + (n-2)\Delta\gamma. \quad (3)$$

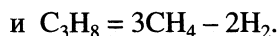
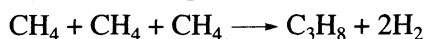
Может показаться, что не все значения P_{ii} одинаковы, и неточно выполняется предположение $P_{ii} = P_{jj} = \alpha$. Однако очевидно, что переход от метана к этану и другим углеводородам можно описать как химическую реакцию



отсюда



Переход от метана к пропану:



В общем случае: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} = n\text{CH}_4 - (n-1)\text{H}_2$. Формула (3) является одной из интерпретаций этих соображений.

Параметры $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ и $\Delta\gamma$ оцениваются методом наименьших квадратов из экспериментальных данных для небольшого набора молекул. Вычисленные в рамках приближения (3) значения ΔG° для ряда молекул углеводородов приведены в табл. 2. В последнем случае ($s = 1.79$) значение ΔG° для молекул метана воспроизводится с хорошей точностью, и поэтому $\Delta\alpha \approx 0$. Таким образом, при использовании выражения (3) для полных значений рассчитываемых термодинамических величин метод RISM позволяет с хорошей точностью оценивать ΔG° линейных молекул углеводородов.

Теперь рассмотрим данные для разветвленных молекул углеводородов. И хотя их структуры более компактны, чем структуры *транс*-конформеров, однако, из экспериментальных данных следует, что значение ΔG° разветвленных молекул больше, чем для линейных. В расчетах RISM при $s \neq 1$ проявляется обратная закономерность. Некоторые данные о разветвленных молекулах углеводородов и изоэлектронных молекул нормального строения приведены в табл. 3. Обратим внимание на то, что различия в величинах ΔG° для *транс*-конформера и соответствующего изомера $(\text{CH}_3)_3\text{C-R}$ близки, и с ошибкой ± 0.25 ккал/моль их можно считать одинаковыми для R разной длины. А это означает, что для получения хороших оценок величины ΔG° для разветвленных изомеров следует ввести поправку на разветвление, т.е. значение какой-либо характеристики P должно вычисляться по соотношению:

$$P = P_{\text{RISM}} + n\Delta\alpha + n_{1\dots 2}\Delta\beta + n_{1\dots 3}\Delta\gamma + \Delta_{\text{разв}}, \quad (4)$$

где $n_{1\dots 2}$ и $n_{1\dots 3}$ — число вкладов, отвечающих взаимодействиям 1...2 и 1...3 соответственно. При выбранных ранее значениях $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ и $\Delta\gamma$ введение дополнительного параметра $\Delta_{\text{разв}}$ позволяет получить удовлетворительные по точности оценки ΔG° . В табл. 4 приведены такие примеры. К сожалению, данных для других молекул такого типа не имеется. Аналогичный подход может быть ис-

Таблица 2. Оценки ΔG° некоторых молекул углеводородов по соотношению (4) (кДж/моль)

Молекула	Опыт [9]	$s = 1$	$s = 2$	$s = 1.79$
CH_4	8.40	8.40	8.40	8.40
C_2H_6	7.69	8.28	8.19	8.19
C_3H_8	8.19	7.11	7.98	7.86
C_4H_{10}	8.73	9.15	8.32	8.40
C_5H_{12}	9.78	9.95	9.66	9.70
C_6H_{14}	10.45	10.12	10.49	10.53
C_7H_{16}	10.99	11.12	11.12	11.20
C_8H_{18}	12.08	12.16	12.00	12.08

Примечание. $s = 1$: $\Delta\alpha = -27.92 \pm 0.20$, $\Delta\beta = 12.75 \pm 0.42$, $\Delta\gamma = -2.75 \pm 0.26$; $s = 2$: $\Delta\alpha = 3.39 \pm 0.20$, $\Delta\beta = -5.25 \pm 0.42$, $\Delta\gamma = 0.31 \pm 0.26$; $s = 1.79$: $\Delta\alpha = 0.042 \pm 0.43$, $\Delta\beta = -3.72 \pm 0.90$, $\Delta\gamma = 0.26 \pm 0.56$.

Таблица 3. Оценки ΔG° некоторых линейных и изоэлектронных разветвленных молекул (кДж/моль)

Молекула	Опыт [9]	$s = 1$	$s = 2$	$s = 1.79$
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}^t$	9.78	106.84	12.67	23.62
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	10.49	108.81	-23.12	-9.61
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}^t$	10.45	124.90	15.05	27.88
$(\text{CH}_3)_3\text{C-C}_2\text{H}_5$	10.87	124.73	-21.49	-6.35
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}^t$		143.83	17.18	31.98
$(\text{CH}_3)_3\text{C-C}_3\text{H}_7$		144.46	-17.81	-0.92
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}^t$		162.48	17.64	34.99
$(\text{CH}_3)_3\text{C-C}_4\text{H}_9^t$		164.69	-15.63	3.14

Таблица 4. Величины ΔG° для молекул $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ и $(\text{CH}_3)_3\text{C-C}_2\text{H}_5$ (кДж/моль)

Молекула	Опыт [9]	$s = 1$, $\Delta = 7.98$	$s = 2$, $\Delta = 35.95$	$s = 1.79$, $\Delta = 33.57$
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	10.49	11.66	10.62	10.78
$(\text{CH}_3)_3\text{C-C}_2\text{H}_5$	10.87	9.70	10.74	10.58

пользован и в случае изомеров $(\text{CH}_3)_2\text{CH-R}$. Там будут свои значения параметров $\Delta_{\text{разв}}$.

И в заключение рассмотрим данные для циклических молекул углеводородов, приведенные в табл. 5. Видно, что метод RISM передает правильно на качественном уровне зависимость ΔG° от числа атомов С. Исключение составляют результаты для пентана и циклопентана для $s = 2$ и 1.79. Но необходимо учесть, что, в соответствии с (3), в нормальных углеводородах

$$P = P_{\text{RISM}} + n\Delta\alpha + (n-1)\Delta\beta + (n-2)\Delta\gamma,$$

тогда как для циклических

$$P = P_{\text{RISM}} + n\Delta\alpha + n\Delta\beta + n\Delta\gamma, \quad (5)$$

Таблица 5. Величины ΔG° для линейных и циклических молекул углеводородов (кДж/моль)

Молекула	Опыт [9]	$\Delta\Delta G^\circ$	$s = 1$	$\Delta\Delta G^\circ$	$s = 2$	$\Delta\Delta G^\circ$	$s = 1.79$	$\Delta\Delta G^\circ$
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	9.78		106.84		12.67		23.62	
C ₅ H ₁₀	5.06	4.72	94.59	12.25(4.99)	13.79	-1.13(3.49)	23.62	0(3.22)
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	10.45		124.90		15.05		27.88	
C ₆ H ₁₂	5.18	5.69	107.55	13.17(6.42)	14.05	1.00(5.62)	25.29	2.59(5.81)

Примечание. Вклад на замыкание цикла $\Delta\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{норм}} - \Delta G^\circ_{\text{цикл}}$ при одинаковом числе атомов С, входящих в молекулы. В скобках указаны значения с учетом поправки $\Delta\beta + 2\Delta\gamma$ (по соотношению (5)).

и поэтому значения ΔG° для последних следует исправить на величину $\Delta\beta + 2\Delta\gamma$. Введение этих поправок исправляет ситуацию – во всех случаях значение ΔG° для циклических углеводородов становятся меньше, чем ΔG° для нормальных.

Мы благодарим Г.Н. Саркисова и Д.А. Тихонова за полезные обсуждения, консультации и советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихонов Д.А., Цыганкова И.Г., Голованов И.Б. // Журн. физ. химии. В печати.
2. Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
3. Тихонов Д.А., Саркисов Г.Н. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 480.
4. Тихонов Д.А. Метод интегральных уравнений теории жидкости в исследовании сольватации сложных молекул: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Пуццино: ИТЭБ РАН, 1997.
5. Ballone P., Pastore G., Galli G., Gazillo D. // Mol. Phys. 1986. V. 59. № 1. P. 275.
6. Martynov G.A., Sarkisov G.N. // Ibid. 1983. V. 49. № 6. P. 1495.
7. Татевский В.М. Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1987. 239 с.
8. Голованов И.Б., Иваницкий Г.Р., Цыганкова И.Г. // Докл. РАН. 1998. Т. 359. № 2. С. 258.
9. Cabani S., Gianni P., Molica V., Lepori L. // J. Solut. Chem. 1981. V. 10. № 8. P. 563.
10. Lue L., Blankschtein D. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 21. P. 8582.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.74;541.1

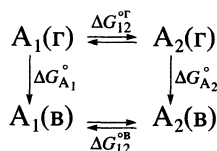
МЕТОД RISM ДЛЯ ОЦЕНОК ГИДРОФОБНЫХ
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ УДАЛЕННЫХ ГРУПП

© 2000 г. И. Б. Голованов, Д. А. Тихонов, И. Г. Цыганкова

Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики,
Пуццоно Московской области
Поступила в редакцию 25.01.99 г.

Методом RISM (Reference Interaction Site Model) рассчитаны энергии Гиббса переноса из газовой фазы в воду различных конформеров углеводородных молекул. Показано, что различие энергий Гиббса переноса линейных и компактных конформеров, в которых оказываются сближенными удаленные по цепи группы, определяется их гидрофобными взаимодействиями.

Термодинамический цикл, описывающий переходы между различными конформациями одной молекулы в газовой и водной фазах, может быть представлен следующим образом:



где $\Delta G_{12}^{\text{ог}}$ – стандартная энергия Гиббса перехода молекулы A из конформации 1 в конформацию 2 в *i*-й фазе, $\Delta G_{A_k}^{\circ}$ – стандартная энергия переноса из газовой фазы в водную конформера A_k . Влияние водного окружения на стабилизацию того или иного конформера выражается в различии величин $\Delta G^{\text{ог}}$. Оно и определяет вклад так называемых гидрофобных взаимодействий [1]

$$\delta G^{\text{Hi}} = \Delta G_{12}^{\text{об}} - \Delta G_{12}^{\text{ог}}, \quad (1)$$

т.е. гидрофобные взаимодействия проявляются как различия в энергиях Гиббса переноса из газовой фазы в воду различных конформеров одной молекулы. К настоящему времени экспериментальные и расчетно-теоретические оценки величин $\Delta G_{A_k}^{\circ}$ получены для ограниченного набора молекул, и на основании этих данных сформулирован ряд правдоподобных предположений, широко используемых в физической химии и молекулярной биологии. Например, часто предполагается, что значение $\Delta G_{A_k}^{\circ}$ пропорционально доступной поверхности молекулы [2, 3], и поскольку более компактная конформация имеет меньшую доступную поверхность, то она должна иметь и меньшее значение $\Delta G_{A_k}^{\circ}$, а, значит, и быть более устойчивой в водной фазе.

В последнее время для оценок величины $\Delta G_{A_k}^{\circ}$, наряду с методами молекулярной динамики и Монте-Карло, стал использоваться метод RISM (Reference Interaction Site Model) [4–6]. Основные положения теории метода изложены в работе [6]. Алгоритм решения уравнений и вариант его программной реализации описан в [7]. В настоящей работе в рамках этого метода будут сделаны оценки величин энергии Гиббса переноса различных конформеров и изомеров углеводородных молекул, а также энергии Гиббса гидрофобных взаимодействий, обусловленных переходами в различные конформационные состояния. Все расчеты проводились для 25°C и плотности воды $\rho = 0.997 \text{ г/см}^3$ при использовании различных “условий замыкания”. В общем случае “условия замыкания” могут быть описаны соотношением, содержащим один параметр *s* [8]. Значение $s = 1$ отвечает замыканию, соответствующему гиперцепному приближению, $s = 2$ – замыканию Мартынова–Саркисова [9], а в общем случае *s* можно рассматривать как подгоночный параметр, специальным выбором которого можно воспроизводить экспериментальные данные для какого-либо соединения.

Нами были рассчитаны значения $\Delta G_{A_k}^{\circ}$ для ряда конформеров линейных молекул углеводородов. Некоторые из полученных данных приведе-

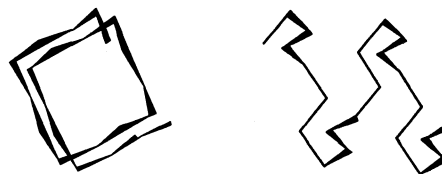


Рис. 1. Модельный углеводород C_{24} , конформация $(tgg)_7$ (две проекции).

Таблица 1. Значения ΔG° переноса из газовой фазы в воду некоторых линейных молекул углеводородов, (кДж/моль)

Конформация	$s = 1$	$s = 2$	$s = 1.79$
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀ (8.40)			
<i>t</i>	88.11	9.82	18.85
<i>g</i>	82.89	9.07	17.72
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂ (9.78)			
<i>tt</i>	106.84	12.67	23.62
<i>tg</i>	104.21	11.08	21.90
<i>gg</i>	99.61	9.45	19.90
<i>gg'</i>	99.28	9.82	20.23
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (10.45)			
<i>ttt</i>	124.90	15.05	27.88
<i>ttg</i>	123.52	13.92	26.67
<i>tgt</i>	123.85	13.59	26.381
<i>tgg</i>	120.72	12.04	24.66
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆ (10.99)			
<i>tttt</i>	142.58	17.18	31.94
<i>tttg</i>	140.95	16.47	31.01
<i>ttgt</i>	143.17	16.26	30.97
<i>tggt</i>	141.95	14.63	29.30
<i>ttgg</i>	139.70	15.42	29.85
<i>gttg</i>	140.95	14.88	29.51
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (12.09)			
<i>tt...tt</i>	162.35	19.60	36.28
<i>t...tg</i>	160.05	18.48	34.99
<i>tggtg</i>	158.55	15.60	32.02
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀			
<i>tt...tt</i>	181.04	22.03	40.59
<i>tggtgg...</i>	174.06	14.72	32.86
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂			
<i>tt...tt</i>	199.72	24.29	44.77
<i>tggtgg...</i>	195.67	16.55	36.70
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆			
<i>tt...tt</i>	237.00	29.01	53.42
<i>tggtgg...</i>	232.28	20.86	44.47
<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₈			
<i>tt...tt</i>	255.65	31.39	57.94
<i>tggtgg...</i>	256.78	23.45	49.24
<i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀			
<i>tt...tt</i>	274.25	33.69	61.95
<i>tggtgg...</i>	274.71	23.03	50.41
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄			
<i>tt...tt</i>	311.66	38.50	70.52
шпилька (2 + 10)	307.61	36.41	68.01
(4 + 8)	307.65	36.41	68.01
(6 + 6)	311.29	30.31	61.24
<i>tggtgg...</i>	319.35	28.30	58.69
<i>n</i> -C ₂₀ H ₄₂			
<i>tt...tt</i>	386.27	47.90	87.61
(<i>tg</i>) ₁ <i>t...tt</i>	384.31	45.77	85.36
(<i>tg</i>) ₂ <i>t...tt</i>	385.73	43.01	82.22
(<i>tg</i>) ₃ <i>t...tt</i>	385.27	26.33	63.58
(<i>tg</i>) ₄ <i>t...tt</i>	389.91	20.31	55.34
(<i>tg</i>) ₅ <i>tt</i>	389.33	7.27	40.09
(<i>tg</i>) ₅ <i>tg</i>	390.16	13.42	46.90

Примечание. Значения параметра s взяты из [4]. В скобках приведены экспериментальные величины из [10].

ны в табл. 1. Из табл. 1 следует, что энергия Гиббса переноса наиболее компактного конформера минимальна. Это согласуется с данными расчетов методом Монте-Карло и общепринятыми моделями [11]. Наименьшее значение ΔG° отвечает конформации *tggtgg...* всех рассмотренных нами молекул углеводородов. Они представляют собой спирали, один виток которых состоит из 12 групп CH₂ (схематически представлен на рис. 1). Зависимости $\Delta G_{A_k}^\circ$ от длины цепи молекулы углеводородов для *транс*-конформации и конформации *tggtgg...* представлены на рис. 2. При использовании различных условий замыкания их вид различен, но при $s = 2$ отчетливо видно понижение ΔG_A° при переходе от C₈ к C₉, а также от C₁₃ к C₁₄ (см. табл. 1). Уменьшение значения ΔG_A° при переходе от C_k к C_{k+1} означает увеличение растворимости в воде молекул C_{k+1} по сравнению с C_k. Это согласуется с имеющимися экспериментальными данными ([12] и ссылки там).

Итак, из данных о величинах $\Delta G_{A_k}^\circ$, полученных в рамках метода RISM, следует, что в водном растворе будут стабилизироваться наиболее компактные структуры. Прямое экспериментальное подтверждение этих соображений найти невозможно, так как невозможно "выморозить" различные конформеры углеводородных молекул. Однако проявление подобной тенденции можно заметить при сравнении величин $\Delta G_{A_k}^\circ$ для различных изомеров углеводородных молекул, а также для молекул линейных и циклических углеводородов.

Например, очевидно, что молекула *n*-C₉H₂₀ представляет собой набор различных конформеров, среди которых имеются и такие, в которых оказываются сближенными удаленные по цепи группы CH₃. Веса этих конформеров малы. Но в изомерной молекуле C(C₂H₅)₄ преимущественной будет конформация, представленная на рис. 3. В ней оказываются сближенными концевые группы CH₃. При этом должно происходить понижение значения ΔG° . Именно этим можно объяснить отличия в изменении ΔG° для изомеров C₅H₁₂ и C₉H₂₀. В табл. 2 приведены данные об энергиях Гиббса изомеров C₅ и C₉. При переходе от *n*-C₅H₁₂ к C(CH₃)₄ происходит увеличение ΔG° , тогда как при переходе от *n*-C₉H₂₀ к C(C₂H₅)₄ – уменьшение. Различия в значениях ΔG° для *транс*-конформеров C_nH_{2n+2} и их разветвленных изомеров указаны в скобках. Для молекулы C₅H₁₂ эти величины близки к значениям поправок Δ , которые вводятся на разветвления [13], а для молекул C₉H₂₀ они включают в себя поправки на разветвления и гидрофобные взаимодействия концевых групп. При этом для энергии Гиббса гидрофобных взаимо-

Таблица 2. Значения ΔG° изомеров C_5 и C_9 (кДж/моль)

Молекула	Опыт [10]	$s = 1$	$s = 2$	$s = 1.79$
$n-C_5H_{12}^t$	9.78	106.84	12.67	23.62
$C(CH_3)_4$	10.49 (+0.71)	108.81 (+1.96)	-23.12 (-35.78)	-9.61 (-33.23)
$n-C_9H_{20}^t$	(12.87)	181.04	22.03	40.63
$C(C_2H_5)_4$	9.32 (-3.56)	176.56 (-4.47)	-18.10 (-40.13)	1.63 (-38.16)

Примечание. В скобках указаны различия между величинами ΔG° для *транс*-конформеров C_nH_{2n+2} и разветвленных углеводородов.

Таблица 3. Значения ΔG° для линейных и циклических молекул углеводородов (кДж/моль)

Молекула	Опыт [10]	$s = 1$	$s = 2$	$s = 1.79$
$n-C_5H_{12}$	9.78	98.48	12.67	23.62
C_5H_{10}	5.05(4.72)	94.59(12.21)	13.79(-1.13)	23.62(0)
$n-C_6H_{14}$	10.45	124.90	15.05	27.88
C_6H_{12}	5.18(5.27)	107.55(17.35)	14.05(1.00)	25.29(2.59)
$n-C_7H_{16}$	10.99	134.83	17.18	31.98
C_7H_{14}	3.34(7.65)	120.93(22.91)	13.50(3.68)	26.42(5.56)
$n-C_8H_{18}$	12.08	162.35	19.60	36.28
C_8H_{16}	3.60(8.49)	137.19(25.16)	12.92(6.69)	27.67(8.61)

Примечание. В скобках указаны различия между величинами ΔG° для *транс*-конформеров C_nH_{2n+2} и циклических молекул C_nH_{2n} .

действий получаем (кДж/моль): -4.26 (опыт), -6.45 ($s = 1$), -4.35 ($s = 2$), -4.93 ($s = 1.79$). Экспериментальное значение ΔG° для $n-C_9H_{20}$ относится к смеси конформеров, и поэтому можно считать, что полученные значения энергии Гиббса гидрофобных взаимодействий оцениваются в рамках метода RISM с хорошей точностью.

Следующий пример – сравнение линейных и циклических углеводородов с одинаковым числом атомов С, а также циклических с разными значениями n . Данные о величинах ΔG° ряда таких молекул представлены в табл. 3. Видно, что ΔG° для циклов (исключение составляет лишь результат для циклопентана при $s = 2$) меньше, чем для линейных конформеров. Но переход от молекулы $n-C_nH_{2n+2}$ к циклической C_nH_{2n} можно рассматривать как переход в более компактную структуру, и поэтому количественное согласие вычисленных значений $\Delta \Delta G^\circ$ с экспериментальными является косвенным подтверждением того, что в рамках метода RISM удается воспроизвести отличия в величинах ΔG° для различных конформеров углеводородных молекул.

Для циклических углеводородов значения $\Delta G_{5 \rightarrow 7}^\circ = \Delta G_7^\circ - \Delta G_5^\circ$ и соответствующие значения $\Delta G_{6 \rightarrow 8}^\circ$ обусловлены вкладом от взаимодействий “далеких” атомов С в циклах C_7 и C_8 (указаны пунктирными линиями на рис. 4). Они отвечают сближению двух групп CH_2 и должны быть

отрицательными. В рамках метода RISM это воспроизводится только при выборе замыкания Мартынова–Саркисова [9]. По-видимому, оно является наиболее обоснованным, так как при его

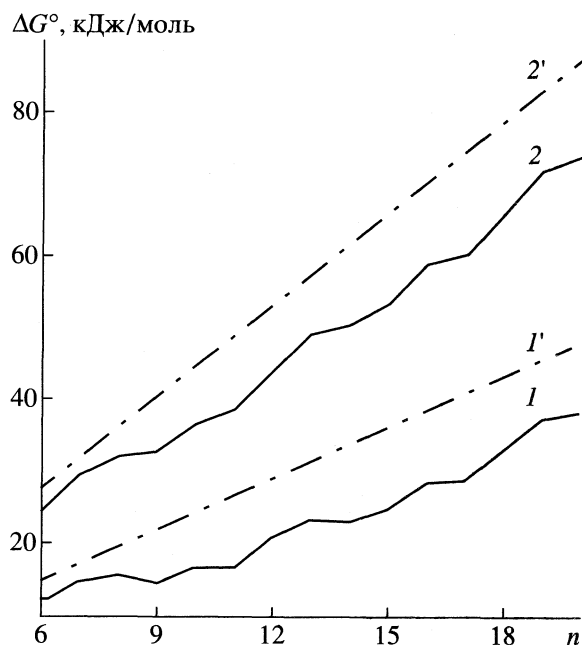


Рис. 2. Зависимости энергии Гиббса переноса из газа в воду от длины углеводородной цепочки для различных конформаций: 1, 2 – *tgg*, 1', 2' – *ttt*; $s = 2$ (1, 1') и 1.79 (2, 2').



Рис. 3. Наиболее выгодная конформация разветвленного углеводорода $C(Et)_4$.

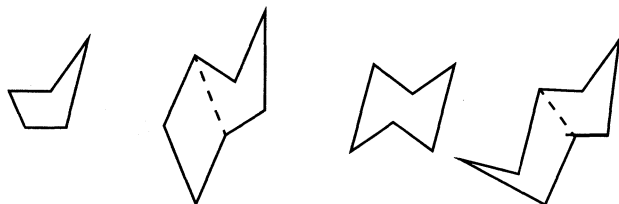


Рис. 4. Модельные циклические молекулы углеводородов.

использовании во всех примерах получаются результаты, согласующиеся между собой и с общепринятыми соображениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ben-Naim A. Hydrophobic interactions. N.Y.: Plenum Press, 1980. P. 312.
2. Eisenberg D., McLachlan A.D. // Nature. 1986. V. 319. № 6050. P. 199.
3. Байрамов Ш.К., Волькенштейн М.В., Голованов И.Б. и др. // Мол. биология. 1991. Т. 25. № 3. С. 663.
4. Lue L., Blankschtein D. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 21. P. 8582.
5. Тихонов Д.А., Саркисов Г.Н. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 480.
6. Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
7. Тихонов Д.А. Метод интегральных уравнений теории жидкости в исследовании сольватации сложных молекул: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Пушкино: ИТЭБ РАН, 1997.
8. Ballone P., Pastore G., Galli G., Gazillo D. // Mol. Phys. 1986. V. 59. № 1. P. 275.
9. Martynov G.A., Sarkisov G.N. // Ibid. 1983. V. 49. № 6. P. 1495.
10. Cabani S. et al. // J. Solut. Chem. 1981. V. 10. № 8. P. 563.
11. Jorgensen W.L. // J. Phys. Chem. 1982. V. 77. P. 5757.
12. Миргород Ю.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 1138.
13. Голованов И.Б., Тихонов Д.А., Цыганкова И.Г. // Журн. физ. химии. В печати.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.736:546.47'711'21

ОГРАНИЧЕННАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМАХ
С ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИМИ ИОНАМИ НА ПРИМЕРЕ
РАСТВОРОВ $Mn_{3-y}M_yO_4$ ($M = Zn, Fe$)

© 2000 г. Р. Г. Захаров*, С. А. Петрова*, Н. К. Ткачев**, А. Я. Фишман*, К. Ю. Шуняев*

*Российская академия наук, Уральское отделение*** Институт металлургии, Екатеринбург**** Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург*

Поступила в редакцию 15.02.99 г.

Проведен анализ фазовых диаграмм твердых растворов со структурными фазовыми переходами первого рода, обусловленными ян-теллеровскими ионами. Исследована топология областей ограниченной растворимости. Показано, что ян-теллеровские взаимодействия могут отвечать за несмешиваемость ряда оксидных систем. Установлено, что в системах с дополнительной тенденцией к несмешиваемости (не ян-теллеровской природы) имеют место трехфазные равновесия и существенно изменяется форма области несмешиваемости. Предложено объяснение аномальной топологии фазовых диаграмм $Mn_{3-y}Zn_yO_4$.

Существует обширный класс кристаллических систем с ян-теллеровскими (ЯТ) ионами, претерпевающих структурные фазовые переходы (ФП) первого рода [1]. В таких системах при замещениях ЯТ-ионов орбитально невырожденными ионами должно иметь место расслоение системы на фазы с высоким и низким содержанием ЯТ-ионов в области температур $T < T_c$, где T_c – температура структурного ФП системы в отсутствие замещения [2]. Явление несмешиваемости является общей чертой вырожденных систем [3, 4]. Особый интерес к ЯТ-системам определяется тем, что для них известен микроскопический механизм рассматриваемых фазовых превращений. Связь между структурными фазовыми переходами типа смещения и фазовыми переходами типа расслоения обусловлена стремлением системы в том и в другом случае понизить свободную энергию за счет максимально возможного расщепления вырожденных состояний кооперативным ЯТ-взаимодействием.

Фазовые диаграммы многокомпонентных систем, содержащих орбитально вырожденные ионы, оказываются достаточно разнообразными (см., например, [5–6]). Соответствующие примеры фазовых диаграмм оксидов с ЯТ-ионами Mn^{3+} представлены на рис. 1, 2 [7–9]. Видно, что экспериментальные данные, полученные для систем типа $Mn_{3-y}Zn_yO_4$, характеризуются нетрадиционной формой двухфазной области. Особый интерес вызывает поведение фазовых границ при небольших концентрациях второго компонента. Эти примеры показывают, что назрела потребность в теоретическом анализе топологии фазо-

вых диаграмм твердых растворов с орбитально вырожденными ионами, исследовании механизмов влияния различных типов замещения на несмешиваемость. Рассмотрение указанных вопросов является целью настоящей работы.

В качестве объектов исследования выбраны оксидные системы, содержащие ЯТ-ион трехвалентного марганца. Характер основного состояния ионов Mn^{3+} и природа структурных ФП в этих

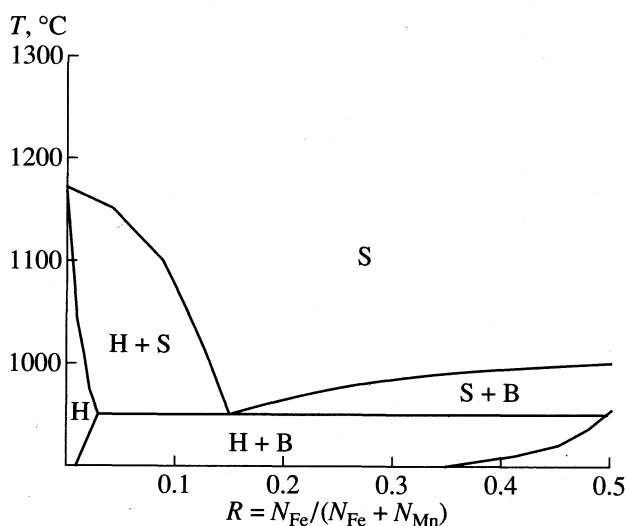


Рис. 1. Фрагмент равновесной фазовой диаграммы системы Fe–Mn–O на воздухе [6]: S – твердый раствор со структурой шпинели, H – твердый раствор со структурой гаусманита, B – твердый раствор со структурой α - Mn_2O_3 , N – атомная доля соответствующего элемента.

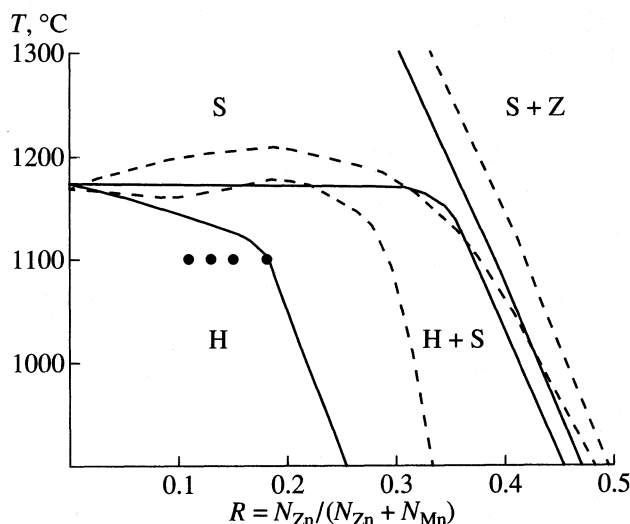


Рис. 2. Фрагмент равновесной фазовой диаграммы системы Zn–Mn–O на воздухе: пунктир – данные [8], сплошные линии – данные [9]: (Z – твердый раствор со структурой вюрцита, точки – составы, для которых в [8] при 1100°C было обнаружено присутствие неизвестной фазы.

оксидах достаточно изучены, что создает хорошие предпосылки для построения адекватных теоретических моделей микроскопического описания ФП типа ограниченной растворимости. Практический интерес к этим системам связан с тем, что они являются традиционными терморезистивными материалами. Кроме того, и другие твердые растворы оксидов с ионами Mn^{3+} (например, соединения типа $LaMnO_3$ с гигантским магнитосопротивлением) также характеризуются ограниченной растворимостью при замещении марганца на другие $3d$ -ионы [10, 11].

МОДЕЛЬ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА В ЯТ-СИСТЕМАХ

Первые микроскопические модели описания структурных ФП в ЯТ-системах были предложены Канамори [12]. Для рассматриваемых систем с ЯТ-ионами Mn^{3+} (основное состояние – E -терм в кубическом кристаллическом поле) наиболее простая модель имеет место в случае сильного ангармонического взаимодействия и включает в рассмотрение лишь три нижайших уровня энергии ЯТ-иона. Эти уровни отвечают трем типам тетрагональных искажений октаэдра лигандов вдоль координатных осей. Модель содержит единственный параметр, описывающий кооперативное ЯТ-взаимодействие и выражающийся через температуру структурного ФП первого рода.

Гамильтониан ЯТ-подсистемы в приближении молекулярного поля может быть представлен в виде [13, 14]

$$H = -\lambda\sigma \sum_j \sigma_{jz} + N_{\text{ЯТ}} \frac{\lambda\sigma^2}{2},$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}, \quad \lambda \equiv \sum_i \lambda_{ij}, \quad (1)$$

где λ_{ij} – параметры кооперативного взаимодействия между ЯТ-ионами, σ_z – орбитальный оператор, заданный в пространстве волновых функций трех нижайших вибронных уровней, σ – квантово-статистическое среднее ($\sigma = \langle \sigma_z \rangle$). Отличной от нуля величине параметра порядка σ в рассматриваемой модели соответствует появление тетрагональной деформации решетки $e_{zz} - (e_{xx} + e_{yy})/2$

$$e_{zz} - (e_{xx} + e_{yy})/2 \equiv (2c - a - b)/(a + b) = V_{\text{ЯТ}} \sigma (C_0 \Omega)^{-1}, \quad (2)$$

где c , a и b – параметры решетки в низкосимметричной фазе, $V_{\text{ЯТ}}$ – константа ЯТ-взаимодействия с деформациями, C_0 – затравочный модуль упругости ($C_0 = C_{11} - C_{12}$), Ω – объем кристалла, приходящийся на один ЯТ-ион.

Энергия Гельмгольца ЯТ-подсистемы в рассматриваемых кристаллах имеет вид

$$F_{\text{ЯТ}} = [\lambda\sigma^2/2 - k_B T \ln Z_0], \quad (3)$$

$$Z_0 = \exp\{\lambda\sigma/(k_B T)\} + 2 \exp\{-\lambda\sigma/2(k_B T)\}.$$

В такой системе реализуется фазовый переход первого рода, а поведение параметра порядка описывается следующим уравнением:

$$\sigma = 0.5[3(1 + 2 \exp\{-3\lambda\sigma/(2k_B T)\})^{-1} - 1]. \quad (4)$$

Для температуры структурного ФП первого рода в данной модели имеем: $k_B T_c \equiv 0.547\lambda$. Скачок параметра порядка при этой температуре составляет величину $\sigma_0 = \sigma(T_c) \equiv 0.412$.

Таким образом, данная модель позволяет обсуждать термодинамические свойства кристаллов, испытывающих структурные ФП первого рода. Модель легко обобщается на случай твердых растворов – для этого достаточно задать концентрационную зависимость параметра $\lambda \equiv \lambda(c)$, описывающего кооперативное взаимодействие ЯТ-ионов в исследуемых системах.

ОГРАНИЧЕННАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМАХ С ЯТ-ИОНАМИ

Рассмотрим замещение в ЯТ-подсистеме квазибинарного твердого раствора. Энергия

Гельмгольца такого раствора может быть записана следующим образом:

$$F = cF_{\text{ЯТ}} + F_{\text{id}}, \quad (5)$$

$$F_{\text{id}} = k_B T [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)],$$

где c – концентрация ЯТ-ионов в растворе, а выражение для конфигурационного вклада F_{id} в энергию Гельмгольца записано в приближении идеального раствора.

Для полного определения свободной энергии рассматриваемого твердого раствора осталось задать концентрационную зависимость $\lambda(c)$. Обычно при использовании приближения молекулярного поля параметр λ считается пропорциональным доле ЯТ-центров в системе, т.е. $\lambda = \lambda_0 c$. Заметим, что такая модель молекулярного поля приводит к нулевой критической концентрации ЯТ-ионов для кооперативного структурного ФП. Такой результат характерен для систем с бесконечным радиусом взаимодействия. Корректировка модели (например, учет случайных кристаллических полей) позволяет получить более реалистичное значение критической концентрации [15]. Однако это приводит к усложнению уравнений фазовых равновесий, что на данном, качественном, этапе анализа вряд ли является целесообразным.

Выражения для химических потенциалов компонентов рассматриваемого твердого раствора $A_c B_{1-c}$ имеют вид

$$\begin{aligned} \mu_A &= F_{\text{ЯТ}} + c(1 - c) \frac{\partial F_{\text{ЯТ}}}{\partial c} + k_B T \ln c = \\ &= \frac{\lambda \sigma^2}{2} - k_B T \ln Z_0 - \frac{1}{2} c(1 - c) \frac{\partial \lambda}{\partial c} \sigma^2 + k_B T \ln c, \quad (6) \\ \mu_B &= -c^2 \frac{\partial F_{\text{ЯТ}}}{\partial c} + k_B T \ln(1 - c) = \\ &= -\frac{1}{2} c^2 \frac{\partial \lambda}{\partial c} \sigma^2 + k_B T \ln(1 - c). \end{aligned}$$

Теоретический анализ фазовой диаграммы в области ограниченной растворимости начнем с исследования границ абсолютной неустойчивости раствора (спинодали), а затем рассчитаем равновесные границы сосуществующих твердых растворов различных концентраций (бинодали).

Уравнение спинодали $T_s(c)$ определяется второй производной энергии Гельмгольца по концентрации и имеет следующий вид:

$$\frac{k_B T_s}{c_s(1 - c_s)} = \sigma^2 \left[\frac{\partial \lambda}{\partial c} + \frac{1}{2} c \frac{\partial^2 \lambda}{\partial c^2} \right] + c \frac{\partial \lambda}{\partial c} \sigma \frac{\partial \sigma}{\partial c}. \quad (7)$$

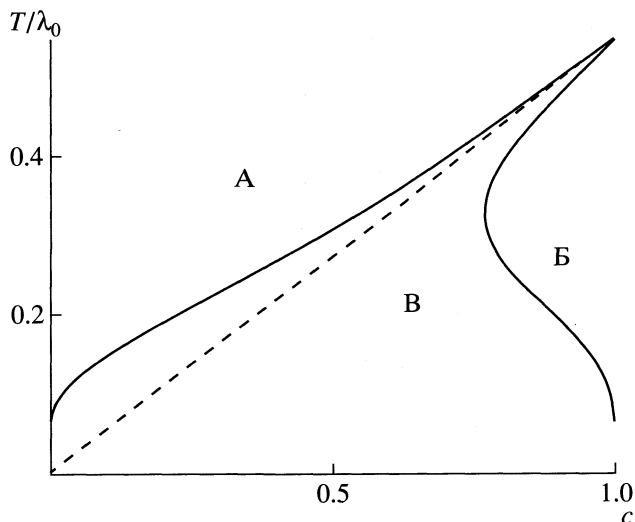


Рис. 3. Фазовая диаграмма ограниченной растворимости ЯТ-систем со структурными переходами первого рода. Сплошными линиями показаны фазовые границы кубической (А) и тетрагональной (В) фаз; пунктиром нанесена температура структурного ФП и конфигурация области (В) спинопального распада (температура дана в энергетических единицах: $k_B = 1$).

В случае линейной зависимости λ от концентрации ($\lambda(c) = \lambda_0 c$) уравнение (7) значительно упрощается

$$\frac{k_B T_s}{\lambda_0} = c_s \left(\frac{1 + \sigma}{2} - c_s \sigma^2 \right). \quad (8)$$

Результаты расчета области абсолютной неустойчивости показаны на рис. 3. Видно, что вся эта область находится внутри тетра-фазы (низкотемпературной фазы с тетрагональной деформацией кристаллической решетки) гомогенного твердого раствора со случайным распределением ионов, т.е. в области температур, лежащих ниже линии $\lambda_0 c / k_B$. Специфика явления расслоения в системах с ФП первого рода заключается в совпадении максимума спинодали (и соответственно купола несмешиваемости) с температурой структурного ФП первого рода в чистом соединении [2]. Характерная “ретроградная” граница существования тетрагональной фазы также есть следствием этой особенности.

Для вычисления значений равновесных концентраций в сосуществующих фазах (бинодали) можно воспользоваться стандартными условиями равновесия: $\mu_A^I = \mu_A^{II}$, $\mu_B^I = \mu_B^{II}$ [16], где индексы I и II относятся к фазам тетрагональной и кубической симметрии соответственно. Результаты соответствующего расчета фазовых границ также показаны на рис. 3. Указанная фазовая диаграмма (ФД) является базовой для анализа роли ЯТ-под-

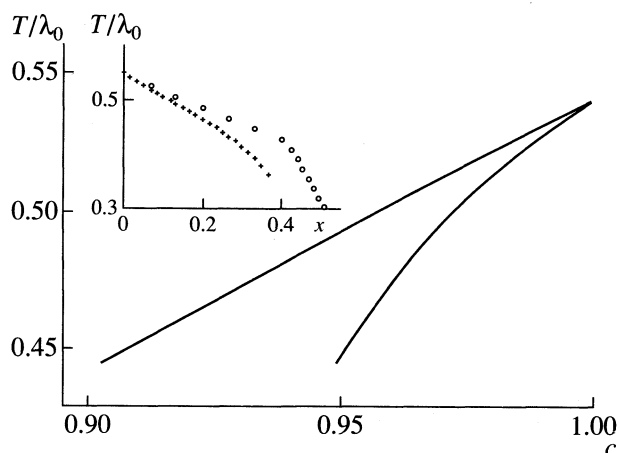


Рис. 4. Конфигурация двухфазной области при малых отклонениях c от единицы (или при $(T - T_c)/T_c \ll 1$). На вставке показана высокотемпературная часть фазовой диаграммы в координатах $T-x$ (температура дана в энергетических единицах); предполагается, что после $x_{2n} \approx 0.4$ начинается замещение в окта-позиции).

системы в явлении несмешиваемости. Видно, что она находится в хорошем качественном согласии с типичными ФД расслаивающихся ЯТ-систем (рис. 1).

Как правило, наиболее близкие к равновесным состояния ЯТ-систем достигаются в высокотемпературной области $T \sim T_c$. Поведение линий фазовых равновесий в этой области определяется их характером. В этом случае условия равновесия могут быть переписаны с учетом разложения химических потенциалов растворителя и растворимого вещества по параметру $(1 - c)$ асимптотических зависимостей от концентрации ЯТ-ионов в пределе $c \rightarrow 1$

$$c^{\text{II}} - c^{\text{I}} \approx \frac{\partial \lambda}{\partial c} \frac{\sigma^2}{2k_B T} - \ln\left(\frac{Z_0}{3}\right), \quad (9)$$

$$\frac{1 - c^{\text{II}}}{1 - c^{\text{I}}} = \exp\left(\frac{\partial \lambda}{\partial c} \frac{\sigma^2}{2k_B T}\right), \quad T < T_c,$$

где c^{I} и c^{II} концентрации ЯТ-ионов в тетрагональной и кубической (шпинельной) фазах. В результате для c^{I} и c^{II} имеем

$$c^{\text{I}} = 1 - \left[\frac{\lambda_0 \sigma^2}{2k_B T} - \ln\left(\frac{Z_0}{3}\right) \right] \left[1 - \exp\left(\frac{\partial \lambda}{\partial c} \frac{\sigma^2}{2k_B T}\right) \right]^{-1} \cong$$

$$\cong 1 - \left[\frac{\lambda_0 \sigma_0^2}{2k_B T_c} (T - T_c) \right] \left[1 - \exp\left(\frac{\partial \lambda}{\partial c} \frac{\sigma_0^2}{2k_B T_c}\right) \right]^{-1}, \quad (10)$$

$$c^{\text{II}} = 1 + \left[\frac{\lambda_0 \sigma^2}{2k_B T} - \ln\left(\frac{Z_0}{3}\right) \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\partial \lambda}{\partial c} \frac{\sigma^2}{2k_B T}\right) \right]^{-1} \cong$$

$$\cong 1 + \left[\frac{\lambda_0 \sigma_0^2}{2k_B T_c} (T - T_c) \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\partial \lambda}{\partial c} \frac{\sigma_0^2}{2k_B T_c}\right) \right]^{-1}.$$

Эти выражения показывают, что топология двухфазной области при малых концентрациях атомов замещения определяется законом спада параметра кооперативного ЯТ-взаимодействия $\lambda(c)$. Ширина двухфазной области и наклон ее границ при использовании приведенных единиц T/T_c имеют универсальный характер (рис. 4) для вырожденных систем с ФП первого рода и заданной зависимостью $\lambda(c)$.

Укажем теперь факторы, влияющие на конфигурацию двухфазной области. Как уже отмечалось, существенную роль играет характер спада зависимости $\lambda(c)$ с уменьшением концентрации ЯТ-ионов. В случае $\lambda \sim c^n$, где $n > 1$, должно иметь место расширение двухфазной области по сравнению с рис. 4. Напротив, при слабом спаде ($n < 1$) она будет сужаться. Кроме того, переход от базовой ФД квазибинарной ЯТ-системы к ФД реальной многокомпонентной системы с ЯТ-ионами может сопровождаться значительным изменением вида ФД, если имеет место нелинейная зависимость концентрации ЯТ-ионов от состава. И, наконец, на ФД системы могут влиять взаимодействия, не связанные непосредственно с наличием орбитально вырожденных состояний в кристалле.

ТОПОЛОГИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ПРИ НАЛИЧИИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ВКЛАДА В ЭНЕРГИЮ СМЕШЕНИЯ. УЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАМЕЩАЮЩИХ ИОНОВ ПО ПОДРЕШЕТКАМ

Модель, изложенная в предыдущем разделе, предполагает, что при отсутствии ЯТ-вклада в смешивание раствор является идеальным. Учтем (в приближении регулярного раствора) возможность дополнительного вклада в энергию Гельмгольца бинарного твердого раствора взаимодействий не ЯТ-природы:

$$\Delta F = Wc(1 - c), \quad W = (1/2)(E_{AA} + E_{BB}) - E_{AB}, \quad (11)$$

где W – энергия взаимообмена. Отметим, что при положительных значениях энергии взаимообмена регулярный раствор сам по себе стремится к сегрегации в одноименные пары, что приводит к расслаиванию при температурах $T < T_{\text{mix}}$ ($T_{\text{mix}} \equiv W/2k_B$). Соответствующий купол несмешиваемости в отсутствие ЯТ-взаимодействий имеет симметричную конфигурацию. При отрицательных энергиях взаимообмена какая-либо тенденция к несмешиваемости, напротив, отсутствует.

Результаты расчета ФД квазибинарной системы с ЯТ-ионами при наличии дополнительно (регулярного) вклада (11) в свободную энергию представлены на рис. 5. Видно, что наиболее су-

ществленные изменения характера ФД имеют место, когда параметр $W > 0$ и оказывается сравним по величине с энергией кооперативного ЯТ-взаимодействия λ_0 (см. рис. 5). Тогда, начиная с некоторого значения W ($W > W_0 \equiv \lambda_0$), на ФД появляется точка трехфазного равновесия (T_3, c_3). При температуре T_3 сосуществуют две кубические (шпинельные) фазы различных концентраций и одна тетрагональная. Выше температуры T_3 широкая область несмешиваемости распадается на две. При $c < c_3$ на рис. 5 виден хорошо разрешенный купол несмешиваемости, обусловленный "регулярным" вкладом (11) в энергию Гельмгольца. Ему соответствует сосуществование двух кубических фаз с различными концентрациями ЯТ-ионов. Наряду с этим, в области более высоких концентраций $c > c_3$ имеет место равновесие другого типа, а именно: кубической фазы с тетрагональной фазой. При $W < 0$ тенденция к расслоению подавляется. В результате специфический ретроградный вид тетра-ветви проявляется более ярко.

Переход к анализу реальных твердых растворов типа $Mn_{3(1-x)}Zn_{3x}O_4$ может проводиться несколькими способами. В наиболее простом варианте пересчитываются лишь концентрации ЯТ-ионов с учетом конкретного распределения катионов по подрешеткам. Для указанного распределения в системе $Mn_{3(1-x)}Zn_{3x}O_4$ предположительно имеем: $(Zn_{\eta}^{2+} Mn_{1-\eta}^{2+})[Zn_{3x-\eta}^{2+} Mn_{3x-\eta}^{4+} Mn_{2-6x+2\eta}^{3+}]O_4$. При этом концентрации ЯТ-ионов в окта-позиции оказываются равной $c = 1 + \eta(x) - 3x$. Если считать, что ионы в тетра-позиции играют лишь пассивную роль в явлении несмешиваемости, можно при известной (например, из данных рентгеноструктурного анализа) функции распределения $\eta(x)$ легко пересчитать фазовую диаграмму на новые координаты $T-x$ вместо старых координат $T-c$.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа [9], функция $\eta(x)$ может быть приближенно описана следующим выражением:

$$\eta(x) = \alpha x, \quad x < x_0; \quad \eta(x) = A, \quad x > x_0, \quad (12)$$

где $x_0 = A/\alpha$, а параметры A и α могут рассматриваться как варьируемые в узкой области значений ($A \equiv 1$, $\alpha \equiv 2.4$) величины. Распределение (12) показывает, что ионы Zn предпочитают заполнять тетра-позиции, а при определенном (полном) заполнении тетра-позиций функция распределения катионов по А- и В-позициям решетки меняет характер. В результате преобразования фазовой диаграммы (рис. 5) проводился с использованием следующих соотношений:

$$x(c) = (1-c)/(3-\alpha) \quad \text{при} \quad c < c_0 \\ \text{и} \quad x(c) = (1+A-c)/3 \quad \text{при} \quad c > c_0, \quad (13)$$

где $c_0 = 1 - A(3 - \alpha)/\alpha$.

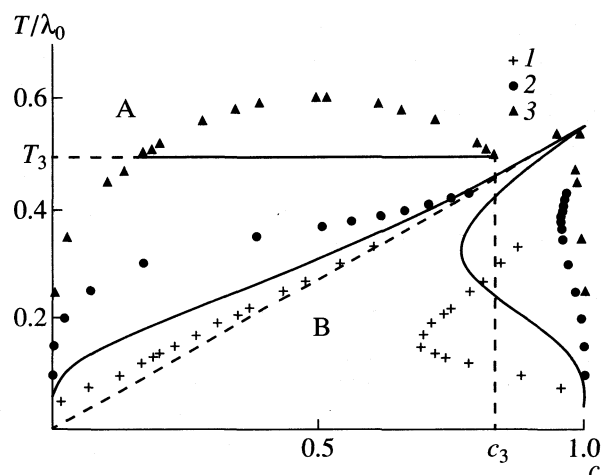


Рис. 5. Фазовая диаграмма ЯТ-систем с дополнительным вкладом в энергию смешения. Сплошная линия отвечает чисто ЯТ-механизму расслаивания, точки 1 – $W/\lambda_0 = -0.5$, 2 – $W/\lambda_0 = 0.5$ и 3 – $W/\lambda_0 = 1.2$; температура дана в энергетических единицах.

Фазовая диаграмма в координатах $T-x$ представлена на рис. 4. Видно, что в качественном отношении она становится более похожей на экспериментальную. Характерные изломы линий фазового равновесия могут быть связаны с полным заполнением тетра-подрешетки. Таким образом, становится понятным один из механизмов влияния второй подрешетки на характер фазовой диаграммы. Очевидно, что при некотором видоизменении модели можно добиться дальнейшего улучшения согласия теоретической и опытной фазовых диаграмм для системы $Mn_{3(1-x)}Zn_{3x}O_4$.

При более строгом рассмотрении конфигурационная энтропия исследуемого раствора выглядит следующим образом:

$$S = -k_B \{ \eta \ln \eta + (1-\eta) \ln(1-\eta) + \\ + 2(3x-\eta) \ln[0.5(3x-\eta)] + \\ + 2(1+\eta-3x) \ln(1+\eta-3x) \} / 3. \quad (14)$$

С использованием этого выражения был проведен расчет фазовой диаграммы ЯТ-системы с замещением в тетра- и окта-подрешетках при заданной зависимости $\eta(x)$. Результаты соответствующих расчетов показали, что характер поведения границ двухфазной области не сильно отличается от рассмотренного ранее в более простой модели. Это означает, что причины качественных различий теории и эксперимента, скорее всего, связаны не с конфигурационной энтропией раствора, а с другими, более существенными причинами.

Как видно из рис. 5, в случае близости температур T_c и T_3 должен иметь место аномальный характер зависимости параметра порядка для ФП несмешиваемости от температуры. Соответству-

ющий эффект может отвечать за нестандартное поведение низкотемпературной границы шпинельной фазы $Mn_{3-y}Zn_yO_4$. На это косвенно указывают и данные работы [8], где было отмечено наличие на этой границе минимума концентрационной зависимости. Окончательное решение вопроса требует постановки специальных экспериментов с малым шагом по температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ позволил выявить причины изменения топологии фазовых диаграмм кристаллических систем со структурными ФП первого рода, обусловленными ЯТ-ионами. Основные результаты работы состоят в следующем.

1) Установлена топология ФД (области несмешиваемости), контролируемая ЯТ-кооперативным взаимодействием для твердых растворов с орбитально вырожденными ионами.

2) Показано, что ЯТ-механизм ограниченной растворимости позволяет описать ФД несмешиваемости ряда квазибинарных систем. Природа ограниченной растворимости имеет универсальный характер и связана со стремлением системы к максимальному расщеплению вырожденных состояний ЯТ-ионов.

3) Установлено, что наличие в системе дополнительной тенденции к несмешиваемости (за счет существенных не ЯТ-взаимодействий) приводит к появлению трехфазных равновесий и соответственно к изменению формы области несмешиваемости.

4) Предложено объяснение аномальной топологии ФД в области температур, близких к T_c . Соответствующий эффект связан с близостью точек трехфазного равновесия и структурного ФП первого рода в чистом соединении и наличием двух различных механизмов несмешиваемости.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33577).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 328 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.
3. Structural and phase stability of alloys / Ed. by Moran-Lopez J.L. et. al. N.Y.: Plenum Press, 1992. 367 p.
4. Fisher M.E. // J. Statist. Phys. 1994. V. 75. № 1–2. P. 1.
5. Holba P., Khillia M.A., Krupicka S. // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. P. 387.
6. Golikov Yu.V., Barkhatov V.P., Balakirev V.F., Avdukov V.I. // High Temp.-High Press. 1987. V. 21. P. 685.
7. Голиков Ю.В., Петрова С.А., Захаров П.Г. и др. // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. № 9. С. 1580.
8. Somiya S., Hirano S., Fukuyo H. // Report of the Research Laboratory Engineering Materials. 1978. № 0. P. 79.
9. Петрова С.А., Захаров П.Г., Балакирев В.Ф. // Оксиды. Физико-химические свойства и технология. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998. С. 92.
10. Slobodin B.V., Surat L.L., Vassiliev V.G., Shveikin G.P. // Euro. J. Solid State Inorg. Chem. 1998. V. 35. P. 111.
11. Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Voronin V.I. // J. Solid State Chem. 1997. V. 134. P. 38.
12. Kanamori J. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 5. P. 14S.
13. Ham F.S. // Electron paramagnetic resonance. N.Y.: Plenum Press, 1972. 119 p.
14. Берсукер И.Б., Полингер В.З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. 366 с.
15. Иванов М.А., Митрофанов В.Я., Фетисов В.Б., Фишман А.Я. // ФТТ. 1995. Т. 37. № 11. С. 3226.
16. Пригожин И.Р., Дэфей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.37+539.194+541.14+541.636

СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
И СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ
1,2-бис-(5-ФЕНИЛОКСАЗОЛИЛ-2)-БЕНЗОЛА
В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

© 2000 г. А. О. Дорошенко

Научно-исследовательский институт химии при Харьковском государственном университете

Поступила в редакцию 02.03.99 г.

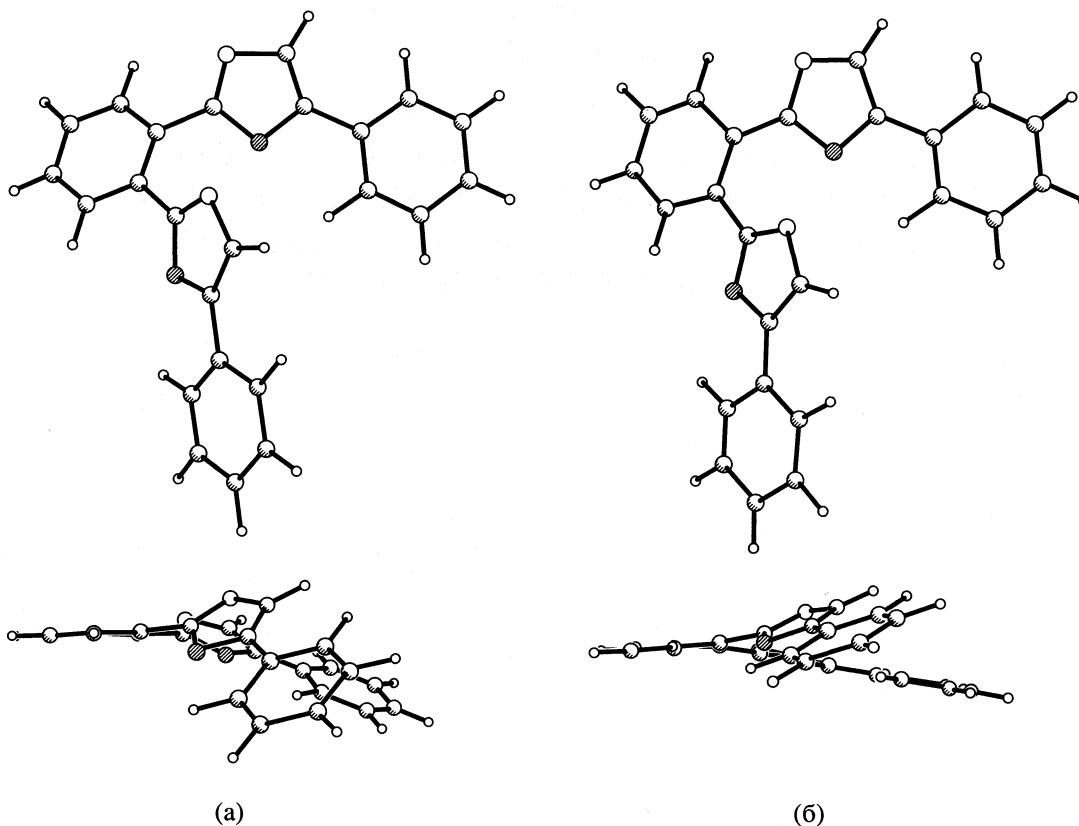
Методами HF/STO-3G и TD/STO-3G проведена оптимизация геометрии молекулы 1,2-бис-(5-фенилоксазолил-2)-бензола (*орто*-РОРОР) соответственно в основном и нижнем синглетном возбужденном состояниях. Оценена степень и особенности наблюдаемого для этой молекулы уплощения при возбуждении. Показана природа характерного для нее аномально большого стока сдвига флуоресценции. Рассчитаны матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия для молекулы *орто*-РОРОР в ее неплоской и уплощенной конформациях, на основании которых сделаны оценки эффективности протекания процесса интеркомбинационной конверсии и суммарного квантового выхода испускания.

Органические соединения, излучающие флуоресценцию с аномально большим стоковым сдвигом, являются более перспективными для использования в ряде их технически важных приложений по сравнению с традиционными органическими люминофорами [1]. В этом случае, как правило, значительно снижены потери, связанные с реабсорбцией или с поглощением накапливающихся продуктов возможного фотораспада, что особенно важно в условиях продолжительного облучения [2, 3].

Основной причиной возникновения флуоресценции с аномально большим стоковым сдвигом выступает какой-либо фотофизический или, чаще всего, фотохимический процесс, протекающий без значительных индуцированных им потерь энергии электронного возбуждения. Число известных фотопроцессов подобного рода ограничено [1], к тому же в большинстве случаев безызлучательные потери оказываются очень существенными. Например, при протекании реакций переноса протона в возбужденном состоянии [4, 5] или при образовании неплоских возбужденных структур со значительным внутримолекулярным разделением заряда, более известных в мировой научной литературе под названием "ТІСТ-состояния" [6, 7], интенсивность флуоресценции, как правило, заметно снижена по сравнению с модельными молекулами, для которых описываемые фотопревращения не наблюдаются. Это значительно ограничивает практическую ценность подобных люминофоров.

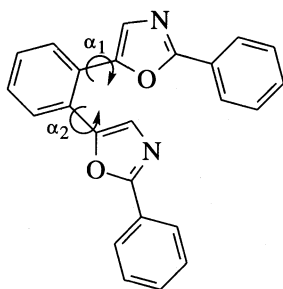
В течение нескольких последних лет нами исследовался класс соединений, похоже, в значительной степени лишенных перечисленных недостатков – пространственно затрудненные полиядерные ароматические производные оксазола и оксадиазола [8–12] – *орто*-аналоги 1,4-бис-(5-фенилоксазолил-2)-бензола, широко используемого в жидких и полимерных сцинтилляторах эффективного органического люминофора РОРОР (буквами Р-"phenyl" и О-"oxazolyl" обозначено чередование бензольных и оксазольных циклов в молекуле этого соединения).

В результате введения в *орто*-положения центрального бензольного кольца двух достаточно объемных оксазольных фрагментов в молекуле 1,2-бис-(5-фенилоксазолил-2)-бензола (*орто*-РОРОР, I) возникают существенные стерические затруднения, делающие невозможным ее существование в плоской конформации. Как было показано в наших предыдущих работах с использованием метода рентгеноструктурного анализа, кроме существенной неплоскостности, молекулы *орто*-аналогов РОРОР в кристаллическом состоянии характеризуются также заметной асимметрией, выражающейся в различных углах разворота оксазолилфенильных фрагментов относительно центрального бензольного кольца ($\alpha_1 \sim 15^\circ\text{--}25^\circ$; α_2 изменяется от $60^\circ\text{--}65^\circ$ для незамещенного *орто*-РОРОР до 85° для производных, у которых один из оксазольных циклов заменен на оксадиазольный [8, 9, 11]). Также было показано,



Структура молекулы 1,2-бис-(5-фенилсозолил-2)-бензола (*орто*-РОРОР) в основном (а) и возбужденном (б) состояниях, определенная по результатам квантово-химических расчетов.

что отмеченная асимметрия в значительной степени сохраняется и при переходе в раствор [8–10]



Как было установлено нами ранее [8–12], в возбужденном состоянии молекулы *орто*-аналогов РОРОР склонны к уплощению, что и рассматривалось в качестве основной причины наблюдаемых для них даже в неполярных растворителях anomalously высоких значений стоксова сдвига флуоресценции ($8000\text{--}10000\text{ см}^{-1}$).

В данной работе предпринята попытка расчетным путем оценить степень уплощения молекулы I в возбужденном состоянии. Кроме того, поскольку известно, что для неплоских молекул значительно увеличивается вероятность протекания конкурирующего с испусканием флуоресценции процесса интеркомбинационной конверсии,

также была проведена оценка эффективности спин-орбитального взаимодействия в исследуемой неплоской системе.

Для решения поставленной задачи были проведены расчеты с оптимизацией геометрии неэмпирическим методом STO-3G (использование более высокого уровня теории было затруднено большими размерами исследуемой молекулы, что особенно критично при оптимизации геометрии в возбужденном состоянии) с использованием программного пакета Gaussian 98 [13]. Полученная наиболее вероятная структура I в основном состоянии представлена в двух проекциях на рисунке а. Сравнение с ранее полученными нами рентгеноструктурными данными показало, что углы α_1 и α_2 между плоскостями циклов в центральной части изолированной молекулы I (расчет) по сравнению с экспериментальными данными для твердой фазы изменяются, но не очень существенно: различия в полученных значениях не превышают $10^\circ\text{--}15^\circ$. Как следует из полученных расчетных данных, различие в величинах углов α_1 и α_2 сохраняется почти на том же уровне, что и в кристаллическом состоянии. Этот результат находится в соответствии со сделанным нами ранее заключением [8–10] о сохранении неплоской асимметричной конформации *орто*-аналогов РОРОР

при переходе из кристаллического состояния в раствор.

В возбужденном состоянии, как и следовало ожидать на основании анализа экспериментальных данных [9–12], действительно происходит определенное уплощение, в котором, как показали наши расчеты с оптимизацией геометрии нижнего синглетного возбужденного состояния в рамках приближения TD/STO-3G (time-dependent Hartree-Fock) [14, 15] (рисунок б), принимают участие оба оксазолifenильных фрагмента. Углы разворота оксазольных циклов вокруг ординарных связей, соединяющих их с центральным бензольным кольцом, оказались примерно равными 17° – 19° . Усиливающиеся в результате подобного вращения стерические препятствия в возбужденной молекуле I несколько минимизируются заметным нарушением плоскостности центрального бензольного кольца. Кроме того, ординарные связи, соединяющие данное бензольное кольцо с гетероциклами, достаточно существенно выходят из его плоскости. Двугранный угол между указанными связями в возбужденной молекуле орто-РОРОР составляет 18° , тогда как в основном состоянии это значение не превышает 6° . Таким образом, в результате изменения геометрии молекула I в S_1 -состоянии принимает форму, подобную латинской букве “V”, и в значительной степени симметризуется (рисунок б). По данным TD/STO-3G-расчета разность энергий возбужденных структур Ia и Ib составляет около 7000 см^{-1} , что, возможно, несколько завышено. Аналогичная оценка, проведенная нами ранее в рамках полуэмпирического метода AM1 с использованием программы MOPAC 6.0, составила приблизительно 3000 см^{-1} . Подобное достаточно значительное снижение энергии возбужденного состояния в результате уплощения определяет наблюдаемую в эксперименте высокую эффективность протекания процесса структурной релаксации $Ia^* \rightarrow Ib^*$ [10, 12].

Также интересно было оценить влияние легко прогнозируемого для исследуемых неплоских молекул усиления спин-орбитального взаимодействия на их спектральные характеристики. Поскольку лучшее соответствие рассчитанных и экспериментальных электронных спектров достигается для специально разработанных расчетных методов со “спектральной” параметризацией, были проведены расчеты энергий электронных состояний различной мультиплетности и переходов между ними в рамках полуэмпирического приближения CNDO/S [16]. Из других особенностей проведенного расчета, результаты которого будут рассматриваться ниже, следует отметить, что интегралы γ_{ij} рассчитывались по формуле Матага–Нишимото [17], матрица конфигурационного взаимодействия формировалась на базе 10 высших заполненных и 10 нижних ва-

кантных молекулярных орбиталей. Кроме того, были рассчитаны матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия [18] и на их основе были оценены константы скорости процесса интеркомбинационной конверсии по формуле Робинсона–Фроша [19]

$$k_{ISC} = 0.71 \times 10^{12} \beta_{ij} \exp(-0.25 \Delta E_{ij}^{0.4}) \quad (1)$$

для обеих рассматриваемых структур соединения I и модельных молекул. Результаты проведенных расчетов представлены в таблице.

Как и следовало ожидать, структура Ib характеризуется более длинноволновым переходом S_0 – S_1 (и соответственно S_1 – S_0). Разность в энергиях длинноволновых переходов в спектрах структур Ia и Ib по данным CNDO/S-расчета составляет около 9000 см^{-1} , что несколько превышает экспериментальную величину, но вполне сопоставимо с увеличением стокова сдвига орто-РОРОР по сравнению с плоскими модельными соединениями – 2,5-дифенил-1,3-оксазолом (РРО) и РОРОР.

Рассмотрим более подробно результаты оценки скоростей первичных фотофизических процессов в молекулах исследуемых производных оксазола. Во всех случаях результирующая константа скорости интеркомбинационной конверсии рассчитывалась как сумма соответствующих констант для безызлучательного перехода из флуоресцентного состояния S_1 на каждый из триплетных уровней, расположенных ниже его по энергии. Согласно проведенным оценкам, для РРО и РОРОР спин-орбитальное взаимодействие очень невелико (0.01 – 0.02 см^{-1}), и оцененные по формуле Робинсона–Фроша константы скорости процесса интеркомбинационной конверсии оказываются на несколько порядков ниже констант скорости испускания флуоресценции. Это в полной мере соответствует наблюдаемым для этих соединений высоким квантовым выходам флуоресценции, оцениваемым по данным ряда авторов от 0.8 – 0.9 и выше.

В возбужденной нерелаксированной молекуле орто-РОРОР имеет место существенное усиление спин-орбитального взаимодействия по сравнению с ее плоскими аналогами, достигающее нескольких десятых см^{-1} . В результате скорости интеркомбинационной конверсии в структуре Ia оказывается сравнимой со скоростью испускания флуоресценции.

В уплощенной структурно-релаксированной молекуле Ib, которая, тем не менее, не является совершенно плоской, спин-орбитальная связь флуоресцентного уровня с лежащими ниже его по энергии триплетными состояниями, как и в первом рассмотренном случае, превышает таковую для РРО и РОРОР. Однако значительное снижение энергии S_1 -состояния сделало менее вероятным интеркомбинационный переход между

Рассчитанные спектральные и фотофизические характеристики, спин-орбитальное взаимодействие флуоресцентного состояния и ниже лежащих триплетных уровней в молекулах исследуемых арилпроизводных оксазола

Уровень	E , эВ	λ , нм	ν , см^{-1}	f	k_f , с^{-1}	Уровень	E , эВ	λ , нм	ν , см^{-1}	β_{ij} , см^{-1}	k_{ISC} , с^{-1}
2,5-дифенил-1,3-оксазол (PPO)											
S_1	3.91	317	31560	0.85	1.3×10^9	T_7	3.92	316	31610	0.010	2.0×10^7
						T_6	3.81	326	30720	0.051	1.7×10^7
						T_5	3.74	332	30130	0.051	5.2×10^6
						T_4	3.38	367	27290	0.030	5.2×10^4
						T_3	3.19	389	25720	0.013	3.0×10^3
						T_2	2.69	461	21690	0.023	–
						T_1	2.02	615	16250	0.023	–
											k_{ISC}
					φ'	0.968					
1,4-бис-(5-фенилоксазолил-2)-бензол (POPOP)											
S_1	3.54	351	28530	1.44	1.8×10^9	T_5	3.39	366	27350	0.022	1.6×10^6
						T_4	3.12	397	25180	0	–
						T_3	2.70	460	21760	0.031	7×10^3
						T_2	2.25	550	18180	0	–
						T_1	2.11	588	17010	0.014	–
					k_{ISC}	1.6×10^6					
					φ'	0.999					
1,2-бис-(5-фенилоксазолил-2)-бензол (o-POPOP, Ia, исходный)											
S_1	3.75	331	30230	0.46	6.3×10^8	T_9	3.76	330	30310	0.035	1.6×10^8
						T_8	3.75	330	30270	0.043	3.6×10^8
						T_7	3.68	337	29680	0.101	1.5×10^8
						T_6	3.60	344	29050	0.267	2.3×10^8
						T_5	3.35	371	26980	0.276	1.3×10^7
						T_4	3.14	395	25320	0.132	5.7×10^5
						T_3	2.81	441	22680	0.176	1.3×10^5
						T_2	2.31	538	18590	0.178	1×10^4
						T_1	2.22	558	17930	0.126	4×10^3
					k_{ISC}	9.2×10^8					
					φ'	0.408					
1,2-бис-(5-фенилоксазолил-2)-бензол (o-POPOP, Ib, структурно-релаксированный)											
S_1	2.60	476	20990	0.64	4.2×10^8	T_3	2.39	520	19230	0.090	9.7×10^6
						T_2	1.99	624	16020	0.114	4.0×10^5
						T_1	1.07	1160	8640	0.180	7×10^3
					k_{ISC}	1.0×10^7					
					φ'	0.977					

Обозначения: E – энергия синглетных и триплетных состояний, λ и ν – длина волны и волновое число, соответствующие электронным переходам, f – сила осциллятора перехода S_0 – S_1 , k_f – константа скорости испускания флуоресценции, β_{ij} – величина матричного элемента оператора спин-орбитального взаимодействия S_1 -состояния с соответствующим нижележащим триплетным уровнем, k_{ISC} – сумма констант скорости интеркомбинационной конверсии, оцененных согласно формуле Робинсона–Фроша [19], φ' – предельный квантовый выход, оцененный как $k_f/(k_f + k_{\text{ISC}})$.

ним и более высоко лежащими триплетными термами, характеризующимися увеличенным спин-орбитальным взаимодействием с нижним возбужденным синглетным уровнем. Очевидно, что

в этом случае интеркомбинационная конверсия с участием высоколежащих триплетных состояний возможна, но только в условиях термической активации.

На базе оценок констант скорости первичных фотофизических процессов и константы скорости структурной релаксации возбужденной молекулы *орто*-РОРОР, полученной нами экспериментально в [10, 11], может быть с определенной степенью точности определена общая эффективность испускания флуоресценции соединения I.

Так, значение Φ_f для исходной нерелаксированной структуры Ia формируется на основе константы скорости испускающей флуоресценции ($k_f^0 \sim 6.3 \times 10^8$, оцененной по расчетным данным, согласно [20]) и константы скорости интеркомбинационной конверсии ($k_{ISC}^0 \sim 9.2 \times 10^8$, таблица). Если бы геометрия возбужденной молекулы Ia не претерпевала никаких изменений, то тогда квантовый выход структуры Ia был бы равен: $\Phi_f^a = k_f^a / (k_f^a + k_{ISC}^a) = 0.41$. Аналогичная оценка для структурно-релаксированной молекулы Ib дает значение $\Phi_f^b = k_f^b / (k_f^b + k_{ISC}^b) = 0.98$. Следует отметить, что в данных оценках не учитывались процессы внутренней конверсии (согласно [20–22], их вклад не должен быть очень велик) и в принципе возможного разуплощения – обратного обсуждаемой структурной релаксации (впрочем, по данным, полученным нами ранее [10, 12], им также можно пренебречь).

Если же мы учтем в суммарной кинетической схеме еще и процесс уплощения в возбужденном состоянии, эффективность которого была нами ранее оценена в приближении дискретной модели структурной релаксации ($k_R \sim 3.7 \times 10^8$ [10, 12]), то тогда суммарный квантовый выход соединения I будет равен

$$\Phi_\Sigma = \Phi_f^{a1} + \Phi_R \Phi_f^b, \quad (2)$$

где $\Phi_R = k_R / (k_f^a + k_{ISC}^a + k_R)$ – квантовый выход процесса структурной релаксации в дискретной модели (“модели двух состояний”), а в значении Φ_f^{a1} учтена константа скорости процесса структурной релаксации в возбужденном состоянии k_R . После подстановки численных значений оцененных нами констант скорости первичных фотопроцессов получается значение $\Phi_\Sigma = 0.52$, достаточно близкое к величинам, экспериментально определенным нами ранее (например, 0.55 для октана и 0.57 для пропанола-2 [10, 12]). Здесь следует подчеркнуть, что, в соответствии с проведенными оценками, процесс уплощения возбужденных молекул, подобных изучаемым в данной работе *орто*-аналогам РОРОР, выступает не в качестве фактора, снижающего интенсивность их флуоресценции, а скорее наоборот – в качестве фактора повышения суммарного квантового выхода. Из анализа соотношения (2) следует, что чем выше будет

константа скорости k_R , тем выше будет значение общего квантового выхода Φ_Σ .

Таким образом, несмотря на существенную неплоскостность молекул *орто*-аналогов РОРОР и протекающий в возбужденном состоянии процесс структурной релаксации, соединения этого класса остаются достаточно эффективными органическими люминофорами, хотя несколько и уступающими по интенсивности испускания своим плоским аналогам. Впрочем, это обстоятельство в значительной степени компенсируется несомненно важным преимуществом исследуемых пространственно-затрудненных ароматических полиядерных производных оксазола – флуоресценцией с аномально большим стоксовым сдвигом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vollmer F., Rettig W., Birkner F. // J. Fluor. 1994. V. 4. № 1. P. 65.
2. Zorn C., Bowen M., Majewski S. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev. A. 1988. V. 273. P. 108.
3. Feygelman V.M., Walker J.K., Katrizky A.R., Dega-Szafaran Z. // Chem. Scripta. 1989. V. 29. P. 241.
4. Ormson S.M., Brown R.G. // Progr. React. Kinetics. 1994. V. 19. P. 45.
5. Le Gourrierec D., Ormson S.M., Brown R.G. // Progr. React. Kinetics. 1994. V. 19. P. 211.
6. Grabowski Z.R., Rotkiewicz K., Siemiarczuk A. et al. // Nouv. J. Chim. 1979. V. 3. P. 443.
7. Rettig W. // Angew. Chem. Intl. Edit. Engl. 1986. V. 25. P. 971.
8. Дорошенко А.О., Паценкер Л.Д., Баумер В.Н. и др. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. С. 646.
9. Doroshenko A.O., Patsenker L.D., Baumer V.N. et al. // Molec. Engineering. 1994. V. 3. P. 353.
10. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 1996. V. 94. № 1. P. 15.
11. Дорошенко А.О., Баумер В.Н., Кириченко А.В. и др. // Химия гетерогенных соединений. 1997. № 11. С. 1549.
12. Кириченко А.В., Дорошенко А.О., Шершуков В.М. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 9. С. 41.
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 98 (Rev. A.3), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
14. Bauernschmitt R., Ahlrichs R. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 256. P. 454.
15. Casida M.E., Jamorski C., Casida K.C., Salahub D.R. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 4439.
16. Del Bene J., Jaffe H.H. // Ibid. 1968. V. 48. № 4. P. 1807.
17. Nishimoto K., Mataga N. // Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main). 1957. B. 13. S. 140.
18. Pedash Yu.F., Umansky V.E., Ponomarev O.A. // Functional Materials. 1997. V. 4. № 1. P. 138.
19. Robinson G.V., Frosch R.P. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 5. P. 1187.
20. Шигорин Д.Н. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 8. С. 1894.
21. Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б. // Оптика и спектроскопия. 1964. Т. 16. № 4. С. 587.
22. Плотников В.Г., Долгих Б.А. // Там же. 1977. Т. 43. № 5. С. 882.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.75

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ
АРГОНА В УСЛОВИЯХ ЕГО КЛАСТЕРИЗАЦИИ

© 2000 г. Б. В. Егоров*, В. Н. Комаров*, Ю. Е. Маркачев*, Ю. К. Товбин**

* Государственный научный центр Российской Федерации

“Центральный аэрогидродинамический институт” им. Н.Е. Жуковского”, Жуковский, Московская область

** Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 02.03.99 г.

Для анализа эффектов кластеризации плотных инертных газов предложено использовать модель решеточного газа, учитывающую собственный объем атомов и взаимодействия между атомами в квазихимическом приближении, сохраняющем эффекты прямых корреляций. Модель апробирована в широком диапазоне концентраций атомов аргона. Показано, что модифицированный вариант модели, учитывающий сжимаемость решеточной структуры и тройные взаимодействия, обеспечивает хорошее согласие с экспериментальными концентрационными зависимостями фактора сжимаемости и вязкости аргона. Проведено сопоставление результатов расчетов с традиционным описанием в рамках уравнений вириальных разложений. Обсуждена роль учета ангармонизма для оценки степени димеризации газа.

Получение диэлектрических и проводящих пленочных покрытий в электронике, достижение низких значений температур в низкотемпературной спектроскопии и лазерном разделении изотопов, быстрое закаливание химических соединений при неравновесном плазмохимическом способе производств целого ряда веществ используют газодинамическое расширение смеси газов в дозвуковых и сверхзвуковых струях. При движении газов в струях образуются как короткоживущие квазимолекулярные образования, так и всевозможные устойчивые кластеры и малые частицы. Образование этих частиц приводит к изменению диссипативных коэффициентов газа, особенно значительному в диапазоне температур и давлений, характерных для ряда технологических процессов. Следует выделить роль малых кластеров и связанных с ними изменений диссипативных коэффициентов в процессе конденсации газа в струях и образования новых фаз.

В данной работе для анализа равновесных и неравновесных характеристик плотных газов предлагается использовать простейшую модель конденсированной фазы – модель решеточного газа [1–4]. Она учитывает собственный объем атомов и молекул и их взаимодействия между собой. Модель решеточного газа нашла широкое распространение при описании парожидкостного равновесия, растворов сложных молекул и полимеров, явления адсорбции на разных границах раздела фаз и поверхностно-активных веществ, мицелл, жидких кристаллов и других процессов [5–7]. Важное значение имеет тот факт, что только в данной модели обеспечивается самосогласо-

ванное описание равновесных и кинетических характеристик с помощью единого набора молекулярных параметров [4, 7]. Данная модель может быть применена и для расчетов равновесных и кинетических характеристик газообразной фазы, для которой накоплен большой экспериментальный материал по температурным и концентрационным зависимостям второго вириального коэффициента, потенциала Гиббса, диссипативным коэффициентам и т.д. [8–11].

В модели решеточного газа [1–4] рассматриваемый объем системы V_s разбивается на совокупность элементарных объемов v_0 , совпадающих по размеру с объемом молекул. Отношение $V_s/v_0 = N$ определяет число узлов решеточной структуры, которая характеризуется числом ближайших соседей z . Наиболее удобным вариантом решеточной теории является дырочная модель, допускающая два состояния занятости ячейки: ячейка занята молекулой A или свободна (занята вакансией V). При использовании решеточных моделей обычно применяют квазихимическое приближение парных взаимодействий частиц, учитывающее эффекты прямых корреляций.

Ранее отмечалось [6], что первоначальные варианты решеточных моделей не нашли широкого применения для расчета газофазных характеристик и предпочтение было отдано традиционно применяемой “квазихимической” газокинетической модели паровой фазы, рассматривающей реальный газ как совокупность кластеров, размеры которых меняются за счет элементарных стадий присоединения и отрыва мономеров [8–11].

В данной работе использованы модифицированные варианты решеточной теории, учитывающие парные взаимодействия на произвольных расстояниях и тройные взаимодействия ближайших частиц [4, 12], и сжимаемость решеточной структуры [13, 14]. Результаты расчетов сопоставлены с полученными на основе “квазихимической” газокинетической модели [3, 8, 9, 15, 16].

Будем характеризовать концентрацию флюида с помощью величины θ , которая представляет собой долю частиц по отношению к некоторому локальному объему, плотно упакованному частицами. Обычно концентрация выражается в числах молекул N_p в единице объема (например, в 1 см^3). Если выбранную единицу объема плотно упаковать частицами (их число равно N_{den}), то $\theta = N_p/N_{\text{den}}$. Обозначим число узлов r -й координационной сферы узла через $z(r)$ ($z(1) \equiv z$). Расстояния между узлами будем измерять в номерах координационных сфер. Обозначим энергетический параметр взаимодействия (характеризующего среднюю энергию взаимодействия) частиц на расстоянии r через $\varepsilon(r)$, $1 \leq r \leq R$, R – радиус потенциала межчастичного взаимодействия.

Для сжимаемой решетки вместо решеточных параметров латерального взаимодействия $\varepsilon(r)$ необходимо использовать потенциалы межчастичных взаимодействий, являющиеся функциями расстояния между молекулами. Для молекул флюида будем использовать потенциал Леннарда-Джонса $\varepsilon(r) = 4\varepsilon_0[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$, где ε_0 – глубина потенциальной ямы, σ – параметр потенциала, отвечающий размеру твердой сферы частицы. Величина постоянной решетки λ определяется из условия минимума энергии Гиббса системы [13]. Считая, что решеточная структура сохраняет свое подобие при произвольных плотностях флюида, получаем, что все значения $z(r)$ сохраняются как для жесткой решетки, а расстояния между первыми и последующими соседями связаны соотношениями: $r = \lambda\eta_r$, где λ – расстояние между ближайшими соседями, η_r – числа подобия для разных расстояний r ; например, для структуры с $z = 6$ и четырех ближайших соседей $R = 4$ имеем $\eta_2 = \sqrt{2}$, $\eta_3 = \sqrt{3}$, $\eta_r = 2$. В данном случае искомое значение λ легко определяется в явном виде $\lambda = \sigma[2 \sum_r z(r)\theta_{AA}(r)(\eta_r)^{-12} / \sum_r z(r)\theta_{AA}(r)(\eta_r)^{-6}]^{1/6}$, где $\theta_{AA}(r)$ – вероятность нахождения двух частиц на расстоянии r . Они определяются как $\theta_{AA}(r) = \theta t(r)$, $t(r) = 1 - 2(1 - \theta)/[1 + \delta(r)]$, $\delta(r) = [1 + 4\theta(1 - \theta)\exp(\beta\varepsilon(r) - 1)]^{1/2}$, $\beta = 1/kT$. В результате параметры латерального взаимодействия становятся функциями плотности флюида и неявно температуры системы $\varepsilon(r) = 4\varepsilon_0[(\sigma/\eta_r\lambda)^{12} - (\sigma/\eta_r\lambda)^6]$. (Хотя в частном случае $R = 1$ величина $\lambda = 2^{1/6}\sigma$ не зависит ни от плотности, ни от температуры.) Тройные взаимодействия учитывались в виде концентрационной зависимости парного потенциала для

ближайших соседей [4, 12]: $\varepsilon(1\theta) = \varepsilon(1)(1 - D\theta)$, где D – отношение вклада тройных взаимодействий к вкладу парных взаимодействий ближайших соседей.

Уравнение состояния в решеточной модели записывается в виде [1, 4]

$$\beta p v_0 = -\ln(1 - \theta) - \frac{1}{2} \sum_{r=1}^R z(r) \ln[\theta_{vv}(r)/\theta_v], \quad (1)$$

где $\theta_v = 1 - \theta$, и $\theta_{vv}(r) = 1 - 2\theta + \theta_{AA}(r)$, $\theta \equiv \theta_A$.

Фактор сжимаемости флюида определяется как $Z = \beta p v_0/\theta$, а связь мольной доли димеров α_{dim} с концентрацией частиц θ_A в области малых концентраций дается уравнением.

$$\alpha_{\text{dim}} = n_{\text{dim}}/n = \{[2\theta \exp(\beta\varepsilon)]^{-1} + 1\}^{-1}, \quad (2)$$

где $n = n_{\text{mon}} + n_{\text{dim}}$, n_i – число атомов, находящихся в форме мономеров ($i = \text{mon}$) и димеров ($i = \text{dim}$) в единице объема.

Для расчета коэффициента сдвиговой вязкости η в широком диапазоне концентраций воспользуемся модифицированной моделью Эйринга [17]. Суть модификации состоит в том, что исходная модель Эйринга, предложенная для ячеечной модели жидкой фазы (без присутствия вакансий), обобщена на всю область концентраций молекул в рамках модели решеточного газа (с учетом вакансий) по аналогии с [18]. Конечное выражение для η можно представить в виде

$$\eta = \eta_0/K_{\text{эф}}, \quad K_{\text{эф}} = U_{\text{ав}}(\rho)/\theta, \quad (3)$$

где $\eta_0 = (mkT/\pi)^{1/2}(\pi\sigma^2)$ – вязкость идеального разреженного газа, m – масса атома, $U_{\text{ав}}(\rho)$ – средняя скорость перескока частицы на расстояние ρ (ρ – длина перескока частицы A в вакантный узел) [4, 7]:

$$U_{fg}^{\text{ав}}(\rho) = K_{fg}^{\text{ав}}(\rho) V_{fg}^{\text{ав}}(\rho),$$

$$V_{fg}^{\text{ав}}(\rho) = \theta_{fg}^{\text{ав}}(\rho) T_{fg}^{\text{ав}}(\rho),$$

$$K_{fg}^{\text{ав}}(\rho) = K_{fg}^{*\text{ав}}(\rho) \exp[-\beta E_{fg}^{\text{ав}}(\rho)],$$

$$K_{fg}^{*\text{ав}}(\rho) = w/4\rho, \quad w = (8/\pi m \beta)^{1/2},$$

$$T_{fg}^{\text{ав}}(\rho) = \prod_{r=1}^R \prod_{\pi_r} \prod_{\nu} S_{fgh}^{\text{ав}j}(\omega_r|\rho), \quad (4)$$

$$S_{fgh}^{\text{ав}j}(\omega_r|\rho) = \frac{\theta_{fh}^{\text{ав}j}(r_1)\theta_{gh}^{\text{ав}j}(r_2)}{\theta_f^{\text{ав}j}\theta_g^{\text{ав}j}} E_{fgh}^{\text{ав}j}(\omega_r),$$

$$E_{fgh}^{\text{ав}j}(\omega_r) = \exp[\delta\varepsilon_{fh}^{\text{ав}j}(r_1) + \delta\varepsilon_{gh}^{\text{ав}j}(r_2)],$$

$$\delta\varepsilon_{fg}^{\text{ав}j}(r) = \varepsilon_{fg}^{*\text{ав}j}(r) - \varepsilon_{fg}^{\text{ав}j}(r),$$

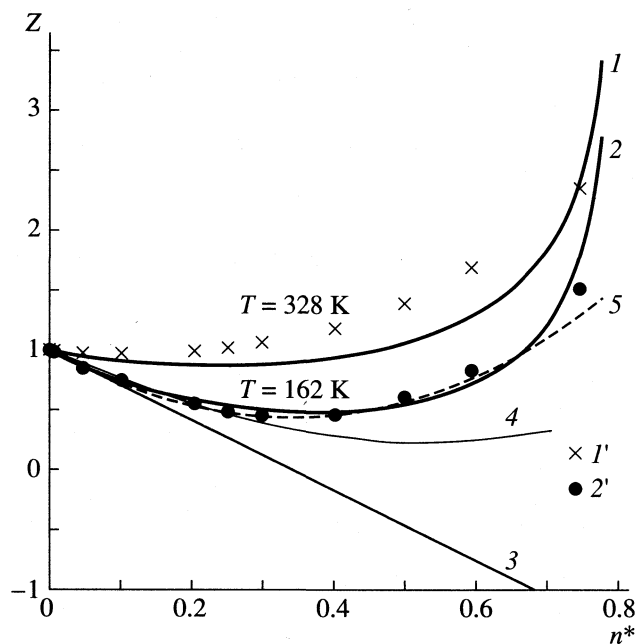


Рис. 1. Концентрационные зависимости фактора сжимаемости аргона $Z = p/nkT$. Расчет по модели решеточного газа (1, 2), по вириальным уравнениям [11] с учетом второго вириального коэффициента (3), второго и третьего вириальных коэффициентов (4) и с учетом со второго по четвертый вириальных коэффициентов (5); 1' – экспериментальные данные [24] при 328 К, 2' – [23] при 162 К.

где f – номер узла, в котором находится мигрирующая частица, h – номер узла с соседними частицами, g – номер свободного узла на расстоянии ρ , в который происходит перескок частицы; функция $T_{fg}^{av}(\rho)$ учитывает влияние взаимодействия мигрирующей частицы с другими частицами на процесс перескока (подробнее см. [4, 7]).

При малых плотностях вязкость меняется линейно с изменением θ . Следует отметить измененный характера зависимости коэффициента сдвиговой вязкости от температуры для разных плотностей. При малых плотностях величина η пропорциональна $T^{1/2}$, а при больших плотностях имеем экспоненциальную зависимость от температуры, как и в традиционной модели Эйринга [17].

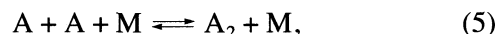
ГАЗОКИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Согласно экспериментальным данным, величина коэффициента сдвиговой вязкости зависит не только от температуры, но и от давления: $\eta = \eta_0(1 + \alpha p + \dots)$, где η_0 – значение коэффициента вязкости для разреженного газа. В работе [19] вязкость газа, в котором может происходить простейшая ассоциация молекул, т.е. образование димеров и квазидимеров газа, была представлена

в виде $\eta = \eta_a + \eta_c$. Первый член представляет вязкость смеси, состоящей из мономеров и димеров, и описывается при помощи обычных выражений для смеси идеальных газов. Например, используя известную формулу Уилки [20], получим $\eta_a = \eta_a(x_i, \eta_i^0)$, где x_i и η_i^0 – мольные доли и коэффициенты вязкости компонентов смеси. Второй член η_c , обусловленный столкновениями молекул, для модели твердых шаров может быть представлен в виде [19]: $\eta_c = 7b\eta^{(0)}n/40V$, где величина $b = d[TV(T)]/dT$. Здесь $B(T)$ – второй вириальный коэффициент, который может быть представлен в виде трех частей [19]: $B(T) = B_f(T) + B_b(T) + B_m(T)$, первый член описывает столкновение свободных частиц, член B_b связан с константой равновесия процесса образования связанных димеров в газе (14), член B_m – с константой образования метастабильных димеров.

Как показано в работе [19] величина второго вириального коэффициента $B_m \ll B_b$ при температурах $T < \epsilon/k$ (здесь ϵ – глубина потенциальной ямы). При больших температурах $B_m \approx B_b$. На основании этих оценок и предполагая, что величина B_f может быть аппроксимирована постоянным

значением $b_0 = 2\pi N_A \sigma_{Ar}^3/3$ см³/моль, получим $B(T) = b_0(Ar) + B_b$. Это выражение для суммарной величины второго вириального коэффициента хорошо описывает экспериментальные значения для целого ряда газов при соответствующей корректировке величины σ . Поэтому в работе [21] выражение для второго вириального коэффициента было представлено для смеси мономеров и димеров в упрощенном виде: $B(T) = b_0 - K(T)$. Константу равновесия $K(T) = -B_b$ для газа, в котором может происходить реакция образования димера



можно подсчитать с помощью известного из статистической механики метода [1]. При этом $K(T) = k_f/k_{dis}$, k_f и k_{dis} – константы скорости образования и распада димера, A – атомы и M – молекула, участвующие в тройном столкновении.

Константа равновесия $K(T)$ может быть связана с изменением энергии Гиббса [1]:

$$\Delta G^\circ = G_d^\circ - 2G_m^\circ = -2 \ln K(T).$$

Для атомов аргона значения постоянных димера Ar_2 , согласно [22], равны: $\omega_e = 30.68$ см⁻¹, $\omega_e x_e = 2.42$ см⁻¹, $B_e = 0.059$ см⁻¹; $\alpha_e = 3.64 \times 10^{-3}$ см⁻¹. $I_{Ar_2} = 5.86775 \times 10^{-36}$ кг м², $D_0 = 109.8$ К – энергия диссоциации димера аргона. В дальнейших расчетах использовались модели гармонического и ангармонического осцилляторов и жесткого ротатора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены экспериментальные и теоретические зависимости фактора сжимаемости для аргона $Z = p/kTn$ от приведенной числовой плотности $n^* = n\sigma^3$ (где n – числовая плотность, $\sigma = 3.405 \times 10^{-10}$ м) при $T = 162$ К [23] и 328 К [24]. Для $T = 162$ К сопоставлены кривые, рассчитанные в модели решеточного газа и по вириальному уравнению

$$Z = 1 + B(T)/V + C(T)/V^2 + D(T)/V^3 + E(T)/V^4 + \dots$$

Кривой 2 отвечают значения параметров $\epsilon = 0.16$ ккал/моль и $D = 0.5$. Она описывает фактор сжимаемости аргона в широком диапазоне изменения концентрации. Полученные значения решеточных параметров хорошо отвечают физическому смыслу: величина ϵ меньше глубины потенциальной ямы для двух атомов аргона (~0.23 ккал/моль) [25], и для описания равновесных характеристик инертных газов необходимо учитывать трехчастичные взаимодействия (см., например, [26]). По-видимому, в данном случае некоторое завышение вклада тройных взаимодействий компенсирует неучет непрямых корреляций и хорошо согласуется с экспериментом во всем диапазоне концентраций. Видно, что для описания экспериментальных данных и для достижения согласия с решеточной моделью необходимо использовать как минимум пять членов вириального разложения. Кривая 1 рассчитана без изменения параметров ϵ и D , учет их температурной зависимости привел бы к более близкому согласию с экспериментальными данными.

На рис. 2 приведена зависимость $Z(n^*)$ в диапазоне $n^* < 0.05$ при $T = 162$ К. Линейный характер зависимости 1, отвечающей модели решеточного газа, свидетельствует о достаточности использования в этой области концентраций только второго вириального коэффициента. Сравнение мольной доли связанных димеров указывает на хорошее согласие между моделью решеточного газа (3) и газокинетической моделью (2) ассоциирующего газа на основе константы равновесия $K(T)$ для ангармонической модели димера Ar_2 . Расхождения между кривыми 2 и 3 в области $n^* \geq 0.05$ связаны с необходимостью учета в вириальном разложении третьего и более высоких коэффициентов.

На рис. 3 приведены рассчитанные зависимости мольной доли связанных (3) и метастабильных (4) димеров аргона от приведенной температуры $T^* = Tk/\epsilon$ [19]. Кривая 1 отвечает расчетам по газокинетической модели, а кривая 2 – по модели решеточного газа. Обе кривые обнаруживают сходное поведение, хотя в газокинетической модели использовалась ангармоническая модель димера, а в расчетах по формулам (2) неявно ис-

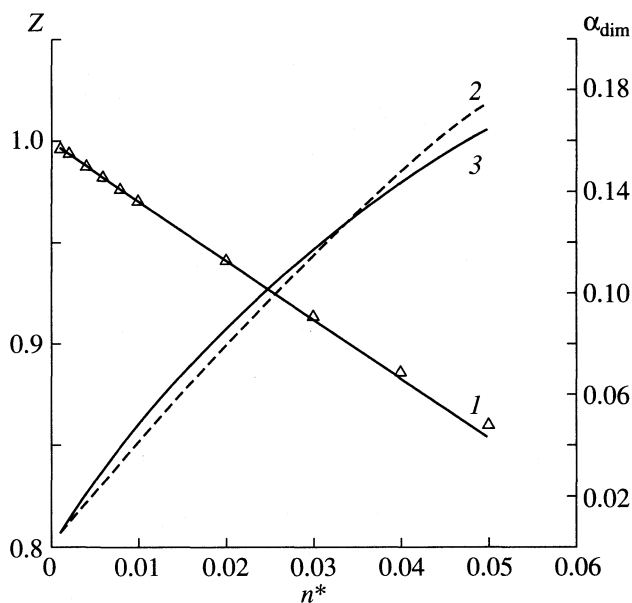


Рис. 2. Фактор сжимаемости Z при малых концентрациях аргона (1) и мольная доля димеров аргона (2, 3) при 162 К; точки – экспериментальные данные [11].

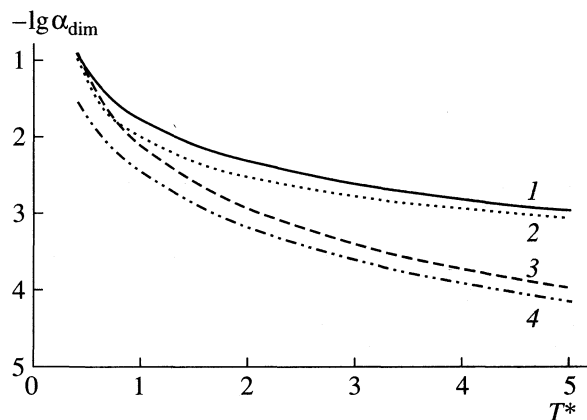


Рис. 3. Зависимости мольной доли димеров от приведенной температуры при $p = 1$ атм; 1–3 – связанные димеры, 4 – метастабильные.

пользовалась гармоническая модель. Численные значения кривой 3, полученной на основе классической модели связанных димеров, почти на порядок меньше значений для квантовой модели при одной и той же температуре, если $T^* \gg 1$, и совпадают при $T^* \ll 1$. Результаты расчетов показывают, что классическая модель [19] непригодна для расчета концентрации димеров и более крупных кластеров. Учет ангармонизма при расчете доли связанных димеров дает небольшое систематическое отличие от гармонической модели.

На рис. 4 показаны зависимости мольных долей связанных димеров аргона от давления газа при 500 К. При малых давлениях эти кривые (1, 2)

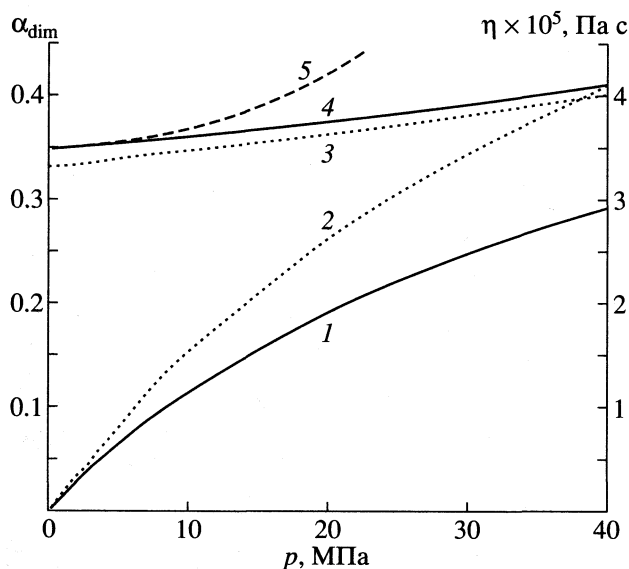


Рис. 4. Мольные доли связанных димеров аргона (1, 2) и динамическая вязкость аргона (3–5) при 500 К. Расчеты по газокинетической модели (1, 4, 5) и по модели решеточного газа (2, 3).

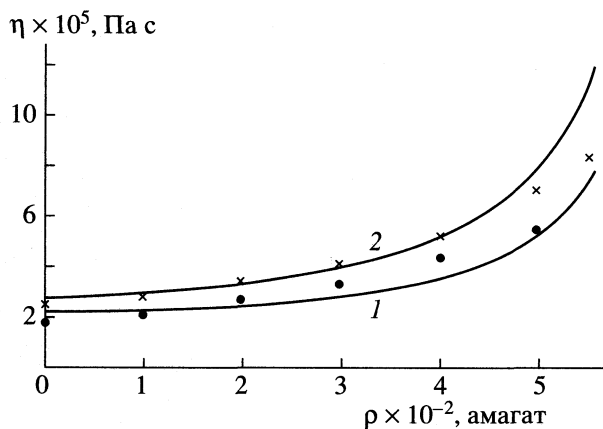


Рис. 5. Концентрационные зависимости вязкости аргона для $T = 223$ (1) и 348 К (2); точки – экспериментальные данные [8, 9, 20], линии – расчет по модели решеточного газа.

близки, но отличаются на $\sim 30\%$ при ~ 400 атм. Расчеты коэффициента вязкости по формуле для газокинетической модели $\eta = \eta_a + \eta_c$ (5) совпадают с кривой 4 (учет второго и третьего коэффициентов в вириальном разложении коэффициента вязкости [10]) только при небольших значениях давления (до 10 атм). Это отвечает области, в которой мольная доля связанных димеров α_{dim} близка к аналогичной величине для модели решеточного газа. Как видно из рис. 4, кривая для решеточной модели (3) близка к расчетам по вириальному представлению коэффициента вязкости в широком диапазоне давлений, отличаясь лишь незначительно.

На рис. 5 сопоставлены концентрационные зависимости коэффициента вязкости, рассчитанные в модели решеточного газа при двух температурах, с экспериментальными данными [8, 9, 20]. Отметим их удовлетворительное согласие между собой при значении параметра $\epsilon^* = 0.85\epsilon$, где величина ϵ указана выше (она найдена из равновесных данных по фактору сжимаемости) и при расчете динамической характеристики (коэффициента вязкости) не варьировалась.

Проведенное сравнение результатов расчетов равновесных и вязкостных характеристик атомов аргона в широком диапазоне концентраций от разреженного газа до плотного, практически жидкого состояния флюида показывает, что решеточная модель удовлетворительно описывает как экспериментальные данные, так и результаты расчетов по газокинетической модели. Это позволяет сделать вывод о перспективности использования модифицированных решеточных моделей для быстрых и достаточно корректных расчетов термодинамических и кинетических характеристик плотных газофазных систем.

Работа выполнена при поддержке ИНТАС–РФФИ (грант 95-116).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hill T.L. Statistical Mechanics. N.Y.: McGraw-Hill Book Company Inc., 1956.
2. Fisher M.E. The Nature of Critical Points. Boulder: Univer. Colorado Press, 1965.
3. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R. Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: John Wiley and Sons. Inc., 1954.
4. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе раздела газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
5. Термодинамика равновесия жидкость – пар / Сост. А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, Е.М. Пиотровская и др. / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989.
6. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982. 334 с.
7. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. P. 1.
8. Ferziger J.H., Kaper H.G. Mathematical theory of transport processes in gases. Amsterdam; L.: North-Holland publishing company, 1972.
9. Sengers J.V. // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 5. P. 515.
10. Теплофизические свойства technically важных газов при высоких температурах и давлениях. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1989. 232 с.
11. Reid R.C., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. (Their estimation and correlation). N.Y.: San Francis.; Toronto; L.; Sydney: McGraw-Hill Boch Company, 1966.
12. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 2711.

13. *Товбин Ю.К.* // Современная химическая физика. М.: Изд-во МГУ, 1998. С. 161.
14. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1885.
15. *Мейсон Э., Сперлинг Т.* Вириальное уравнение состояния. М.: Мир, 1972. 280 с.
16. Уравнения состояния газов и жидкостей / Под ред. И.И. Новикова. М.: Наука, 1975. 263 с.
17. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
18. *Товбин Ю.К., Федянин В.К.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. С. 3132.
19. *Stogryn D.E., Hirschfelder J.O.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 6. P. 1531.
20. *Соколова И.А.* // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: Изд-во ИТВ РАН, 1992. № 2 (94). С. 36.
21. *Kim S.K., Ross J.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 263.
22. *Смирнов Б.Н., Яценко А.С.* Димеры. Новосибирск: Наука, 1997. С. 13.
23. *Levelt J.* // Physica. 1960. V. 26. № 6. P. 361.
24. *Klein M., Green M.S.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 6. P. 1967.
25. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 73. № 4. С. 775.
26. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. 400 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК [517.938+519.87]:66.065.51

КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ,
ПРЕДСКАЗЫВАЮЩАЯ ПОРЯДОК И ХАОС

© 2000 г. Э. М. Кольцова, А. В. Аганина, Л. С. Гордеев

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

Поступила в редакцию 02.03.99 г.

На основе кластерной теории пересыщенных растворов разработана дискретная математическая модель процессов кристаллизации, прогнозирующая колебательные режимы, как регулярные, так и хаотические.

ОБРАЗОВАНИЕ И РОЛЬ КЛАСТЕРОВ
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Ранее при изучении и моделировании процессов кристаллизации из растворов не учитывалась роль, которую играет пересыщенная жидкая структура. Однако существуют четкие доказательства заметного упорядочивания растворенного вещества в растворе непосредственно перед зародышеобразованием и ростом кристалла и того, что природа этого упорядочивания связана с механизмом обмена фаз. Концентрационные флуктуации в пересыщенных растворах приводят к появлению кластеров, которые при определенных условиях могут коалесцировать с образованием зародышей. При рассмотрении этой концепции возникают следующие вопросы.

1. Действительно ли существуют такие кластеры?
2. Каково распределение по размерам и/или средний размер кластера?
3. Как кластеры участвуют в процессе роста кристаллов?

Рассмотрим ответы на эти вопросы. Косвенные свидетельства присутствия кластеров можно подразделить на три категории [1].

1. Авторы [2] наблюдали развитие концентрационных градиентов под действием гравитационных сил в длинных вертикальных колоннах, содержащих пересыщенный раствор лимонной кислоты. Насыщенные и ненасыщенные растворы не развивали таких градиентов. В [2] это явление объясняется образованием плотно упакованных кластеров лимонной кислоты, которые мигрируют по направлению к низу колонны под действием гравитационных сил; их плотность очень близка к плотности твердой фазы. Сходные результаты были получены для растворов сахарозы [3], мочевины и нитрата натрия [4] и аминокислоты [5].

2. Качественные изменения в проходящем через пересыщенные растворы свете также указывают на явление упорядочивания. В [6] наблюда-

ли, что пропускание света через пересыщенные растворы увеличивается непосредственно перед кристаллизацией. Исследования пересыщенных растворов [7–13] с помощью методов раман- и ИК-спектроскопии с фурье-разложением позволили выявить особенности спектра пересыщенных растворов, которые не были обнаружены ни в спектре ненасыщенных растворов, ни в спектре кристаллического материала. Эти данные свидетельствуют о том, что в пересыщенных растворах присутствуют высоко- (кластеры) и низкоорганизованные частицы (ионы или пары ионов). Структура кластера ближе к кристаллической, чем у низкоорганизованных частиц.

3. Дополнительное косвенное свидетельство образования кластеров было получено сравнением изменений свойств пересыщенных растворов [14–21]. В указанных работах измеряли свойства переноса пересыщенных растворов с целью обнаружения образования кластеров. Авторы применяли интерферометрические методы, чтобы показать, что коэффициент диффузии быстро уменьшается с увеличением концентрации пересыщенного раствора аминокислоты [16], мочевины [14], хлорида калия и натрия [15]. В [18] также продемонстрировано, что коэффициент диффузии был функцией “возраста” раствора и уменьшался с его ростом, по-видимому, вследствие эволюции молекулярных кластеров во времени.

Данные о размерах кластеров, полученные разными авторами и с помощью различных подходов, несколько отличаются [4, 18–20, 22]. Так, применение седиментационного анализа (с использованием гипотезы, согласно которой, все вещество, находящееся в избытке по сравнению с равновесным, образует кластеры) привело к следующим результатам: размер кластера 4–10 нм. С помощью вероятностного метода было определено, что размер кластера составляет 0.8–5 нм. Определение размера кластера из экспериментальных исследований с помощью коэффициентов диффузии приводит приблизительно к тем же

результатам. Данные электронной микроскопии [23] свидетельствуют о размерах кластера 2–4 нм. Таким образом, наиболее вероятно, что размеры кластеров различных веществ находятся в интервале 1–10 нм.

Ответ на вопрос о том, как кластеры участвуют в процессе роста кристаллов, рассматривали авторы [3, 23–29]. Большинство из них полагает, что так как пересыщенные растворы состоят из кластеров и низкоорганизованных частиц, то рост кристаллов происходит за счет агрегации кристалла и с кластерами, и низкоорганизованными частицами. Однако в сильно пересыщенных растворах элементарным актом роста нанокристалла является переход в решетку не одной молекулы, а группы молекул, находящихся в кластере, агрегирующих с этим нанокристаллом; и вследствие кооперативного взаимодействия молекул рост граней происходит с надмолекулярными флуктуациями.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
МАЛОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ
(НА ПРИМЕРЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ДВУХОСНОВНОГО ФОСФИТА СВИНЦА
 $2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)

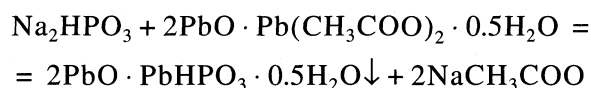
Процесс кристаллизации моделировали таким образом, чтобы было возможно отследить колебательные режимы скорости роста кристаллов малорастворимого вещества. В основе математической модели лежат представления о кластерах как устойчивых образованиях, которые формируются в пересыщенном растворе в ходе серии бимолекулярных реакций между ионами или молекулами растворенного вещества. Достигшие критического размера кластеры расходуются на образование зародышей и играют важную роль в росте кристалла: они диффундируют к поверхности растущего кристалла и ожидают в некоторой “очереди” кластеров со случайной ориентацией на поверхности, что приводит к возникновению пленки кластеров значительной площади [22]. По такому механизму рост кристаллов как бы “квантуется” порциями этих кластеров, причем раствор то обедняется ими за счет образования и роста кристаллов, то обогащается за счет создания пересыщения путем химической реакции.

Математическая модель процесса кристаллизации представляется системой нелинейных уравнений. Нелинейность n -го порядка ($n = 2, 3, 4$) возникает в уравнении изменения концентрации в сплошной фазе в члене, характеризующем “сток” концентрации за счет образования кластеров. Нелинейность второго порядка возникает в уравнении изменения числа кластеров в члене, характеризующем “гибель” кластеров за счет ухода их в образование зародышей. Замыкающим в систе-

ме является уравнение баланса числа кристаллов по количеству входящих в них кластеров.

В основу математической модели нами заложена следующая концепция. За счет химической реакции в растворе происходит пересыщение двухосновного фосфита свинца, возникают его кластеры. При этом концентрация двухосновного фосфита свинца исчерпывается за счет образования кластеров и подпитывается за счет протекания в растворе химической реакции. В свою очередь, кластеры, объединяясь, образуют зародыши, а также расходуются на рост кристаллов, т.е., с одной стороны, существует тенденция к уходу кластеров из раствора в твердую фазу, а с другой – возникновение кластеров за счет пересыщения раствора. Рассматриваем кристалл как частицу, состоящую из кластеров, которые в нем окристаллизовываются; рассматриваем распределение кристаллов в растворе по числу находящихся в них кластеров, число кристаллов пополняется за счет возникновения зародышей из кластеров.

Математическая модель процесса кристаллизации двухосновного фосфита свинца в ходе химической реакции:



включает в себя:

уравнения изменения концентраций реагентов (двухосновного диацетата свинца и фосфита натрия соответственно):

$$dc_1/dt = -k_1c_1c_2\gamma_1, \quad (1)$$

$$dc_2/dt = v_q/Vc_2^0 - k_1c_1c_2\gamma_2; \quad (2)$$

уравнение изменения концентрации двухосновного фосфита свинца за счет химической реакции и образования кластеров:

$$\frac{dc_3}{dt} = k_1c_1c_2\gamma_3 - \rho_3^0 k_0 r_0 \left(\frac{c_3 - c_3^s}{c_3^s} \right)^2; \quad (3)$$

уравнение изменения числа кластеров в растворе:

$$\frac{dn}{dt} = k_0 \left(\frac{c_3 - c_3^s}{c_3^s} \right)^2 - \beta_1 n^2 - \int_2^M N(k)\eta(k)dk; \quad (4)$$

уравнение баланса числа кристаллов по числу входящих в них кластеров:

$$(dN/dt + dN\eta/dk) = 0; \quad (5)$$

уравнение изменения скорости роста кристаллов:

$$\eta = \beta_2 k^{\beta_3} n; \quad (6)$$

Таблица 1. Результаты расчета (I) и экспериментальных исследований (II) процесса кристаллизации $2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (m – масса осадка, \bar{d} – средний размер кристалла)

v_q , л/ч	c_1 , кг/м ³		$c_2 \times 10^4$, кг/м ³		$c_3 \times 10^3$, кг/м ³		m , г		\bar{d} , мкм	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
158.4	22.735	23.4	8	5	10.3	7.64	52	50.9	9	10.5
4.4	0.1308	0.15	1.2	0.9	7.78	7.7	70.4	71	17	19
2.64	0.653	0.56	5	1	7.92	7.79	70.7	71.2	16	18

граничное условие для уравнения (5):

$$Nk\eta|_{k=2} = \beta_1 n^2; \quad (7)$$

начальные условия:

$$t = 0, \quad c_1(0) = c_1^0, \quad c_2(0) = c_2^0, \quad c_3(0) = 0, \\ n(0) = 0, \quad N(0, k) = 0, \quad \eta(0, k) = 0.$$

Здесь c_i – концентрация i -го реагента; $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ – коэффициенты соотношения масс компонентов; v_q – скорость прилива раствора фосфита натрия; V – объем раствора; ρ_3^0 – плотность кристаллов фосфита свинца; r_0 – объем кластера; c_3^s – равновесная концентрация двухосновного фосфита свинца; k_1 – константа скорости химической реакции; k_0 – константа скорости образования кластеров; n – число кластеров в растворе; β_1 – константа скорости зародышеобразования; β_2 – константа скорости роста кристалла; β_3 – константа степени зависимости скорости роста кристалла η от числа кластеров; $\eta(k)$ – скорость роста кристалла (изменение числа кластеров в кристалле за единицу времени); k – количество кластеров в растущем кристалле; t – время; $N(k)dk$ – число кристаллов, содержащих количество кластеров от k до $k + dk$. Индексы обозначают: 1 – ацетат натрия, 2 – фосфит натрия, 3 – двухосновной фосфит свинца.

В уравнении (3) первое слагаемое в правой части характеризует изменение концентрации за счет химической реакции, второе – за счет образования кластеров. В уравнении (4) первое слагаемое в правой части характеризует “приход” кластеров за счет их образования при создании пересыщения в растворе, второе и третье слагаемые – “уход” кластеров за счет возникновения зародышей и роста кристаллов соответственно. Полагаем, что зародыш состоит из двух кластеров. Уравнение (5) описывает эволюцию во времени функции распределения кристаллов по числу входящих в них кластеров.

Система математической модели (1)–(7) записывается нами в виде дискретных уравнений. Дискретизация математической модели как способ понимания природы явлений описана в работах

[30–32]. Возможное поведение процесса кристаллизации как осциллятора рассматривается также в работах [33, 34], в которых процесс кристаллизации сопровождается генерированием низкочастотного переменного тока ~ 0.2 Гц (т.е. период колебаний $\Delta t \sim 5$ с). Дискретизация уравнений (1)–(7) была проведена на основе разностной схемы, в которой интервал Δt был не математически выбранным шагом разностной схемы, а соответствовал характерному времени формирования грани нанокристалла, времени образования устойчивого кластера, что по оценкам работ [27, 33, 34] составило ~ 6 с ($\Delta t = 6$ с). Был принят линейный размер кластера, равный 10 нм.

Методом случайного поиска с использованием функции рассогласования, включающей экспериментальные и рассчитанные по модели значения массы осадка, концентраций основных реагентов и среднего размера образующихся кристаллов были найдены кинетические константы модели ($k_1 = 1.667 \times 10^{-3}$ м³/кг с), $k_0 = 1.667 \times 10^{16}$ 1/(м³ с), $\beta_1 = 1.25 \times 10^{-22}$ м³/с, $\beta_2 = 1 \times 10^{-19}$ м³/с, $\beta_3 = 2/3$), обеспечивающие хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных (см. табл. 1).

Для периодического режима уравнение изменения концентрации кристаллизующегося продукта и уравнение изменения числа кластеров, записанные в виде дискретных уравнений системы (1)–(7):

$$\frac{c_3^{j+1} - c_3^j}{\Delta t} = k_1 \gamma_3 c_1^j c_2^j - \rho_3^0 k_0 r_0 \left(\frac{c_3^j - c_3^s}{c_3^s} \right)^2, \quad (8)$$

$$\frac{n^{j+1} - n^j}{\Delta t} = k_0 \left(\frac{c_3^j - c_3^s}{c_3^s} \right)^2 - \beta_1 (n^j)^2 - \sum_2^M N_k^j \eta_k^j \Delta k \quad (9)$$

(Δt – шаг квантования по времени, j – индекс, соответствующий временному интервалу $[t_j, t_{j+1}] = \Delta t$), линейными преобразованиями приводятся к уравнениям, близким по типу к логистическому уравнению

$$x^{j+1} = \lambda x^j (1 - x^j), \quad (10)$$

хорошо исследованному М. Фейгенбаумом [35]. При этом параметр λ логистического уравнения

(9) является переменным и для нашего случая имеет вид:

для уравнения изменения концентрации фосфита свинца за счет химической реакции:

$$\lambda_c = 1 + 2\Delta t [\rho^0 k_0 r_0 k_1 \gamma_3 c_1^j c_2^j / (c_3^s)^2]^{1/2}, \quad (11)$$

для уравнения изменения числа кластеров:

$$\lambda_n = 1 + \Delta t \left[\left(\sum_k N^j(k) dk \beta_2 k^{\beta_3} \right)^2 + 4\beta_1 k_0 [(c_3^j - c_3^s) / c_3^s]^2 \right]^{1/2}. \quad (12)$$

Уравнения (8) и (9) представляют собой систему уравнений двух взаимосвязанных осцилляторов, которые в зависимости от скорости подачи реагента могут описывать колебания концентрации двухосновного фосфита свинца, числа кластеров и скорости роста кристаллов (как функции, зависящей от числа кластеров в растворе).

Бифуркационным параметром дискретного аналога систем (1)–(7) является скорость прилива реагента. Бифуркационным значением этого параметра для системы уравнений осцилляторов является $v_{q \text{ биф}} = 1.44$ л/ч. До достижения скорости подачи v_q биф качественное поведение кинетических кривых и плотности функции распределения по количеству кластеров представлены на рис. 1 и 2. Эволюция функции распределения характеризуется смещением максимума в сторону увеличения количества кластеров (размера кристалла). При малых скоростях прилива реагента $v_q < v_{q \text{ биф}}$ образуется малое количество кристаллов с наиболее вероятным размером, содержащим $\sim 10^3$ кластеров. При малых скоростях прилива параметр λ , как для концентрации кристаллизующегося вещества, так и для числа кластеров (λ_c и λ_n) медленно увеличивается за время процесса, не превышая величины $\lambda_c = 2$ и $\lambda_n = 2$, что соответствует равновесному состоянию насыщенного раствора ($n \approx 10^{-10} \text{ м}^{-3}$).

При увеличении скорости подачи реагента $v_q > v_{q \text{ биф}}$ наблюдается возникновение колебаний и концентрации кристаллизующегося вещества, и числа кластеров в растворе. Причинами возникновения осцилляций концентрации являются как рост пересыщения за счет увеличения скорости реакции, так и конкурентная борьба между источником пересыщения в ходе химической реакции и стоком пересыщения за счет образования кластеров. Как видно из соотношения (11), параметр логистического уравнения (8) λ_c состоит как из элементов скорости химической реакции, так и из элементов скорости образования кластеров. Причинами возникновения осцилляций числа

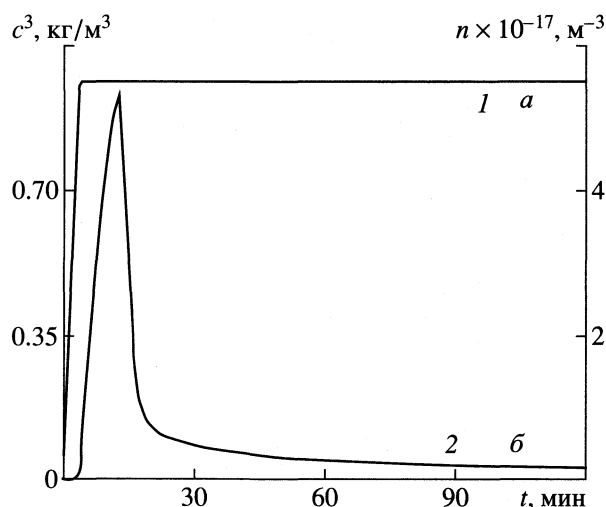


Рис. 1. Изменение концентрации двухосновного фосфита свинца (1), числа кластеров в системе (2); скорость прилива реагента v_q (0.018 л/ч) $< v_{q \text{ биф}}$.

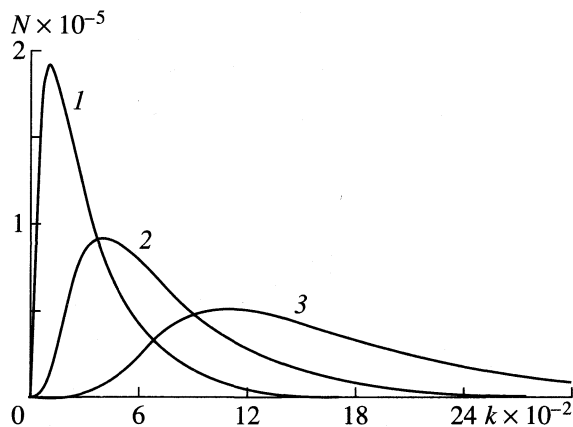


Рис. 2. Кривые плотности функции распределения кристаллов по количеству входящих в них кластеров при различных временах от момента начала реакции (v_q (0.018 л/ч) $< v_{q \text{ биф}}$): 1 – 30, 2 – 60, 3 – 120 мин.

кластеров в растворе являются как увеличение движущей силы образования кластеров (за счет увеличения скорости реакции), так и борьба между источником образования кластеров и уходом кластеров в зародыши и рост кристаллов. Из соотношения (12) можно видеть, что параметр логистического уравнения (9) λ_n состоит из элементов, отражающих уход в образование зародышей и рост кристаллов, а также из элементов, характеризующих образование кластеров в ходе химической реакции.

Качественное поведение кинетических кривых для больших скоростей прилива показано на рис. 3а. Число кластеров плавно увеличивается в течение первых пяти минут, что соответствует

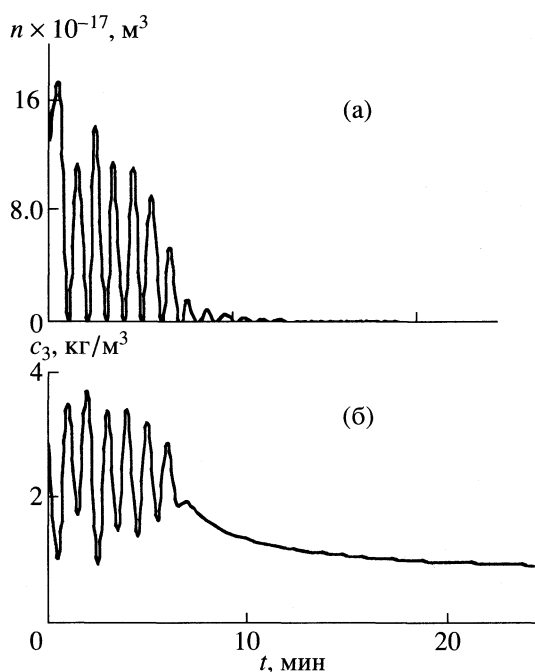


Рис. 3. Кинетика изменения числа кластеров в растворе (а) и концентрации двухосновного фосфита свинца (б) при v_q (1.98 л/ч) $>$ $v_{q \text{ биф}}$.

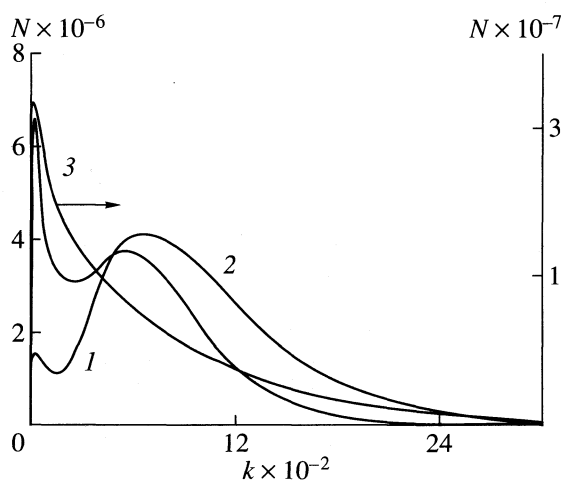


Рис. 4. Кривые плотности функции распределения кристаллов по количеству входящих в них кластеров при различных скоростях прилива реагентов ($v_q > v_{q \text{ биф}}$): 1 – 1.5, 2 – 1.98, 3 – 3.24 л/ч.

значению $\lambda_n = 3.24$, затем наблюдаются колебания числа кластеров, параметр λ_n при этом изменяется от 3.24 до 4. При увеличении $\lambda_n > 4$ квадратичное отображение трансформируется в отображение с “вынужденным управлением”. Как только потребность растущего кристалла в кластерах превышает их резервы, накопленные в ходе реакции (параметр $\lambda_n > 4$), число кластеров принимает значение, равное числу кластеров в насыщенном растворе, до тех пор пока не накопится

вновь некоторая критическая масса кластеров за счет химической реакции. При разных скоростях прилива реагента кривая зависимости числа кластеров от времени проходит через максимум на первой стадии кристаллизации, что свидетельствует о более высоком содержании кластеров в начальном периоде кристаллизации, пока не появилось достаточное число зародышей и кристаллов двухосновного фосфита свинца. Как можно видеть на рис. 3б, в течение первой минуты наблюдается резкое увеличение концентрации кристаллизующегося вещества, что соответствует увеличению значения параметра уравнения (8) λ_c до 3.24; при значениях $3.24 < \lambda_c < 3.6$ наблюдаются колебания концентрации двухосновного фосфита свинца, затем при уменьшении λ_c от 3.6 до 1.5 наблюдаются переход к порядку и выход на равновесный режим, концентрация асимптотически приближается к концентрации насыщенного раствора. Для скоростей прилива реагента $v_q > v_{q \text{ биф}}$ функция распределения с течением времени может быть двух видов: 1) бимодальная (рис. 4) – за счет увеличения скорости прилива реагента наблюдается значительное образование мельчайших кристаллов наряду с кристаллами с уже развитой кристаллической поверхностью; 2) одномодальная – с наиболее вероятным размером кристаллов ~ 50 кластеров.

Рассмотрим процесс кристаллизации двухосновного фосфита свинца в непрерывном режиме. Параметры логистических уравнений по сравнению с периодическим режимом претерпевают существенные изменения с добавлением в подкоренное выражение в соотношениях (11), (12) для λ_c и λ_n членов, характеризующих скорость протока реагентов:

$$\lambda_c = 1 + \Delta t \left[\left(\frac{v_q}{V} \right)^2 + \frac{4\beta_3^0 k_0 r_0}{c_3^s} \left(\frac{k_1 \gamma_3^j c_1^j c_2^j}{c_3^s} - \frac{v_q}{V} \right) \right]^{1/2}, \quad (13)$$

$$\lambda_n = 1 + \Delta t \left[\left(\frac{v_q}{V} + \sum_k N_k^j k^{\beta_3} dk \beta_3 \right)^2 + 4\beta_1 k_0 \left(\frac{c_3^j - c_3^s}{c_3^s} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (14)$$

Исследовали поведение концентрации двухосновного фосфита свинца и числа кластеров в зависимости от изменения скорости протока реагентов (от 0.018 до 36.0 л/ч). С увеличением скорости протока наблюдаются такие качественные картины изменения концентрации двухосновного фосфита свинца (период колебаний которых представлен в табл. 2), как переход от стационарного состояния через бифуркации удвоения периода к хаотическому (рис. 5) и далее через окна

перемежаемости вновь к хаотическому поведению, затем при скорости прилива выше 18 л/ч – к вынужденному управляемому поведению системы с периодом $2\Delta t$.

Количество кластеров в системе также колеблется (при скоростях прилива $0.018 \text{ л/ч} < v_q < 6.66 \text{ л/ч}$) с собственным индукционным периодом, за время которого накапливается некая критическая масса кластеров, способных к дальнейшему встраиванию в кристаллы, причем с увеличением скорости протока индукционный период уменьшается от 100 до 12 мин. При $v_q > 6.66 \text{ л/ч}$ (рис. 6) концентрация двухосновного фосфита свинца начинает колебаться с периодом $2\Delta t$, и влияние колебаний концентрации оказывается достаточным для того, чтобы и число кластеров стало колебаться с таким же периодом. При дальнейшем увеличении скорости протока раствора фосфита натрия число кластеров выступает в роли ведомого осциллятора, колеблясь уже не с собственным периодом, а повторяя период колебаний концентрации двухосновного фосфита свинца.

Далее, используя полученную математическую модель как модельную систему, для периодического режима варьировали значения констант реакции и скорости образования кластеров для более полного установления причин появления осцилляций в кристаллизующихся системах путем химической реакции. При уменьшении константы реакции увеличивается содержание реагентов, участвующих в реакции, уменьшается пересыщение образующегося компонента. В начале синтеза пересыщение увеличивается за счет протекающей реакции, а затем, проходя через максимум, плавно уменьшается за счет образования кластеров. Ана-

Таблица 2. Изменение периода колебаний ($n\Delta t$) концентрации в зависимости от скорости прилива реагента v_q

$v_q, \text{ л/ч}$	n	$v_q, \text{ л/ч}$	n
6.7	2	13.956–14.047	6
7.2	4	14.05–14.083	12
12.6	8	14.09–14.58	*
12.672	16	14.76	90
12.744	32	14.94	14
12.96	64	18	6
13.14–13.932	*	>18	2

* Хаотическое поведение.

логично с некоторым сдвигом по времени ведет себя и кривая изменения числа кластеров в системе, стремясь в конце процесса к состоянию насыщения. Увеличение константы скорости реакции в исследуемой системе приводит к увеличению пересыщения образующегося компонента, возникновению колебаний концентрации и числа кластеров этого компонента. Причиной возникновения колебаний в системе является наличие достаточно большого пересыщения для образующегося компонента.

Уменьшение константы скорости образования кластеров не отражается на ходе кривых концентрации реагентов, вступающих в реакцию, приводит к плавному поведению кривых (концентрации образующегося компонента и числа кластеров), проходящих через максимум, приводит к росту средней величины пересыщения в растворе. Увеличение константы образования кластеров

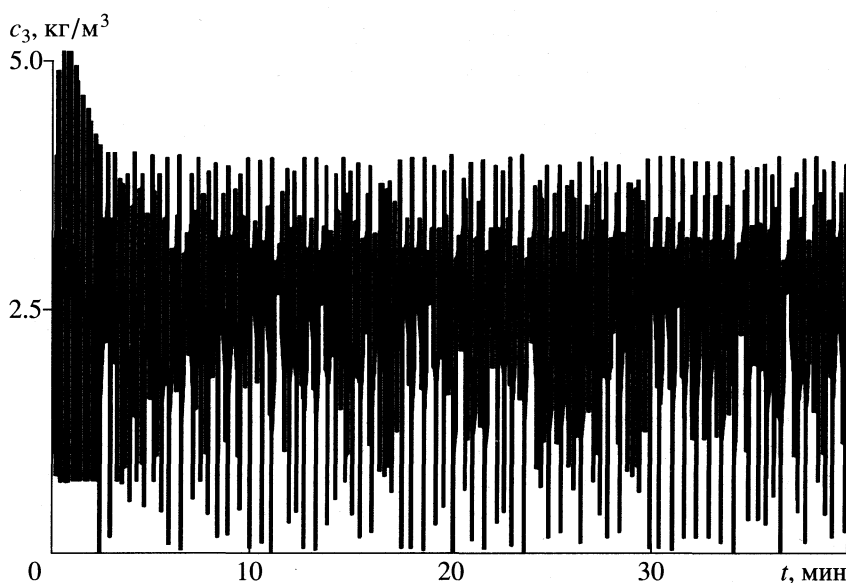


Рис. 5. Хаотическое изменение концентрации двухосновного фосфита свинца во времени при $v_q = 14.3 \text{ л/ч}$.

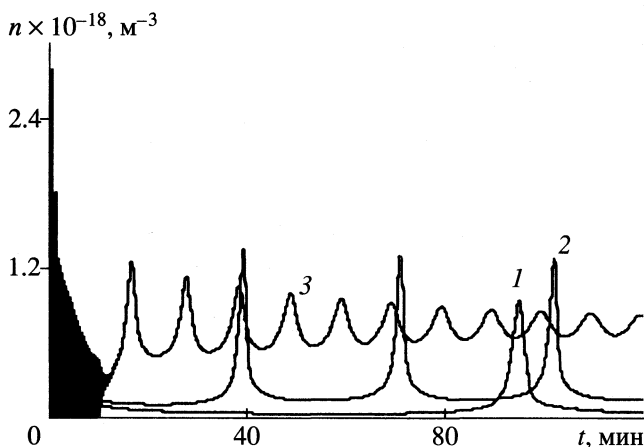


Рис. 6. Изменение числа кластеров кристаллизующегося вещества в растворе в условиях непрерывного процесса кристаллизации двухосновного фосфита свинца; $v_q = 0.18$ (1), 0.36 (2) и 1.8 л/ч (3).

способствует снижению средней величины пересыщения в растворе, способствует появлению колебаний концентрации образующегося компонента при конкурентной борьбе между источником возникновения пересыщения за счет химической реакции и стоком за счет образования кластеров. Происходит также возникновение колебаний количества кластеров в растворе за счет роста величины источника образования кластеров в растворе, а также за счет конкурентной борьбы между образованием кластеров и их расходом на образование и рост кластеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие кластерной теории растворов позволило построить математическую модель кристаллизации труднорастворимого вещества с учетом образования кластеров, возникновения и роста зародышей кристаллов за счет присоединения кластеров, прогнозирующую пульсационные колебательные режимы при кристаллизации.

Дискретная форма записи математической модели процесса кристаллизации в виде логистических уравнений с переменными параметрами выявила еще ряд причин (помимо наличия высокой степени пересыщения) осцилляций при кристаллизации. Причиной возникновения осцилляций концентрации (при большом пересыщении) является конкурентная борьба между источником пересыщения за счет химической реакции и стоком пересыщения за счет образования кластеров. Причиной возникновения осцилляций числа кластеров в растворе (следовательно, осцилляций скорости роста кристаллов) служит борьба между источником образования кластеров и стоком

кластеров в образовании зародышей и рост кристаллов.

Расчеты показали, что при кристаллизации малорастворимых веществ путем химической реакции в зависимости от скорости прилива реагентов могут наблюдаться как периодические, так и хаотические колебания концентрации раствора и числа кластеров в растворе.

Авторы выражают благодарность V. Dovi за обсуждение данной работы. Работа была поддержана грантом INTAS 971-30770.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allan S. // Crystallization as a separation process. ACS Symposium series. 1990. № 438. P. 1–14.
2. Mullin J.W., Leci C.L. // The Philosophical Magazine. 1969. V. 19. № 157–163. P. 1075.
3. Allen A.T., McDonald M.P., Nicol W.M., Wood R.M. // Nature Phys. Sci. 1972. V. 235. № 53–61. P. 36.
4. Larson M.A., Garside J. // Chem. Eng. Sci. 1986. V. 41. № 5. P. 1285.
5. Lo P.Y. PhD Dissertation. N.Y.: Polytechnic Universtiy, 1989.
6. Khamskii E.V. Crystallization from solutions. (Consultants Bureau, N.Y.), 1969.
7. Hussman G.A., Larson M.A., Berglund K.A. // Industrial Crystallization / Ed. by S.J. Jancic, E.J. de Jong. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 21–26.
8. McMahan P.M., Berglund K.A., Larson M.A. // Industrial Crystallization / Ed. by S.J. Jancic, E.J. de Jong. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 229.
9. Rustli I.T., Schrader G.L., Larson M.A. // J. Cryst. Growth. 1989. V. 97. P. 345.
10. Fung K.H., Tang I.N. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 147. P. 509.
11. Cerreta M.K., Berglund K.A. // Industrial Crystallization / Ed. by S.J. Jancic, E.J. de Jong. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 233.
12. Grader G.S., Flagan R.C., Sienfeld J.H., Arnold S. / Rev. Sci. Inst. 1987. V. 58. P. 584.
13. Grader G.S., Arnold S., Flagan R.C., Sienfeld J.H. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 5897.
14. Sorell L., Myerson A.S. // AIChE Journal. 1982. V. 28. P. 772.
15. Chang Y.C., Myerson A.S. // Ibid. 1984. V. 30. P. 820.
16. Chang Y.C., Myerson A.S. // Ibid. 1985. V. 31. P. 980.
17. Chang Y.C., Myerson A.S. // Ibid. 1986. V. 32. P. 1747.
18. Chang Y.C., Myerson A.S. // Ibid. 1987. V. 33. № 4. P. 697.
19. Myerson A.S., Lo P.Y. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 99. P. 1048.
20. Lo P.Y., Myerson A.S. // Ibid. 1990. V. 110. P. 20.
21. Kim S., Myerson A.S., Kohl M. // Ibid. 1997. V. 181. № 1/2. P. 61.
22. Larson M.A., Garside J. // Ibid. 1986. V. 76. P. 88.
23. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Рьжак И.А. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 2. С. 470.

24. *Khight A.E.W.* // Chem. in Australia. 1991. V. 58. № 8. P. 328.
25. *Rhodes T., O'Shea K., Bennett G. et al.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 24. P. 9903.
26. *Свидерский В.А., Клименко В.С., Клименко С.В.* // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 1. С. 126.
27. *Мухеева И.В.* Иерархическая структура полугидрата сульфата кальция в условиях, моделирующих получение фосфорной кислоты полугидратным способом: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МГУ, 1987.
28. *Петров Ю.М.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
29. *Новиков Д.В., Варламов А.В.* // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 3. С. 355.
30. *Markworth A.J., Stringer J., Rollins R.W.* // Mrs. Bulletin. July 1995. P. 20.
31. *Kirkaldy J.S.* // Scripta metallurgica et materialia. 1990. V. 24. P. 179.
32. *Берже П., Помо И., Видадь К.* Порядок в хаосе. О детерминистском подходе к турбулентности. М.: Мир, 1991.
33. *Нехорошев А.В., Гусев Б.В., Баранов А.Т., Холпапов Л.П.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. С. 149.
34. *Жаворонков Н.М., Нехорошев А.В., Гусев Б.В. и др.* // Там же. 1983. Т. 270. С. 124.
35. *Фейгенбаум М.* // Успехи физ. наук. 1983. Т. 141. № 2. С. 341.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128:543.878

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРОДСТВА К ПРОТОНУ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КЛАСТЕРОВ МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ ИОННО-ЦИКЛОТРОННОГО РЕЗОНАНСА

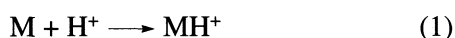
© 2000 г. В. Б. Гончаров, Е. Ф. Фиалко

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск
Поступила в редакцию 03.03.99 г.

С использованием комбинации ячейки Кнудсена с ячейкой удержания ионов получен набор кислородсодержащих кластеров молибдена Mo_xO_y ($x = 1-3$, $y = 1-9$). Исследованы методом ионно-циклотронного резонанса их реакции с протонированными спиртами C_1-C_4 и ионом аммония. Установлены верхние и нижние пределы сродства к протону нейтральных кислородсодержащих кластеров молибдена, они составили $PA(MoO) < 180$, $PA(Mo_2O_4, Mo_2O_5, Mo_3O_8) = 188 \pm 8$, $PA(MoO_2) = 202 \pm 5$, $PA(MoO_3, Mo_2O_6, Mo_3O_9) > 207$ ккал/моль.

Спектрометрия ионно-циклотронного резонанса (ИЦР) – один из нескольких методов, который может быть использован для установления кислотности или основности несольватированных молекул [1]. Другими методами являются обычная масс-спектрометрия высокого давления, где две молекулы конкурируют за протон, как и в ИЦР-методе, и метод комбинации теплот образования других веществ, в которых сродство к протону может быть вычислено из масс-спектрометрических данных о потенциале появления или других источников.

Изменение энтальпии, взятое с обратным знаком, для реакции в газовой фазе



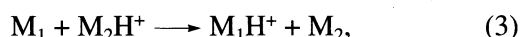
называется сродством к протону (обозначается PA) молекулы. Изменение энтальпии для реакции (1) равно

$$-PA = \Delta H = \Delta_f H(MH^+) - \Delta_f H(M) - \Delta_f H(H^+). \quad (2)$$

Энтальпия образования $\Delta_f H(H^+)$ иона H^+ равна 365.48 ккал, энтальпии образования сотен небольших молекул известны, так что определение сродства к протону зависит только от возможностей измерения $\Delta_f H(MH^+)$.

Методом ионно-циклотронного двойного резонанса (см. ниже) можно установить узкие диапазоны величин сродства к протону простых молекул. Сущность двойного резонанса заключается в том, что радиочастотный импульс используется не только для возбуждения циклотронного движения и следующей вслед за этим регистрации ионов, но и для поступательного возбуждения селективно выбранных ионов. Использование данной методики делает возможным реализацию в спектрометре ИЦР экспериментов тандемной масс-спектрометрии, или (MS/MS). Импульсы двойно-

го резонанса могут использоваться как для удаления заданных ионов из ячейки и/или для поступательного возбуждения ионов и осуществления эндотермических реакций. Измерения не являются прямыми и требуют знания величин сродства к протону других молекул. Чтобы определить пределы $\Delta_f H$ иона MH^+ , рассмотрим кислотно-основную реакцию



для которой энтальпия реакции равна

$$\Delta H = \Delta_f H(M_1H^+) + \Delta_f H(M_2) - \Delta_f H(M_1) - \Delta_f H(M_2H^+). \quad (4)$$

Энтальпия интересующей нас молекулы равна

$$\Delta_f H(M_1H^+) = \Delta H - \Delta_f H(M_2) + \Delta_f H(M_1) + \Delta_f H(M_2H^+). \quad (5)$$

Энтальпия реакции (3) неизвестна, но ее знак может быть определен из измерения сигнала двойного резонанса в зависимости от величины облучающего радиочастотного поля.

Среди членов правой части уравнения (5) неизвестен только первый. Если на основании ИЦР-экспериментов можно считать его отрицательным, то тогда сумма трех других членов устанавливает *верхний* предел энтальпии образования. Если в другой реакции такого же типа ион M_1H^+ служит исходным, реагирующим ионом и дает отрицательный сигнал двойного резонанса, то можно установить *нижний* предел энтальпии образования иона M_1H^+ . При тщательном подборе реакций могут быть установлены весьма узкие пределы для определения этой величины.

Описанный выше метод широко используется. Прямое измерение констант равновесия газовых

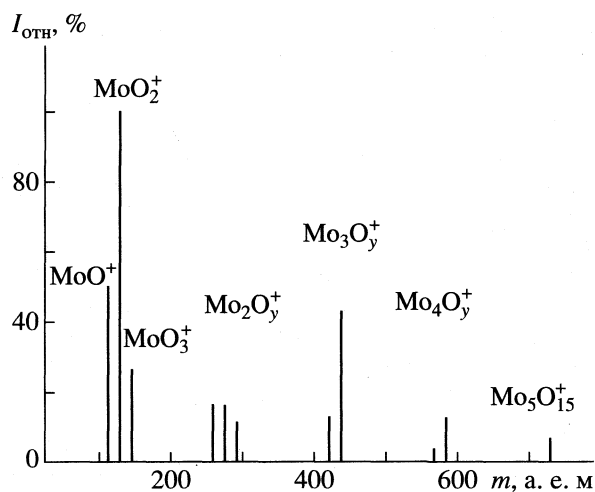
кислотно-основных реакций в ячейке удержания ионов также возможно, оно дает более точные результаты, но, к сожалению, ограничено невысоким динамическим диапазоном чувствительности ИЦР-спектрометров ($\sim 10^3$).

В настоящее время сродство к протону измерено для нескольких сотен молекул, преимущественно органических. Его измерение для неорганических веществ связано с большими трудностями, в первую очередь, обусловленными сублимацией твердого вещества в газ.

В данной работе предпринята попытка измерения сродства к протону кислородсодержащих кластеров молибдена. Следует отметить, что катализаторы, содержащие оксиды молибдена, широко используются в различных отраслях химии и нефтепереработки, в том числе, и в ряде жидкофазных гомогенных процессов как кислотно-основные катализаторы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были проведены на масс-спектрометре ИЦР CMS-47 фирмы "Bruker-Spectrospin" с криомагнитом вертикального типа Oxford Instruments 4.7 Тл, снабженного кубической ячейкой (33 мм) удержания ионов. Откачка вакуумной системы спектрометра осуществлялась ионным насосом производительностью 160 л/с до базового давления $(1-2) \times 10^{-9}$ мбар, температура пластин ячейки удержания ионов комнатная. Напуск спиртов и аммиака осуществлялся через прогреваемые натекатели. Парциальные давления реагентов измерялись ионным манометром типа Байярда-Альпетра и обычно составляли $(1-5) \times 10^{-7}$ мбар. Кластеры оксидов молибдена генерировались испарением триоксида молибдена из кварцевой ячейки Кнудсена. Ячейка Кнудсена, снабженная бифилярным нагревателем, монтировалась на удерживающей пластине ячейки ИЦР со стороны анода. Соотношение площадей $S/s > 1500$ (S – внутренняя площадь ячейки Кнудсена, s – площадь отверстия). Сухой изотоп триоксида молибдена марки (В/О "Изотоп") был обогащен на 97% изотопом ^{98}Mo . Применение моноизотопного образца (природное содержание изотопов молибдена ^{92}Mo (15.9%), ^{94}Mo (9.1%), ^{95}Mo (15.7%), ^{96}Mo (16.5%),



Масс-спектр ионов оксидов молибдена, полученных с помощью комбинации эффузионного источника Кнудсена с ИЦР-ячейкой.

^{97}Mo (9.4%), ^{98}Mo (23.8%), ^{100}Mo (9.6%)) позволило упростить масс-спектры и повысило на порядок чувствительность метода.

Спектр ИЦР возбуждался стандартной импульсной последовательностью и повторялся несколько десятков раз для получения приемлемого уровня отношения сигнал/шум [2]. Спектры ИЦР снимались в режиме преобразования Фурье. В зависимости от диапазона исследуемых масс пределы массового окна варьировались от 2 до 10 а. е. м. Точность измерения соотношения ионных продуктов составляла 10%. Для исследования механизмов ион-молекулярных реакций в газовой фазе использовалась методика двойного резонанса [1].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [3, 4] с использованием масс-спектрометрического анализа была показано, что испарение триоксида молибдена из эффузионного источника в сочетании с электронным ударом приводит к образованию ионов Mo_3O_9^+ , $\text{Mo}_4\text{O}_{12}^+$ и $\text{Mo}_5\text{O}_{15}^+$. Более легкие ионы являются осколками диссоциации молекул в процессе ионизации.

Реакции переноса протона от протонированных спиртов и иона аммония на кислородсодержащие кластеры молибдена

Основание	PA, ккал/моль	MoO	MoO ₂	MoO ₃	Mo ₂ O ₄	Mo ₂ O ₅	Mo ₂ O ₆	Mo ₃ O ₈	Mo ₃ O ₉
CH ₃ OH	180	–	+	+	+	+	+	+	+
C ₂ H ₅ OH	186	–	+	+	±	±	+	±	+
<i>i</i> -C ₄ H ₉ OH	197	–	+	+	–	–	+	–	+
<i>t</i> -C ₄ H ₉ OH	206	–	±	+	–	–	+	–	+
NH ₃	207	–	–	+	–	–	+	–	+

Таким образом, испарение триоксида молибдена из ячейки Кнудсена происходит по схеме:



В данной работе для получения ионных и нейтральных кислородсодержащих кластеров молибдена в газовой фазе использована комбинация эффузионного источника (ячейки Кнудсена) с ячейкой удержания ионов спектрометра ИЦР. Данный метод позволил получать ионы (и молекулы) оксидов молибдена непосредственно в измерительной ячейке спектрометра, что дало возможность исследовать их реакционную способность.

Масс-спектр полученных ионов оксидов молибдена приведен на рисунке. В наших условиях основными ионами являются MoO^+ , MoO_2^+ и Mo_3O_9^+ . Реакционная способность ионных кластеров оксида молибдена с рядом малых спиртов, циклопропаном, монооксидом углерода и аммиаком, а также их строение подробно изложены в работах [5–8].

Определение величин сродства к протону проводилось следующим образом. В вакуумную систему ИЦР-спектрометра при работающем эффузионном источнике напускались пары спирта или аммиака, далее следовал электронный удар (70 эВ), приводящий к ионизации всех нейтральных молекул в объеме ИЦР-ячейки. Вслед за этим импульсами двойного резонанса удалялись все молибденсодержащие ионы, оставались только материнские ионы спиртов и аммиака. При этом протекают следующие реакции:



где R – алкильный остаток спирта.

Протекание реакции по этому маршруту было проверено также с помощью методики двойного резонанса, т.е. удалением исходных ионов ROH^+ и ROH_2^+ . Из полученных данных, зная табличное сродство к протону молекулы основания ROH, можно оценить верхние и нижние пределы сродства к протону различных оксидов молибдена. В таблице представлены данные о протекании реакций протонирования, а также величины сродства к протону различных оснований, взятые из работы [9].

Молекулы оксидов молибдена, имеющие стехиометрию MoO_3 , протонировались в присутствии всех реагентов. Таким образом, они обладают большим сродством к протону: $PA(\text{MoO}_3, \text{Mo}_2\text{O}_6, \text{Mo}_3\text{O}_9) > 207$ ккал/моль. Молекулы MoO_2 протонировались всеми реагентами, кроме NH_4^+ , а реакция с протонированным *трет*-бутанолом шла очень медленно. Значение $PA(\text{MoO}_2)$ должно быть близко к значению $PA(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}) = 206$ ккал/моль. По нашим оценкам $PA(\text{MoO}_2) = 202 \pm 5$ ккал/моль. Молекулы Mo_2O_4 , Mo_2O_5 и Mo_3O_8 очень медленно протонировались в присутствии протонированного этанола. Для них PA должно быть близко к $PA(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 186$ ккал/моль. $PA(\text{Mo}_2\text{O}_4, \text{Mo}_2\text{O}_5, \text{Mo}_3\text{O}_8) = 188 \pm 8$ ккал/моль.

Наконец, молекулы MoO не протонировались в присутствии любой из используемых нами газофазных кислот, что свидетельствует о низком значении PA : $PA(\text{MoO}) < 180$ ккал/моль. Более точные значения сродства к протону можно было получить, исследуя детальное равновесие протонированных и непротонированных форм. Однако это оказалось невозможным, поскольку мы не можем определить парциальное давление каждого оксида молибдена в отдельности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (гранты RBG 000 и RBG 300).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леман Т., Берси М. Спектрометрия ионного-циклотронного резонанса. М.: Мир, 1980.
2. Allemann M., Kellerhals Hp., Wanczek K.-P. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 75. P. 328.
3. Berkowitz J., Inghram M.G., Chupka W.A. // J. Phys. Chem. 1957. V. 26. P. 842.
4. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. № 1. С. 11.
5. Fialko E.F., Kikhtenko A.V., Goncharov V.B., Zama-raev K.I. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 30. P. 5772.
6. Fialko E.F., Kikhtenko A.V., Goncharov V.B., Zama-raev K.I. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 45. P. 8607.
7. Fialko E.F., Kikhtenko A.V., Goncharov V.B. // Organometallics. 1998. V. 18. № 1. P. 25.
8. Fialko E.F., Kikhtenko A.V., Goncharov V.B., Zama-raev K.I. // II Conf. Modern Trends in Chemical Kinetics and Catalysis. Novosibirsk, 1995.
9. Walder R., Franklin J.L. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1980. V. 36. P. 85.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**СОРБЦИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ
УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ**

© 2000 г. И. А. Тарковская*, Н. В. Кулик*, С. В. Росоха*, С. С. Ставицкая**, Л. П. Тихонова*

Национальная академия наук Украины

** Институт прикладных проблем физики и биофизики, Киев*

*** Институт сорбции и проблем эндоэкологии, Киев*

Поступила в редакцию 29.12.98 г.

Установлено влияние общего объема сорбционного пространства, удельной поверхности и других структурных характеристик, а также наличия и количества на поверхности углеродных материалов (УМ) кислородсодержащих поверхностных функциональных групп на сорбируемость хлоридных комплексов ионов металлов платиновой группы (МПП) – родия, палладия, иридия и платины углеродными материалами. Определены условия увеличения или уменьшения сорбционной емкости по МПП и зависимости от физико-химических характеристик УМ. Найдено, что названные факторы не влияют на селективность УМ в отношении изученных МПП, обсуждены причины установленных закономерностей.

В ряде работ последних лет было показано, что многие углеродные материалы (УМ) – синтетические и технические активные угли, природные угли и продукты их переработки, углеродные ткани – проявляют высокую селективность при извлечении металлов платиновой группы (МПП) из водных растворов различной сложности, включая технологические [1–6]. Это делает УМ весьма перспективными для решения многих практических задач, связанных с технологией и анализом МПП. В этой связи весьма актуальным представляется изучение основных факторов, влияющих на емкость и селективность УМ и протекание сорбционных процессов, что позволило бы прояснить механизм взаимодействия МПП–УМ и, с другой стороны, обоснованно выбирать оптимальный сорбент и условия опытов при решении практических задач.

Согласно известным данным, разные УМ обладают неодинаковой сорбционной способностью в отношении МПП, например, рутения и палладия [2, 3]. Однако причины таких различий и, в частности, связь между сорбируемостью МПП и строением, структурой и природой поверхности УМ систематически не исследовались, имеющиеся же в этом направлении литературные данные неоднозначны, а в некоторых случаях и противоположны [5, 7–10]. Не совпадают и данные разных авторов о влиянии происхождения УМ, а следовательно, и их строения на сорбцию МПП. Так, в [9] отмечались преимущества при поглощении палладия синтетических активных углей (в частности, СКН) перед техническим (БАУ, СКТ). Авторы [10], однако, пришли к выводу, что на углях БАУ или СКТ, имеющих растительное проис-

хождение (БАУ – древесный, СКТ – торфяной), наблюдается более высокая концентрация центров сорбции палладия по сравнению с сажами, сорбентами на основе каменного угля или углерод-углеродных полимеров (типа “Сибунит”).

При рассмотрении сорбционных взаимодействий ионов МПП с углями разной химической природы поверхности отмечалось [2–6], что отдельные УМ, не имеющие кислородсодержащих поверхностных функциональных групп (КПФГ), проявляют более высокую емкость по МПП, чем соответствующие их окисленные формы. С другой стороны, в [8] было найдено, что рассчитанные константы образования поверхностных π -комплексов палладия с углеродной поверхностью для окисленных углей выше, чем для неокисленных образцов этих же материалов. Было найдено также [7], что на сорбционные свойства в отношении палладия влияет способ окисления угля. В отдельных работах [6, 11] не исключалась и возможность образования поверхностных комплексов МПП с кислородсодержащими ПФГ. Можно отметить также и то, что упомянутые литературные данные относятся в основном к изучению сорбции палладия. По сорбции УМ других МПП имеются лишь отрывочные сведения [2, 6].

В настоящей работе с целью установления зависимости между характеристиками пористой структуры и природы поверхности УМ и сорбционными свойствами их в отношении МПП было исследовано поглощение хлоридных комплексов родия, палладия, иридия и платины углями с различной пористостью и степенью окисленности. Сорбцию МПП изучали из водных растворов на фоне 1 М раствора HCl при комнатной темпера-

Таблица 1. Физико-химические характеристики сорбентов и величины сорбции палладия и родия из солянокислых растворов ($c_{\text{исх}} = 0.1$ мкг/мл, $V = 10$ мл, $m_{\text{сорб}} = 0.1$ г)

Сорбент	Объем пор, см ³ /г			$S_{\text{уд}}$, м ² /г	СОЕ, мм/г		КПФГ, мм/г			А, мкг/г	
	W_s	$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$		по HCl	по NaOH	I	II	III	Pd	Rh
Д	0.07	–	–	95	0.2	0.2	–	–	–	3.8	2.1
АИ	0.11	0.07	0.04	178	0.1	0.2	0	0	0.2	3.2	3.5
АА	0.58	0.40	0.08	450	0.5	0.1	–	–	–	9.2	7.7
АИО	0.36	0.31	0.05	430	0.2	1.6	0.6	0.4	0.6	8.1	5.5
БАУ	0.42	0.36	0.06	525	0.4	0.2	0.1	0.0	0.1	7.8	4.8
БАУО	0.37	0.30	0.07	515	0.2	1.9	0.7	0.5	0.7	–	–
ДОУ	0.23	0.18	0.05	380	0.1	2.2	0.8	0.5	0.9	6.9	3.4
СКТ	0.58	0.40	0.18	610	0.5	0.1	–	–	–	–	–
СКТО	0.58	0.39	0.19	605	0.1	1.9	0.8	0.4	0.7	–	–
СКН	0.74	0.61	0.13	840	0.8	0.2	0.0	0.1	0.1	10.0	7.4
СКНО	0.68	0.58	0.10	900	0.6	2.4	1.0	0.7	0.7	9.4	6.1
СИБ	0.69	0.59	0.10	820	0.8	0.1	0.1	0	0	10.0	8.0
КАУ	0.70	0.42	0.28	720	0.4	0.0	–	–	–	–	–
КАУО-1	0.69	–	–	–	0.4	0.8	0.4	0.0	0.4	–	–
КАУО-2	0.73	–	–	–	0.3	1.0	0.2	0.2	0.6	–	–
КАУО-3	0.68	–	–	–	0.2	1.6	0.6	0.4	0.6	–	–
КАУО-4	0.66	–	–	–	0.1	1.8	0.8	0.2	1.0	–	–
КАУО-5	0.68	0.40	0.28	700	0.0	2.2	0.8	0.4	1.0	–	–
КАУО-6	0.69	–	–	–	0.3	1.0	0.5	0.0	0.5	–	–
КАУО-7	0.68	–	–	–	0.3	1.2	0.7	0.0	0.5	–	–
КАУО-8	0.66	–	–	–	0.2	1.8	0.9	0.0	0.9	–	–
КАУО-9	0.67	–	–	–	0.2	2.0	1.2	0.0	0.8	–	–

Примечание. Образцы КАУО-1–КАУО-5 получали окислением воздухом при 400°C в течение 0.5–15 ч, КАУО-6–КАУО-9 – окислением азотной кислотой в течение 0.5–5 ч; КПФГ – количество кислородсодержащих поверхностных групп: I – сильнокислотных карбоксильных, II – слабокислотных карбоксильных, III – фенольных.

туре в статических условиях и времени контакта 4–24 ч. В работах [2–6] было показано, что этого времени вполне достаточно для установления равновесия в таких системах. Содержание микроколичеств МПГ в растворах определяли высокочувствительными и селективными кинетическими методами, как в работах [5, 6]. Для анализа относительно высоких количеств МПГ использовали известные спектрофотометрические методы. Содержание МПГ и сопутствующих элементов при совместном присутствии в ряде случаев определяли также рентгенофлуоресцентным методом.

В качестве сорбентов использовали образцы активных углей различного происхождения – синтетические – СКН, технические – СКТ (торфяной), БАУ (древесный), КАУ (косточковый), природные угли (АИ и Д), активированные антрациты (АА). Для определения влияния на сорбцию МПГ количества кислотных ПФГ, а также способа окисления углей были специально приго-

товлены две серии сорбентов путем обработки обеззоленного косточкового угля (КАУ) кислородом воздуха при 410–450°C в течение разного времени (0.5–15 ч), а также концентрированной азотной кислотой (0.5–5 ч). Характеристики УМ определяли стандартными методами – общий объем сорбционного пространства (W_s), объемы микро- ($V_{\text{ми}}$) и переходных ($V_{\text{ме}}$) пор по сорбции бензола, величины удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) по БЭТ, общую ионообменную емкость (СОЕ) по катионам и анионам, а также количества отдельных типов кислотных ПФГ, как в [12].

Как следует из табл. 1, использованные в работе угли имели разные характеристики пористой структуры и природы поверхности. Серии углей КАУО (окисленные образцы) практически не отличались по пористой структуре, но имели разную общую ионообменную емкость (СОЕ) по катионам и анионам, а также разные количества кислотных ПФГ.

В сопоставимых условиях (навеска 0.1 г, объем 10 мл, исходная концентрация 0.1 г/л, время контакта 24 ч) было проведено сравнение величин сорбции микроколичеств МПГ различными углями. Было найдено, что с ростом W_s , объемов отдельных разновидностей пор (микро- и мезо-) и удельной поверхности поглощение МПГ во всех случаях увеличивается. Расчет (программа Microsoft Excell) показал, что зависимости между W_s и величинами сорбции МПГ описываются линейными уравнениями $y = 7.63x + 2.01$ (для родия) и $y = 9.5x + 3.5$ (для палладия) с коэффициентами корреляции 0.93 для родия и 0.94 для палладия. Близкие коэффициенты корреляции (0.90–0.96) получены и для линейных зависимостей между величинами сорбции МПГ и удельной поверхности, а также и для других МПГ – рутения, иридия, платины. Однако все же, на наш взгляд, полученные данные не позволяют сделать однозначных выводов, например, о значении именно объемов и размеров пор или величин удельной поверхности при сорбции УМ ионов (комплексов) МПГ. Поскольку, с одной стороны, найденное влияние структурных характеристик проявляется при поглощении как макро-, так и микроконцентраций, т.е. в условиях, когда стерические затруднения при сорбции маловероятны, а с другой, известно [12], что при активировании, особенно термическом, существенно меняются не только объемы и размеры пор, но и такие свойства углей как электропроводность, способность к восстановлению и др., не исключено, что при взаимодействии МПГ с теми или иными УМ более существенную роль играют другие факторы, не связанные со структурой, например, электронообменные свойства.

Однозначной связи между происхождением угля (из синтетического, каменноугольного или растительного сырья) и сорбируемостью МПГ по полученным данным не просматривается. Однако сравнение величин сорбции в одинаковых условиях показывает, что определенными преимуществами при сорбции обладает уголь СКН (по сравнению с углями растительного происхождения – КАУ и БАУ и сорбентами на основе антрацита).

Влияние степени окисленности УМ на сорбцию палладия и платины изучали при различных исходных концентрациях МПГ, а родия и иридия – в области микроконцентраций, так как величины сорбции последних весьма невелики и в концентрированных растворах определяются с существенной ошибкой.

Опыты показали (рис. 1), что, хотя во всех случаях покрытие углеродной поверхности кислородсодержащими ПФГ снижает сорбционную емкость по МПГ, степень такого снижения для разных МПГ неодинакова. Для палладия и платины уменьшение сорбируемости относительно невелико (~20%), сорбция же родия и иридия на углях

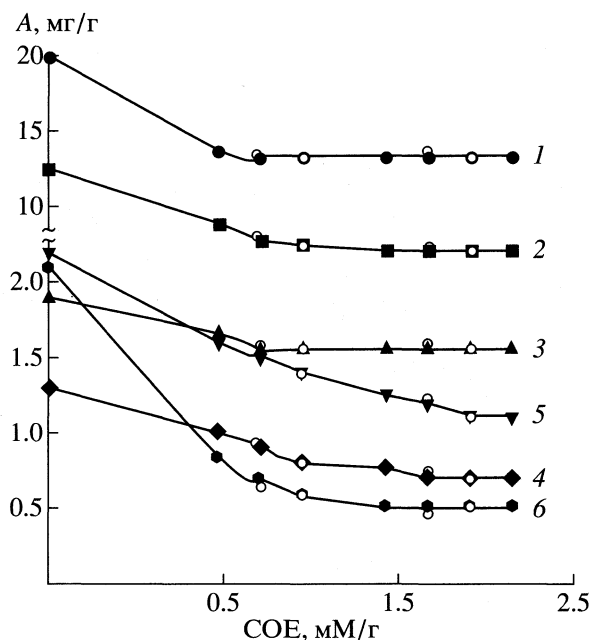


Рис. 1. Сорбция МПГ (A , мг/г) углями КАУ разной степени окисленности (СОЕ, мМ/г): 1, 3 – палладия, 2, 4 – платины, 5 – иридия, 6 – родия из хлоридных растворов. Исходная концентрация МПГ: 1 – 205, 2 – 132, 3 – 21.4, 4 – 14.7, 5 – 95.5, 6 – 98.5 мг/л (темные значки – угли, окисленные воздухом, светлые значки – угли, окисленные азотной кислотой).

КАУО с высокой степенью окисления в 2.5–5 раз меньше, чем на исходных. Характерно, что влияние на сорбируемость оказывает главным образом общее количество ПФГ. При этом точки, характеризующие величины сорбции отдельных МПГ в зависимости от степени окисленности, в идентичных условиях для указанных двух серий (окисленных воздухом и азотной кислотой) ложатся на одни кривые. Сколь-нибудь четких зависимостей между сорбцией МПГ и количеством отдельных типов ПФГ не наблюдается.

Найденное снижение сорбируемости МПГ на окисленных углях в определенной мере может быть обусловлено уменьшением анионообменной емкости образцов КАУО (табл. 1), так как в исследованных условиях все МПГ находились в форме анионов. Однако в основном изменение сорбируемости по мере окисления углей, по всей вероятности, связано с влиянием кислородсодержащих ПФГ на процессы поверхностного переноса электронов на УМ. Это может быть и экранирование углеродной матрицы кислородсодержащими ПФГ и, как следствие, уменьшение ее доступности для непосредственного взаимодействия с МПГ, результатом которого может быть частичный (с образованием поверхностных комплексов) или полный (восстановление) перенос электронов из π -системы углеродной матрицы на сорбируемый ион. Кроме того, еще в работах [13,

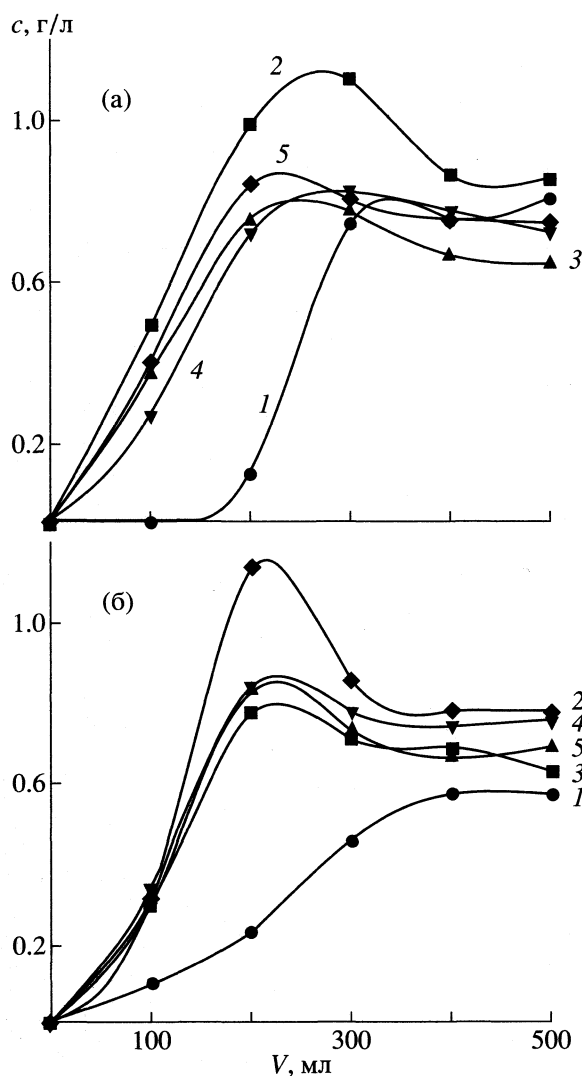


Рис. 2. Выходные кривые сорбции (c , г/л – концентрация раствора на выходе из колонки; V , мл – объем пропущенного раствора) активированным углем КАУ (а) и окисленным КАУО-5 (б) ионов платины (1), меди (2), марганца (3), железа (4), никеля (5) из многокомпонентного раствора на фоне 1 М раствора HCl. Содержание в исходном растворе (г/л): платины – 0.96, меди – 0.90, марганца – 0.68, железа – 0.71, никеля – 0.63.

14] сообщалось, что накопление на поверхности окисленных углей хемосорбированных атомов кислорода и кислотных групп сопровождается возникновением на границе раздела фаз дополнительного скачка потенциала C^+-O^- , увеличивающего работу выхода электронов из угля. В [13] было показано, что величина такого скачка потенциала, прямо связанная с количеством кислородсодержащих ПФГ, определяет глубину и направление протекания процессов, обусловленных переносом электронов от угля к адсорбированным на его поверхности частицам.

Дополнительным аргументом в пользу суждения о важности прямого взаимодействия ионов

(комплексов) с π -системами углеродной матрицы может служить и то, что селективность поглощения всех МПГ на окисленных формах УМ остается столь же высокой, как и на неокисленных. Об этом свидетельствуют данные табл. 2, показывающие, что количества ионов МПГ, поглощенных из одно- и сложных многокомпонентных растворов весьма близки (см. также [5, 6]). Высокая селективность по отношению к МПГ как активированных, так и окисленных углей подтверждается и динамическими опытами по сорбции платины из многокомпонентных систем, в которых проводился анализ (рентгенофлуоресцентным методом) всех поглощающихся компонентов в каждой пробе (рис. 2). Видно, что преимущественная сорбция комплексных анионов платины в присутствии сопутствующих ионов благородных металлов наблюдается не только на активированных КАУ (анионитах), но и на окисленных (КАУО) с катионообменными свойствами.

Причиной высокой селективности УМ в отношении палладия [1] и других МПГ [7] является возможность прямого взаимодействия МПГ с элементами π -систем углеродной матрицы с переносом электронов на поглощаемый ион, что отличает сорбционное поведение МПГ от большинства сопутствующих ионов (щелочных, щелочно-земельных, цветных металлов и др.). В результате ионы МПГ прочно связываются с сорбентами за счет образования поверхностных комплексов или восстановления до металла. При этом в ряде случаев углеродную поверхность рассматривали как один из лигандов поверхностного комплекса. Сохранение селективности при определенном уменьшении емкости свидетельствует, на наш взгляд, о большей роли и на этих сорбентах прямых взаимодействий ион МПГ–УМ, чем, например, процессы ионного обмена.

Установленный в работе факт различного влияния количеств кислотных ПФГ на сорбцию разных МПГ (Pd, Pt, Rh, Ir), вероятно, определяется разным вкладом в сложный [1, 7] механизм сорбции ионов МПГ как анионного обмена, так и названных выше видов прямого взаимодействия МПГ с π -системами углей. Различное поведение отдельных МПГ при взаимодействии с УМ связано с индивидуальными различиями соответствующих ионов. Так, в частности, реализация так называемой “восстановительной сорбции” [1] более характерна для платины и палладия, чем для родия и иридия.

Таким образом, в проведенных исследованиях установлено существенное влияние на сорбцию УМ ионов родия, палладия, иридия и платины общего объема сорбционного пространства и других структурных характеристик, найдены сходство и отличия сорбционного поведения отдельных МПГ, определены условия увеличения или уменьшения сорбционной емкости по МПГ в зависимости от физико-химических характеристик

Таблица 2. Сорбция (мкг/г) микроколичеств родия, иридия и палладия углеродными сорбентами из одно- и многокомпонентных растворов

Сорбент	Rh		Ir		Pd	
	А	Б	А	Б	А	Б
СКН	7.3	7.2	4.8	4.8	12.5	12.4
СКНО	5.9	5.8	2.1	2.0	9.3	9.2
СКТ	7.1	7.0	3.3	3.3	14.3	14.1
СКТО	4.3	4.3	2.1	2.0	12.1	12.1
АА	7.1	6.9	5.1	5.0	12.1	12.0
ААО	3.1	3.1	2.4	2.3	8.2	8.2
БАУ	6.9	6.9	4.4	4.4	10.3	10.3
БАУ0	3.5	3.3	1.8	1.8	8.1	8.0

Примечание. Исходное содержание МПГ составляет 0.2 мг/л на фоне 1 М раствора HCl; А – однокомпонентные (по металлу) водные растворы, Б – многокомпонентные растворы, содержащие кроме платиноида смесь солей меди, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля в массовом отношении к микрокомпоненту 500 : 1.

УМ и природы их поверхности, установлено практическое отсутствие влияния этих факторов на селективность УМ в отношении МПГ и обсуждены причины установленных закономерностей.

Проведенные исследования важны, как нам кажется, не только для выяснения сложного механизма взаимодействия в системах МПГ – углеродная поверхность, но и для определения путей приготовления углеродных поглотителей металлов платиновой группы с оптимальными для практических применений свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стрелко В.В., Тарасенко Ю.А., Багреев А.А. и др. // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. № 9. С. 920.
2. Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Томашевская А.Н. и др. // Химия и технология воды. 1994. Т. 16. № 5. С. 545.
3. Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Томашевская А.Н. и др. // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 6. С. 93.
4. Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Сварковская И.П. и др. // Химия и технология воды. 1995. Т. 17. № 2. С. 174.
5. Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Антонова Л.С. и др. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1453.
6. Тихонова Л.П., Тарковская И.А., Росоха С.В. и др. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 10. С. 1610.
7. Симонов П.А., Семиколенов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 12. С. 2719.
8. Симонов П.А., Чувиллин А.Л., Лихолобов В.А. // Там же. 1989. № 9. С. 1952.
9. Стрелко В.В., Тарасенко Ю.А., Багреев А.А. и др. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 3. С. 233.
10. Симонов П.А., Мороз Э.М., Лихолобов В.А. и др. // Там же. 1990. № 7. С. 1478.
11. Семиколенов В.А. Приготовление катализаторов "палладий на углеродном носителе "Сибунит" для процессов органического синтеза: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: Институт катализа. СО РАН. 1993. 47 с.
12. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. С. 198.
13. Стражеско Д.Н. // Адсорбция и адсорбенты. 1976. Вып. 4. С. 3.
14. Фокина Л.А., Шурмовская Н.А., Бурштейн Р.Х. // Кинетика и катализ. 1963. Т. 4. № 1. С. 143.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ СИЛАНОЛЬНЫХ ГРУПП КРЕМНЕЗЕМА
ПРИ СИНТЕЗЕ МОЛИБДЕНОКСИДНЫХ СИСТЕМ**

© 2000 г. А. А. Гоменюк, И. В. Бабич, Ю. В. Плюто, А. А. Чуйко

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 22.01.99 г.

Установлено, что образующиеся при взаимодействии пентахлорида молибдена с силанольными группами поверхности пирогенного кремнезема привитые молибденхлоридные группы являются гидролитически неустойчивыми и при гидролизе разрушаются с образованием нанесенной полимолибденоксидной фазы. Показано, что термовакуумирование таких образцов кремнезема приводит к деполимеризации и диспергированию молибденоксидной фазы, сопровождающимся закреплением оксида молибдена за счет взаимодействия с силанольными группами, восстановленными при гидролизе. Определено, что в этих условиях не происходит восстановление ионов молибдена.

Каталитические свойства нанесенных молибденсодержащих систем во многом определяются строением поверхностного слоя образцов, которое в свою очередь зависит от концентрации закрепленных ионов молибдена, от способа получения, а также от природы поверхности носителя [1–7].

В процессе термообработки образцов молибденсодержащего кремнезема на воздухе наблюдается изменение строения поверхностного слоя. В работе [8] показано, что термообработка образцов при 500°C приводит к диспергированию объемных кристаллитов MoO_3 по поверхности и закреплению ионов Мо в виде монослойной фазы. Вместе с тем, при термовакуумной обработке наряду с диспергированием молибденоксидной фазы могут протекать процессы изменения валентного состояния ионов Мо на поверхности [9]. Однако этот вопрос в литературе практически не рассматривался.

Цель данной работы – изучить закономерности изменения строения поверхностного слоя молибденсодержащих образцов с низким содержанием молибдена при термовакуумной обработке.

В работе использовался пирогенный кремнезем марки А-175 с удельной поверхностью 180 м²/г (определена низкотемпературной адсорбцией аргона по методу БЭТ). Предварительная обработка носителя заключалась в отжиге на воздухе при 400°C для удаления возможных органических примесей в течение 1 ч и дегидратации в вакууме в течение 15 мин при температуре 800°C. Для ИК-спектроскопических исследований кремнезем прессовали в прямоугольные таблетки массой 20 мг. Закрепление ионов Мо на поверхности носителя проводили из раствора MoCl_5 в CCl_4 при температуре кипения растворителя. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре “Perkin-Elmer-325”, электронные спектры диффузного

отражения на спектрометрах “Specord-M40” (УФ-область) и КСВУ-2 (видимая область). Определение содержания Мо в поверхностном слое модифицированных образцов проводили согласно [10], очистка MoCl_5 проведена по методике [11].

Как было показано нами ранее [12], приведение кремнезема в контакт с раствором MoCl_5 в CCl_4 при температуре его кипения в течение 1 ч приводит к замещению силанольных групп поверхности носителя молибденхлоридными групп-

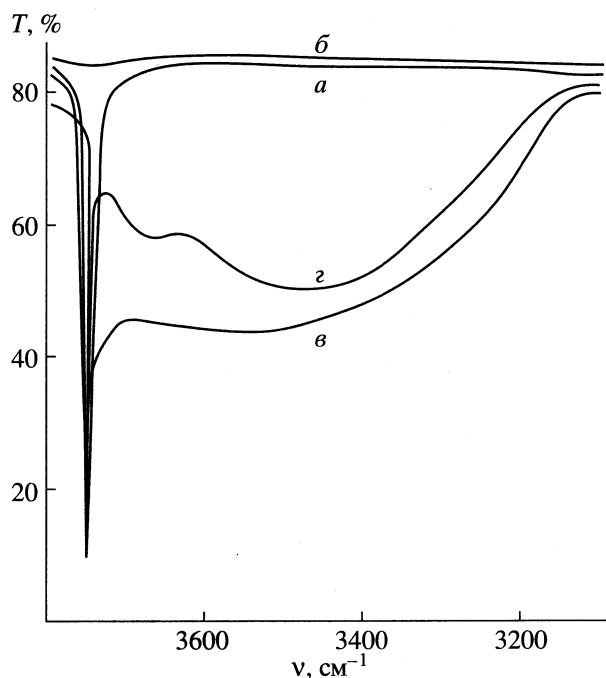
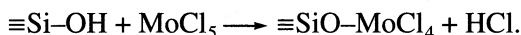


Рис. 1. ИК-спектры исходного кремнезема (а), модифицированного раствором MoCl_5 в CCl_4 (б), выдержанного в парах воды в течение 24 ч (в) и прокаленного на воздухе при 500°C в течение 6 ч (г).

пами (рис. 1, спектр б), в результате чего образец приобретает красно-коричневую окраску. Исходя из результатов химического анализа модифицированных образцов и данных о геометрическом расположении силанольных групп на поверхности пирогенного кремнезема [13], этот процесс может быть описан следующей схемой:



Контакт модифицированного образца с парами воды в течение 24 ч ($p/p_s = 0.75$) вызывает изменение окраски от красно-коричневой до темно-синей. Протекание этого процесса мы связываем с неустойчивостью привитых молибденхлоридных групп по отношению к молекулам воды [14, 15]. Их гидролиз сопровождается разрушением как Mo-Cl-, так и Si-O-Mo-связей с восстановлением силанольных групп. При этом в ИК-спектре гидролизованного образца наблюдается восстановление полосы поглощения 3750 см^{-1} (рис. 1, спектр в). Наличие синей окраски свежегидролизованых образцов молибденсодержащего кремнезема свидетельствует о присутствии в поверхностном слое нестехиометрических оксосоединений молибдена (молибденовых синей) [16].

Сушка полученных образцов на воздухе при 150°C в течение 3 ч с последующим прокаливанием при 500°C в течение 6 ч приводит к окислению соединений молибдена и формированию на поверхности молибденокисидной фазы Mo(VI). При этом цвет образцов становился светло-желтым. Как видно из рис. 1 (спектр з), формирование оксидной фазы шестивалентного молибдена не сопровождается ее закреплением за счет взаимодействия с силанольными группами поверхности. Об этом свидетельствует сохранение в ИК-спектрах полосы поглощения 3750 см^{-1} . В электронных спектрах диффузного отражения таких образцов присутствуют полосы поглощения в области $50000\text{--}25000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, спектр а). Это свидетельствует о том, что ионы молибдена находятся на поверхности SiO_2 в виде оксосоединений молибдена различного строения. В видимой области спектра не наблюдается полос поглощения, соответствующих молибденовым синям, что указывает на их отсутствие в поверхностном слое (рис. 3, спектр а). Следовательно, после термообработки образцов молибденсодержащего кремнезема на воздухе ионы молибдена по поверхности носителя находятся в виде полиоксосоединений Mo(VI) различного строения.

После вакуумирования образцов Mo(VI)/ SiO_2 при температуре 100°C в электронных спектрах практически не происходит никаких изменений. Цвет образцов также остается неизменным. Это свидетельствует о неизменности строения поверхностного слоя молибденсодержащего кремнезема при такой термовакуумной обработке.

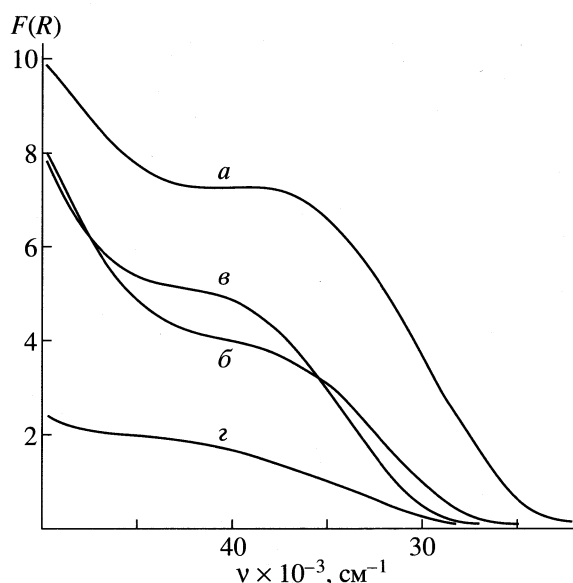


Рис. 2. Электронные спектры диффузного отражения молибденсодержащих образцов, термовакуумированных при 100°C (а), 200°C (б), 400°C (в) и 800°C (з) (ультрафиолетовая область спектра).

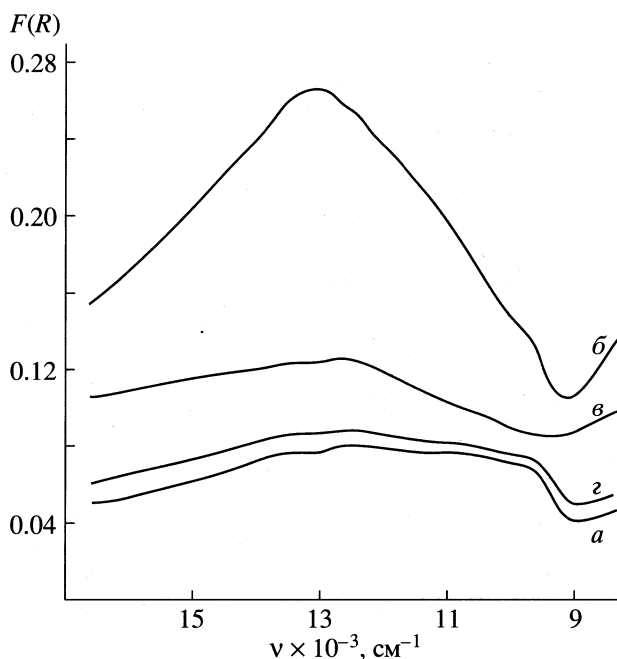


Рис. 3. Электронные спектры диффузного отражения молибденсодержащих образцов, термовакуумированных при 100°C (а), 200°C (б), 400°C (в) и 800°C (з) (видимая область спектра).

Для образцов, вакуумированных при 200°C , в УФ-области спектра наблюдается незначительное уменьшение интенсивности полос поглощения с одновременным смещением длинноволнового края полосы в сторону коротких длин волн

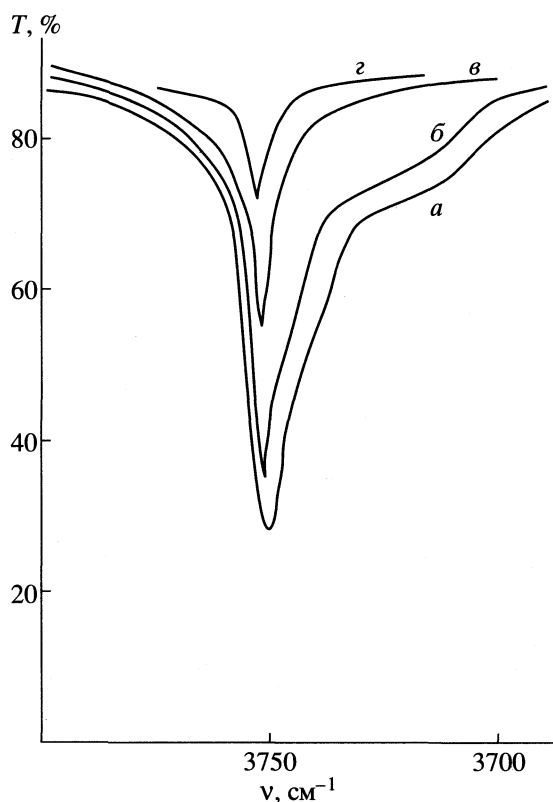


Рис. 4. ИК-спектры молибденсодержащего кремнезема, термовакuumированного при 100 (а), 200 (б), 400 (в) и 800°C (г).

(рис. 2, спектр б). В видимой части электронного спектра, в области $14500\text{--}12000\text{ см}^{-1}$ появляется мало интенсивная полоса поглощения (рис. 3, спектр б), обусловленная появлением на поверхности носителя ионов Mo(V). Учитывая, что нестехиометрические соединения молибдена характеризуются очень высоким коэффициентом экстинкции в области $14500\text{--}12000\text{ см}^{-1}$, можно предположить, что в результате вакуумирования при 200°C восстанавливается весьма незначительное количество ионов шестивалентного молибдена. Их проявление в спектре, по-видимому, облегчено участием молекул адсорбированной воды в процессе интервалентного переноса электрона $\text{Mo(V)} \longleftrightarrow \text{Mo(VI)}$ [17].

Вакуумирование образцов Mo(VI)/SiO_2 при 400°C приводит к дальнейшему уменьшению интенсивности и смещению полос поглощения в УФ-области спектра. При этом также происходит исчезновение полосы поглощения в области $14500\text{--}12000\text{ см}^{-1}$, которое мы связываем с удалением с поверхности носителя адсорбированных молекул воды (рис. 3, спектр в). Повышение температуры вакуумирования до 800°C не приводит к изменению спектра образцов в видимой области (рис. 3, спектр г), что свидетельствует об отсутствии процесса термовосстановления ионов Mo. В УФ-об-

ласти спектра при этом наблюдается дальнейшее уменьшение интенсивности полос и сдвиг края полосы поглощения в коротковолновую область спектра (рис. 2, спектры в, г).

Таким образом, термовакuumная обработка образцов молибденсодержащего кремнезема практически не приводит к изменению валентного состояния ионов молибдена на поверхности. Наблюдаемое уменьшение интенсивности полос поглощения в УФ-области спектра и гипсохромный сдвиг длинноволнового края полосы поглощения мы связываем с изменением структурного состояния ионов Mo(VI) на поверхности носителя в процессе термовакuumной обработки.

Известно, что для различных полиоксосоединений Mo(VI) уменьшение степени полимеризации (уменьшение длины цепи Mo–O–Mo в полиоксоанионах) сопровождается сдвигом длинноволнового края полосы поглощения в коротковолновую область [18]. Поэтому наблюдаемый нами в электронных спектрах диффузного отражения гипсохромный сдвиг полос поглощения свидетельствует об уменьшении степени полимеризации в нанесенной на поверхность дисперсного кремнезема молибденоксидной фазе. Уменьшение интенсивности полос в УФ-области спектра может быть связано либо с изменением строения полимолибдатных соединений, либо с уменьшением содержания ионов Mo на поверхности. Однако результаты химического анализа свидетельствуют о том, что при термовакuumировании не происходит значительного уменьшения концентрации молибдена в поверхностном слое носителя. Это позволяет утверждать, что наблюдаемые в спектрах изменения связаны только с диспергированием нанесенной молибденоксидной фазы на поверхности носителя.

Отметим, что поверхность дисперсного кремнезема принимает непосредственное участие в процессе диспергирования ионов Mo. В ИК-спектрах образцов Mo/SiO_2 при повышении температуры вакуумирования наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения, соответствующей силанольным группам (рис. 4). Это свидетельствует о том, что диспергирование молибденоксидной фазы на поверхности сопровождается ее закреплением за счет взаимодействия с группами $\equiv\text{Si-OH}$.

Из совокупности полученных результатов можно сделать вывод: при гидролизе привитых молибденхлоридных групп происходит образование полимолибдатной фазы на поверхности SiO_2 . При термовакuumировании происходят деполимеризация и диспергирование молибденоксидной фазы, не сопровождающиеся восстановлением ионов молибдена. При этом силанольные группы, восстанавливающиеся при гидролизе молибденхлоридных групп, участвуют в закреплении на

поверхности носителя диспергированного оксида молибдена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sacceres C.V., Fierro J.L.G., Lazaro J. et al.* // *J. Catal.* 1990. V. 122. № 1. P. 113.
2. *Марграф Т., Лейер Дж., Таглауэр Е., Кнозингер Х.* // Тез. докл. Междунар. конф., посвященной памяти акад. Г.К. Борескова, "Проблемы современного катализа". Новосибирск, 1989. Ч. I. С. 273.
3. *Patterson W.R., Taylor S.D.* // *J. Catal.* 1988. V. 114. № 2. P. 460.
4. *Ogata A., Kazusaka A., Yamazaki A., Enio M.* // *Chem. Lett.* 1989. № 1. P. 15.
5. *Alyea E.C., Brown K.F., Fisher K.J.* // 11th Can. Sym. on Catal, July 15–18, 1990, Halifax, N.S., Canada. P. 264–CA.
6. *Marcinkowska K., Rodrigo L., Kaliaguine S., Rob-erge P.C.* // *J. Mol. Catal.* 1985. V. 33. № 2. P. 189.
7. *Бородягин Б.О., Олифиренко В.В., Пак В.Н.* // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. № 4. С. 1002.
8. *Xie Y., Gui L., Liu Y. et al.* // 8th Intern. Congr. on Catal. Berlin (West), 1984, 2–6 July. Proceedings V-147.
9. *Payen E., Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J.P.* // *J. Raman Spectr.* 1986. V. 17. № 3. P. 233.
10. *Ellis R., Olson R.V.* // *Anal. Chem.* 1950. V. 22. № 2. P. 328.
11. *Шукарев С.С., Василькова И.В., Шарупин Б.Н.* // *Журн. общ. химии.* 1956. Т. 26. № 8. С. 2093.
12. *Гоменюк А.А., Бабич И.В., Плюто Ю.В., Чуй-ко А.А.* // *Укр. хим. журн.* 1993. Т. 59. № 3. С. 269.
13. *Тертых В.А., Павлов В.В., Ткаченко К.Н., Чуй-ко А.А.* // *Теорет. и эксперим. химия.* 1975. Т. 11. № 3. С. 415.
14. *Che M., Louis C., Sojka Z.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1989. V. 85. № 12. P. 3939.
15. *Fricke R., Hanke W., Ohlmann G.* // *J. Catal.* 1983. V. 79. № 1. P. 1.
16. *Che M., Louis C., Tatibouet J.M.* // *Polyhedron.* 1986. V. 5. № 1/2. P. 123.
17. *Климчук Е.Г., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1983. № 7. С. 1488.
18. *Fournier M., Louis C., Che M. et al.* // *J. Catal.* 1989. V. 119. № 2. P. 400.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:661.183.2

ОСОБЕННОСТИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН В ПРИСУТСТВИИ ФОСФАТОВ НАТРИЯ

© 2000 г. А. А. Морозова

Национальная академия наук Белоруссии, Институт общей и неорганической химии, Минск

Поступила в редакцию 22.02.99 г.

Методом адсорбции–десорбции паров бензола изучены структурно-сорбционные характеристики волокнистых углеродных адсорбентов. Показано, что для интенсификации процесса их получения путем активирования углеродных волокон в качестве активирующих добавок можно использовать моно-, ди-, орто- или триполифосфат натрия. На основании обобщения экспериментального материала сделан вывод о роли добавок в процессе получения углеродных адсорбентов, обладающих заданной пористой структурой.

Влияние неорганических добавок на процесс образования турбостратных структур углерода или графитовой составляющей не только не отрицается, а напротив, в последнее время находят новые подтверждения. Так, автором работы [1] было обнаружено появление графитовой составляющей при нагревании до 800–1100°C кокса из поливинилхлорида под давлением 300 МПа в присутствии фтористого кальция и гидроксида кальция. Роль указанных компонентов сводится не только к последовательному образованию и разложению карбидов и выделению графита из пересыщенных твердых растворов металлов, но и к селективному взаимодействию с различными структурными дефектами.

В ранее выполненных нами исследованиях [2–5] показано, что присутствие хлоридов Al, K, Na и Li в углеродном волокнистом материале (УВМ) снижает температуру, при которой начинается взаимодействие углерода с активатором, при этом обгар и прочностные показатели изменяются с ростом температуры активирования с меньшей скоростью, чем для образцов УВМ без исследуемой добавки. Основная причина состоит в том, что присутствие добавки еще на стадии карбонизации [3, 4] оказывает структурирующее действие, что в конечном итоге повышает выход УВМ, способствует образованию турбостратных форм углерода и улучшает прочностные показатели.

Благодаря более высокой структурной упорядоченности углеродной матрицы такие УВМ обладают однородной по всему объему волокна реакционной способностью в процессе последующего активирования, жидкофазного окисления, аминирования, что позволяет получать микропористые волокнистые адсорбенты (ВАУ), иониты (ВУИ) и катализаторы. Это так называемые сорбционно-активные углеродные волокнистые

материалы (СУВМ), которые наряду с комплексом свойств, характерных для обычных УВМ [6–9], обладают и другими ценными свойствами, например, заданной пористостью [2, 10], сорбционной [5, 11] и каталитической активностью [12]. Тем самым расширяются перспективные области их практического использования [2, 9]. В этой связи исследование процесса получения новых разновидностей СУВМ с определенными нормированными свойствами (прежде всего, заданной и регулируемой пористостью) является весьма актуальной задачей.

Данная работа продолжает наши исследования по созданию новых разновидностей СУВМ и расширению их ассортимента. Целью исследования является изучение влияния природы фосфорсодержащей добавки на процесс активирования углеродных волокнистых материалов и особенности формирования пористости в процессе получения адсорбентов на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного УВМ использовали жгутное углеродное волокно марки “Углен”. В качестве фосфорсодержащей добавки применяли моно-, ди-, орто- и триполифосфат натрия, которые вводили в углеродное волокно (УВ) путем пропитки его раствором указанной соли в течение 20 мин. После отжима УВ сушили на воздухе в течение 2–3 сут. Активирование предварительно высушенного УВ проводили в одинаковых условиях по методике, описанной ранее [13, 14].

Критериями в выборе параметров процесса активирования (в частности, температуры и продолжительности), обеспечивающих оптимальные сорбционные характеристики волокнистого углеродного адсорбента, служили потеря массы

при активировании (обгар) и статическая сорбционная емкость по бензолу.

Методом адсорбции–десорбции паров бензола изучали структурно-сорбционные характеристики волокнистых углеродных адсорбентов. Изотермы адсорбции–десорбции паров бензола измеряли на вакуумной установке с весами Мак-Бена при 25°C. Перед каждым опытом образцы ВАУ тренировали в течение 3–4 ч при 300°C и остаточном давлении 10^{-4} мм рт. ст. Полученные данные обрабатывали по соответствующим уравнениям теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [15, 16] и рассчитывали структурные характеристики микропор: W_0 – предельный объем адсорбционного пространства микропор, E – характеристическую энергию адсорбции в микропорах, X – полуширину щелевидной модели микропор. Определяли объем различных видов пор, в частности, микро- ($V_{ми}$), мезо- ($V_{ме}$), предельный сорбционный объем (V_s), а также удельную поверхность мезопор ($S_{ме}$).

Различные температурно-временные режимы активирования УВ в атмосфере перегретого водяного пара приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлена зависимость сорбционной емкости ВАУ от продолжительности активирования. При сравнении полученных данных видно, что все исследуемые добавки повышают сорбционную емкость углеволокнистых адсорбентов. Несколько иная картина наблюдается для УВ, содержащих триполифосфат натрия (кривая 5). В первые 80–90 мин процесса активирования сорбционная емкость таких ВАУ ниже, чем у образцов серий 1–4 (см. табл. 1). При дальнейшем увеличении времени активирования до 100–110 мин емкость ВАУ резко повышается и для образца, активированного в течение 130 мин, становится выше, чем у образцов серий 1, 3, 4.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции–десорбции паров бензола для отдельных образцов углеволокнистых адсорбентов, в табл. 2 – основные параметры их пористой структуры.

Анализ полученных данных показывает, что на адсорбционно-структурные характеристики полученных ВАУ существенное влияние оказывает неорганическая добавка, введенная в УВ до активирования. В частности, ВАУ, полученные на основе немодифицированного УВ (рис. 2а), обладают смешанной пористой структурой, о чем свидетельствует S-образный вид изотерм и наличие петли гистерезиса. ВАУ, полученные путем активирования УВ в присутствии NaH_2PO_4 (рис. 2б), обладают развитой системой микропор. Изотермы для таких образцов при $p/p_s = 0.1–0.2$ выходят на плато, и дальнейшее увеличение отношения p/p_s до 0.8–0.9 практически не приводит к возрастанию степени заполнения объема пор.

Таблица 1. Температурно-временные режимы активирования жгутового углеродного волокна в присутствии моно-, ди-, орто- и триполифосфата натрия (температура активирования $840 \pm 10^\circ\text{C}$, расход пара 70 г/ч)

τ_a	m'	m''	Δm	CSE
серия 1				
20	12.72	10.93	14.1	0.20
40	12.98	9.48	27.0	0.31
60	14.05	9.12	35.1	0.38
90	13.35	7.56	43.4	0.44
110	13.65	7.24	47.0	0.48
115	13.89	6.33	54.4	0.49
130	14.11	4.48	68.3	0.54
серия 2				
20	9.16	7.14	20.7	0.20
40	8.41	6.55	30.7	0.27
60	8.57	4.62	46.1	0.40
90	8.55	4.38	48.8	0.50
110	8.48	3.04	64.2	0.61
130	8.91	2.14	76.0	0.75
серия 3				
20	10.53	8.46	19.7	0.24
40	11.50	7.38	36.0	0.31
60	11.55	5.49	52.5	0.42
100	10.44	4.60	56.0	0.50
120	10.28	3.92	62.0	0.54
серия 4				
20	10.51	8.00	24.0	0.24
40	10.60	7.80	26.5	0.28
60	10.40	6.60	36.5	0.38
80	10.34	5.26	49.2	0.44
100	9.94	4.09	51.9	0.50
120	10.80	3.30	69.5	0.62
серия 5				
20	8.95	7.31	18.3	0.18
40	8.93	6.48	27.6	0.26
60	9.05	5.59	38.2	0.34
90	9.05	4.60	49.3	0.45
110	9.20	3.92	57.4	0.52
130	9.28	2.39	74.2	0.68

Обозначения: серия 1 – УВ без обработки, серии 2–5 – УВ, обработанное 0.15 М растворами NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ соответственно: τ_a – время активирования, мин; m' , m'' – масса волокна до и после активирования, г; Δm – потеря массы при активировании (обгар), мас. %; CSE – статическая сорбционная емкость по бензолу, г/г.

При сравнении данных табл. 2 видно, что исследуемая добавка способствует развитию в процессе прогрессирующего активирования повышенного объема пор. Такие адсорбенты облада-

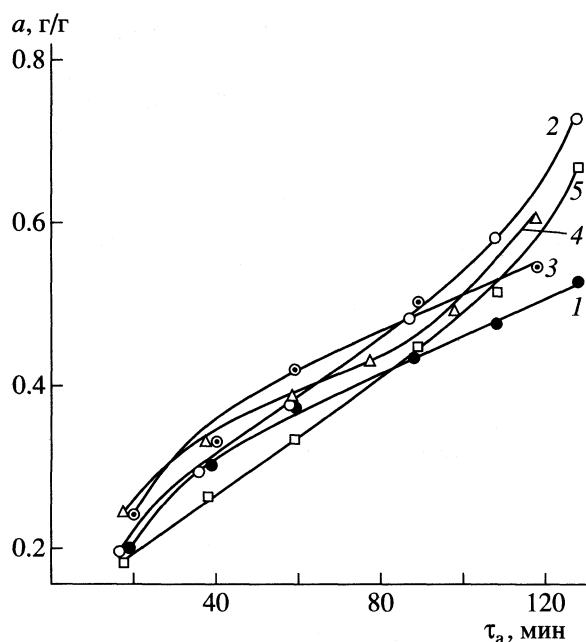


Рис. 1. Зависимости сорбции паров бензола (a) углеродистыми адсорбентами от продолжительности активирования. Номера кривых соответствуют номерам серий в табл. 1.

ют максимальным значением V_s (до $1.08 \text{ см}^3/\text{г}$), который преимущественно представлен микропорами. Объем микропор для таких ВАУ достигает значительных величин (до $0.91 \text{ см}^3/\text{г}$). Размер их колеблется в зависимости от обгара от 0.20 до 0.90 нм , соотношение $V_{\text{ми}}/V_s$, как видно из табл. 2,

близко к единице, и только для образца ВАУ с обгаром 76% эта величина меньше 0.9 и составляет 0.84 . Анализ данных, проведенный согласно ТОЗМ, показывает, что такие ВАУ имеют сложную микропористую структуру, которую можно рассматривать как результат наличия в адсорбенте двух независимых микропористых структур с различными значениями W_0 , E и X , т.е. пористую структуру таких адсорбентов можно представить как суперпозицию ультрамикропор с эффективным радиусом $0.2\text{--}0.7 \text{ нм}$ и супермикропор (более крупных пор) с радиусом $0.7\text{--}2.0 \text{ нм}$. Аналогичным образом влияют и другие исследуемые добавки на развитие пористости в процессе прогрессирующего активирования УВ.

На примере добавки $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ изучено влияние концентрации пропитывающего раствора на пористую структуру и адсорбционно-структурные характеристики ВАУ. С этой целью УВ обрабатывали 0.05 , 0.10 и 0.15 М раствором $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Активирование УВ без добавки и УВ, содержащих триполифосфат натрия, проводили в одинаковых условиях в течение 120 мин . Основные параметры пористой структуры полученных ВАУ приведены в табл. 3, на рис. 3 изображены изотермы сорбции паров бензола. Анализ полученных данных показывает, что изотермы сорбции паров бензола круто поднимаются вверх в области малых относительных давлений. В интервале $p/p_s = 0.2\text{--}0.9$ имеется гистерезис для ВАУ, полученных на основе УВ без обработки (кривая 1), и для ВАУ, полученных на основе УВ, обработанных 0.05 и 0.10 М раствором $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (кривые 2, 3).

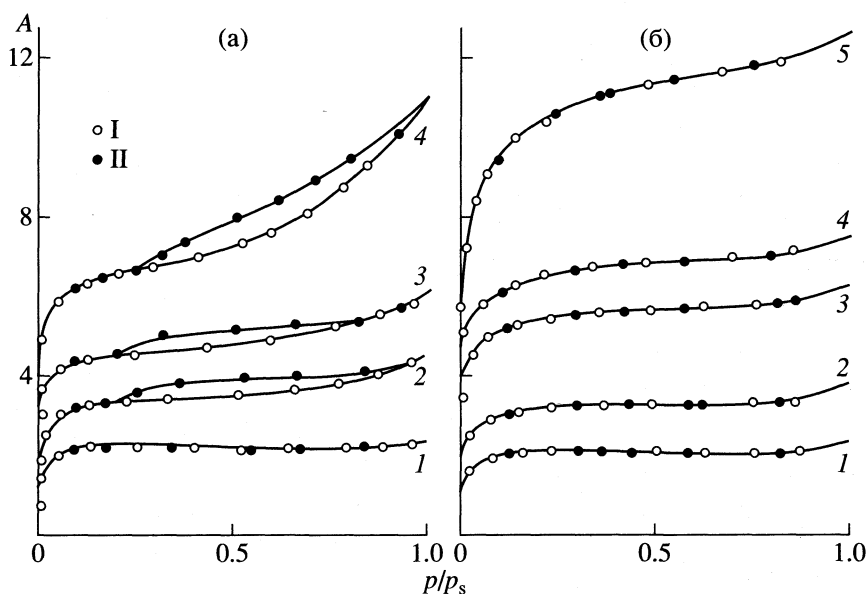


Рис. 2. Изотермы адсорбции (I) – десорбции (II) паров бензола (A – количество адсорбированного бензола (моль/кг); p/p_s – относительное давление паров бензола) для волокнистых угольных адсорбентов: а – для ВАУ, полученных на основе немодифицированных УВ (серия 1) с обгаром 14.1 (1), 35.1 (2), 43.4 (3) и $68.3 \text{ мас. } \%$ (4); б – для ВАУ (серия 2) с обгаром 20.7 (1), 30.7 (2), 48.8 (3), 64.2 (4) и $76.0 \text{ мас. } \%$ (5).

В случае углеволоконистых адсорбентов, полученных на основе УВ, обработанных 0.15 М раствором $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (кривая 4), на изотерме сорбции гистерезис исчезает, пористая структура для таких образцов представлена преимущественно микропорами, о чем свидетельствует форма изотермы сорбции–десорбции.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что для получения ВАУ, обладающих смешанной пористой структурой и оптимальным объемом V_s , в качестве исходного сырья лучше использовать УВМ, обработанный 0.05 М раствором фосфорсодержащей добавки, тогда как для получения ВАУ, обладающих однородной пористой структурой, необходимо использовать более концентрированные растворы (0.15 М и выше).

На основании обобщения экспериментальных данных, полученных нами ранее [13, 14] и приведенных в данной работе, можно высказать суждение о роли исследуемых добавок в процессе получения новых разновидностей УВМ.

1. Роль исследуемой добавки, введенной в гидратцеллюлозный волоконистый материал (ткань, волокно, нетканое полотно и т.д.) перед карбонизацией, заключается в их структурирующем действии на угольную матрицу конечного продукта, а также повышает выход и прочностные показатели УВМ. Причем свойства полученных УВМ определяются не только видом и общим содержанием добавки, а в значительной степени ее составом и характером распределения по объему волокна.

2. Другим интересным следствием применения исследуемых добавок на стадии карбонизации является резкое сокращение времени пиролиза: скорость нагрева исходного целлюлозного сырья может составлять 5–10 вместо 1–2 К/ч [14]. Данное обстоятельство, очевидно, можно объяснить дополнительной защитой аморфных микрообластей волокна от интенсивного окисления при повышении температуры термообработки. Полученные нами данные находятся в хорошем соответствии с результатами исследований [6, 7, 9, 17], в которых показано, что процесс пиролиза начинается прежде всего в аморфных микрообластях волокна, и лишь при дальнейшем значительном повышении температуры распространяется на более упорядоченные (турбостратные) области.

Еще более отчетливо такое действие неорганических добавок проявляется на примере моно-, ди-, орто- и триполифосфата натрия, введенных в предварительно карбонизованный материал (УВМ). Структурирующее и активирующее их действие, как видно из рис. 3, проявляется уже при небольшом содержании (0.5–1.0 мас. %) фосфорсодержащей добавки в УВМ. С ростом концентрации пропитывающего раствора (рис. 3, кривые 3, 4), а следовательно, и содержания до-

Таблица 2. Основные параметры пористой структуры ВАУ первой и второй серий (номера серий соответствуют табл. 1)

Δm	W_0	E	X	$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$	V_s	$V_{\text{ми}}/V_s$
серия 1							
14.1	0.21	26.9	0.48	0.20	0.01	0.21	0.95
27.0	0.24	26.9	0.48	0.24	0.16	0.40	0.60
35.1	0.28	24.9	0.52	0.25	0.19	0.44	0.56
43.4	0.41	20.8	0.63	0.36	0.21	0.57	0.63
68.3	0.44	18.3	0.71	0.44	0.58	1.02	0.43
серия 2							
20.7	0.21	21.9	0.59	0.18	0	0.18	1.00
30.7	0.33	19.9	0.65	0.27	0.02	0.29	0.93
48.8	0.53	16.5	0.79	0.49	0.03	0.51	0.96
64.2	0.69	14.7	0.88	0.57	0.05	0.62	0.91
76.0	1.00	14.7	0.88	0.91	0.17	1.08	0.84

Обозначения: Δm – обгар, мас. %; W_0 – предельный объем адсорбционного пространства микропор, $\text{см}^3/\text{г}$; E – характеристическая энергия адсорбции в микропорах, $\text{кДж}/\text{моль}$; X – полущирина щелевидной модели, микропор, нм ; $V_{\text{ми}}$ и $V_{\text{ме}}$ – объем микропор, и мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$; V_s – предельный сорбционный объем, $\text{см}^3/\text{г}$.

Таблица 3. Основные параметры пористой структуры ВАУ, полученных путем активирования жгутового углеродного волокна в присутствии триполифосфата натрия ($[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$)

$[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}], \text{M}$	Δm	W_0	E	X	$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$	V_s	$S_{\text{ме}}$
0	67.0	0.44	18.7	0.71	0.44	0.58	1.02	239.8
0.05	66.0	0.54	18.3	0.71	0.55	0.60	1.15	256.0
0.10	64.2	0.71	19.8	0.65	0.55	0.49	1.04	178.0
0.15	63.1	0.84	19.8	0.65	0.56	0.26	0.82	<50.0

Обозначения: $S_{\text{ме}}$ – удельная поверхность мезопор, $\text{м}^2/\text{г}$; остальные обозначения и размерность величин см. табл. 2.

бавки в УВМ процесс активирования направлен в сторону развития более тонкой и однородной пористости. Судя по величине E (табл. 3), равной 19.8 $\text{кДж}/\text{моль}$, размеры микропор для таких ВАУ не превышают 0.7–1.0 нм .

Участие исследуемых добавок в формировании упорядоченных (турбостратных) форм углерода, на наш взгляд, может быть связано с протеканием одного или одновременно нескольких процессов, в частности таких как: образование устойчивых связей между углеродом и добавкой или продуктами ее термопревращений; образова-

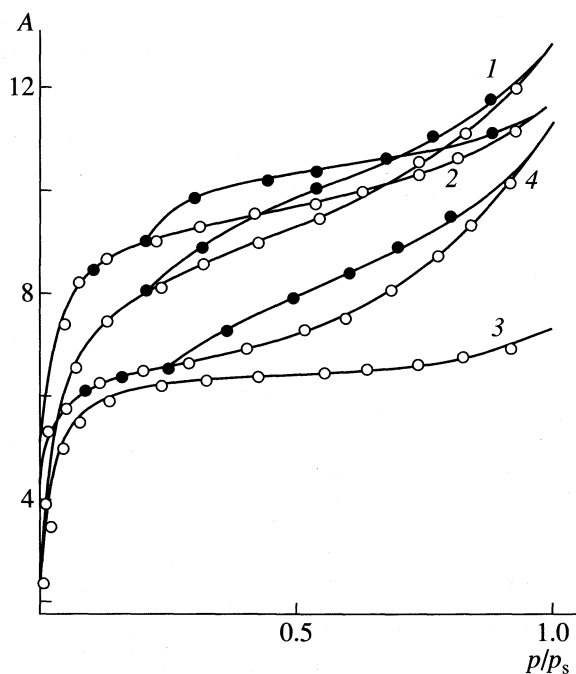


Рис. 3. Изотермы адсорбции (I) – десорбции (II) паров бензола (A – количество адсорбированного бензола (моль/кг), p/p_s – относительное давление паров бензола) для волокнистых угольных адсорбентов, полученных на основе УВ, пропитанных 0.05 (1), 0.10 (2), 0.15 М (3) раствором $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, и ВАУ, полученных на основе немодифицированных УВ (4).

ние слоистых соединений внедрения или твердых растворов внедрения и др.

Влияние фосфорсодержащих добавок проявляется, очевидно, в образовании устойчивых фосфоруглеродных связей, благодаря которым входящий в структуру СУВМ фосфор не удаляется. Его содержание достигает значительных величин (до 1–2 мас. %). Механизм этого действия зависит в большей степени от количества используемой добавки. Причем такое действие оказывают не сами добавки, а продукты их термического превращения. Например, в случае использования $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – это моно- и пиррофосфат натрия [14].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что для интенсификации

процесса получения углеродных адсорбентов с регулируемой в широких пределах пористостью возможно использование моно-, ди-, орто- и триполифосфата натрия, которые одновременно являются структурообразователями, активаторами и существенно улучшают свойства адсорбентов.

Установлено, что для получения тонкопористых адсорбентов для обработки исходного сырья лучше использовать 0.15 М растворы вышеуказанных добавок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Noda T. // Carbon. 1968. V. 6. № 2. P. 125.
2. Ермоленко И.Н., Морозова А.А., Люблинер И.П. Сорбционно-активные угольные материалы и перспективы их использования в народном хозяйстве. Минск.: БелНИИТИ, 1976. 42 с.
3. Морозова А.А., Ермоленко И.Н. // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. С. 905.
4. Ермоленко И.Н., Морозова А.А., Старк И.М. // Там же. 1982. № 12. С. 2655.
5. Морозова А.А., Ермоленко И.Н. // Там же. 1983. № 11. С. 608.
6. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. 375 с.
7. Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы. М.: Энергия, 1979. 319 с.
8. Левит Р.М. Электропроводящие химические волокна. М.: Химия, 1986. 200 с.
9. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Минск: Наука и техника, 1982. 271 с.
10. Морозова А.А., Ермоленко И.Н. // Докл. АН БССР. 1981. Т. 25. № 9. С. 828.
11. Морозова А.А., Ермоленко И.Н., Лыга Л.К. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 12. С. 2777.
12. Морозова А.А., Обрубов В.А., Ермоленко И.Н., Щукин В.П. // Там же. 1985. № 8. С. 1740.
13. Морозова А.А. // Хим. волокна. 1998. № 3. С. 22.
14. Морозова А.А., Брежнева Ю.В. // Там же. 1997. № 1. С. 27.
15. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВХАЗ, 1973. 44 с.
16. Плавник Г.М., Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. № 5. С. 793.
17. Синдо А. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 2. С. 301.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 532.64:532.68

**АВТОАДСОРБЦИЯ АТОМОВ И ОБОГАЩЕНИЕ
ВАКАНСИЯМИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕТАЛЛОВ**

© 2000 г. Ю. Я. Андреев

Московский государственный институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 17.03.99 г.

На основе термодинамического анализа равновесия между поверхностным слоем (ПС) и объемом металла показано, что избыток поверхностной энергии Гиббса равен избытку химического потенциала вакансий в ПС (адсорбция вакансий). Установлено, что на межфазной поверхности пар–твёрдый металл этот избыток уравнивается адсорбцией собственных атомов (автоадсорбция). Приведена методика расчета величины автоадсорбции.

В основе предлагаемого анализа состояния поверхности металлов лежит вакансионная термодинамическая модель поверхностного слоя (ПС) гранцентрированных кубических (ГЦК) металлов [1, 2]. Согласно этой модели, избыточная внутренняя поверхностная энергия ΔU_s возникает как результат разрыва атомных связей в первоначально совершенном кристалле и последовательного перехода атома из объема (рисунок) в устойчивое адсорбированное состояние с образованием вакансии. Суммарное изменение энергии поверхности кристалла оценивается как

$$\Delta U_s = (12 - 6)\Delta H_{\text{sub}}^\circ / 6r - (6 - z_{\text{ads}})\Delta H_{\text{sub}}^\circ / 6r, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{sub}}^\circ$ – стандартная теплота сублимации металла, r – коэффициент релаксации энергии атомных связей при образовании вакансии, z_{ads} – координационное число адатома.

Первый член правой части уравнения (1) равен энтальпии образования вакансии в объеме кристалла $\Delta_f H_{V(b)}$, второй – энтальпии автоадсорбции атома ΔH_{ads} при его переходе из излома ступени (кинк-положение) в адсорбированное состояние на плоскости террасы, так что уравнение (1) представляется в виде

$$\Delta U_s = \Delta_f H_{V(b)} - \Delta H_{\text{ads}}. \quad (2)$$

В адсорбционном поле дальнего действия адсорбционных сил распространяется на пять–шесть атомных слоев [3]. В этом поверхностном слое (ПС) снижается порог энергии, необходимой для образования вакансии на величину ΔH_{ads} , так что энтальпия образования вакансии в ПС будет

$$\Delta_f H_{V(s)} = \Delta_f H_{V(b)} - \Delta H_{\text{ads}}. \quad (3)$$

Величина $\Delta_f H_{V(s)}$ существенно меньше $\Delta_f H_{V(b)}$, что соответствует обогащению ПС кристалла вакансиями (адсорбция вакансий в ПС). С учетом энтропийного фактора величина избыточной по-

верхностной энергии Гиббса ΔG_s определяется формулой

$$\Delta G_s = \Delta_f H_{V(b)} - \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_s, \quad (4)$$

где ΔS_s – избыточная поверхностная энтропия. При допущении $\Delta S_s = \Delta S_m$ (ΔS_m – энтропия плавления металла) получена формула для средней концентрации (мол. доли) вакансий в ПС [1]

$$N_{V(s)} = \exp(\Delta S_m/R) \times \exp[-(\Delta_f H_{V(b)} - \Delta H_{\text{ads}})/RT]. \quad (5)$$

Величина $\Delta S_m/R$ для ГЦК-металлов составляет 1–2 э.е., что соответствует оценочной величине $\Delta_f S_{V(b)}/R$ ($\Delta_f S_{V(b)}$ – энтропия образования вакансий в объеме металла) для тех же металлов. С учетом этого приближения обогащение ПС вакансиями (средняя величина мольной доли вакансий в ПС металла) определяется [2] как

$$N_{V(s)} = \exp(\Delta_f S_{V(b)}/R) \exp[-\Delta_f H_{V(s)}/RT]. \quad (6)$$

Из уравнений (1)–(6) вытекает основной результат термодинамического анализа состояния

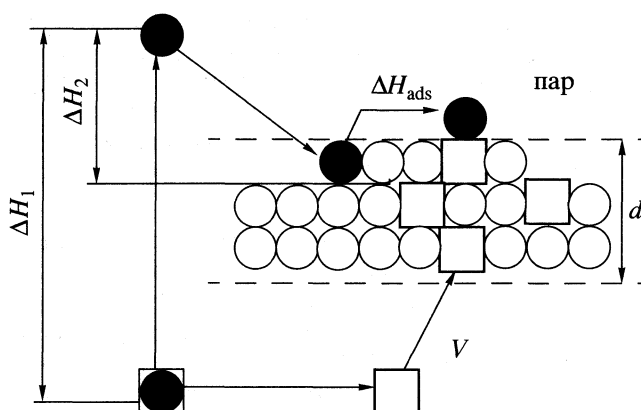


Схема элементарных процессов образования адсорбированного атома (●): объем металла (V) → пар → полукристалл → терраса, и образования вакансии (□): объем металла (V) → ПС; d – толщина ПС.

поверхности ГЦК-металлов

$$\Delta G_s = -RT \ln N_{V(s)}. \quad (7)$$

Цель данной работы – определить термодинамическое условие равновесия между фазами ПС и объема любого металла, склонного к образованию вакансий, и в рамках развитой вакансионной термодинамической модели ПС металлов определить роль адсорбции вакансий и автоадсорбции атомов для равновесного состояния поверхности металлов.

УСЛОВИЕ РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ ПС И ОБЪЕМОМ МЕТАЛЛА

Для физической химии поверхности наиболее существенным является вопрос о конкретном содержании общего условия этого равновесия – о равенстве химических потенциалов атома в ПС $\mu_{A(s)}$ и в объеме $\mu_{A(b)}$. Развитие гиббсовской термодинамики поверхности исторически шло от анализа энергетики поверхности жидких растворов. Жуховицкий [4], а затем Гуггенгейм [5] вывели уравнение для поверхностной энергии жидкого раствора. Согласно Жуховицкому, равенство химических потенциалов i -го компонента в ПС и в середине раствора достигается за счет того, что ПС растянут силой поверхностного натяжения σ , так что

$$\mu_{i(s)} - \sigma A_i = \mu_{i(b)}.$$

При этом формально допускается, что это соотношение справедливо и для атомов чистого компонента в виде равенства

$$\mu_{A(s)} - \mu_{A(b)} = \sigma A, \quad (8)$$

где σ – величина поверхностной энергии Гиббса, отнесенная к единице площади (поверхностное натяжение); A – величина площади поверхности одного моля металла (молярная поверхность).

Формула (8) широко используется в литературе (см. например [5]), посвященной термодинамике твердых растворов металлов. Однако ее применение остается под вопросом, так как понятие химического потенциала атома относится к его энергетическому состоянию в растворе, но не в чистом металле.

Чтобы преодолеть это противоречие, будем рассматривать чистый металл как твердый раствор атомов и вакансий, что позволяет использовать химические потенциалы атомов μ_A и вакансий μ_V . Кроме того, будем рассматривать металл как изолированную систему, состоящую из фазы поверхностного слоя (s) и объема (b). В процессе установления равновесия между ними изменение энергии Гиббса в системе составит

$$dG = dG_{(s)} + dG_{(b)}. \quad (9)$$

Изменение энергии Гиббса в каждой фазе связано с переходом атомов и вакансий из одной фазы в другую:

$$dG_{(s)} = \mu_{A(s)} dn_{A(s)} + \mu_{V(s)} dn_{V(s)}, \quad (10)$$

$$dG_{(b)} = \mu_{A(b)} dn_{A(b)} + \mu_{V(b)} dn_{V(b)}, \quad (11)$$

где $\mu_{A(s)}$, $\mu_{A(b)}$, $\mu_{V(s)}$, $\mu_{V(b)}$ – химические потенциалы атомов A и вакансий V соответственно в фазах (s) и (b), а $dn_{A(s)}$, $dn_{A(b)}$, $dn_{V(s)}$, $dn_{V(b)}$ – изменение количества атомов и вакансий в тех же фазах. Общее количество узлов в объеме кристаллической решетки ($n = n_{A(b)} + n_{V(b)}$) и в поверхностной фазе ($n = n_{A(s)} + n_{V(s)}$) сохраняется постоянным и, следовательно,

$$dn_{A(b)} = -dn_{V(b)}, \quad (12)$$

$$dn_{A(s)} = -dn_{V(s)}. \quad (13)$$

Используя уравнения (9)–(13), получим

$$dG = (\mu_{A(b)} - \mu_{V(b)}) dn_{A(b)} + (\mu_{A(s)} - \mu_{V(s)}) dn_{A(s)}. \quad (14)$$

В изолированной системе условие равновесия $dG = 0$ достигается перераспределением массы атомов между фазами, так что $dn_{A(b)} = dn_{A(s)}$, и из (14) получаем равенство:

$$\mu_{A(s)} - \mu_{A(b)} = \mu_{V(s)} - \mu_{V(b)}, \quad (15)$$

которое является условием равновесия между поверхностной и объемной фазами металла. Это условие можно сформулировать следующим образом: если металл склонен к образованию вакансий в объеме кристаллической решетки, то в поверхностном слое избыток химического потенциала атомов (левая часть равенства) равен избытку химического потенциала вакансий (правая часть). В соответствии с общим характером вывода равенства (15), оно применимо ко всем металлам и, возможно, неметаллам, образующим вакансии в кристаллической решетке.

Рассмотрение равновесия между ПС и объемом металла в рамках изолированной системы и вывод о существовании избытка химического потенциала вакансий в ПС металла не дают ответа на вопрос о том, какие силы отвечают за компенсацию энергии разорванных атомных связей на межфазной границе. Традиционно считается, что избыток химического потенциала атомов в ПС уравнивается растягивающей силой поверхностного натяжения [4] согласно уравнению (8). Под действием этой силы ПС подвергается деформации, что приводит к изменению положения атомов в кристаллической решетке и химического потенциала атомов в ПС (условие механического равновесия в ПС).

Иной подход вытекает из условия равновесия (15):

1) мерой избытка поверхностной энергии является избыточная концентрация разорванных атомных связей в виде избыточных вакансий в ПС, т.е.

$$\Delta G_s = \mu_{V(s)} - \mu_{V(b)}; \quad (16)$$

2) избыточная поверхностная энергия металла уравнивается энергией межфазного взаимодействия. Контактующая фаза может быть в парообразном, жидком или твердом состояниях. Из пара или жидкости на свободной поверхности кристалла адсорбируются собственные атомы (автоадсорбция). Энергия автоадсорбции уравнивает избыточную энергию вакансий в ПС металла. Если два кристалла (бикристалл) имеют общую (специальную) границу [6], то можно полагать, что в этом случае энергия атомов в граничном слое уравнивает избыточную энергию вакансий в ПС.

В случае отсутствия в контактирующей фазе собственных атомов компенсация избыточной энергии вакансий в ПС может происходить за счет адсорбции чужеродных атомов или молекул. Очевидно, возможен также случай конкурирующей адсорбции между собственными и чужеродными атомами. Достижение равновесия (15) и появление избыточной концентрации вакансий в ПС становятся возможными только при достаточно высокой подвижности атомов за счет высокой температуры. Если такое равновесие отсутствует, то нельзя говорить об энергии Гиббса для поверхности металла, и реальная (неравновесная) поверхностная энергия ΔG_s^* будет больше ΔG_s . Однако и в этом случае можно допустить, что $\Delta G_s^* = -RT \ln N_{V(s)}^*$ при $N_{V(s)}^* < N_{V(s)}$ [2].

АВТОАДСОРБЦИЯ АТОМОВ НА СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

В модели поверхности металла Косселя–Странского адсорбированные атомы являются обязательным структурным элементом поверхности, определяющим процесс кристаллизации и декристаллизации металлов. Однако часто структуру поверхности твердого металла отождествляют со структурой поверхности жидкости, рассматривая поверхность твердого металла всего лишь как моно- или полислой в несколько атомных слоев [7], игнорируя возможную автоадсорбцию атомов. С другой стороны, известно, что адсорбция атомов или молекул из внешней среды снижает поверхностное натяжение твердых металлов [3, 7]. Это влияние описывается адсорбционным уравнением Гиббса

$$\Delta \sigma = -\Delta \mu_{ad} \Gamma, \quad (17)$$

которое можно применить к автоадсорбции атомов. Для этого используем тот же метод, что и при рассмотрении избыточной поверхностной энергии, связанной с образованием вакансий. А именно, начальное термодинамически неустойчивое состояние совершенного бесконечного кристалла (кристалл не имеет поверхности) сменяется равновесным состоянием кристалла со структурой поверхности, состоящей из адсорбированного слоя и нижележащего ПС, обогащенного вакансиями. Для начального состояния мольная доля атомов в любой плоскости берется как $N_A^\circ = 1$, что соответствует стандартной величине химического потенциала атомов μ° . Тогда конечное состояние адсорбированного слоя характеризуется химическим потенциалом адатомов

$$\mu_{ads} = \mu^\circ + RT \ln N_{ads},$$

так что в уравнении (17) $\Delta \mu_{ads} = RT \ln N_{ads}$. Образование поверхности кристалла сопровождается ростом удельной поверхностной энергии от нуля до σ , так что в уравнении (17) $\Delta \sigma = \sigma$. Поэтому уравнение (17) для автоадсорбции будет иметь вид

$$\sigma \Gamma_A^{-1} = -RT \ln N_{ads}, \quad (18)$$

где N_{ads} – мольная доля адатомов на свободной поверхности металла. Следует определить величину Γ_A в случае автоадсорбции. В объеме кристалла образование вакансий приводит к снижению концентрации атомов от $N_A^\circ = 1$ до величины

$$N_{A(b)} = 1 - \exp(-\Delta_f G_{V(b)}/RT). \quad (19)$$

Повышение концентрации вакансий в ПС означает, что средняя концентрация атомов в этом слое еще более уменьшается, и с учетом (6) она будет равна

$$N_{A(s)} = 1 - \exp[-(\Delta G_V^f - \Delta H_{ads})/RT]. \quad (20)$$

Величину $N_{A(s)}$ можно трактовать как меру гиббсовской адсорбции атомов (Γ_A , моль/м²), связанной с концентрацией атомов в объеме совершенного кристалла (равной A^{-1}): $N_{A(s)} = \Gamma_A A$. Однако из формулы (20) видно, что численное значение $N_{A(s)}$ мало отличается от единицы, что позволяет принять $\Gamma_A^{-1} = A$. Подставляя этот результат в (18), получим формулу

$$\Delta G_s = \sigma A = -RT \ln N_{ads}, \quad (21)$$

которая устанавливает связь между величиной ΔG_s и мольной долей адсорбированных атомов N_{ads} (она же степень покрытия поверхности адсорбированными атомами). Таким образом, для свободной поверхности кристалла с определенной кристаллографической ориентацией поверхностной плоскости избыточная энергия вакансий

в ПС полностью компенсируется (уравновешивается) энергией автоадсорбции атомов.

Этот вывод относится к любой плоскости кристалла любого металла, находящегося в равновесии со своим паром.

Таким образом, термодинамический анализ показывает, что для равновесия между поверхностной фазой и объемом кристалла любого металла, склонного к образованию вакансий, избыток поверхностной энергии равен избытку химического потенциала вакансий в поверхностной фазе по сравнению с объемом, так что $\Delta G_s = \mu_{V(s)} - \mu_{V(b)}$. В случае свободной поверхности металла это избыток уравновешивается адсорбцией собственных атомов (автоадсорбция).

Проведенный расчет относится к равновесию между чистой поверхностью металла и собственными адсорбированными атомами. Достижение такого равновесия потребует изотермической выдержки металла при достаточно высокой температуре для выравнивания химических потенциалов атомов и вакансий между поверхностной фазой и объемом металла, а также вакуум, в котором присутствуют только атомы данного металла. Термодинамическое состояние поверхнос-

ти чистого металла можно использовать как исходное для оценки влияния адсорбции чужеродных атомов (или молекул) из газовой фазы или из раствора на поверхностную энергию и концентрацию вакансий в поверхностной фазе. Ее обогащение вакансиями может иметь значение для оценки роли поверхностной самодиффузии металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 529.
2. Andreev Yu.Ya. // Electrochim. Acta. 1998. V. 43. № 18. P. 2627.
3. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984.
4. Жуховицкий А.А. // Журн. физ. химии. 1944. Т. 18. №№ 5–6. С. 214.
5. Guggenheim E.A. // Trans. Farad. Soc. 1945. V. 41. P. 150.
6. Бокштейн Б.С., Копецкий И.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Metallurgia, 1986.
7. Overbury S.H., Bertrand P.A., Somorjai G.A. // Chem. Rev. 1975. V. 75. № 5. P. 547.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183.24

**ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ
ОБМЕНА РАЗНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ
НА НЕРАСТВОРИМЫХ СШИТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАХ**

© 2000 г. В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, В. И. Горшков, Н. В. Дроздова

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

Поступила в редакцию 01.02.99 г.

По результатам экспериментального исследования влияния температуры на равновесие обмена ионов из смешанного раствора NaCl и CaCl₂ на катионитах (карбоксильном полиметакриловом и фосфономом) и полиамфолитах (иминодиацетатном и винилпиридиновокарбоксильном) рассчитаны величины кажущейся константы ионообменного равновесия и дифференциальных изменений энергии Гиббса, энтальпии и энтропии. Показано, что для полиметакрилового катионита реакция обмена ионов кальция и натрия становится более эндотермичной с ростом температуры.

По результатам экспериментального исследования влияния температуры на равновесие обмена ионов из смешанного 2.5 М раствора NaCl и CaCl₂ (концентрация последнего варьировалась в интервале 2.5 × 10⁻⁴–0.125 М), приведенным в [1, 2], рассчитали величины кажущейся константы ионообменного равновесия и дифференциального изменения энергии Гиббса по соотношениям

$$\tilde{K}_{\text{Na}}^{\text{Ca}} = \frac{\bar{c}_{\text{Ca}}^{-1/2} c_{\text{Na}} \gamma_{\pm\text{NaCl}}^2}{\bar{c}_{\text{Na}} c_{\text{Ca}}^{1/2} \gamma_{\pm\text{CaCl}_2}^{3/2}}, \quad (1)$$

$$-\Delta G_{\bar{n}_i} = RT \ln \frac{c_{\text{Na}} \gamma_{\pm\text{NaCl}}^2}{c_{\text{Ca}} \gamma_{\pm\text{CaCl}_2}^{3/2}}, \quad (2)$$

где γ_{\pm} – среднеионный коэффициент активности соли в моляльной шкале концентраций, R – универсальная газовая постоянная, T – температура в абсолютной шкале. Соотношения (1), (2) аналогичны соотношениям (5а) и (8) работы [3], но из-за отсутствия данных по величинам коэффициентов активности в молярной шкале концентраций f_{\pm} в них использовали моляльные коэффициенты активности. Для рассматриваемых растворов отличие величин $f_{\pm\text{NaCl}}^2 / f_{\pm\text{CaCl}_2}^{3/2}$ и $\gamma_{\pm\text{NaCl}}^2 / \gamma_{\pm\text{CaCl}_2}^{3/2}$ не превышает 3%. Известно, что в концентрированных растворах NaCl с примесью CaCl₂ среднеионные коэффициенты активности обеих солей зависят от концентрации примеси очень слабо [4]. Поэтому использовали величину $\gamma_{\pm\text{CaCl}_2}$ в смешанном 2.5 моляльном ($m = 2.5$) растворе при стремлении концентрации CaCl₂ к нулю и $\gamma_{\pm\text{NaCl}}$ в индивидуальном 2.5 m растворе NaCl. Для получения коэффициентов активности в исследованном температурном интервале использовали

известные величины $\gamma_{\pm\text{NaCl}}$ в 2.5 m растворе NaCl в интервале 0–100°C [5] и $\gamma_{\pm\text{NaCl}}$ и $\gamma_{\pm\text{CaCl}_2}$ в смешанном 2.5 m растворе при стремлении концентрации хлорида кальция к нулю при 25°C [6] и в интервале 110–200°C [7]. Эти данные обрабатывали по методу наименьших квадратов и рассчитывали параметры функции

$$\ln \gamma_{\pm} = A/T + B + C \ln T. \quad (3)$$

Функция (3) была получена нами на основе известных соотношений для расчета зависимости энтальпии и энтропии (в нашем случае парциальных значений для компонентов смешанного раствора) от температуры с использованием значений теплоемкости, которые предполагаются не зависящими от температуры [8, с. 49, 70]. В результате получены значения параметров A , B и C , составившие –2100, 44.0 и –6.55 соответственно для NaCl и –2500, 54.5 и –8.21 для CaCl₂. Далее по экспериментальным результатам [1, 2] по соотношениям (1)–(3) были рассчитаны величины $\tilde{K}_{\text{Na}}^{\text{Ca}}$ и $-\Delta G_{\bar{n}_i}$ для смешанных 2.5 М растворов NaCl и CaCl₂.

Из приведенных на рис. 1, 2 результатов видно, что для изученных ионитов величины $\tilde{K}_{\text{Na}}^{\text{Ca}}$ и $-\Delta G_{\bar{n}_i}$ при фиксированной температуре уменьшаются с ростом эквивалентной доли иона кальция в ионите (y_{Ca}), причем наиболее значительно в случае полиамфолитов ВПК и АНКБ-50. Для катионитов КРФ-8п и КБ-4 величины $\tilde{K}_{\text{Na}}^{\text{Ca}}$ при фиксированных ионных составах значительно увеличиваются при повышении температуры.

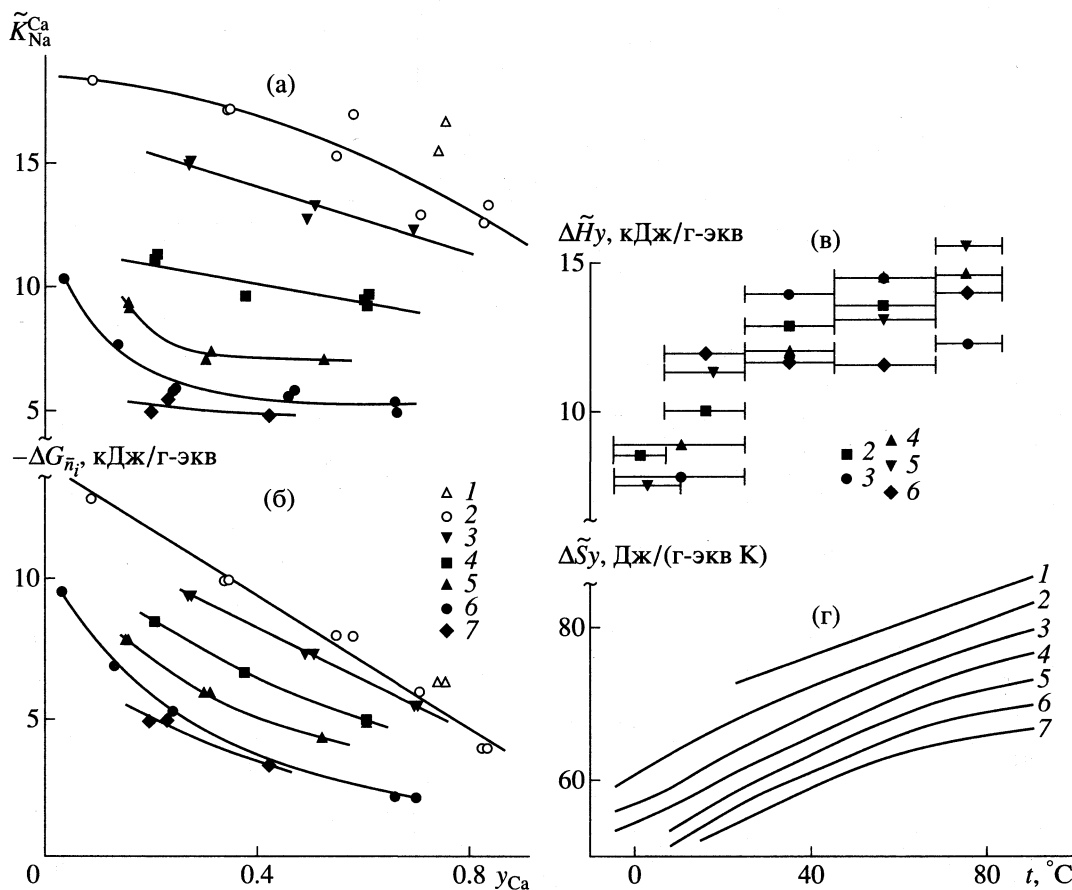


Рис. 1. Зависимости \tilde{K}_{Na}^{Ca} (а) и $-\Delta G_{\bar{n}_i}$ (б) от эквивалентной доли иона кальция в ионите КБ-4 (1 – 95, 2 – 90, 3 – 67–68, 4 – 45, 5 – 25, 6 – 6–10, 7 – –3...–5°C) и зависимости $\Delta \tilde{H}_y$ (в) и $\Delta \tilde{S}_y$ (г) от температуры ($y_{Ca} = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.6 (6) и 0.7 (7)).

По полученным зависимостям \tilde{K}_{Na}^{Ca} от ионного состава ионита при разных температурах были оценены $\Delta \tilde{H}_y$ по соотношению

$$\Delta \tilde{H}_y = [\ln \tilde{K}(T_2) - \ln \tilde{K}(T_1)]_y RT_1 T_2 / (T_2 - T_1), \quad (4)$$

эквивалентному (16а) работы [3] при условии независимости величины $\Delta \tilde{H}_y$ от температуры (рис. 2). Фактически таким образом определены величины, усредненные для исследованных температурных интервалов (20–90°C в случае ионитов КРФ-8п и АНКБ-50 и 20–75°C в случае ВПК). Для полиметакрилового катионита КБ-4, для которого равновесные характеристики изучены экспериментально более подробно, для каждого фиксированного ионного состава по соотношению (4) рассчитали $\Delta \tilde{H}_y$ для нескольких промежуточных температурных интервалов (на рис. 1в приведены рассчитанные величины и соответствующие температурные интервалы). Для ионита КБ-4 также оценили изменения энтропии для нескольких фиксированных составов в зависимости от темпе-

ратуры по соотношению $\Delta \tilde{S}_y = (-\Delta G_{\bar{n}_i} + \Delta \tilde{H}_y) / T$ (рис. 1г).

Для катионитов КРФ-8п и КБ-4 величины $\Delta \tilde{H}_y$ составили 8–16 кДж/г-экв. Для карбоксильного катионита полученные величины согласуются с данными калориметрического измерения интегрального изменения энтальпии (8.4 кДж/г-экв [9]). Приведенные на рис. 1в зависимости $\Delta \tilde{H}_y$ для катионита КБ-4, несмотря на значительные погрешности в их определении, показывают, что с ростом температуры реакция обмена ионов кальция и натрия становится более эндотермичной. Увеличение значений $\Delta \tilde{S}_y$ с температурой коррелирует с обнаруженным увеличением $\Delta \tilde{H}_y$. На полиамфолитах величины \tilde{K}_{Na}^{Ca} зависят от температуры слабо и значения $\Delta \tilde{H}_y$ этих реакций невелики.

При экспериментальном исследовании [1] было обнаружено, что объем ионита КБ-4 при постоянном соотношении обменивающихся ионов в

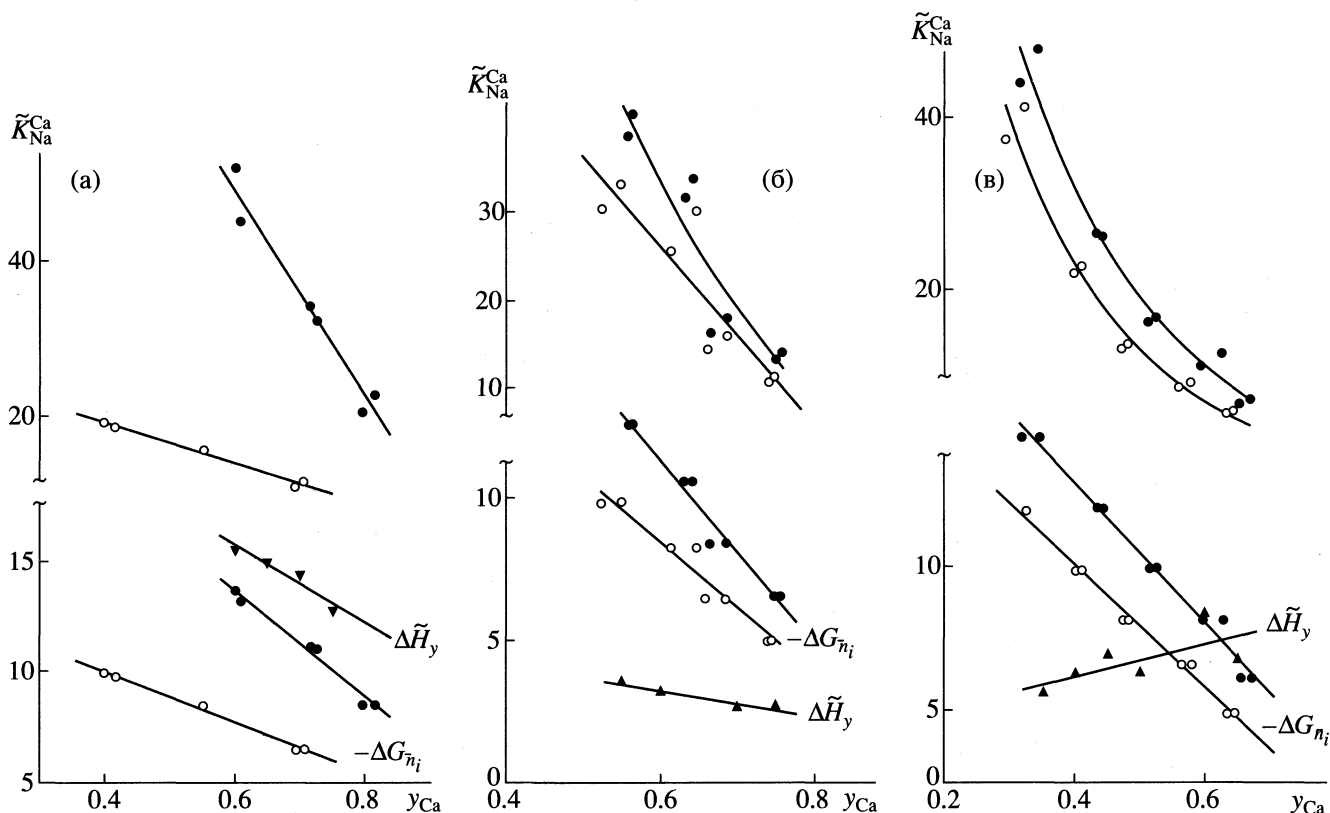


Рис. 2. Зависимости \tilde{K}_{Na}^{Ca} , $-\Delta G_{\bar{n}_i}$ и $\Delta \tilde{H}_y$ (кДж/г-экв) от эквивалентной доли иона кальция в ионитах КРФ-8п (а) АНКБ-50 (б) и ВПК (в); светлые точки – 20°C, темные – 75 (в) и 90°C (б).

нем может существенно зависеть от температуры. При малых значениях u_{Ca} уменьшение объема невелико, но по мере увеличения u_{Ca} оно достигало 20% при повышении температуры от 5 до 83°C. Очевидно, что такое изменение объема связано прежде всего с уменьшением количества воды в фазе ионообменной смолы, а роль собственно термического расширения иона невелика (по данным [10] коэффициент объемного расширения полимеров может составлять $(3-7) \times 10^{-4} K^{-1}$). Это означает, что для ионита КБ-4 для большинства фиксированных значений u_{Ca} состав ионита, строго говоря, зафиксировать невозможно (см. [3]). В то же время из экспериментально установленного в [11, 12] постоянства суммарных обменных емкостей образцов ионита КБ-4 во всем интервале температур следует, что сверхэквивалентная сорбция электролита не зависит от температуры. Собственные объемы фосфонового катионита и полиамфолитов в ряде случаев также систематически уменьшались с ростом температуры, но в меньшей степени – на 5–7% в интервале 20–90°C, что практически не выходило за погрешности их определения.

Таким образом, можно принять, что для ионитов КРФ-8п, ВПК, АНКБ-50, а также для катио-

нита КБ-4 при $u_{Ca} < 0.2$ величины $\Delta \tilde{H}_y$ практически совпадают с дифференциальными энтальпиями $\Delta H_{\bar{n}_i}$. При $u_{Ca} > 0.2$ для катионита КБ-4 величина $\Delta \tilde{H}_y$ отличается от $\Delta H_{\bar{n}_i}$ на величину

$$\left(\frac{\partial \ln(\bar{f}_{Ca}^{1/2} / \bar{f}_{Na})}{\partial \bar{n}_{H_2O}} \right)_{p, T, \bar{n}_p, \bar{n}_i \neq \bar{n}_{H_2O}} \left(\frac{\partial \bar{n}_{H_2O}}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}_p, \bar{n}_i \neq \bar{n}_{H_2O}},$$

отражающую изменение соотношения коэффициентов активности противоионов за счет изменения набухаемости ионита с температурой (см. уравнение (16а) в [3]). Нахождение этой величины не представляется возможным. Возможна лишь приближенная оценка.

Представление о возможном изменении отношения коэффициентов активности в ионите КБ-4 можно получить, проанализировав данные по величинам \tilde{K}_{Na}^{Ca} (рис. 1а). Так как $\ln \tilde{K}_{Na}^{Ca} = \ln \bar{f}_{Na} / \bar{f}_{Ca}^{1/2} + \ln K_{Na}^{Ca}$, где K_{Na}^{Ca} – термодинамическая константа равновесия, являющаяся функцией температуры, то при фиксированной температуре изменение \tilde{K}_{Na}^{Ca} отражает изменение $\bar{f}_{Na} / \bar{f}_{Ca}^{1/2}$. Эти данные показали, что при фиксированной температуре измене-

ние $\ln(\bar{f}_{\text{Na}}/\bar{f}_{\text{Ca}}^{1/2})$ с ионным составом ионита в большинстве случаев невелико (не превышает 0.25). При изменении u_{Ca} происходит значительное изменение концентраций каждого из противоионов в фазе ионита (до 4–5 г-экв/л) и некоторое изменение количества молекул воды. Представление о последнем можно получить из данных по набухаемости ионита КБ-4 [13, с. 105; 14]), которые показывают, что переход от натриевой к кальциевой форме при комнатной температуре сопровождается удалением 1–3 молей воды в расчете на 1 г-экв обменных групп. В случае повышения температуры на границе фазового равновесия при фиксированном значении u_{Ca} непостоянного состава ионита связано с понижением содержания воды в нем.

По нашим оценкам при нагревании ионита в кальциевой форме от 20 до 90°C происходит удаление 1–2 молей воды в расчете на 1 г-экв обменных групп, приводящее к небольшому увеличению молярных концентраций ионов в ионите. Можно предположить, что при фиксированной температуре характер изменения отношения коэффициентов активности противоионов в ионите при изменении u_{Ca} на границе фазового равновесия и при удалении воды при фиксированном u_{Ca} в случае перехода к состоянию неполного набухания ионита не будет кардинально различаться.

Допустим, что в интервале 20–90°C величины

$$\left(\frac{\partial \ln(\bar{f}_{\text{B}}^{1/z_{\text{B}}}/\bar{f}_{\text{A}}^{1/z_{\text{A}}})}{\partial \bar{n}_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{p, T, \bar{n}_i, \bar{n}_i \neq \bar{n}_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \bar{n}_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}_i, \bar{n}_i \neq \bar{n}_{\text{H}_2\text{O}}}$$

постоянны. Если нагревание фазы ионита на поверхности фазового равновесия сопровождается удалением m молей воды в интервале 20–90°C, тогда $(\partial \bar{n}_{\text{H}_2\text{O}}/\partial T)_{p, \bar{n}_i, \bar{n}_i \neq \bar{n}_{\text{H}_2\text{O}}} = m/70$. Если же допустить, что

$$\left(\frac{\partial \ln(\bar{f}_{\text{B}}^{1/z_{\text{B}}}/\bar{f}_{\text{A}}^{1/z_{\text{A}}})}{\partial \bar{n}_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{p, T, \bar{n}_i, \bar{n}_i \neq \bar{n}_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.1/m \quad \text{или}$$

0.25/ m , то для 293 К разность $\Delta H_{\bar{n}_i} - \Delta \tilde{H}_y = 1.0$ или 2.5 кДж/г-экв. Сравнение этих величин с данными рис. 1в показывает, что величина $\Delta \tilde{H}_y$ позволяет судить о дифференциальном изменении энтальпии $\Delta H_{\bar{n}_i}$ даже в случае ионита КБ-4 с сильным

температурным изменением набухаемости, но различие между ними может быть сопоставимо с самими этими величинами.

Отметим также, что в рассмотренном нами случае обмена из смешанного раствора NaCl–CaCl₂ отношение $\gamma_{\text{Na}}/\gamma_{\text{Ca}}^{1/2}$ несколько возрастает с температурой (в интервале 20–90°C в 1.13 раза). Это приводит к разности $\Delta \tilde{H}_y - \Delta \tilde{H}_{y, c_0} = 1.5$ кДж/г-экв.

Работа выполнялась при поддержке грантов UNI-021-95 программы “Университеты России”, ВНШ-96-15-97469 и ГНТП “Новые принципы и методы получения химических веществ и материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Дроздова Н.В., Горшков В.И. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4.
2. Тимофеевская В.Д., Иванов В.А., Горшков В.И. // Там же. 1988. Т. 62. № 9. С. 2531.
3. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И. // Там же. 2000. Т. 74. № 4.
4. Vericat F., Grigera I.R. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 6. P. 1030.
5. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1965. Т. 3. С. 596.
6. Резник Ф.Ю., Орлова Н.Н., Витеева Л.Н. // Проблемы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. С. 289.
7. Holmes H.F., Baes C.F., Mesmer R.E. // J. Chem. Therm. 1981. V. 13. № 2. P. 101.
8. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1993. 336 с.
9. Самченко З.А., Некряч Е.Ф., Куриленко О.Д. // Укр. хим. журн. 1975. Т. 41. № 10. С. 1042.
10. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М. и др. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971. С. 53.
11. Тимофеевская В.Д. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1990. 172 с.
12. Дроздова Н.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1996. 208 с.
13. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. 223 с.
14. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Трбов Х.Т., Парбузина Л.Р. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 6. С. 1109.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

КИНЕТИКА ФОТОЛИЗА ГЕТЕРОСИСТЕМ АЗИДА СЕРЕБРА С ТЕЛЛУРИДОМ КАДМИЯ И ОКСИДОМ МЕДИ(II)

© 2000 г. Э. П. Суровой, С. М. Сирик, Л. Н. Бугерко

Кемеровский государственный университет

Поступила в редакцию 29.07.97 г., после переработки – 09.02.98 г.

Установлено, что добавки полупроводников (CdTe и Cu₂O) приводят к возрастанию скорости фотолиза в области собственного поглощения азидов серебра ($\lambda = 365$ нм) и полупроводников CdTe ($\lambda = 840$ нм), Cu₂O ($\lambda = 510$ нм). На кинетических кривых скорости фотолиза AgN₃ и гетеросистем выделены нестационарный и стационарный участки, а также участки ускорения, насыщения и темнового пост-газовыделения. Показано, что предварительная тепловая (60–80°C) и световая обработки, изменение способа синтеза, старение образцов уменьшают скорость фотолиза на нестационарном участке; увеличение энергетической освещенности приводит к возрастанию скорости фотолиза. При одновременном облучении светом из области поглощения AgN₃ и полупроводников обнаружено аддитивное увеличение скорости фотолиза. Показано, что хранение облученных образцов в вакууме приводит к частичному восстановлению формы кинетической кривой. Сделан вывод, что добавки полупроводников являются акцепторами электронов.

Ранее [1, 2] при исследовании фотоэлектрических и фотохимических свойств гетеросистем AgN₃ – полупроводник было установлено, что наряду с изменением скорости фотолиза ($V_{\text{ф}}$) и фототока ($i_{\text{ф}}$) в собственной области поглощения азидов серебра формируются новые (длинноволновые) области fotocувствительности, соответствующие областям поглощения и фотоэлектрической чувствительности полупроводников, контактирующих с азидом.

В данной работе представлены результаты исследований кинетических особенностей фотолиза гетеросистем AgN₃–CdTe(Cu₂O) в зависимости от соотношения между количеством азидов и полупроводника, спектрального состава падающего света, энергетической освещенности и предварительной световой обработки образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азид серебра марки “А₁” синтезировали методом двухструйной кристаллизации из водных 0.2 н раствор азидов натрия и нитрата серебра при pH 3. Гетеросистемы готовили тщательным перемешиванием дозированного количества азидов серебра и полупроводника CdTe(Cu₂O) в этиловом спирте.

Фотолиз гетеросистем AgN₃–CdTe(Cu₂O) изучали, измеряя скорость выделения азота (основного газообразного продукта фотохимического разложения азидов), в условиях высокого вакуума ($p = 1 \times 10^{-5}$ Па) масс-спектрометрическим методом [2]. В качестве датчика при измерениях $V_{\text{ф}}$ использовали лампы РМО-4С омегатронного масс-

спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации азота.

Источником света служили лампы ДРТ-250, ДКСШ-1000. Требуемые участки спектра выделяли с помощью светофильтров УФС-2, КС-17, ЖС-20, ЗС-8, СЗС-5. Актинометрию источников света проводили с помощью терморрадиационного элемента РТ-0589.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенного комплекса исследований было установлено, что величина $V_{\text{ф}}$ гетеросистем AgN₃–CdTe(Cu₂O) зависит от: спектрального состава падающего света, площади контакта между AgN₃ и полупроводником (концентрации добавки), экранирования поверхности азидов полупроводником, предварительной световой обработки, соотношения работы выхода электронов из контактирующих партнеров и состояния поверхности последних.

При сравнении кинетических кривых $V_{\text{ф}}$ индивидуального AgN₃ и гетеросистем AgN₃–CdTe(Cu₂O), измеренных при освещении образцов светом из области края собственного поглощения азидов ($\lambda = 365$ нм – область II [2]) в диапазоне энергетической освещенности от 0.4 до 3.2 мВт/см², было установлено, что контактирование AgN₃ с CdTe и Cu₂O приводит к возрастанию величины $V_{\text{ф}}$ (рис. 1, кривые 1, 2, 5). Причем, по мере увеличения концентрации полупроводников (до 30%) значение $V_{\text{ф}}$ возрастает. Дальнейшее повышение концентрации CdTe и Cu₂O приводит к экранированию полу-

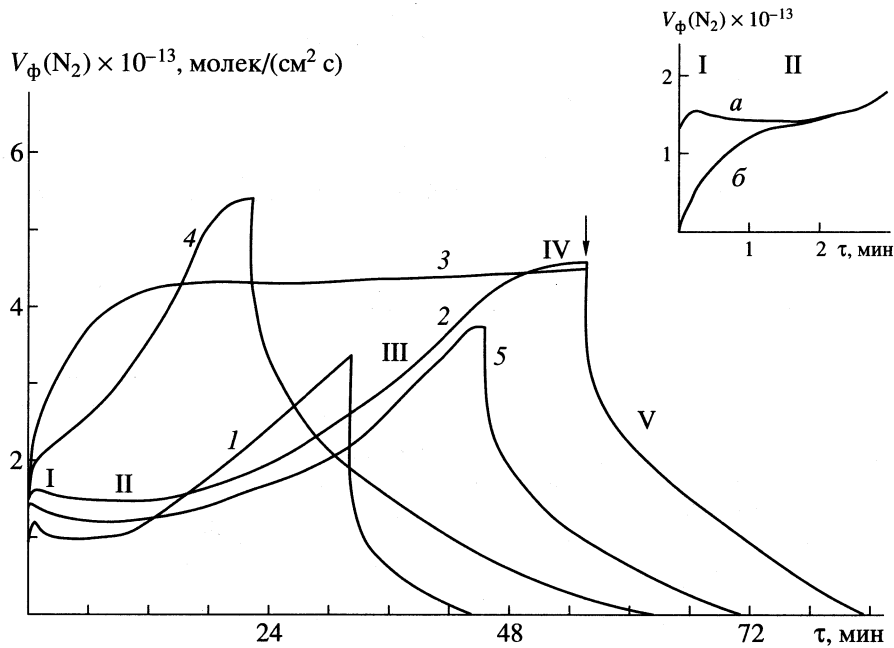


Рис. 1. Кинетические кривые скорости фотолиза гетеросистем при $\lambda = 365$ нм, $P = 2.1$ мВт/см²: 1 – AgN₃, 2 – AgN₃ – 10% CdTe, 3 и 4 – AgN₃ – 10% CdTe после повторного облучения через 54 мин и 24 ч, 5 – AgN₃ – 10% Cu₂O. На вставке кинетические кривые V_{ϕ} после прерывания освещения на участке I (а) и на участке II (б).

проводниками части поверхности AgN₃ и, как следствие, к снижению величин V_{ϕ} гетеросистем.

На кинетических кривых V_{ϕ} азиды серебра и гетеросистем AgN₃–CdTe(Cu₂O) можно выделить несколько участков (рис. 1). В исследованном диапазоне энергетической освещенности величина V_{ϕ} в начальный момент облучения, достигнув определенного значения (нестационарный участок I), уменьшается и некоторое время остается неизменной (стационарный участок II), затем увеличивается (участок ускорения III) до постоянного значения (участок насыщения IV), а после прекращения облучения наблюдается участок темнового постгазовыделения (участок V).

Уменьшение энергетической освещенности гетеросистем AgN₃–CdTe(Cu₂O) от 3.2 до 0.4 мВт/см² приводит к уменьшению V_{ϕ} на всех участках кинетической кривой и увеличению времени достижения IV участка.

Величина V_{ϕ} на нестационарном участке I в значительной степени зависит от предыстории образцов. Изменение способа синтеза, предварительный прогрев образцов в вакууме в интервале температур 60–80°C, длительное старение образцов, обработка в восстановительной среде, предварительная световая обработка образцов до нестационарного участка I приводят к тому, что начальный максимум на кинетической кривой V_{ϕ} сохраняется, но уменьшается по величине. Значение V_{ϕ} на участках II, III и IV кинетической кривой при этом сохраняется (вставка на рис. 1, кри-

вая а). При повторном облучении образцов, подвергнутых предварительной световой обработке до стационарного участка II, начальный максимум на кинетической кривой V_{ϕ} не наблюдается, а величина V_{ϕ} на участках II, III, IV не меняется (вставка на рис. 1, кривая б).

При повторном облучении образцов, после прекращения освещения на участке насыщения IV (рис. 1, кривая 3) величина V_{ϕ} монотонно возрастает до постоянного значения.

Облучение гетеросистем светом из области края собственного поглощения полупроводников CdTe ($\lambda = 840$ нм, $P = 60.3$ мВт/см²) и Cu₂O ($\lambda = 510$ нм, $P = 11.7$ мВт/см²) приводит к тому, что V_{ϕ} в начальный момент облучения увеличивается, в течение 5–10 с остается неизменной, затем резко возрастает до определенного значения, в 2–3 раза превышающего V_{ϕ} в начальный момент облучения, после чего начинает уменьшаться (рис. 2, кривые 6, 9). Повышение концентраций CdTe и Cu₂O в интервале от 10 до 30% приводит к увеличению V_{ϕ} гетеросистем. Понижение энергетической освещенности в интервалах от 11.7 до 3.6 мВт/см² и от 60.3 до 29.2 мВт/см² (для гетеросистем AgN₃–CdTe и AgN₃–Cu₂O соответственно) вызывает уменьшение V_{ϕ} и увеличение продолжительности II и III участков кинетической кривой V_{ϕ} .

При одновременном облучении гетеросистем AgN₃–CdTe(Cu₂O) светом из области поглощения азиды и полупроводника наблюдается практичес-

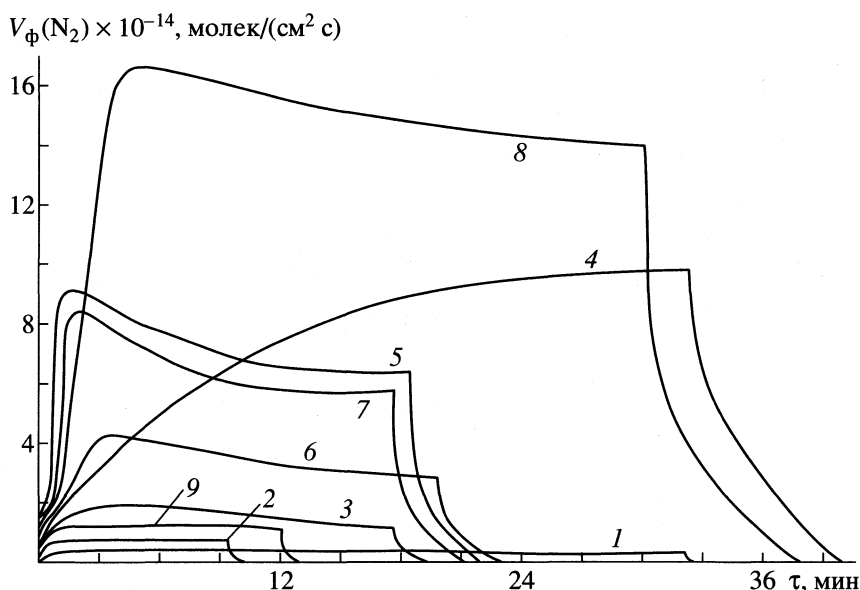


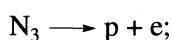
Рис. 2. Кинетические кривые скорости фотолиза гетеросистем: 1 – AgN_3 , 840 нм, 60.3 мВт/см²; 2 – AgN_3 , 510 нм, 11.7 мВт/см²; 3 – AgN_3 , 365 и 840 нм, 29.2 мВт/см²; 4 – AgN_3 , 365 и 510 нм, 28.9 мВт/см²; 5 – AgN_3 – 10% CdTe, 365 и 840 нм, 29.2 мВт/см²; 6 – AgN_3 – 10% CdTe, 840 нм, 60.3 мВт/см²; 7 – то же, что и 6 после повторного включения через 12 ч; 8 – AgN_3 – 10% Cu_2O , 365 и 510 нм, 28.9 мВт/см²; 9 – AgN_3 – 10% Cu_2O , 510 нм, 11.7 мВт/см².

ки аддитивное увеличение V_ϕ гетеросистем за счет увеличения энергетической освещенности образцов (рис. 2).

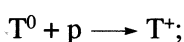
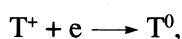
Продолжительное (более, чем 12 ч) хранение предварительно облученных до IV участка образцов AgN_3 и гетеросистем AgN_3 –CdTe(Cu_2O) в темноте, в вакууме ($p = 1 \times 10^{-5}$ Па) при комнатной температуре приводит к частичному восстановлению первоначальной формы кинетических кривых V_ϕ (рис. 1, кривая 4, рис. 2, кривая 7).

Согласно существующим в настоящее время представлениям [2–5], процесс фотолиза индивидуального AgN_3 идет в несколько стадий:

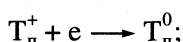
1) генерация электрон-дырочных пар



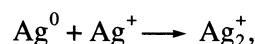
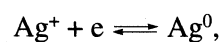
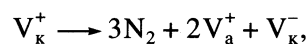
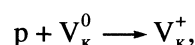
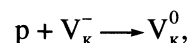
2) рекомбинация неравновесных носителей заряда



3) при малых временах облучения (участок I кинетической кривой V_ϕ) величина V_ϕ , в основном, определяется поверхностными электронными состояниями азидов серебра (ПЭС), наличие которых установлено ранее [2, 3, 6]

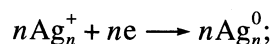


4) образование конечных продуктов разложения AgN_3 – азота и серебра

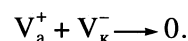
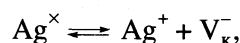


где V_a^+ и V_k^- – анионные и катионные вакансии;

5) в процессе роста частиц серебра – продукта фотолиза формируются микрогетерогенные системы AgN_3 –Ag, направление контактного поля в которых вызывает перераспределение неравновесных электронов и дырок с переходом электронов в металл [2, 4]



6) образование и взаимодействие френкелевских пар, а также образование бивакансий



Полученные в настоящей работе и ранее [1–3] результаты исследований темновых и фотопроцессов в гетеросистемах AgN_3 –CdTe(Cu_2O) свиде-

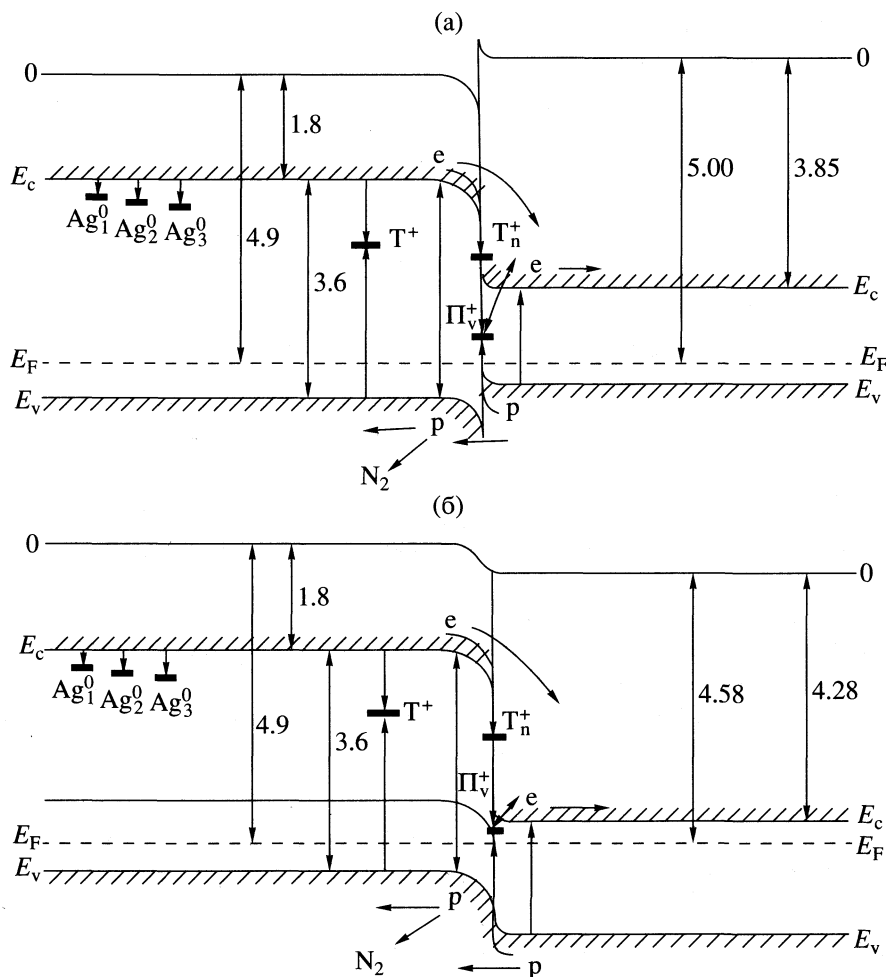


Рис. 3. Зонные энергетические диаграммы гетеросистем AgN_3-Cu_2O (а), AgN_3-CdTe (б).

тельствуют о контактной фотоэлектрической природе наблюдаемых эффектов изменения добавками полупроводников величины V_{ϕ} азиды серебра в разных спектральных областях. Это, прежде всего, следует из установленных экспериментальных фактов:

1) корреляции кинетических кривых V_{ϕ} и i_{ϕ} , а также кривых спектрального распределения V_{ϕ} и i_{ϕ} гетеросистем $AgN_3-CdTe(Cu_2O)$ со спектрами поглощения и кривыми спектрального распределения i_{ϕ} индивидуальных AgN_3 и полупроводников;

2) формирование ЭДС холостого хода для гетеросистем $AgN_3-CdTe(Cu_2O)$ (положительного потенциала со стороны азиды серебра), наличие которой прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на границе раздела;

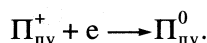
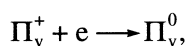
3) "выпрямления" на темновых и световых вольт-амперных характеристиках гетеросистем $AgN_3-CdTe(Cu_2O)$.

При контактировании азиды серебра и полупроводников, идет процесс обмена равновесными

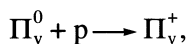
носителями зарядов до тех пор, пока в системах не установится термодинамическое равновесие. На рис. 3 представлены зонные энергетические диаграммы гетеросистем $AgN_3-CdTe(Cu_2O)$.

При облучении гетеросистем $AgN_3-CdTe(Cu_2O)$ светом из области края собственного поглощения азиды имеет место интенсивная генерация неравновесных носителей заряда в азиде серебра и полупроводниках. Генерированные в области пространственного заряда AgN_3 и $CdTe(Cu_2O)$ пары носителей заряда перераспределяются в контактном поле, которое обусловлено разностью работ выхода электронов из контактирующих партнеров и поверхностными электронными состояниями контакта Π_v^+ (ПЭСК) [2]. Неравновесные электроны из зоны проводимости азиды серебра переходят на уровни Π_v^+ или непосредственно в зону проводимости полупроводников (Π_{nv}^+), а неравновесные дырки из валентной зоны полупро-

водников переходят на уровни ПЭСК или в валентную зону AgN_3



Осевшие на уровнях ПЭСК электроны и дырки могут рекомбинировать и переходить в полупроводник



При освещении гетеросистем $\text{AgN}_3\text{-CdTe}(\text{Cu}_2\text{O})$ светом из области собственного поглощения полупроводников имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в CdTe и Cu_2O и переход электронов в AgN_3 на примесные уровни. Генерированные в области пространственного заряда полупроводников и AgN_3 неравновесные носители заряда перераспределяются в контактном поле с переходом дырок из валентной зоны полупроводников на уровни ПЭСК или непосредственно в валентную зону AgN_3 . Как итог изложенного, общая концентрация неравновесных дырок в области пространственного заряда азид серебра будет возрастать. Увеличение концентрации неравновесных дырок в AgN_3 должно вызывать возрастание величин V_ϕ гетеросистем.

При освещении гетеросистем $\text{AgN}_3\text{-CdTe}(\text{Cu}_2\text{O})$ светом из широкой спектральной области (включающей область собственного поглощения AgN_3 и полупроводников), как и в случае облучения гетеросистем светом из области края собственного поглощения азид, имеет место интенсивная генерация неравновесных пар носителей заряда в

полупроводниках и AgN_3 . Генерированные в области пространственного заряда азид серебра и полупроводников пары носителей перераспределяются в контактном поле с переходом электронов из зоны проводимости AgN_3 на уровни ПЭСК или непосредственно в зону проводимости полупроводников и дырок из валентной зоны полупроводников в валентную зону AgN_3 . Увеличение концентрации дырок в AgN_3 приведет к возрастанию V_ϕ гетеросистем $\text{AgN}_3\text{-CdTe}(\text{Cu}_2\text{O})$. Значительное увеличение V_ϕ гетеросистем $\text{AgN}_3\text{-CdTe}(\text{Cu}_2\text{O})$ в данном случае, по нашему мнению, связано с увеличением энергетической освещенности и аддитивным суммированием эффектов от воздействия света из области края собственного поглощения AgN_3 и полупроводников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров Ю.А., Суевой Э.П. // Физика и техника полупроводников. 1974. Т. 8. № 2. С. 385.
2. Суевой Э.П. Катализ металлами и полупроводниками процесса фотолиза азидов свинца и серебра: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1977. 22 с.
3. Гаврищенко Ю.В. Фотолиз азидов тяжелых металлов и оптическая сенсбилизация этого процесса органическими красителями: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 1963. 24 с.
4. Захаров Ю.А., Суевой Э.П. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. № 1. С. 9.
5. Колтаков О.Л. Кинетические особенности фото- и радиационных процессов в системах с ростом центров рекомбинации: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Кемерово: КемГУ, 1990. 22 с.
6. Суевой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 2. С. 162.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 537.533:541.14:541.124

ФОТОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЭКЗОЭМИССИЯ И ПРОЦЕССЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА МЕДИ

© 2000 г. И. В. Крылова

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

Поступила в редакцию 03.03.99 г.

С использованием методов фотостимулированной экзоэмиссии (ФСЭ) исследованы процессы термовакуумного и фотохимического восстановления CuO . Установлено, что химическое восстановление, как и фотовозбуждение уровней переноса заряда, происходит с переносом электронов из окружения (лиганда) на орбиталь, локализованную преимущественно на ионе металла. Показано, что высокая чувствительность методов экзоэмиссии в отличие от методов формальной кинетики позволяет исследовать механизм процессов восстановления оксидов на атомно-молекулярном уровне. На основании анализа спектров возбуждения, кинетики и температурной зависимости ФСЭ предложен возможный механизм электронных и ионных явлений, сопровождающих процессы восстановления. Температуры восстановления, определенные методами экзоэмиссии, сопоставлены с температурами химического восстановления оксидов.

Оксид меди – один из наиболее активных катализаторов окисления CO – важной реакции нейтрализации выхлопных газов. Изучению катализаторов окисления на основе CuO в последнее время посвящено большое число работ [1]. Установлено [2], что при понижении энергии связи кислорода в оксидах снижается температура их восстановления водородом и повышается каталитическая активность в реакции окисления CO . В [3] исследовали реакцию окисления CO на меди в различных состояниях окисления: на меди металлической, закиси и оксиде CuO . Отмечается [3], что ввиду изменения окисленного состояния меди в условиях реакции механизм окисления CO остается мало понятным. Считают, что медь активна в частично окисленном состоянии. В ходе окислительно-восстановительных реакций происходят превращения $\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO}$. Нанесенные на оксиды медные катализаторы или в виде смешанных оксидов используются в реакциях гидрогенизации. Однако окисленное состояние меди в каталитических системах остается дискуссионным [4]. В одних работах наиболее активными считают центры Cu^+ , другие исследователи считают оптимальным присутствие как Cu^+ , так и Cu^0 -центров.

С другой стороны, имеется мало сведений, касающихся физикохимии поверхности и каталитических свойств Cu_2O [3]. В работе [3] для характеристики поверхности Cu , Cu_2O и CuO использовали методы рентгеновской фотоэлектронной (РФС) и оже-спектроскопии. Однако методы электронной спектроскопии позволяют определять лишь изменения химического состава поверхности в результате протекания реакции. Сведения о динамике и механизме электронных процессов, сопровождающих изменения окисленного состо-

яния меди могут быть получены с использованием методов экзоэмиссии [5].

Предлагаемый метод фотостимулированной экзоэмиссии (ФСЭ) позволяет исследовать электронные явления, протекающие в неглубоких (≤ 10 нм) поверхностных слоях твердого тела. ФСЭ представляет нестационарную фотоэмиссию, возбуждаемую при освещении из области длин волн, превышающих порог фотоэффекта. Она обусловлена присутствием дефектов физической или химической природы, образованных в результате механических, радиационных и др. воздействий, а также физико-химических превращений. Нестационарные процессы нарастания или затухания ФСЭ в ходе ультрафиолетового освещения (УФО) при данной температуре обусловлены перераспределением электронов по ловушкам разной оптической глубины (фотопереносом зарядов) или их опустошением. Термостимулированная экзоэмиссия (ТСЭ) происходит при нагревании твердого тела в линейном режиме (аналог термодесорбции, термопрограммированной реакции и др.) и обнаруживает всплески эмиссионного тока в определенных температурных интервалах. Для повышения чувствительности метода при регистрации ТСЭ в ходе нагрева используют дополнительно фотостимуляцию (ФТСЭ). Многочисленными нашими [5, 6] и исследованиями других авторов [7] при сопоставлении с данными дифференциально-термического анализа (ДТА) и других физических методов показано, что основные всплески эмиссионного тока происходят при температурах структурных (фазовых) переходов.

Ранее [6] нами исследована ФСЭ, сопровождающая процессы восстановления MnO_2 . Показано, что регистрация ФСЭ позволяет *in situ* просле-

дить за последовательными стадиями термического и фотохимического восстановления оксида. Цель данной работы – изучение кинетики, спектральной и температурной зависимости ФСЭ в процессах восстановления CuO при термовакуумной обработке и действии УФО. Исследование электронных явлений на поверхности оксидов переходных металлов методами экзоэмиссии будут способствовать пониманию механизма гетерогенных фотостимулированных процессов, в том числе фотосорбции, фотодесорбции, фотокатализа, протекающих с переносом электронов и ионов. Высокая чувствительность методов экзоэмиссии (10^{-9} доля поверхности) позволяет исследовать кинетику и механизм этих процессов на уровне, не доступном другим известным методам анализа поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный образец CuO в порошкообразной форме получали¹ методом осаждения из раствора азотнокислой меди гидрокарбонатом натрия. Полученный гидрокарбонат меди высушивали при 150°C и прокаливали в течение 3 ч на воздухе при 150°C. Образец длительное время хранили в атмосфере воздуха.

Измерения ФСЭ проводили в вакууме (10^{-4} Па) при регистрации в импульсном режиме вторично-электронном умножителем канального типа (ВЭУ-6), что обеспечивало высокую чувствительность метода. При подаче положительного потенциала на вход детектора регистрировали эмиссию электронов и отрицательных ионов. Приложение поперечного магнитного поля позволило идентифицировать ионную компоненту в потоке зарядов. Для фотостимуляции в измерительную камеру вмонтировано кварцевое стекло. Использовали излучение ртутно-кварцевой лампы ДРТ-230 с набором узкополосных фильтров в интервале длин волн $\lambda = 578\text{--}257$ нм. Термостимуляцию при нагревании в линейном или ступенчатом режиме осуществляли печкой, размещенной вместе с термопарой с наружной стороны подставки для образца. Навеска CuO составляла 50 мг.

Используя методику [6], мы исследовали кинетику ФСЭ при действии УФО разных длин волн в ходе ступенчатого охлаждения, регистрируя эмиссию при заданных температурах (360, 240, 175, 140, 100 и 20°C). Выбор температур обусловлен проявлением пиков термостимулированной эмиссии от оксидов разной природы в одних и тех же температурных интервалах [9], отнесенных, в том числе, к температурам превращений заря-

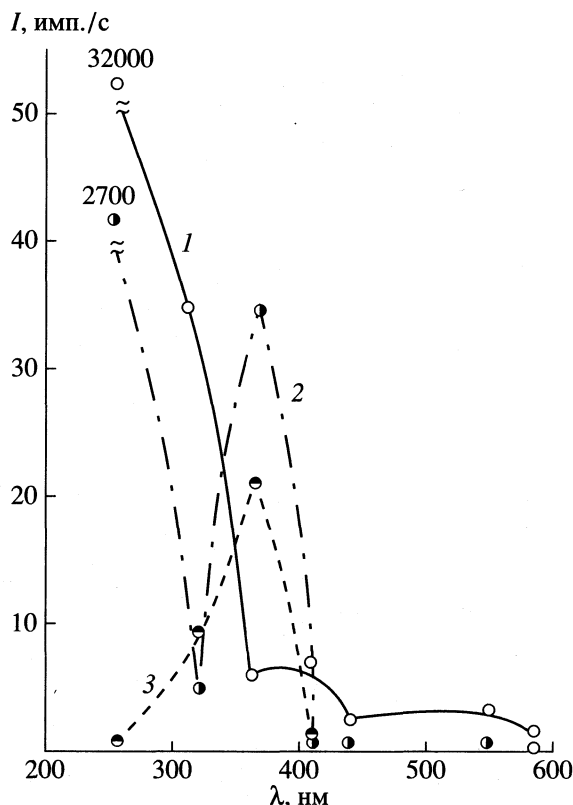


Рис. 1. Спектры возбуждения ФСЭ для CuO исходного (1), после двух (2) и трех (3) циклов испытаний нагрев–охлаждение, 20°C.

женных форм слабосвязанного кислорода, протекающих по общепринятой схеме [10, 11].



После проведения двух циклов испытаний нагрев–охлаждение изучали кинетику ФСЭ в ходе ступенчатого нагрева и последующего охлаждения и затем регистрировали ФТЭСЭ в ходе линейного нагрева образца с одновременным действием УФО ($\lambda = 365$ нм, соответствует порогу ФСЭ). Скорость нагрева составляла 10 К/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры возбуждения ФСЭ. На рис. 1 представлены спектры возбуждения ФСЭ для исходного CuO, после двух и трех циклов испытаний нагрев–охлаждение. Для исходного образца наблюдается неселективный фотоэффект с резким (на три порядка величины) нарастанием интенсивности в области $\lambda = 257$ нм ($E = 5$ эВ). По мере термовакуумного восстановления CuO происходит снижение интенсивности ФСЭ в области УФО ($\lambda = 257$ нм) и проявляется область селек-

¹ Образец был приготовлен Т.В. Симон в РХТУ им. Д.И. Менделеева [8].

Таблица 1. Значения I_{\max} , имп./с, при 140–175°C в ходе охлаждения в циклах I–III

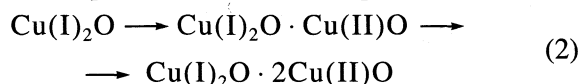
λ , нм	I	II	III
365	120	4	0
313	180	10	1
257	4970	540	0

Примечание. I_{\max} – максимальное значение интенсивности ФСЭ на кинетической кривой при заданной температуре (см. рис. 2, 3).

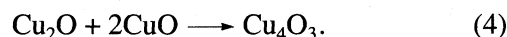
тивного фотоэффекта с $\lambda_{\max} = 365$ нм ($E = 3.5$ эВ). После проведения трех циклов испытаний ФСЭ в области $\lambda = 257$ нм исчезает, и наблюдается лишь селективный фотоэффект при действии УФО ($\lambda = 365$ нм) интенсивность которого спадает по мере восстановления оксида. Положение максимума на кривых 2 и 3 хорошо воспроизводится, что свидетельствует об образовании новой устойчивой фазы оксида.

Согласно [12], порог фотоэффекта для оксидов меди CuO и Cu₂O совпадает и лежит вблизи $\lambda = 230$ нм. Наблюдаемая нами ФСЭ, следовательно, происходит с эмиссионных центров – уровней захвата, число и энергетическая глубина

которых отражает окисленное состояние меди. В [13] отмечается, что при неравновесных условиях в системе CuO могут образоваться различные структуры, например, Cu₃O₂, Cu₄O₃, представляющие твердые растворы CuO–Cu₂O, Cu_{0.64}O и CuO_{0.67}. Эти структуры считают метастабильными, поскольку появление их связано, как правило, с экстремальными воздействиями на известные оксиды меди (CuO, Cu₂O). Они образуются в процессах окисления–восстановления при низких давлениях кислорода, ионной бомбардировке и др. Так, при аргонной бомбардировке пленок CuO в составе продуктов установлено наличие фазы Cu₄O₃. Авторы [13] представляют образование этих фаз гомологическим рядом



в соответствии со схемами



В наших условиях термовакуумного и фотохимического восстановления CuO возможно образование промежуточных фаз CuO → Cu₄O₃ → Cu₃O₂ → Cu₂O, содержащих разные формы низкокоординированного слабосвязанного поверхностного кислорода. На основании результатов многочисленных исследований [5, 9], в том числе ФСЭ с MnO₂ [6], мы приходим к общему положению: центры ФСЭ образованы разными формами поверхностного кислорода. В данной работе этот тезис подтверждается тем, что по мере проведения многократных термоциклических испытаний интенсивность ФСЭ существенно снижается при освещении из области всех действующих длин волн.

В табл. 1 приведены результаты регистрации спектров возбуждения ФСЭ при ≈140–175°C в ходе охлаждения в циклах I–III испытаний. Согласно [10], этот интервал температур соответствует превращению форм слабосвязанного кислорода $\text{O}_2^-(\text{адс.}) \rightleftharpoons \text{O}^-(\text{адс.})$ в схеме (1).

Видно, что термоциклические испытания приводят к полному исчезновению эмиссионной способности оксида. О существенной роли адсорбированных газов в образовании центров ФСЭ свидетельствуют и результаты регистрации спектров ФСЭ после ночного (~14 ч) хранения образца в вакууме. В табл. 2 приведены значения интенсивности ФСЭ при комнатной температуре для образца исходного, после двух циклов термоциклических испытаний и после ночного (~14 ч) хранения.

Из данных табл. 2 следует, что адсорбция остаточных газов (или диффузия из объема) приводит к восстановлению слабой эмиссионной способно-

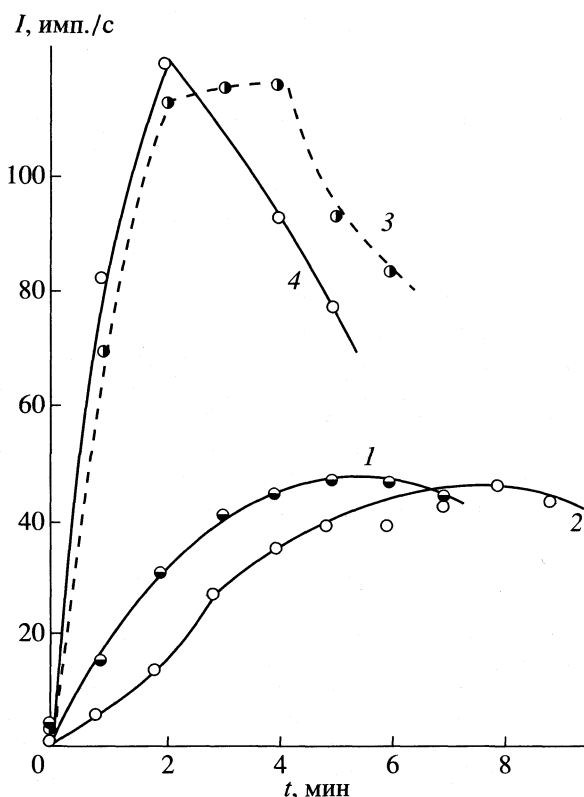


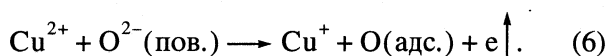
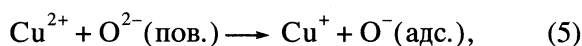
Рис. 2. Кинетика ФСЭ при действии УФО ($\lambda = 365$ нм) в ходе ступенчатого охлаждения CuO при 275 (1), 240 (2), 175 (3) и 140°C (4).

сти при возбуждении из длинноволновой области спектра и ее существенному увеличению при коротковолновом УФО. Однако эта эмиссионная активность полностью исчезает при нагревании образца уже до 100°C, т.е. центры ФСЭ образованы молекулами газов, удерживаемых на поверхности силами слабой хемосорбции. Доля отрицательных ионов в потоке зарядов составляет здесь 25%. Из табл. 2 видно, что наибольший рост ФСЭ при хранении происходит по действию УФО с $\lambda = 313$ нм ($E = 4$ эВ).

В [14] приведены спектры оптического поглощения и отражения оксидов меди. Для пленок $\text{CuO}_{0.67}$ резкий край поглощения и минимум отражения лежит при $E = 2.4\text{--}2.7$ эВ с последующим монотонным ростом поглощения при $E > 2.7$ эВ, т.е. в области экситонных полос поглощения Cu_2O . Для Cu_2O в области УФО с энергией квантов $E \geq 4.26$ эВ ($\lambda = 300$ нм) и $E = 3.45$ эВ ($\lambda = 360$ нм) наблюдается максимум в спектрах отражения. Таким образом, максимум интенсивности в спектрах ФСЭ (селективный фотоэффект (рис. 1, табл. 2) не связан с оптическими характеристиками оксида меди. В работе [15] методом ФЭС на примере купратов – высокотемпературных сверхпроводников, содержащих слабосвязанный кислород, показано, что в области энергий связи $E \geq 4$ эВ фотоэмиссия происходит с орбиталей, принадлежащих кислороду.

Кинетика ФСЭ. На рис. 2, 3 представлена кинетика ФСЭ при регистрации в ходе ступенчатого охлаждения CuO . Анализ данных приводит к выводу о существовании следующих основных закономерностей. При действии УФО с $\lambda = 365$ нм (рис. 2) происходит нарастание интенсивности ФСЭ, достигающей насыщения (кривые 1, 2) при 275–240°C или проходящей через максимум при $\approx 175^\circ\text{C}$. В ходе охлаждения эмиссионная активность резко нарастает при 175–140°C (кривые 3, 4). При действии УФО с $\lambda = 313$ нм (рис. 3) интенсивность ФСЭ наоборот падает во времени, причем наиболее резкий спад (кривые 3, 4 рис. 3) соответствует наиболее резкому нарастанию эмиссии на рис. 2 ($\lambda = 365$ нм) при 175–140°C. Ход кривых 1, 2 на рис. 2, кривых 1, 2 и 3, 4 на рис. 3 хорошо воспроизводится. Отсюда следует, что центры ФСЭ, возбуждаемые УФО с $\lambda = 365$ и 313 нм, взаимосвязаны.

При действии УФО с $\lambda = 365$ нм могут происходить процессы фотопереноса электрона по схеме:

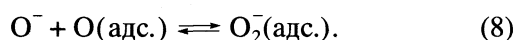
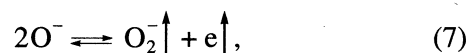


Здесь $\text{O}^{2-}(\text{пов.})$ – поверхностный ион низкокоординированного кислорода. В ходе восстановления

Таблица 2. Значения I_{max} (имп./с) при $\sim 20^\circ\text{C}$ для исходного образца (I), после двух циклов нагрев–охлаждение (I_1) и после хранения в течение 14 ч (I_2)

λ , нм	I	I_1	I_2
578	1	0	9
546	3	0	6
436	2	0	6
405	7	0	4
365	6	24	620
313	35	1	2400
257	32000	550	1200

оксида нарастание фототока обусловлено накоплением ионов $\text{O}^-(\text{адс.})$, образующих центры ФСЭ. Спад фототока (рис. 3) происходит за счет гибели ионов O^- при их фоторекомбинации:



Как указано выше, именно в интервале 140–175°C происходят процессы превращения ион-радикалов кислорода по реакции (8) [10].

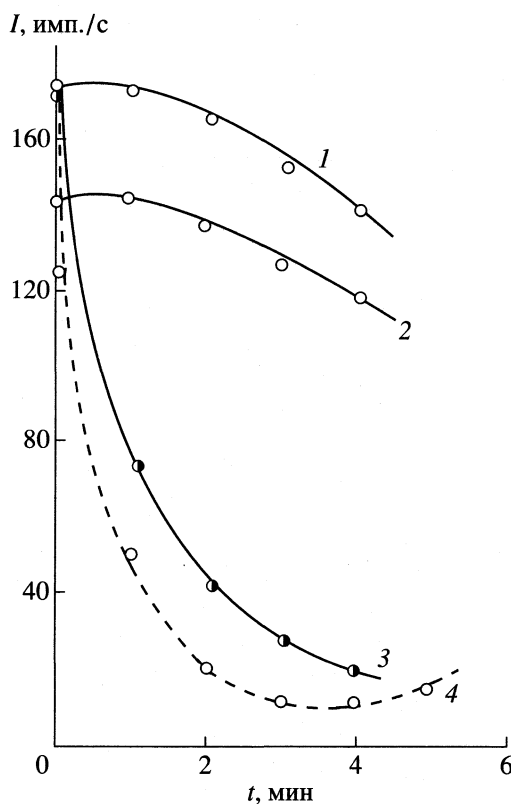


Рис. 3. Кинетика ФСЭ при действии УФО ($\lambda = 313$ нм) в ходе ступенчатого охлаждения CuO ; 1–4 – см. рис. 2.

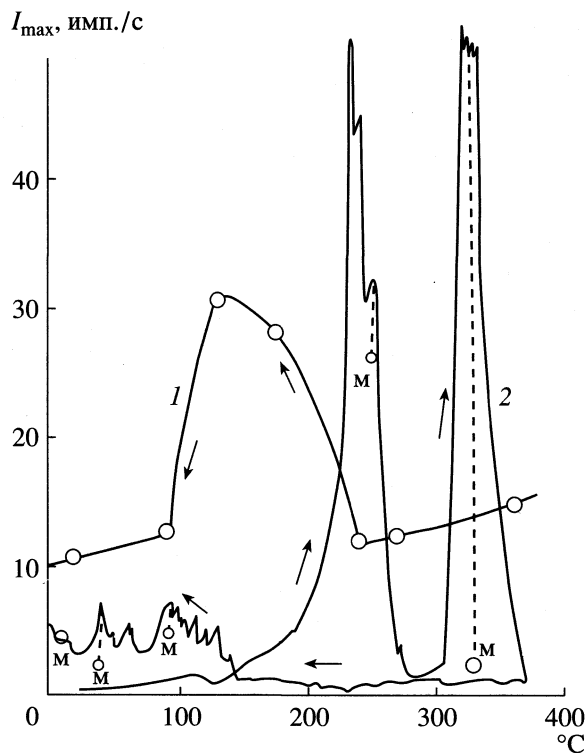


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности ФЭС в ходе ступенчатого охлаждения CuO при действии УФО ($\lambda = 365$ нм) в первом цикле испытаний нагрев – охлаждение (1) и ФТЭС при линейном нагреве и последующем охлаждении и одновременном действии УФО ($\lambda = 365$ нм) в четвертом цикле испытаний (2); м – действие магнита.

Фотоэмиссия при действии УФО с $\lambda = 257$ нм, наиболее интенсивная, но быстро (≤ 10 с) спадающая, обусловлена прямой фотоионизацией низкокоординированных ионов поверхностного кислорода O^{2-} (пов). Вероятность поглощения фотонов ионами кислорода в области ближнего УФ возрастает с понижением их координации [16].

Температурная зависимость ФЭС и фазовые превращения при восстановлении CuO . Рост интенсивности и изменение кинетических характеристик ФЭС в ходе охлаждения обусловлены фазовыми превращениями в системе оксидов меди (см. схемы (2)–(4)). На рис. 4 представлена температурная зависимость I_{max} ФЭС при охлаждении в первом цикле испытаний. Максимум интенсивности ФЭС, возбуждаемой УФО с $\lambda = 365$ нм (кривая 1) при охлаждении до 175 – 149°C свидетельствует о частичном восстановлении CuO уже в первом цикле испытаний с образованием, например, фазы Cu_3O_4 . В [3] установлено, что Cu_2O образуется при отжиге CuO в условиях ультравакуума при 400°C в течение 10 мин.

Согласно [17], при окислении CO на CuO при 120 – 130°C происходит попеременное окисление–восстановление оксида, свидетельствующее о по-

движности кислорода решетки. С другой стороны, при изучении той же реакции на нанесенных CuO -катализаторах в [1] был обнаружен гистерезис в ходе линейного охлаждения реакционной смеси при 250 – 150°C , где наблюдается максимум ФЭС (рис. 4, кривая 1). В нашем случае при восстановлении оксида на поверхности образуется набор слабосвязанных заряженных частиц кислорода (см. схему (1)), рекомбинация которых, в том числе с образованием островков (процесс экзотермический) приводит к эмиссии в ходе охлаждения электронов и ионов.

Следует отметить, что 185°C для Cu_2O – температура магнитного перехода (точка Кюри). Согласно [7], магнитные переходы сопровождаются всплесками эмиссионного тока. На рис. 4 (кривая 1) в этой области температур наблюдается пик ФЭС. Фототермостимулированную эмиссию на рис. 4 (кривая 2) следует отнести, по-видимому, к процессам фото- и термовакуумного восстановления поверхности оксида до меди металлической. При 250°C в потоке зарядов отрицательные ионы составляли от 25 до 80%. При охлаждении ФЭС невысокой интенсивности происходит при $T < 140^\circ\text{C}$, и доля ионной компоненты составляет при этом $\sim 50\%$. Именно при 245°C , согласно [1], наблюдается максимум скорости термопрограммированного восстановления водородом образцов $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с высоким (≥ 10 мас. %) содержанием оксида меди, т.е. близких к массивному оксиду. Механизм восстановления в [1] предполагает взаимодействие H_2 со слабосвязанным поверхностным кислородом при участии кислородных вакансий. Электронные и ионные процессы при этом не рассматриваются.

В [18] термовакуумное восстановление ионов Cu^{2+} на подложке ZrO_2 описывается двумя стадиями: Cu^+ образуется при 300°C и Cu^0 – при 300 – 500°C . В наших условиях одновременного протекания термовакуумного и фотохимического восстановления эти стадии сдвигаются в область пониженных температур: до 140 – 160°C при образовании Cu_2O и 250 – 330°C при образовании Cu . Гистерезис в ходе охлаждения при $T < 150^\circ\text{C}$ (рис. 4, кривая 2), и сдвиг пиков ФЭС в высокотемпературную область в четвертом цикле испытаний подтверждают протекание в данном случае второй стадии восстановления поверхности оксидов до металлической меди.

На основании полученных результатов можно заключить, что методы ФЭС позволяют исследовать *in situ* механизм термовакуумного и фотохимического восстановления оксидов переходных металлов, протекающего с переносом электронов и ионов, и представляющего существенный интерес для исследований окислительно-восстановительных фото- и тепловых процессов в гетерогенном катализе. Последнее заключение

основано на известном [19] положении о том, что химическое восстановление, как и фотовозбуждение уровней переноса заряда происходит с переносом электронов из окружения (лиганда) на орбиталь, локализованную преимущественно на ионе металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dow Wang Huang* // *J. Catalys.* 1996. V. 160. № 2. P. 155, 171.
2. *Klissurski D., Rives V.* // *Appl. Catalys. A.* 1994. V. 109. P. 1.
3. *Jernigan G.I., Somorjai G.A.* // *J. Catalys.* 1994. V. 147. № 2. P. 567.
4. *Dandekar A., Vannjal M.A.* // *Ibid.* 1998. V. 178. № 2. P. 621.
5. *Крылова И.В.* Химическая электроника. М.: Изд-во МГУ, 1993. 160 с.
6. *Крылова И.В.* // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. № 7. С. 1314.
7. *Sujak B., Gorecki T., Malkiewicz M., Stepniowski I.* // *Acta Phys. Polon.* 1966. V. 30. P. 51.
8. *Симон Т.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1994.
9. *Krylova I.V.* // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1971. V. 7. P. 359.
10. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980.
11. *Au C.T., Carley A.F., Pashuski A. et al.* Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solid and Thin Films. N.Y. etc.: Springer-Verlag, 1993. P. 241.
12. *Арсеньева-Гель А.Н.* Внешний фотоэффект с полупроводников и диэлектриков. М.: ГИТТЛ, 1957.
13. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. № 9. С. 1554.
14. *Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С.* Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983.
15. *Лисаченко А.А.* Автореферат дис. ... докт. физ.-мат. наук. СПб.: СПбГУ, 1996. 28 с.
16. *Ito T., Kawanami A., Toi K. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 92. P. 3910.
17. *Винтер Э.* // Исследование поверхности катализаторов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 238.
18. *Morterra C., Giamello E., Cerrato G. et al.* // *J. Catalys.* 1998. V. 179. № 1. P. 111.
19. *McClure D.S.* // *Solid State Phys.* 1959. V. 9. P. 399.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 537.21+539.199+539.21

ТЕОРИЯ ФОТОИОНИЗАЦИИ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

© 2000 г. И. А. Мисуркин, С. В. Титов

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 11.03.99 г.

Развита теория процессов фотоионизации в жидкой воде и водных растворах солей. Учтена неоднородность жидкости по локальным электрическим полям и потенциалам в момент ионизации. Для воды и водных растворов KI, KBr, KCl, KOH дана интерпретация экспериментальных зависимостей выхода электронов из жидкости в области энергий фотонов от 7 до 10.5 эВ.

Процессы фотоионизации и процессы переноса электрона в жидкостях относятся к фундаментальным процессам физической химии. В работе [1] были получены экспериментальные данные о фотоионизации воды в области энергий фотонов 9–10.5 эВ, а также о фотоионизации водных растворов KI, KBr, KCl, KOH и других солей фотонами с энергией 7–10.5 эВ. Однако удовлетворительного объяснения для зависимостей выхода электронов из жидкости $Y(\hbar\omega)$ от энергии фотонов $\hbar\omega$ до сих пор не было получено, что свидетельствует о серьезных трудностях в развитии теории таких процессов. В данной работе дано теоретическое объяснение полученным в [1] зависимостям и предложен способ описания дипольной жидкости (в нашем случае воды) в этом процессе.

В работе [2] были обсуждены эффекты поляризации в молекулярных веществах и влияние поляризации на появление заряженных состояний в воде. Основная идея предложенного в [2] подхода состоит в том, что процесс ионизации является очень быстрым, и поэтому в этом процессе важны мгновенные ориентации постоянных диполей и мгновенные значения локальных электрических полей, а также потенциалов на молекулах воды. Вследствие этого при описании таких процессов становится важной неоднородность воды по локальным потенциалам на молекулах вследствие разных ориентаций диполей окружающих молекул. Эта неоднородность не учитывается в уравнениях Максвелла, где рассматриваются электрические поля, усредненные по большому числу молекул. Поэтому были использованы прямые методы расчета локальных полей и потенциалов на молекулах в кластерах из большого числа молекул.

ВЫБОР МОДЕЛИ

В процессе фотоионизации в жидкости появляется катион H_2O^+ , а электрон оказывается вне ее. Факт вылета электрона из жидкости фиксируется в эксперименте по изменению заряда пластины конденсатора, на поверхности которой нанесена тонкая пленка воды или раствора, подвергаемая облучению фотонами [1]. С позиций квантовой механики в данном эксперименте следует рассмотреть начальное состояние жидкости, когда молекулы нейтральны (энергия состояния равна W_0), и конечное состояние (с энергией $I(H_2O) + W_+$), в котором в жидкости появился катион H_2O^+ , а вне жидкости находится электрон (с некоторой кинетической энергией E_k). Здесь $I(H_2O)$ – потенциал ионизации молекулы воды, а W_+ – электростатическая энергия жидкости с одним катионом. Энергия фотона идет на ионизацию молекулы H_2O , на изменение электростатической энергии жидкости ($W_+ - W_0$) и на кинетическую энергию E_k вылетевшего электрона (она не измеряется)

$$\hbar\omega = I(H_2O) + W_+ - W_0 + E_k. \quad (1)$$

Для большинства молекул в жидкости ($W_+ - W_0$) < 0, так что пороговое значение энергии фотона, I_{liq} , при котором происходит фотоионизация с выходом электрона из жидкости, определяется условием

$$I_{liq} = I(H_2O) - E(p). \quad (2)$$

Так как речь идет о пороге, то здесь берется наибольшее значение энергии поляризации $E(p) = \max[W_0 - W_+]$. Формула (2) является частным случаем одного из соотношений, рассмотренных Лайонсом [3] для процессов ионизации молекулярных веществ (см. также [2]).

Распространенная ошибка при обсуждении процесса фотоионизации состоит в том, что рассматривается также движение выбитого электро-

на в жидкости и энергия, связанная с этим процессом. Согласно квантовой механике, мы ничего не можем сказать об электроны в интервале между наблюдаемыми начальным и конечным состояниями: как он двигался, где, с какой энергией; как преодолевал поверхность жидкость–вакуум и так далее. Электрон обнаруживает себя только вне жидкости фактом своего появления: меняется заряд жидкости. В интервале между измерениями, между начальным и конечным состояниями, электрон никак себя не проявляет, и о его характеристиках до выхода из жидкости ничего не известно. Ситуация аналогична той, которая обсуждается в известном эксперименте с прохождением электрона через одну или две щели в непроницаемом экране [4]. Отсутствие у электрона определенной траектории лишает его самого по себе также и каких-либо других динамических характеристик [4]. Мы заострили внимание на этих важных деталях потому, что в литературе иногда обсуждается “квазисвободный” электрон, вылетающий из молекулы при ее ионизации в молекулярном веществе, рассматривается его энергия в жидкости [3] или работа по преодолению поверхности, ограничивающей жидкость [1]. Все эти вопросы относятся к промежутку времени между измеряемыми начальным и конечным состояниями и потому не фиксируются и (согласно квантовой механике) не подлежат обсуждению.

Теперь рассмотрим предлагаемую нами методику описания воды при фотоионизации. Вода состоит из молекул H_2O , каждая из которых имеет постоянный дипольный момент [5]

$$d = 1.855D = 0.73 \text{ а.е.} \quad (3)$$

и электронную поляризуемость. Изотропная поляризуемость молекулы H_2O равна [5]

$$\alpha = (9.922 \pm 0.06)a_0^3, \quad a_0 = 0.529 \text{ \AA}. \quad (4)$$

Каждая молекула воды находится в окружении других молекул с разными ориентациями дипольных моментов. Взаимное расположение соседних молекул изменяется за времена порядка 10 пс вследствие самодиффузии [6]. Процесс ионизации происходит за очень короткое время (менее 1 фс). За это время молекулы не успевают изменить свои расположения, и поэтому при вычислении энергий исходного и конечного состояний при ионизации одной из молекул полная конфигурация всех молекул и их диполей будет одной и той же. Мгновенно появившийся катион H_2O^+ окажется в окружении молекул с определенными ориентациями. Положительный заряд катиона окажется в некотором локальном потенциале, для нахождения которого нужно вычислить электростатическую энергию взаимодействия этого заряда с индуцированными и постоянными диполями других молекул.

Как отмечено в [2], при таком расчете нам не помогут уравнения Максвелла, в которых электрические поля усреднены по большому объему вещества, а само вещество представляется в виде непрерывной среды с некоторой диэлектрической постоянной. Мы будем рассчитывать энергии большого кластера из молекул воды с пробным зарядом, помещая его на разные молекулы и считывая при этом локальные электрические поля на всех молекулах кластера. Уравнения для локальных полей и энергий зарядов в дипольной жидкости приведены, например, в работе Стампфли [7].

Электростатическая энергия дипольной жидкости содержит три типа вкладов: энергия диполь-дипольных взаимодействий (диполь на молекуле равен сумме постоянного и индуцированного дипольного момента), работа по созданию индуцированных диполей на всех молекулах и энергия взаимодействия диполей молекул с электрическим полем, создаваемым зарядами в жидкости. Локальное поле на каждой молекуле создано зарядом катиона и полями всех диполей (постоянных и индуцированных) других молекул. Поскольку индуцированный диполь равен произведению локального поля на электронную поляризуемость, локальное поле на одной молекуле выражается в этих уравнениях через локальные поля всех остальных молекул. Вследствие большого числа молекул уравнения для локальных полей решаются самосогласованно. Уравнения для локальных полей были известны еще в середине XIX века, когда было получено знаменитое уравнение Клаузиуса–Моссотти [8].

Чтобы упростить расчеты локальных полей и энергий зарядов в больших кластерах воды, выберем модель, в которой молекулы воды находятся в узлах кристаллической решетки с плотнейшей упаковкой шаров, т.е. в узлах гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки. Заметим, что такую модель воды рассматривали когда-то Бернал и Фаулер [6]. В этом случае постоянная решетки $a = 4.932 \text{ \AA}$ (плотность $\rho = 1 \text{ г/см}^3$), в ячейке $Z = 4$ молекулы, ближайшее расстояние между молекулами $r = a/\sqrt{2} = 3.487 \text{ \AA}$. В реальной воде ближайшее расстояние между молекулами (между центрами атомов кислорода) менее 3 \AA , и в первой координационной сфере каждой молекулы находится 4 молекулы воды [6]. В нашей модели ближайшее расстояние несколько больше, зато число ближайших соседей (при той же средней плотности!) равно 12. В решеточной модели вода будет по-прежнему неоднородной, так как каждая молекула H_2O находится в окружении молекул с разными ориентациями диполей. Именно эта неоднородность воды является существенной при рассмотрении быстрого процесса фотоионизации, когда в начальном и конечном состояниях

этого процесса ориентации дипольных моментов всех молекул зафиксированы (заморожены).

Из-за водородных связей в воде не все взаимные ориентации молекул (и диполей) возможны в одинаковой мере. Так как постоянный диполь молекулы H_2O направлен по биссектрисе угла НОН, то при рассмотрении взаимных расположений двух соседних молекул наиболее выгодной по электростатической энергии была бы ориентация на атом О одной молекулы положительного конца постоянного диполя второй молекулы. В типичной конфигурации с водородной связью на атом О первой молекулы ориентируется связь ОН второй молекулы воды. Поэтому на первую молекулу направлен как бы диполь величины $d \cos(\varphi/2)$, где $\varphi = 104^\circ$ – угол НОН в молекуле воды. В нашей модели эта ситуация учтена тем, что у молекул воды будет выбрана меньшая эффективная величина постоянного диполя μ (а.е.):

$$d \cos(\varphi/2) \leq \mu \leq d, \text{ или } 0.45 \leq \mu \leq 0.73. \quad (5)$$

Энергии водородных связей, а также энергии межмолекулярных неэлектростатических взаимодействий (вандерваальсовы взаимодействия), не будут учитываться. Будут рассчитываться электростатические взаимодействия зарядов, постоянных диполей и индуцированных диполей молекул в приближении точечных зарядов и диполей.

Диэлектрическая постоянная воды на бесконечных частотах $\epsilon(\infty) = 1.78$, что отвечает коэффициенту преломления $n = (\epsilon(\infty))^{1/2} = 1.33$. По формуле Клаузиуса–Моссотти, применимой для ГЦК-решетки, электронная поляризуемость молекулы H_2O равна

$$\alpha = \frac{3a^3 \epsilon - 1}{4\pi Z \epsilon + 2} = 1.477 \text{ \AA}^3 = 9.97 a_0^3. \quad (6)$$

В проведенных расчетах использовано это значение α , которое в пределах точности эксперимента совпадает с изотропной электронной поляризуемостью молекулы воды [4].

СПЕКТР ФОТОЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ И ФОТОИОНИЗАЦИЯ ЖИДКОЙ ВОДЫ

Энергия фотона, необходимая для ионизации некоторой молекулы H_2O в жидкости, определена формулой (1). Для вычисления разности энергий W_0 и W_+ рассмотрена область кристалла, ограниченная сферой радиуса $R = 4a$. В центре этого кластера находится молекула, на которую при расчете помещается пробный заряд; кроме нее в кластере содержится 1060 молекул воды с постоянными диполями, ориентации которых задаются случайным образом. При каждом задании ориентаций диполей вычисляются полные энергии W_0 и W_+ и их разность. Если постоянный дипольный

момент у всех молекул был бы равен нулю, то вследствие электронной поляризации молекул разность была бы равна $W_+ - W_0 \approx -1.2$ эВ. Это на 10% отличается от значения этой разности для бесконечного кластера (-1.32 эВ) [2]. Если постоянный дипольный момент μ не равен нулю, то разность $\Delta W_{+,0} = W_+ - W_0$ будет либо больше, либо меньше -1.2 эВ, в зависимости от ориентаций диполей. Проведя несколько сотен расчетов с заданным значением μ для разных случайных выборов ориентаций диполей на молекулах кластера, мы нашли, что плотность вероятности распределения молекул в жидкости по энергиям поляризации $\Delta W_{+,0}$ имеет вид нормального распределения (или распределения Гаусса)

$$\rho(\Delta W_{+,0}) = (1/(2\pi)^{1/2} \sigma) \times \exp\{-[\Delta W_{+,0} - (-E_p^{H_2O})]^2 / 2\sigma^2\}, \quad (7)$$

где $E_p^{H_2O} = 1.2$ эВ. Проведя расчеты с разными значениями $\mu \leq d$, мы нашли, что величина дисперсии σ (эВ) линейно зависит от μ (а.е.):

$$\sigma \approx 1.22\mu. \quad (8)$$

Если облучать воду фотонами с энергией $\hbar\omega$, то количество электронов, выходящих из воды с нулевой кинетической энергией (в соответствии с формулами (1) и (7)), будет пропорционально

$$\rho(\hbar\omega) = (1/(2\pi)^{1/2} \sigma) \times \exp\{-[\hbar\omega - (I(H_2O) - E_p^{H_2O})]^2 / 2\sigma^2\}. \quad (9)$$

Здесь (и далее) вместо полученного для нашего кластера среднего значения энергии поляризации $E_p^{H_2O} = 1.2$ эВ подставляем значение $E_p^{H_2O} = 1.32$ эВ, полученное в [2] для бесконечного кластера. Количество всех электронов, выбиваемых фотонами с энергией $\hbar\omega$, будет пропорционально вероятности фотоизвлечения электрона $F(\hbar\omega)$, которая (в согласии с (1) и (9)) равна

$$F(\hbar\omega) = \int_{-\infty}^{\hbar\omega} \rho(x) dx = \quad (10)$$

$$= \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{Erf} \left\{ \frac{\hbar\omega - (I(H_2O) - E_p^{H_2O})}{\sqrt{2}\sigma} \right\} \right],$$

где

$$\operatorname{Erf}(z) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z \exp(-t^2) dt. \quad (11)$$

Как показано на рис. 1, экспериментальная зависимость выхода электронов $Y(\hbar\omega)$ из воды как

функция энергий фотонов [1] хорошо аппроксимируется зависимостью (10)

$$Y(\hbar\omega) = C_{\text{H}_2\text{O}}F(\hbar\omega), \quad (12)$$

если $I(\text{H}_2\text{O}) = 12.61$ эВ (экспериментальное значение потенциала ионизации воды [9]), $E_p^{\text{H}_2\text{O}} = 1.32$ эВ, $\sigma = 0.6$ эВ и $C_{\text{H}_2\text{O}} = 2.15 \times 10^{-3}$ (электронов/падающий фотон). В соответствии с полученной зависимостью σ от μ (см. формулу (8)), эффективное значение $\mu = 0.6/1.22 \approx 0.5$ а.е. лежит в допустимом интервале значений (5).

СПЕКТРЫ ФОТОЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В работе [1] приведены данные по выходу электронов в зависимости от энергии фотона для 2 М водных растворов KI, KBr, KCl и KOH. На рис. 2 эти зависимости показаны схематически (вместо сотен точек на каждой кривой приведено по 10–30 точек, равномерно распределенных по спектру). В [1] отмечено, что для раствора KF спектр фотоэмиссии электронов совпадает со спектром чистой воды, т.е. наличие аниона F^- не проявилось. В исследуемых растворах находятся катионы K^+ и анионы I^- , Br^- , Cl^- , F^- или OH^- . Средство к электрону A у этих анионов невелико: $A(\text{I}^-) = 3.29$, $A(\text{Br}^-) = 3.54$, $A(\text{Cl}^-) = 3.7\text{--}3.8$, $A(\text{F}^-) = 3.5\text{--}3.6$ и $A(\text{OH}^-) = 1.75\text{--}2.1$ эВ [9]. Поэтому связать с этими величинами пороги фотоэмиссии электронов авторам [1] не удалось.

Для объяснения результатов по фотоэмиссии электронов из рассмотренных водных растворов мы предполагаем, что в работе [1] наблюдалось фотоионизация не анионов, а атомов I, Br, Cl или радикала OH, которые в ходе эксперимента получались из соответствующих анионов. Согласно этому предположению, во время эксперимента первый фотон сначала отнимает электрон от аниона (энергии для этого хватает, а сам процесс не фиксируется в области энергий от 7 до 10 эВ). Второй фотон извлекает электрон из раствора, ионизуя появившийся атом или радикал.

Анализ деталей эксперимента [1] показал, что время облучения некоторой области раствора фотонами (около 1 мс) значительно больше, чем время релаксации диполей около заряда (около 10 пс). Мы предполагаем, что интервал времени между реакциями $\text{M}^- + \hbar\omega \rightarrow \text{M}$ и $\text{M} + \hbar\omega \rightarrow \text{M}^+$ для одного и того же атома M гораздо больше, чем 10 пс. Будем считать, что между двумя реакциями произойдет релаксация окружения, типичная для аниона M^- , и установится окружение, типичное для незаряженного атома M . Это позволит нам, описывая ионизацию атомов I, Br, Cl, F или радикала OH с выходом электрона из соответствующих водных растворов, применить полу-

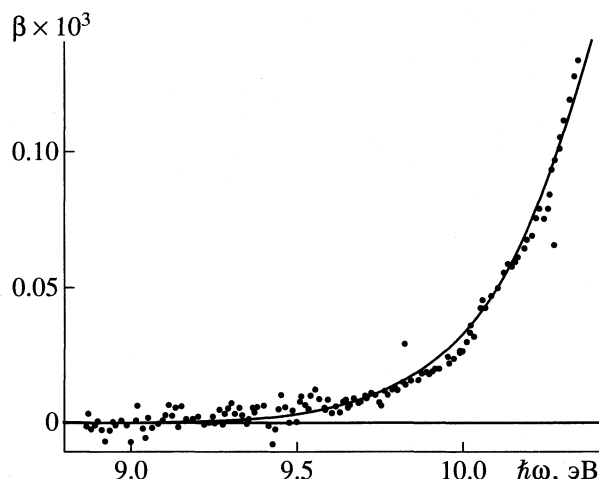


Рис. 1. Выход фотоэлектронов (β , электронов/падающий фотон) из чистой воды: экспериментальные (точки) [1] и теоретическая зависимость $Y(\hbar\omega)$, согласно (10) и (12) (сплошная линия).

ченные выше формулы (9)–(12), но с другими параметрами, отличными от параметров для чистой воды.

Предположим, что выход электронов $Y(\hbar\omega)$ из растворов воды как функция энергий фотонов аппроксимируется зависимостью

$$Y_M(\hbar\omega) = C_M F_M(\hbar\omega), \quad (13)$$

где C_M – постоянная, характеризующая интенсивность фотоэмиссии, и

$$F_M(\hbar\omega) = \frac{1}{2} \left[1 + \text{Erf} \left\{ \frac{\hbar\omega - (I(\text{M}) - E_p^{\text{M}})}{\sqrt{2}\sigma_M} \right\} \right]. \quad (14)$$

Здесь $I(\text{M})$ – потенциал ионизации атома (или радикала) $\text{M} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{OH}$; σ_M и E_p^{M} – дисперсия распределения и средняя энергия поляризации для раствора, где находится M . Потенциалы ионизации рассмотренных атомов (радикалов) равны [9]:

$$I(\text{I}) = 10.45, \quad I(\text{Br}) = 11.84, \quad I(\text{Cl}) = 13.01, \\ I(\text{OH}) = 13.18 \pm 0.1, \quad I(\text{F}) = 17.42 \text{ эВ}. \quad (15)$$

Потенциал ионизации атома F больше, чем у молекулы воды. Поэтому спектр фотоэмиссии для раствора KF должен располагаться где-то выше 13 эВ. Это объясняет отсутствие этого спектра в экспериментах [1], где в области от 7 до 10.4 эВ для водного раствора KF был обнаружен только спектр фотоэмиссии чистой воды.

Потенциалы ионизации в (15) расположены в порядке возрастания; в том же порядке расположены спектры фотоэмиссии электронов из растворов KI, KBr, KCl и KOH на рис. 2. Анализ этих спектров с помощью формул (13)–(15) показал,

Значения дисперсий σ_M (эВ), средних энергий поляризации E_p^M (эВ) и постоянных C_M (10^{-3} электронов/падающий фотон) для теоретических функций $Y(\hbar\omega)$ (13) и (14), аппроксимирующих экспериментальные квантовые выходы фотоэлектронов (рис. 2)

M	C_M	σ_M	E_p^M
I	3.26	0.7	1.475
I	4.39(*)	0.7(*)	1.31(*)
Br	3.21	0.7	2.02
Br	6.8(*)	0.8(*)	1.53(*)
Cl	5.0	0.7	2.26
Cl	13.5	0.9	1.54
OH	2.27	0.9	2.34
OH	3.23	1.0	2.02

что удовлетворительное описание экспериментальных спектров получается уже при $\sigma_M = 0.66$ эВ и $E_p^M = 1.32$ эВ (как в воде). Несколько большее, чем в воде, значение σ_M объясняется тем, что в водных растворах появляются заряженные частицы (катионы и анионы), которые подобно диполям воды дают вклад в локальные поля и потенциалы и увеличивают дисперсию. В таблице приведены значения σ_M и E_p^M , которые хорошо аппроксимируют экспериментальные кривые (см. рис. 2).

Заметим, что вблизи порога теоретические кривые систематически выше эксперименталь-

ных данных для растворов KI и KBr (см. рис. 2). Наша интерпретация процесса фотоэмиссии электрона основана на том, что вероятность процесса пропорциональна плотности конечных состояний. Однако сама вероятность процесса может зависеть от энергии. На небольшом интервале (порядка 1 эВ, как для воды, так и для растворов KCl и KOH) можно было пренебречь этой зависимостью, т.е. заменить зависящий от энергии множитель в выражении для вероятности на среднее значение, что и привело к формулам (10), (12)–(14). С учетом этих соображений, на кривых выхода электронов из KI и KBr были рассмотрены точки вблизи порога, для которых значения $Y(\hbar\omega)$ не превышали 3×10^{-3} электронов/падающий фотон. Данные по фотоэмиссии вблизи порога были аппроксимированы с помощью формул (13)–(14) точнее, чем показано на рис. 2; соответствующие параметры приведены в таблице и отмечены звездочкой (*). На рис. 2 эти теоретические кривые не показаны; для значений $Y(\hbar\omega) > 3 \times 10^{-3}$ электронов/падающий фотон они проходят выше экспериментальных точек.

Для случая Cl и OH в таблице приведено два набора параметров, которые дают практически неразличимые кривые, аппроксимирующие экспериментальные зависимости на рис. 2. Интерпретация параметров таблицы требует специального исследования. Здесь отметим только, что для всех M средние энергии поляризации E_p^M из “второй строки” таблицы ближе к значению для чистой воды, чем E_p^M из “первой строки”.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-33176).

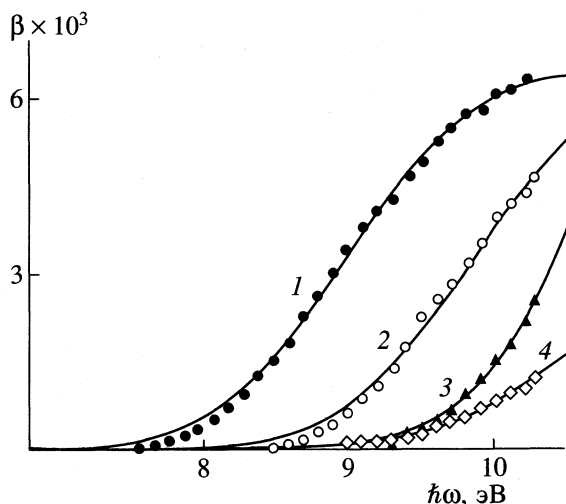


Рис. 2. Выход фотоэлектронов из 2 M водных растворов KI (1), KBr (2), KCl (3) и KOH (4): экспериментальные (точки) [1] и теоретические зависимости $Y(\hbar\omega)$, согласно (13) и (14), (сплошные линии) в предположении, что наблюдается фотоионизация атомов I, Br, Cl или радикала OH из соответствующих растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Watanabe I., Flanagan J.B., Delahay P. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 2057.
2. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 338.
3. Lyons L.E. // J. Chem. Soc. (L.). 1957. P. 5001.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: ГИФМЛ, 1963. Гл. 1.
5. Batista E.R., Xantheas S.S., Jonsson H. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 4546.
6. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
7. Stampfli P. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 6024.
8. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М.: Наука, 1989.
9. Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АМИНОКИСЛОТ
ПРИ ДИФФУЗИИ ЧЕРЕЗ КАТИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ© 2000 г. В. И. Васильева*, В. А. Шапошник*,
О. В. Григорчук*, М. Метайе**, Е. О. Овчаренко*

* Воронежский государственный университет, Россия

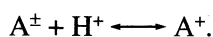
** Руанский университет, Франция

Поступила в редакцию 02.03.99 г.

Проведено экспериментальное моделирование диффузионного переноса аминокислот через катионообменную мембрану методом лазерной интерферометрии. На основании измеренного концентрационного распределения аминокислот в диффузионных слоях сделан вывод о наличии облегченной диффузии при диализе с применением катионообменной мембраны в водородной форме, которая обусловлена образованием биполярными ионами аминокислоты с водородными противоионами мембраны катионов, более легко диффундирующих в мембране.

Термин “облегченная” диффузия возник при исследовании транспорта веществ в биологических мембранах для обозначения диффузионного переноса веществ, сопровождаемого образованием комплексов с другими веществами (переносчиками), если скорость диффузии комплекса превышает скорость переноса вещества без переносчика. Если переносчик является специфическим по отношению к переносимому веществу, то при облегченной диффузии перенос не только ускоряется, но и становится избирательным. Примерами облегченной диффузии в биологических мембранах являются избирательный перенос ионов щелочных металлов антибиотиками, глюкозы – инсулином, кислорода – гемоглобином, увеличивающий скорость его доставки в 80 раз [1, 2].

Займствование у природы этого эффективного механизма возможно только в наиболее простых случаях [3–8], к которым относится транспорт аминокислот через катионообменную мембрану в водородной форме [9]. Причиной этого является образование биполярными ионами аминокислоты с водородными ионами, находящимися в мембране в качестве подвижных ионов, катионов, которые более легко, чем биполярные ионы, диффундируют в катионообменной мембране



Наличие облегченного транспорта аланина через перфторированную катионообменную мембрану R.P.C. было показано сравнительным анализом средних концентраций растворов на выходе из аппарата с мембраной в водородной и натриевой формах [9]. Создаваемые математические модели этого процесса используют полевою концепцию [10, 11]. Для их проверки необходимо знание

локальных концентраций в растворах при диффузии аминокислот через мембраны. Задача настоящей работы – измерение концентрационного распределения аминокислот при диффузии через катионообменную мембрану для исследования интенсивности массопереноса на отдельных участках с целью совершенствования процесса методами экспериментального и теоретического моделирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения локального анализа концентраций аминокислот был использован интерферометр Цендера–Маха, схема которого показана на рис. 1. Источником света был лазер 1, дающий монохроматическое излучение с длиной волны 480 нм (синий цвет). Пучок лучей от лазерного источника света полупрозрачной пластиной 3 делился на два световых потока, которые отражались зеркалами 4, а один из них проходил через оптическую ячейку 5. Оба луча совмещались на полупрозрачной пластине 3' и интерферировали. Регистрация интерференционной картины 6

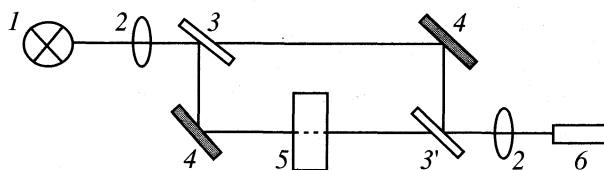


Рис. 1. Схема установки для лазерной интерферометрии: 1 – монохроматический источник света, 2 – конденсирующая линза, 3 – полупрозрачная пластина, 4 – зеркало, 5 – измерительная ячейка, 6 – экран.

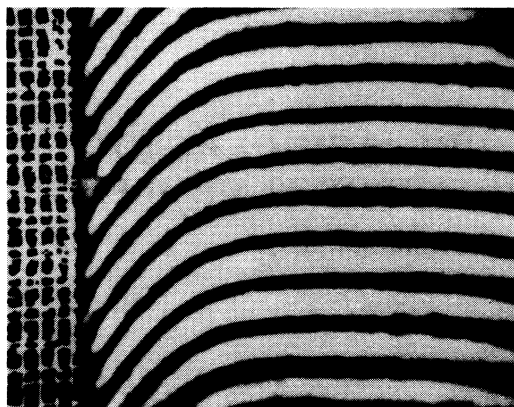


Рис. 2. Типичная интерферограмма раствора при диффузии аминокислот через катионообменную мембрану.

проводилась непосредственно на фотобумаге, минуя стадию фотографирования, обычно применяемую при использовании гелий-неоновых лазеров (красный цвет).

Вид интерферограммы показан на рис. 2. Интерференционные полосы представляют собой реальные концентрационные профили, масштаб которых устанавливали градуировкой по стандартным растворам аминокислот в интервале концентраций $0 \leq c \leq 0.05$ моль/л. Функцией градуировочного графика была величина относительного смещения интерференционной полосы, (S), которая в изученном интервале оставалась линейной функцией концентрации c с коэффициентом корреляции 0.993 для аланина и 0.998 для фенилаланина. Имея градуировочные графики для аланина (Ala) и фенилаланина (Phe)

$$\Delta S(\text{Ala}) = 314.3b\Delta c, \quad \Delta S(\text{Phe}) = 762.7b\Delta c, \quad (1)$$

где b – путь, проходимый лучом в оптической ячейке ($b = 1.8 \times 10^{-2}$ м), c – концентрация аминокислоты, моль/л; можно декодировать интерференционные полосы в концентрационные профили. Методика декодирования интерферограмм описана в работе [12]. Ячейка для диализа была изготовлена из оптического стекла и состояла из двух секций, разделенных гетерогенной катионообменной мембраной МК-40 серийного производства. Рабочая высота мембраны составила 5×10^{-2} м, ширина рабочей части мембраны 1.8×10^{-2} м. Расстояние от мембраны до параллельной ей стенки кюветы 1.0×10^{-2} м.

Перед использованием мембраны готовили в соответствии с общепринятой методикой [13], а затем переводили в требуемую ионную форму. Исследуемые аминокислоты – аланин и фенилаланин – имеют изоэлектрические точки при

pH 6.02 и 5.48 соответственно. При значениях pH исходных растворов концентраций 0.02 моль/л, составляющих для аланина 5.02 и фенилаланина 5.55, аминокислоты находились в виде биполярных ионов [14, 15]. При проведении экспериментов растворы подавали в исходную секцию снизу вверх с заданной скоростью, а в приемную подавали чистую воду с максимально возможной скоростью для увеличения перепада концентраций между растворами. Мембраны предварительно приводили в равновесие с исследуемыми растворами аминокислот, тем самым исключая сорбцию веществ в процессе диффузии. Контроль за установлением сорбционного равновесия осуществляли методом лазерной интерферометрии. Относительное стандартное отклонение (s_r) при определении локальных концентраций аланина находилось в интервале $0.029 \leq s_r \leq 0.040$, а для фенилаланина в интервале $0.056 \leq s_r \leq 0.060$.

Лазерная интерферометрия – единственный прямой метод измерения толщины диффузионного пограничного слоя. Толщину диффузионного слоя Нернста (линейная идеализация) определяли как расстояние от поверхности мембраны до точки пересечения касательных, проведенных к концентрационному профилю на границе раздела фаз и в глубине раствора. Реальный диффузионный пограничный слой имеет больший размер и определялся как расстояние от поверхности мембраны, на котором концентрация достигает значения, равного $0.99c_0$, где c_0 – концентрация в глубине раствора. Относительное стандартное отклонение при определении толщины диффузионных слоев находилось в интервале $0.02 \leq s_r \leq 0.15$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интерферометрия дает уникальную возможность визуализировать процесс, который недоступен для обычного зрения. Поэтому один из главных результатов работы – полученные нами концентрационные профили в растворах при диффузии аминокислот через мембраны.

Были проведены серии экспериментов по диализу аланина и фенилаланина, измерены концентрационные профили в исходной секции при различных скоростях подачи растворов. Эксперименты проводили при непрерывной подаче растворов для создания стационарных условий, которые контролировали по отсутствию изменений во времени положения интерференционных полос. Интерференционную картину регистрировали при координате по направлению подачи раствора 2.5×10^{-2} м, соответствующей половине рабочей высоты мембраны. На рис. 3 показаны концентрационные профили в растворах аланина (а) и фенилаланина (б) на границе с катионообменной

мембраной, находившейся в двух ионных формах (натриевой и водородной).

Экспериментальные концентрационные профили аминокислот позволили рассчитать величины градиентов концентрации, характеризующие интенсивность диффузионного массопереноса

$$\text{grad}c = (c_0 - c_s)/\delta_N, \quad (2)$$

где c_0 – концентрация за пределами диффузионного слоя, c_s – концентрация вещества на границе с мембраной, δ_N – толщина диффузионного слоя Нернста. Сравнение полученных результатов показывает, что градиенты концентрации аланина и фенилаланина при диализе через мембрану в водородной форме имеют значительно большую величину, чем при диализе через мембрану в натриевой форме (таблица).

Анализ концентрационного распределения аминокислот в диффузионных слоях мембраны МК-40 также показал, что одним из определяющих факторов диффузионного массопереноса является размер молекул. Стерический фактор приводит к затруднению диффузионного переноса более крупных молекул в тонкопористой структуре мембран, поэтому величина градиента концентрации в растворе аланина у поверхности мембраны больше, чем в растворе фенилаланина.

При стационарном процессе условие непрерывности потоков диффундирующего вещества на межфазной границе позволяет оценить поток аминокислоты через мембрану \bar{J} , равный потоку аминокислоты в диффузионном слое

$$\bar{J} = D(c_0 - c_s)/\delta_N, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии аминокислоты в растворе.

Локальные потоки аминокислот через мембрану МК-40 в разных ионных формах показаны на рис. 4. Вычисления проведены по результатам диализа аминокислот при различных скоростях подачи исходных растворов и при коэффициентах диффузии аланина и фенилаланина в растворе 9.10×10^{-10} и 7.67×10^{-10} м²/с [10] соответственно. При линейной скорости 1.1×10^{-3} м/с потоки аланина через катионообменную мембрану МК-40 в водородной форме в 3 раза больше, чем в натрие-

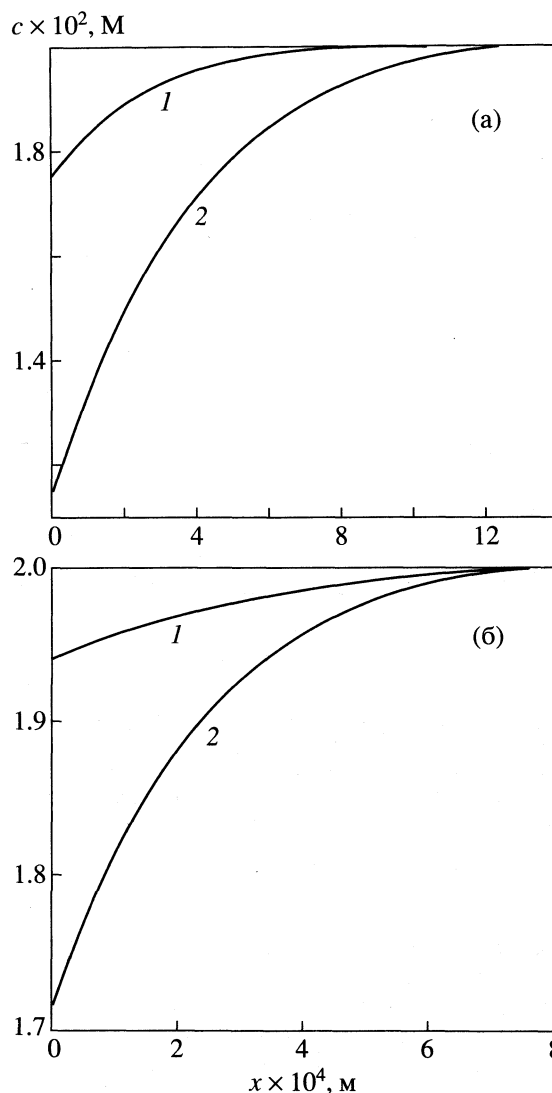


Рис. 3. Концентрационные профили в растворе аланина Ala (а) и фенилаланина Phe (б) при диффузии через мембрану МК-40 в натриевой (1) и водородной (2) формах: $c_0 = 2.0 \times 10^{-2}$ М, скорость подачи раствора 2.0×10^{-4} м/с, координата по направлению подачи раствора 2.5×10^{-2} м.

вой форме. Проведенные эксперименты по диализу фенилаланина через катионообменную мембрану МК-40 в водородной форме дали в 10 раз большие потоки по сравнению с потоками через

Градиенты концентраций аланина и фенилаланина при диализе через мембрану в H⁺- и Na⁺-формах

Ионная форма	$c_0 \times 10^{-2}$, М	$c_s \times 10^2$, М	$\delta_N \times 10^4$, м	gradc, М/м	$c_s \times 10^2$, М	$\delta_N \times 10^4$, М	gradc, М/м
	аланин				фенилаланин		
H ⁺	2.00	1.14	4.23	20.33	1.72	2.31	12.12
Na ⁺	2.00	1.74	3.20	8.12	1.94	3.92	1.53

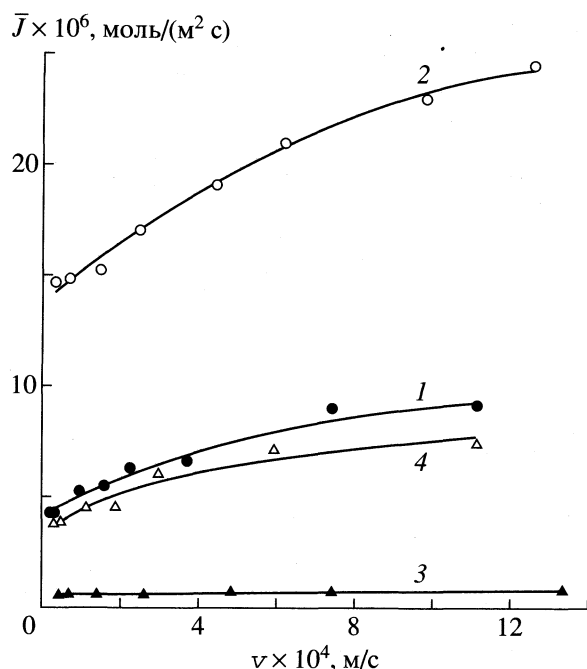
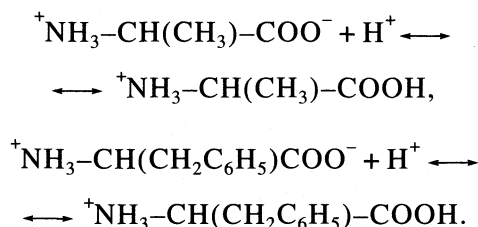


Рис. 4. Зависимость локального диффузионного потока аланина (1, 2) и фенилаланина (3, 4) через катионообменную мембрану МК-40 в натриевой (1, 3) и водородной (2, 4) формах от скорости подачи раствора аминокислоты; $c_0 = 2.0 \times 10^{-2}$ М, координата по направлению подачи раствора 2.5×10^{-2} м.

мембрану в натриевой форме. Эти результаты позволяют сделать вывод о наличии облегченной диффузии при диализе аминокислот с применением катионообменной мембраны в водородной форме и оценить роль химических взаимодействий в фазе мембраны. Причиной больших потоков аминокислот является образование катионов биполярными ионами аланина и фенилаланина с водородными ионами, находящимися в мембране в качестве противоионов:



Механизм облегченного транспорта аминокислот в ионообменных мембранах во многом остается неясным. Авторы [4, 5, 9, 10] предполагают, что облегченный перенос веществ неионного характера через ионообменную мембрану включает обратимый процесс образования комплекса на принимающей поверхности мембраны, миграции комплекса по механизму внутренней диффузии навстречу переносчику и диссоциации ком-

плекса с высвобождением переносчика на отдающей стороне мембраны.

Таким образом, на принимающей стороне мембраны происходит протонирование биполярного иона аминокислоты, внутри мембраны осуществляется перенос в виде катиона, а на отдающей стороне мембраны протекает реакция депротонирования катиона. При этом транспорт сопровождается циркуляцией подвижного иона-переносчика водорода внутри мембраны (“малая карусель”).

Возможен иной вариант механизма облегченного транспорта аминокислоты через ионоselectивную мембрану [16]. Водородные ионы рассматриваются как фиксированные переносчики, которые принимают поступающие при наложении на мембрану градиента химического потенциала биполярные ионы и передают их по эстафетному механизму от одного противоиона к другому. Если же мембрана находится в натриевой форме, то кроме доннановского исключения, являющегося результатом электростатического отталкивания карбоксилатных групп аминокислоты сульфогруппами ионообменника, при сорбции и транспорте биполярных ионов существует гораздо более сильный эффект электростатического отталкивания противоионами натрия протонированных аминокислот биполярных ионов. Эти взаимодействия препятствуют транспорту биполярных ионов через катионообменную мембрану.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32194).

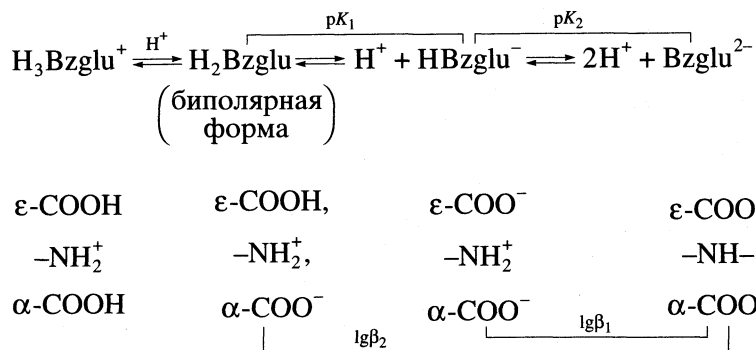
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бергельсон Л.Д. Мембраны, молекулы, клетки. М.: Наука, 1982. С. 190.
2. Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. С. 54.
3. Langevin D., Metayer M., Labbe M. et al. // Desalination. 1988. V. 68. P. 131.
4. Langevin D., Pinoche M., Selegny E. et al. // J. Membr. Sci. 1993. V. 82. P. 51.
5. Ланжевен Д., Метайе М., Лаббе М., Шанно К. // Электрохимия. 1992. Т. 32. С. 265.
6. Way J.D., Noble R.D. // J. Membr. Sci. 1989. V. 46. P. 309.
7. Noble R.D. // Ibid. 1990. V. 50. P. 207.
8. Kang Y.S., Hong J.M., Jang J., Kim U.Y. // Ibid. 1996. V. 109. P. 149.
9. Metayer M., Langevin D., Mahi B.El., Pinoche M. // Ibid. 1991. V. 61. P. 191.
10. Lair N. Facilitated transport through a tubular ion-exchange membrane. Control of the conditions hydrodynamic and

- application to the acid amine: Thesis of doctor. Paris: University, 1993. P. 140.
11. *Grigorchuk O.V.* Facilitated transport through a tubular ion-exchange membrane. Theoretical study of the concentration polarization control by condition of the hydrodynamic: Thesis of doctor. Rouen: University, 1998. P. 120.
 12. *Васильева В.И., Коржов Е.Н., Шапошник В.А., Нагорных Н.Е.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6 С. 1143.
 13. *Глазкова И.Н., Глухова Л.П.* Методы исследования физико-химических свойств ионитовых мембран. М.: ЦНИИ атоминформ, 1981. С. 96.
 14. Ионообменные методы очистки веществ //Под ред. Г.А. Чикина. Воронеж: ВГУ, 1984. С. 306.
 15. *Селеменев В.Ф.* //Вестн. Воронежск. гос. ун-та. Сер. Естественные науки. 1996. № 2. С. 151.
 16. *Шапошник В.А., Васильева В.И., Овчаренко Е.О.* // Теория и практика сорбционных процессов. Межвуз. сб. науч. тр. Воронеж: ВГУ, 1999. Вып. 24. С. 195.

= Bzglu^{2-} , равные $\lg \beta_1 = 5.23 \pm 0.06$ и $\lg \beta_2 = 9.14 \pm 0.09$.

По аналогии с H_2Glu , схему диссоциации H_2Bzglu можно представить следующим образом:



Согласно этой схеме, $\text{p}K_1 = \lg \beta_2 - \lg \beta_1$, а $\text{p}K_2 = \lg \beta_1$ (табл. 1).

Диаграмма распределения форм H_2Bzglu в зависимости от pH приведена на рис. 2. Из данных табл. 1 видно, что характер кислотной диссоциации H_2Bzglu существенно отличается от такового для H_2Glu : значения $\text{p}K_1$ и $\text{p}K_2$ для H_2Glu отличаются на ~5 порядков, а для H_2Bzglu – менее, чем на 1.5 порядка. Это обусловлено строением H_2Bzglu , при котором наличие у группы NH_2^+ электрофильного заместителя $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ резко усиливает

кислотность этой группы (сравните $\text{p}K_2$ табл. 1: $5.226 \ll 9.36$). За счет индукционного эффекта группы $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ усиливается кислотность и α -, и ϵ -карбоксильных групп в H_2Bzglu по сравнению с H_2Glu , но не более, чем на 1 единицу $\text{p}K$. Невысокая устойчивость биполярной формы (характерная для всех α -аминокислот) согласуется со структурными данными [6], показавшими, что “в молекуле H_2Bzglu α -карбоксильная группа развернута относительно плоскости молекулы”, чего нет в структуре H_2Glu .

На следующем этапе исследовали процессы комплексообразования в водных растворах PrCl_3 –

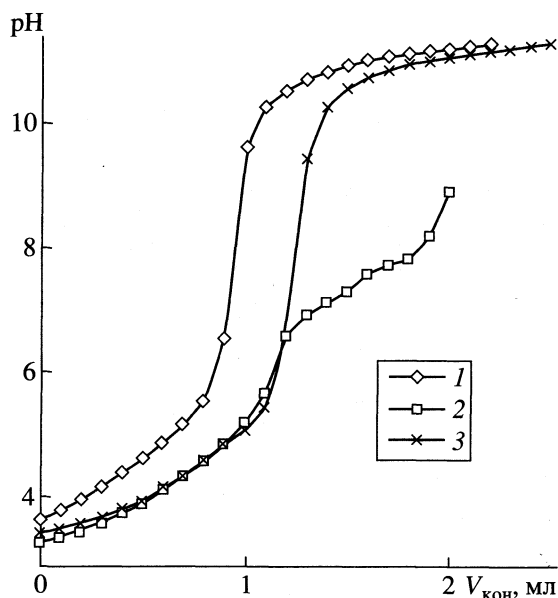


Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования H_2Bzglu (1) и растворов $\text{M-H}_2\text{Bzglu}$ [$\text{M} = \text{Pr}^{3+}$ (2), Ca^{2+} (3)] при соотношении исходных концентраций компонентов 1 : 1.

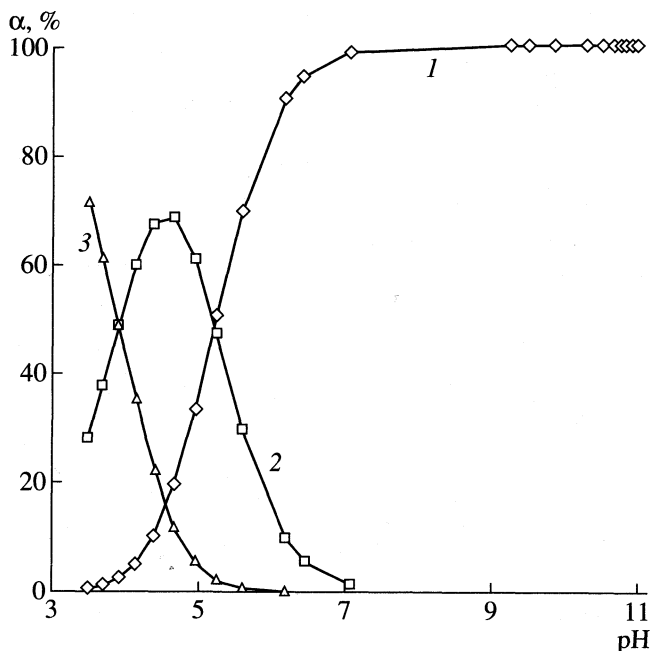


Рис. 2. Диаграмма распределения равновесных концентраций форм H_2Bzglu (1 – Bzglu^{2-} , 2 – HBzglu^- , 3 – H_2Bzglu) в зависимости от pH, $\alpha = (c_{\text{формы}}/c_{\text{H}_2\text{Bzglu}}^0) \times 100\%$.

Таблица 1. Сравнение $pK_{\text{дис}}$ для H_2Glu и H_2Bzglu (25°C , ионная сила 0.1 М КСl)

Лиганд	pK_1	pK_2	Литература
H_2Glu	4.08 ± 0.14	9.36 ± 0.06	[4]
	4.25	9.67	[5]
H_2Bzglu	3.91 ± 0.09	5.23 ± 0.006	данная работа

H_2Bzglu и $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{Bzglu}$. Было выполнено pH-метрическое титрование растворов с соотношениями исходных концентраций $c_{\text{M}}^0 : c_{\text{H}_2\text{Bzglu}}^0 = 1 : 1; 2 : 1; 1 : 2$ (рис. 1, кривые 2, 3). Математические модели для функции pH исследуемых растворов записывали на основе законов действующих масс и материального баланса для молекулярных форм табл. 2 в базисных компонентах H^+ , Bzglu^{2-} , $\text{M}(\text{Pr}^{3+}, \text{Ca}^{2+})$. Константы образования известных в литературе гидрооксидов металлов и найденные нами константы протонизации H_2Bzglu вводили в модель как детерминированные величины. В результате автоматизированного поиска адекватных моделей по алгоритму [7] были идентифицированы значимые молекулярные формы ($c_{\text{формы}} \geq 3\% c_{\text{M}}^0$) в исследуемых растворах и рассчитаны константы их образования (табл. 3). Диаграммы распределения комплексных форм для раствора празеодима при различных соотношениях исходных концентраций $c_{\text{Pr}}^0 : c_{\text{H}_2\text{Bzglu}}^0$ приведены на рис. 3.

Анализ полученных значений $\lg \beta$ для Pr^{3+} и Ca^{2+} показывает, что комплексообразование протекает на фоне сильного гидролиза. По данным табл. 3 можно отметить следующее.

1. Для раствора состава $c_{\text{Pr}^{3+}}^0 : c_{\text{H}_2\text{Bzglu}}^0 = 1 : 1$ (рис. 3а) из комплексов PrH_iBzglu разной степени протонирования ($i = 0, 1, 2$) наиболее устойчив монобензоилглутаминат PrBzglu^+ , существующий в области $3 \leq \text{pH} \leq 8.6$, его содержание $\alpha_{\text{PrBzglu}} = (c_{\text{PrBzglu}} / c_{\text{Pr}^{3+}}^0) \times 100\%$ достигает максимальных значений при $\text{pH} \sim 6$ ($\alpha_{\text{PrBzglu}} = 64\%$). Комплекс PrBzglu^+ ($\lg \beta_1 \sim 5$) близок по устойчивости к моноглутаминатам [10]. Протонированный комплекс PrHBzglu^{2+} существует в кислой среде ($\text{pH} \leq 5.5$), и его содержание не превышает 34%. Содержание комплекса $\text{PrH}_2\text{Bzglu}^{3+}$ меньше 3%.

2. В растворе состава $c_{\text{Pr}^{3+}}^0 : c_{\text{H}_2\text{Bzglu}}^0 = 1 : 2$ (рис. 3б) появляется бис-комплекс празеодима $\text{Pr}(\text{Bzglu})_2$ с содержанием $\alpha_{\text{Pr}(\text{Bzglu})_2} \leq 20\%$.

3. Ион Pr^{3+} склонен к образованию биядерных форм (Pr_2Bzglu , Pr_2HBzglu , $\text{Pr}_2(\text{OH})\text{Bzglu}$).

Таблица 2. Компонентная матрица молекулярных форм $\text{M}_m\text{H}_n\text{Bzglu}$ в системе $\text{MCl}_3\text{-H}_2\text{Bzglu-H}_2\text{O}$

Форма	n	l	m
H^+	1	0	0
Bzglu^{2-}	0	1	0
M^{3+}	0	0	1
OH^-	-1	0	0
MOH^{2+}	-1	0	1
$\text{M}(\text{OH})_2^-$	-2	0	1
$\text{M}(\text{OH})_3$	-3	0	1
HBzglu^-	1	1	0
H_2Bzglu	2	1	0
H_3Bzglu^+	3	1	0
MBzglu^+	0	1	1
MBzglu_2^-	0	2	1
MHBzglu^{2+}	1	1	1
$\text{M}(\text{HBzglu})_2^+$	2	2	1
$\text{MH}_2\text{Bzglu}^{3+}$	2	1	1
$\text{M}(\text{H}_2\text{Bzglu})_2^{3+}$	4	2	1
MOHBzglu	-1	1	1
$\text{M}(\text{OH})_2\text{Bzglu}^-$	-2	1	1
$\text{M}_2\text{Bzglu}^{4+}$	0	1	2
$\text{M}_2\text{HBzglu}^{5+}$	1	1	2
$\text{M}_2\text{H}_2\text{Bzglu}^{6+}$	2	1	2
$\text{M}_2\text{OHBzglu}^{3+}$	-1	1	2
$(\text{MHBzglu})_2^{4+}$	2	2	2
$\text{M}_2\text{Bzglu}_2^{2+}$	0	2	2
$\text{M}_2(\text{H}_2\text{Bzglu})_2^{6+}$	4	2	2

Таблица 3. Оценки логарифмов констант образования $\lg \beta$ комплексных форм $\text{M}_m\text{H}_n\text{Bzglu}$ в растворах $\text{M-H}_2\text{Bzglu-H}_2\text{O}$ в базисе H^+ , Bzglu^{2-} , $\text{M}(\text{M} = \text{Pr}^{3+}, \text{Ca}^{2+})$; $\beta = [\text{M}_m\text{H}_n\text{Bzglu}_l] / [\text{M}]^m [\text{H}^+]^n [\text{Bzglu}^{2-}]^l$

Формы	Pr^{3+}	Ca^{2+}
MOH	-8.82 [8]	-12.68 [8]
$\text{M}(\text{OH})_2$	-13.48 [9]	-
$\text{M}(\text{OH})_3$	-	-
MBzglu	5.95 ± 0.22	-
MHBzglu	10.25 ± 0.41	-
MH_2Bzglu	12.29 ± 2.98	-
MOHBzglu	-1.30 ± 0.21	-3.13 ± 0.10
$\text{M}(\text{OH})_2\text{Bzglu}$	-	-
M_2Bzglu	10.26 ± 0.33	-
M_2HBzglu	14.33 ± 0.46	-
$\text{M}_2(\text{OH})\text{Bzglu}$	3.67 ± 0.29	4.23 ± 0.14
MBzglu	8.63 ± 0.61	-

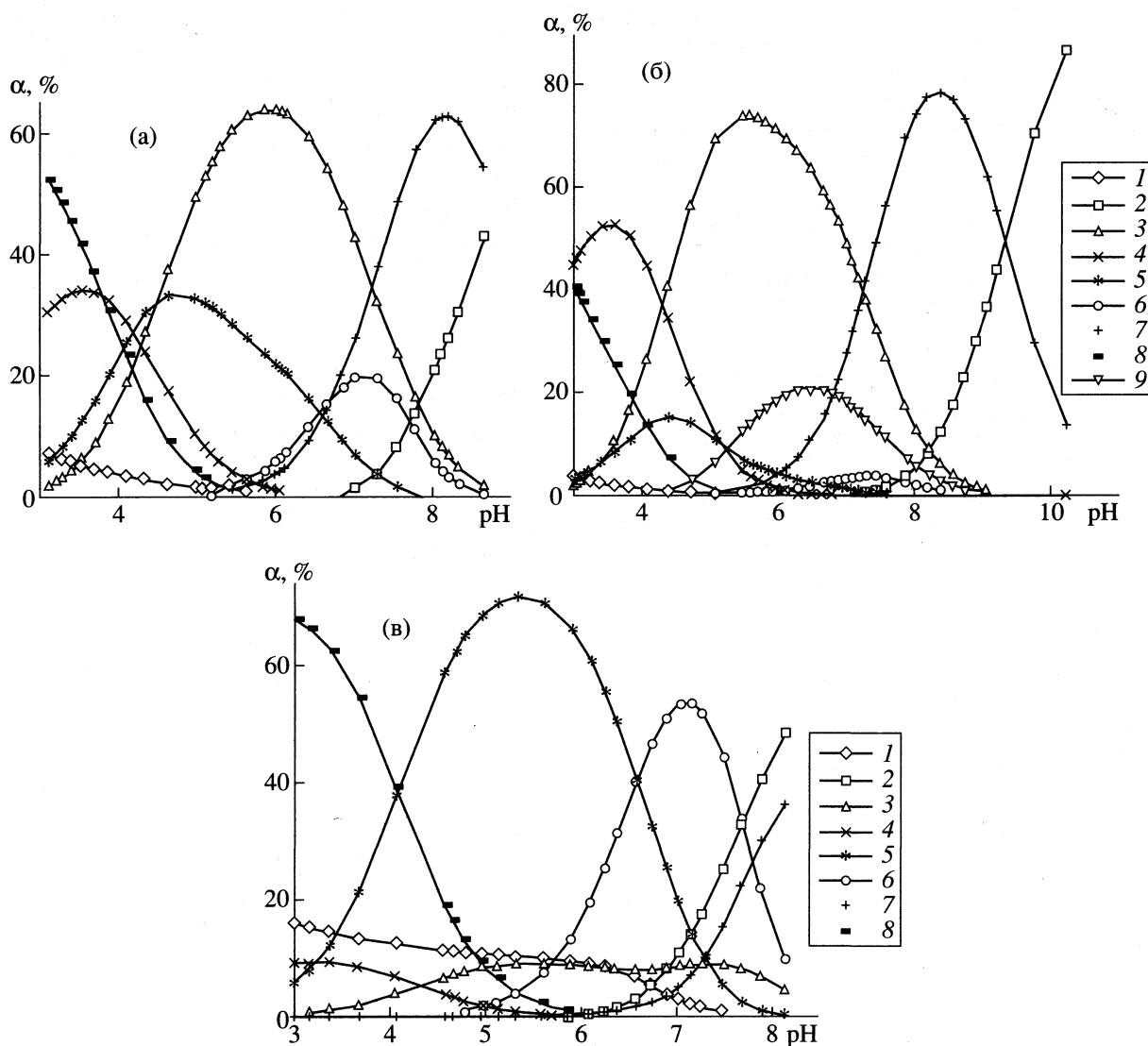


Рис. 3. Диаграммы распределения равновесных концентраций основных молекулярных форм водных растворов $\text{PrCl}_3\text{-H}_2\text{Bzglu}$, рассчитанные при соотношениях исходных концентраций компонентов 1 : 1 (а), 1 : 2 (б) и 2 : 1 (в); $\alpha = (c_{\text{формы}}^0 / c_{\text{Pr}}^0) \times 100\%$; 1 – Pr^{3+} , 2 – $\text{Pr}(\text{OH})_2^+$, 3 – PrL^+ , 4 – PrHL^{2+} , 5 – Pr_2L^{4+} , 6 – $\text{Pr}_2(\text{OH})\text{L}^{3+}$, 7 – $\text{Pr}(\text{OH})\text{L}$, 8 – $\text{Pr}_2\text{HL}^{5+}$, 9 – PrL_2^- .

4. Для раствора состава $c_{\text{Pr}^{3+}}^0 : c_{\text{H}_2\text{Bzglu}}^0 = 2 : 1$ (рис. 3в) характерно увеличение содержания биядерных форм по сравнению с раствором 1 : 1 : значения $\alpha_{\text{Pr}_2\text{Bzglu}}$, $\alpha_{\text{Pr}_2\text{OHBzglu}}$ возрастают более чем в 2 раза, а $\alpha_{\text{Pr}_2\text{HBzglu}}$ – в 1.3 раза.

5. Для Ca^{2+} можно фиксировать лишь образование гидролизованных моно- и биядерных форм CaOHVzglu и $\text{Ca}_2\text{OHVzglu}$, причем устойчивость их невысока. Это согласуется с представлениями о Ca^{2+} как о более слабом комплексообразователе по сравнению с РЗЭ; ион Ca^{2+} присоединяет анионы Vzglu^{2-} и OH^- одновременно, т.е. процесс комплексообразования Ca^{2+} с H_2Bzglu конкурирует с гидролизом.

6. Данные для Pr^{3+} получены нами впервые, и трудность их интерпретации состоит как в отсутствии близкой аналогии в характере образующихся комплексов, так и в участии ионов Pr^{3+} одновременно в процессах гидролиза, комплексообразования и, возможно, полимеризации. Важно в данном случае то, что оценена устойчивость комплексных форм и установлено образование биядерных форм, которые особенно существенны для биологического действия комплексов РЗЭ [10].

При проведении потенциметрического титрования с двумя индикаторными электродами возможно одновременное измерение концентраций H^+ и Ca^{2+} (рН и рСа). Были сопоставлены значения равновесных концентраций $[\text{Ca}^{2+}]$ в раство-

рах различного состава, полученные непосредственно из показаний Са-электрода и рассчитанные по модели из значений рН соответствующей кривой титрования. Значения рСа близки лишь в узком интервале рН (4.5–5.5), что не дает возможности применять Са-электрод в широком интервале рН.

Идентификация биядерных форм подтверждает возможность H_2Vzglu образовывать две независимые координационные сферы, причем катионы Ca^{2+} и Pt^{3+} в них взаимозаменяемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chiosa L., Niculescu V., Haulica I. et al. // Rev. roumaine physiol. 1964. V. 1. № 3. P. 251. (Цит. по РЖ Хим. Биол. химия. 1965. 19Ф 1767.)
2. Rotta Rescarch [ab. Sp. A.]. франц. пат. кл. А 61к. С07. С07а. № 5853 м, заявл. 31.07.65, опубл. 11.03.68 (Цит. по РЖ Хим. 1970. ЗН 319П).
3. Евсеев А.М., Николаева Л.С., Кирьянов Ю.А. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 5. С. 1153.
4. Фомина Т.А., Добрынина Н.А., Николаева Л.С. и др. // Там же. 1997. Т. 71. № 1. С. 49.
5. Ленинджер А. Основы биохимии. М.: Мир, 1985. Т. 1. С. 122.
6. Жухлистова Н.Е., Смирнова В.И., Некрасов Ю.В., Тищенко Г.Н. // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 2. С. 434.
7. Кирьянов Ю.А., Николаева Л.С., Евсеев А.М. // Журн. неорганической химии. 1989, Т. 34. № 7. С. 1635.
8. Martell A.E., Smith R.M. // Critical Stability Constants. N.Y.: Plenum Press, 1977. V. 4.
9. Назаренко В.А., Антонович В.И., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
10. Майорова И.В., Носова Н.В., Добрынина Н.А. и др. // Коорд. химия. 1994. Т. 20. № 3. С. 168.

УДК 541.128:547.128:661.717.5

СКАЧКИ СКОРОСТИ КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРИ КРИТИЧЕСКИХ ЗНАЧЕНИЯХ НАЧАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТА, ТЕМПЕРАТУРЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

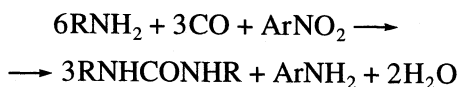
© 2000 г. В. И. Манов-Ювенский

Научно-исследовательский институт химических средств защиты растений, Москва

Поступила в редакцию 19.02.99 г.

В реакции окислительного карбонилирования алкиламинов обнаружены скачки скорости квазистационарного каталитического процесса при плавном (постепенном) изменении начальной концентрации нитросоединения, температуры (при постоянной температуре процесса в каждом опыте) или интенсивности перемешивания (при постоянной интенсивности перемешивания в течение всего процесса в каждом опыте).

Каталитический процесс восстановления нитросоединения при карбонилировании амина



в присутствии селеновой каталитической системы в одних и тех же условиях может протекать квазистационарно с разной постоянной во времени скоростью. Изменение на 1–2 порядка скорости квазистационарного каталитического процесса может происходить в узком интервале конверсии (соизмеримом с количеством катализатора) в ходе процесса самопроизвольно или после временного изменения температуры или интенсивности перемешивания [1–3]. Кроме того, изменение этой скорости на 1–2 порядка может происходить ступенчато (скачкообразно) при постепенном (плавном) изменении содержания в реакционной массе катализатора (селена) и промотора (V_2O_5) [2, 3]. Эти аномальные эффекты объясняются следующим образом: в начале каталитического процесса из селена образуется весьма лабильная каталитическая система, состав и активность которой резко изменяются при скачкообразном изменении скорости квазистационарного процесса [1–3].

В данной работе показано, что аналогичное ступенчатое изменение (на 1–2 порядка) скорости этого квазистационарного каталитического процесса происходит при постепенном изменении начальной концентрации нитросоединения, температуры или интенсивности перемешивания, когда температура и интенсивность перемешивания постоянны в течение всего процесса в каждом опыте.

Процесс проводили в изобарно-изотермических условиях при атмосферном давлении CO и постоянной интенсивности перемешивания. Ис-

ходная реакционная масса помимо растворителя (*o*-дихлорбензол) содержала 2 моль/л *n*-бутиламина или *n*-пентиламина, 0.02–0.24 моль/л нитробензола, 3-метилнитробензола или 3-трифторметилнитробензола, а также 0.02 г-ат/л селена или 0.02 моль/л *N*-*n*-алкилмоноселенолкарбамата *n*-алкиламмония. Эти моноселенолкарбаматы получали в реакторе до начала каталитического процесса из *n*-алкиламина, CO и селена при атмосферном давлении CO и температуре 8–10°C аналогично [4]. В одной серии экспериментов в реактор также загружали 0.02 моль/л V_2O_5 в виде 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. За протеканием процесса следили по газопоглощению волюмометрически.

Влияние начальной концентрации нитросоединения *c* на скорость процесса изучали при 78°C. При использовании селена установлены критические концентрации c_k нитробензола, 3-метилнитробензола и 3-трифторметилнитробензола, в которых скорость квазистационарного каталитического процесса *W* изменяется скачком в 16–54 раза (рис. 1). Когда $c < c_k$, тогда *W* мала (0–0.17 моль/(л ч)) и плавно увеличивается с ростом *c*, а временное (на 3–30 мин) прекращение перемешивания после его возобновления не влияет на величину *W*. Когда $c > c_k$, то $W = 1.7\text{--}2.7$ моль/(л ч), причем скорость не зависит от времени и концентрации, а временное (на 4–10 мин) охлаждение реакционной массы до 10–20°C вызывает (после установления исходной температуры) протекание медленного квазистационарного процесса ($W = 0.05\text{--}0.17$ моль/(л ч)). Быстрый квазистационарный процесс продолжается пока величина *y* (*y* – мольное отношение количества CO, вступившего в реакцию, к исходному количеству нитросоединения) не достигнет критического значения u_k . Затем скорость падает до

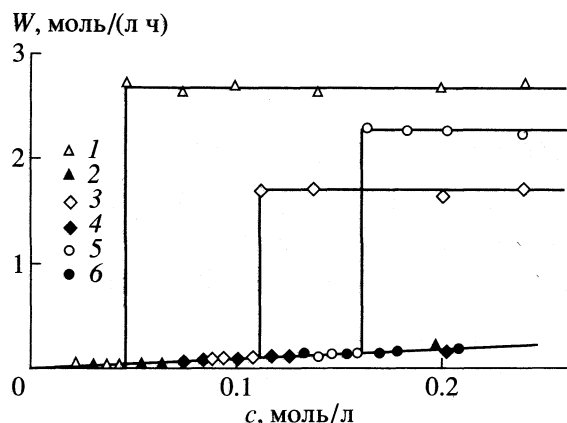


Рис. 1. Зависимости скорости квазистационарного процесса W от начальной концентрации нитросоединения c в реакциях n -бутиламина с CO и 3-трифторметилнитробензолом (1, 2), 3-метилнитробензолом (3, 4), нитробензолом (5, 6) при 78°C , когда в реактор загружали селен (1, 3, 5) или N - n -бутилмоноселенолкарбамат n -бутиламмония (2, 4, 6).

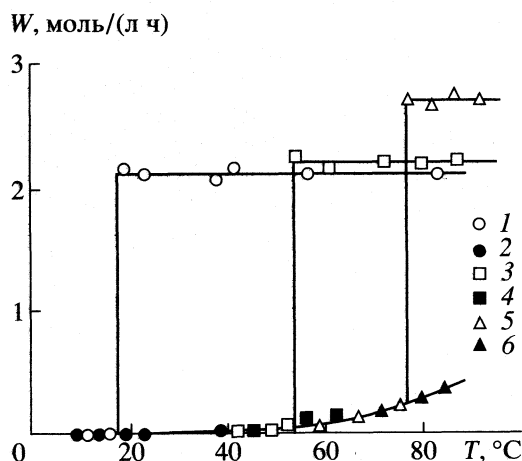


Рис. 2. Зависимости скорости квазистационарного процесса W от температуры T в реакциях n -пентиламина и CO с 3-трифторметилнитробензолом (1–4) или с нитробензолом (5, 6) при концентрации нитросоединений 0.2 моль/л в присутствии V_2O_5 (1, 2) или без него (3–6), когда в реактор загружали селен (1, 3, 5) или N - n -пентилмоноселенолкарбамат n -пентиламмония (2, 4, 6). В каждом опыте в ходе реакции температура не менялась.

0.02–0.15 моль/(л ч). Величина u_k снижается до нуля при снижении концентрации c до c_k .

В отсутствие нитросоединения селен быстро взаимодействует с аминами и CO, образуя моноселенолкарбаматы [1–4]. Поэтому при замене селена на моноселенолкарбаматы можно было бы ожидать аналогичных скачков скорости, которых тем не менее не наблюдается (рис. 1). При использовании моноселенолкарбаматов квазистационарный процесс протекает медленно как при

$c < c_k$, так и при $c > c_k$. Временное прекращение перемешивания (на 3–15 мин) не влияет на скорость, когда $c < c_k$, но инициирует протекание быстрого квазистационарного процесса, когда $c > c_k$.

Известно, что временные изменения параметров каталитического процесса могут инициировать смену его квазистационарных режимов, что позволяет определять количество этих режимов [1–3]. В данной работе с помощью временных изменений температуры или интенсивности перемешивания установлено, что при $c < c_k$ процесс имеет один, а при $c > c_k$ процесс имеет два квазистационарных режима, при использовании как селена, так и моноселенолкарбаматов.

Влияние температуры на скорость квазистационарного процесса изучено (при постоянной температуре в каждом опыте) в интервале 10 – 92°C (рис. 2). При использовании селена для нитробензола и 3-трифторметилнитробензола установлены критические значения температуры T_k , в которых скорость квазистационарного процесса меняется скачком в 12–525 раз. Когда $T < T_k$, тогда скорость мала и плавно растет с ростом T , а временное на 5–25 мин прекращение перемешивания не влияет на скорость. Когда $T > T_k$, тогда скорость равна 2.1–2.7 моль/(л ч), не зависит от времени и температуры, а временное на 2–10 мин охлаждение реакционной массы от 42 – 86 до 10 – 20°C вызывает падение скорости до 0.05–0.2 моль/(л ч). При $T > T_k$ быстрый квазистационарный процесс продолжается пока $u \leq u_k$. Величина v_k снижается до нуля при снижении T до T_k .

Когда вместо селена используется моноселенолкарбамат, тогда квазистационарный процесс продолжается медленно как при $T < T_k$, так и при $T > T_k$, а скачков скорости в точках T_k не наблюдается (рис. 2). Временное прекращение перемешивания на 3–20 мин не влияет на скорость, когда $T < T_k$, но инициирует протекание быстрого квазистационарного процесса когда $T > T_k$.

Временное изменение температуры или интенсивности перемешивания позволили установить, что при $T < T_k$ процесс имеет один, а при $T > T_k$ – два квазистационарных режима в случае использования как селена, так и моноселенолкарбаматов.

Влияние интенсивности перемешивания (при постоянной интенсивности перемешивания в каждом опыте) изучено для 46 – 78°C при использовании селена. Рост интенсивности перемешивания сопровождается ростом скорости быстрого квазистационарного процесса, пока скорость меньше критической W_k . В критической точке W_k при усилении перемешивания скорость снижает-

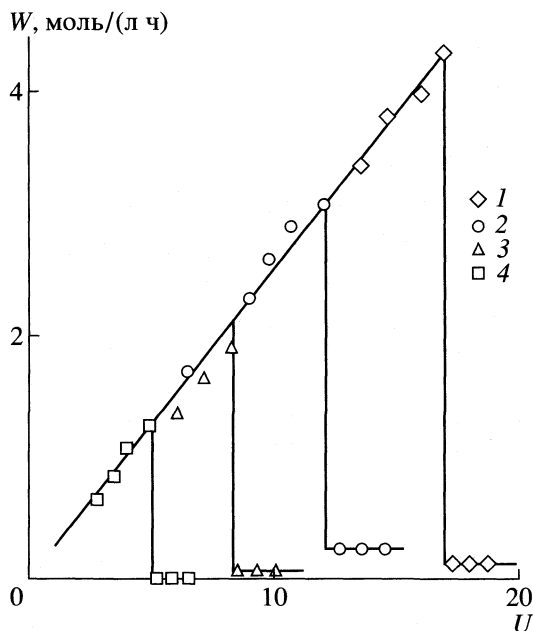


Рис. 3. Зависимости скорости квазистационарного процесса W от интенсивности перемешивания U (в единицах шкалы мешалки) в реакциях 3-трифторметилнитробензола (1, 3, 4) или нитробензола (2) с *n*-бутиламино и CO при температурах 63 (1, 3), 78 (2), 46°C (4). Концентрация нитробензола 0.2 моль/л, 3-трифторметилнитробензола 0.1 моль/л (3) или 0.2 моль/л (1, 4); в реактор загружали селен. В ходе реакции интенсивность перемешивания не менялась.

ся в 16–52 раза, а при снижении интенсивности перемешивания в той же точке скорость скачком увеличивается в 16–52 раза (рис. 3). Когда скорость меньше критической, тогда быстрый ква-

зистационарный процесс продолжается пока у не достигнет величины u_k , которая снижается до нуля при увеличении скорости квазистационарного процесса до W_k .

В заключение изложения экспериментальных данных необходимо отметить следующее. Когда каталитический процесс протекает медленно, тогда цвет реакционной массы светло-желтый, характерный для малоактивной селеновой каталитической системы, обогащенной моноселенолкарбамаатами. Когда процесс протекает быстро, тогда цвет реакционной массы темно-красный, характерный для высокоактивной каталитической системы, обогащенной полиселенолкарбамаатами. Скачки скорости в критических точках сопровождаются соответствующим изменением цвета реакционной массы.

По-видимому, скачки скорости квазистационарного каталитического процесса при изменении начальной концентрации нитросоединения, температуры или интенсивности перемешивания обусловлены резким изменением состава и активности каталитической системы, образующейся из селена в начале процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манов-Ювенский В.И. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1520.
2. Манов-Ювенский В.И. // Там же. 1997. Т. 71. № 5. С. 822.
3. Манов-Ювенский В.И. // Там же. 1999. Т. 73. № 3. С. 440.
4. Манов-Ювенский В.И., Кузнецов С.Л. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 1. С. 159.

УДК 543.544.45

СОРБЦИЯ НА ПОЛИСОРБЕ
С РАДИАЦИОННО-ПРИВИТЫМ ХЕЛАТНЫМ СЛОЕМ

© 2000 г. Ю. Г. Слизов*, В. Г. Березкин**, М. А. Гавриленко*, Т. Т. Куряева*, Г. Ю. Ян*

*Томский государственный университет

**Российская академия наук, институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

Поступила в редакцию 16.03.99 г.

Представлены результаты изучения хроматографических свойств пористого стирол-дивинилбензолного сорбента, радиационно-модифицированного ацетилацетонами европия и иттербия. Получены оценки теплоты сорбции тестовых соединений.

В качестве реагентов для модифицирования полимерных сорбентов успешно применяются хелаты металлов [1–4], что позволяет осуществить селективное разделение компонентов, основанное на специфических взаимодействиях сорбат–сорбент [5–8]. Однако, несмотря на значительный экспериментальный материал, физико-химические аспекты взаимодействий с сорбатами фаз, модифицированных неорганическими комплексами, исследованы недостаточно.

В данной работе определены значения теплот сорбции соединений на поверхности стирол-дивинилбензолного полимерного сорбента (Полисорб 1), модифицированного ацетилацетонатами европия и иттербия, которые под действием ионизирующего γ -излучения были закреплены по типу прививочной полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбенты получали путем нанесения ацетилацетонатов европия и иттербия в количестве 10% от массы сорбента из раствора хлороформа на стирол-дивинилбензолный полимер Полисорб 1, который затем подвергали радиационной обработке ионизирующим γ -излучением. Полученные таким образом сорбенты с металлохелатным слоем отмывали хлороформом от непривитого комплекса. Степень иммобилизации хелатов при таком способе нанесения составляла 45–65%.

Хроматографические исследования проводили на хроматографе “Хром-5” с пламенно-ионизационным детектором, в качестве газа-носителя использовали гелий. Объем пробы, вводимой в испаритель хроматографа, не превышал 0.2 мкл.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полярность исследуемых сорбентов в процессе модифицирования оценивали по коэффициен-

там полярности Роршнайдера относительно Карбопака В [9] (табл. 1). Для модифицированных сорбентов наибольшими оказались коэффициенты полярности Роршнайдера по отношению к нитрометану и пиридину, что свидетельствует о повышенной их способности к донорно-акцепторному комплексообразованию. Вероятно, это связано с образованием внешнесферного комплекса с ацетилацетонатом, в котором молекулы сорбата координированы атомом металла [10]. Судя по индексам CP , определяемым как отношение суммы логарифмических индексов удерживания тестовых соединений на исследуемом сорбенте к сумме их индексов удерживания на Карбопаке В, общая полярность модифицированных хелатами металлов сорбентов, обработанных ионизирующим излучением также увеличивается по сравнению с исходным Полисорбом 1.

Для оценки специфических свойств полученных нами хроматографических материалов были рассчитаны значения дифференциальной энергии Гиббса сорбции [11] для тестовых соединений и метиленового звена (ΔG), которые условно характеризуют полярность в системе сорбат–сорбент [9] (табл. 2).

Как видно из термодинамических данных, модификация Полисорба 1 ацетилацетонатами существенно увеличивает его селективность по отно-

Таблица 1. Коэффициенты полярности сорбентов при 150°C

Сорбент	Бензол	Этанол	Метил-этилкетон	Нитро-метан	Пиридин	CP
Полисорб 1	0.93	0.68	1.05	1.35	1.79	1.27
Полисорб 1–Eu(AA) ₃	0.90	1.44	1.08	1.90	1.95	1.35
Полисорб 1–Yb(AA) ₃	0.88	1.06	1.12	1.99	2.08	1.32

Таблица 2. Теплоты сорбции тестовых соединений на хелатсодержащих сорбентах при 150°C (кДж/моль)

Сорбент	Бензол	Нитро- метан	Метил- этилкетон	1-Бутанол	Пиридин	ΔG
Полисорб 1	16.0	12.2	13.9	15.2	17.9	2.5
Полисорб 1-Eu(AA) ₃	26.9	22.2	25.7	28.2	27.7	2.8
Полисорб 1-Yb(AA) ₃	28.5	22.3	23.7	28.2	32.0	2.6

шению к соединениям, обладающим повышенной нуклеофильностью. Увеличение теплоты сорбции бензола для данных сорбентов свидетельствует о возрастании вклада π -комплексобразования в межмолекулярное взаимодействие. Из представленных в табл. 2 данных следует также, что хелатсодержащие сорбенты проявляют значительную склонность к образованию водородных связей и неспецифическим взаимодействиям.

Высокие значения теплот сорбции тестовых соединений в сочетании с возросшей полярностью для полученных сорбентов позволяют рекомендовать их для хроматографического разделения полярных соединений с повышенной электронной плотностью молекул.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 98-03-03059 и № 98-03-03050).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Szczpaniak W., Nawrocki J.* // J. Chromatogr. 1977. V. 138. P. 337.
2. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
3. *Помогайло А.Д., Уфланд Е.И.* // Журн. Всесоюз. общ. им. Менделеева. 1995. Т. 40 (4-5). С. 55.
4. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А., Гавриленко Н.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 958
5. *Szczpaniak W., Nawrocki J.* // J. Chromatogr. 1979. V. 168. P. 89.
6. *Szczpaniak W., Nawrocki J.* // Ibid. 1981. V. 212. P. 29.
7. *Слижов Ю.Г., Березкин В.Г., Гавриленко М.А.* // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 5. С. 374.
8. *Picker J.E., Sievers R.E.* // J. Chromatogr. 1981. V. 203. P. 29.
9. *Вяхирев А.А., Шушунова А.Ф.* Руководство по газовой хроматографии. М.: Высш. школа, 1987. 335 с.
10. *Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А.* Химия координационных соединений. М.: Высш. школа, 1990. 432 с.
11. *Головня Р.В., Мишарина Т.А.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 1. С. 171.

ВЛИЯНИЕ МЕЖКЛАСТЕРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РАЗРЫВ СВЯЗИ С–СІ В ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОДАХ

© 2000 г. Л. И. Трахтенберг*, Г. Н. Герасимов*, Е. И. Григорьев*, С. А. Завьялов*,
О. В. Загорская**, В. Ю. Зуфман**, В. В. Смирнов**

* Государственный научный центр Российской Федерации

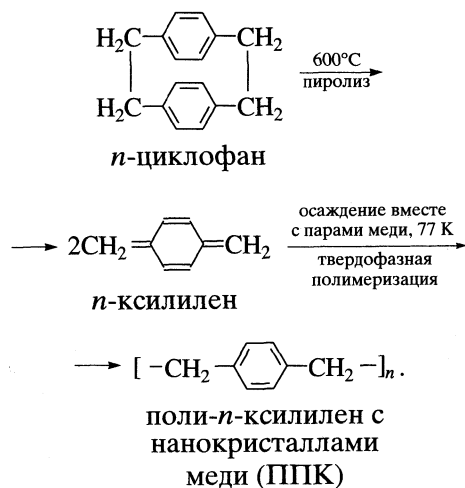
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 15.07.99 г.

Исследована активность катализаторов нового типа на основе поли-*n*-ксилиленовых пленок с наночастицами меди в реакции $\text{CCl}_4 + \text{C}_{10}\text{H}_{22} = \text{CHCl}_3 + \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}$. Установлено, что удельная активность нанокатализатора резко возрастает при увеличении концентрации меди, достигая максимума вблизи порога перколяции. Показано, что при чрезвычайно высокой селективности, полученные катализаторы имеют наибольшую активность среди всех известных катализаторов метатезиса С–СІ-связи. На основе механизма, обусловленного взаимозарядением кластеров, предложено объяснение аномально большой каталитической активности нанокатализаторов.

Композиционные материалы с металлическими наночастицами привлекают в настоящее время большое внимание в качестве катализаторов различных химических процессов (см., например, [1]). В данной работе впервые исследованы каталитические свойства композита поли-*n*-ксилилен (ПКС)–наночастицы меди, полученного криохимическим синтезом



Такой синтез позволяет получать композиционные материалы с большим содержанием металла. Исследования этих материалов привели к выводу о том, что каталитические свойства ансамбля наночастиц определяются не только взаимодействием наночастиц с матрицей, которое влияет на состояние и свойства поверхности частиц, но и взаимодействием между наночастицами, которое, вероятнее всего, приводит к их взаимозарядению [2].

Методика синтеза описана в работах [3, 4]. Термическая полимеризация исходного мономерного композита протекает в температурном интервале 170–180 К. Согласно рентгеноструктурным данным, при принятой в работе методике синтеза, средний размер нанокристаллов в пленке при содержании металла в интервале 2–10 об. % составляет ~4.5 нм [3, 5]. Электрическое сопротивление пленок измерялось с помощью методики, описанной в работе [4].

Каталитическую активность полученного композита изучали на примере реакции метатезиса С–СІ-связей в системе декан–четырёххлористый углерод



Пленку с нанесенным катализатором (~10⁻³ г площадью 1 см²) помещали в толстостенную ампулу, куда вводили 0.2 мл CCl_4 и 0.1 мл декана (мольное соотношение 4 : 1). Реакцию вели в отсутствие кислорода при 180°C в течение 4 ч в условиях, обеспечивающих эффективное перемешивание компонентов реакционной смеси. По окончании реакции образующуюся смесь анализировали методом газовой хроматографии в программируемом температурном режиме. Данные о суммарном выходе хлордеканов, характеризующие каталитическую активность, представлены в таблице вместе с величинами электрического сопротивления соответствующих композитных пленок.

При очень малом содержании меди x_{Cu} (~1 об. %) сопротивление композитной пленки близко к сопротивлению чистого ППК, так что изолирован-

ные в матрице наночастицы меди практически не взаимодействуют между собой и не влияют на проводимость. Однако увеличение x_{Cu} уже до 3.5 об. % приводит, как следует из таблицы, к резкому падению сопротивления по сравнению с чистым ППК в результате переноса заряда между наночастицами меди. Вероятность такого переноса экспоненциально увеличивается с уменьшением расстояния между частицами, т.е. с ростом величины x_{Cu} .

В то же время, снижение сопротивления с ростом температуры от 77 до 298 К свидетельствует о том, что даже при максимальных исследованных концентрациях меди композитная пленка представляет собой систему металлических "островков" в диэлектрической матрице [6]. Порог перколяции, при котором образуется бесконечный кластер и пленка приобретает металлическую проводимость, а сопротивление начинает расти с повышением температуры, – не достигается. Вместе с тем, заметный рост проводимости с увеличением x_{Cu} в интервале 5–10 об. % показывает, что состав таких пленок близок к образованию бесконечного кластера. Дальнейшее увеличение x_{Cu} до 14 об. % вызывает взрывную агрегацию нанокристаллов с образованием изолированных друг от друга крупных металлических включений, а число металлических частиц значительно уменьшается. Это сопровождается ростом сопротивления и снижением каталитической активности пленки.

Каталитическая активность изолированных и не взаимодействующих между собой наночастиц меди в ППК-композите при малом x_{Cu} , как видно из таблицы очень мала. Увеличение x_{Cu} приводит к резкому повышению активности, которая достигает максимума вблизи порога перколяции, или, другими словами, в условиях возможности взаимозарядки частиц. Затем, в момент агрегации металла, сопровождающейся уменьшением числа частиц, активность снижается. Максимальная активность составляет 1150 молекул хлордекана в 1 час на 1 атом металла. Это существенно выше активности всех известных катализаторов этой реакции. Отметим также, что возможно многократное использование металлополимерного катализатора. Вместе с тем, на массивной меди и ее крупных частицах, когда взаимозарядка не существенно, реакция практически не протекает.

Ранее уже отмечалось [5], что в процессе синтеза металлополимерной пленки наблюдается довольно большой разброс кластеров по размерам. Энергия уровня Ферми малых частиц существенно зависит от формы и размера [7]. Поскольку расстояние между кластерами невелико и допускает перенос электронов (как туннельный, так и надбарьерный), происходит выравнивание элект-

Зависимость электрофизических характеристик и каталитической активности от содержания меди в нанокompозите Cu–ППК

x_{Cu} , об. %	R , Ом		Σ , мол. %	α
	77 К	298 К		
1.3	∞	∞	следы	следы
3.5	7.0×10^8	3.5×10^8	4	130
5.0	10.2×10^3	8.3×10^3	15	500
7.0	3.3×10^3	645	20	650
10.3	66	29	35	1150
14	16.2×10^3	3.1×10^3	14	450

Обозначения: x_{Cu} – содержание меди в нанокompозите Cu–ППК; R – электрическое сопротивление соответствующих композитных пленок; Σ – суммарный выход хлордекана; α – удельная активность, г-моль продукта (хлордекана), образующегося в 1 ч на 1 атом Cu.

рохимического потенциала наночастиц, сопровождающееся их взаимозарядкой. Именно в участии заряженных частиц, скорее всего, заключается причина необычных каталитических свойств ансамбля взаимодействующих нанокластеров.

Таким образом, предлагаемый метод формирования металлополимерных пленок (переход из газовой фазы в твердую, минуя жидкую) позволяет получать высокоэффективные катализаторы с большой концентрацией кластеров. В результате проведенного исследования впервые обнаружена связь удельного выхода продуктов и концентрации металла в композиционном катализаторе. Это свидетельствует об определяющей роли взаимного влияния кластеров, т.е. взаимозарядки наночастиц в каталитических процессах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32130a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 264.
2. Воронцов П.С., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н. и др. // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1912.
3. Gerasimov G.N., Sochilin V.A., Chvalun S.N. et al. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 6. P. 1387.
4. Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е. и др. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 6. С. 180.
5. Nikolaeva E.V., Ozerin S.A., Grigoriev A.E. et al. // Materials Sci. & Eng. 1999. V. C 304. P. 309.
6. Трусов Л.И., Холминский В.А. Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973.
7. Нагаев Э.Л. // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162. № 9. С. 49.

ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ПЕРЕНОСА ВО ФРАКТАЛЬНЫХ СРЕДАХ

© 2000 г. Э. М. Кольцова, В. А. Василенко, В. В. Тарасов

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

Поступила в редакцию 01.04.99 г.

Предложен численный метод решения уравнений массопереноса (одно- и многомерных по пространственным координатам) с дробными производными в перколяционных кластерах, фрактальных и пористых средах. Сходимость решения по разностной схеме к решению уравнения диффузии с дробной производной проверена на ряде тестовых задач.

В связи с проникновением идей фрактальной геометрии в современную науку предпринимаются активные попытки внедрения зависимостей с дробной размерностью для описания различных физико-химических процессов [1–4]. В ряде работ [1, 5, 6] показано, что в ветвящихся фрактальных структурах могут реализовываться сверхмедленные процессы переноса. Вместе с тем оказалось, что процессы, происходящие во фрактальных средах, можно описывать с помощью дифференциальных уравнений, содержащих дробные производные вместо обычных производных целого порядка. Операции дробного дифференцирования и интегрирования являются обобщением обычных операций дифференцирования и интегрирования. Они были сформулированы математиками независимо от исследований фрактальных объектов еще во времена построения фундамента классического математического анализа, однако, из-за отсутствия практических приложений эта область математики долго оставалась неизвестной для ученых.

В [1, 2] показано, что ряд физико-химических систем, которые могут быть описаны уравнениями в дробных производных, должны содержать в себе каналы, входящие в состав ветвящейся фрактальной структуры. Такими системами могут быть процессы массо- и теплопереноса в перколяционных кластерах, фрактальных и пористых средах. Причем в [1, 2] получено, что показатель дробной производной по времени соответствует доли каналов (ветвей), открытых для протекания. В [5] показано, что аномальная диффузия (диффузия Леви) имеет фрактальную природу, и получена взаимосвязь порядка дробной производной с показателями масштабного преобразования времени и Херста.

Рассмотрим обобщенное уравнение массопереноса во фрактальных средах [2], имеющее вид

$$\left. \frac{\partial^\alpha c}{\partial t^\alpha} \right|_{t^n} = D_\alpha \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + f(t, x), \quad (1)$$

где t – время, $c(t)$ – концентрация диффундирующего компонента; α – дробный порядок производной (характеризующий долю каналов, открытых для протекания), $0 < \alpha < 1$, D_α – эффективный коэффициент диффузии на фрактале, $D_\alpha \approx D^\alpha s^{(1-\alpha)}$, D – молекулярный коэффициент диффузии, s – площадь канала, поры; $f(t, x)$ – функция-источник.

В связи с большими трудностями, возникающими при поиске аналитических решений уравнения (1), в данной работе предпринимается попытка разработки численного метода его решения. Принимается, что дробная производная порядка α на отрезке $[t^n - t^{n+1}]$ является производной Римана–Лиувилля [7]:

$$\left. \frac{\partial^\alpha c}{\partial t^\alpha} \right|_{t^n} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \left[\frac{c(t^n)}{(t^{n+1} - t^n)^\alpha} + \int_{t^n}^{t^{n+1}} \frac{c'(\tau) d\tau}{(t^{n+1} - \tau)^\alpha} \right], \quad (2)$$

где $\Gamma(\alpha)$ – гамма-функция

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^\infty x^{\alpha-1} e^{-x} dx,$$

n – индекс, соответствующий временному интервалу $[t^n - t^{n+1}]$.

Представляя производную $c'(\tau)$ на отрезке $[t^n - t^{n+1}]$ в виде конечной разности:

$$\frac{dc}{d\tau} \approx \frac{c^{n+1} - c^n}{\Delta t} \quad (\Delta t = [t^n - t^{n+1}]),$$

разностную аппроксимацию производной дробного порядка α на отрезке $[t^n - t^{n+1}]$ записываем в виде:

$$\left. \frac{\partial^\alpha c}{\partial t^\alpha} \right|_{t^n} \approx \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \left[\frac{c^n}{\Delta t^\alpha} + \frac{c^{n+1} - c^n}{\Delta t} \int_{t^n}^{t^{n+1}} \frac{d\tau}{(t^{n+1} - \tau)^\alpha} \right]$$

Таблица 1. Сравнение значений тестовых функций $c = tx^2$ (I) и $c = t^2x^2$ (II) при $x = 0.5$ с результатами решения на основе разностной схемы (4) с шагом по времени $\Delta t = 0.01$, по координате $\Delta x = 0.1$ (I' и II' – соответственно)

t	I	I'	II	II'	t	I	I'	II	II'
0	0	0	0	0	0.6	0.150	0.153	0.0900	0.0930
0.2	0.050	0.053	0.0100	0.0110	0.8	0.200	0.203	0.1600	0.1640
0.4	0.100	0.103	0.0400	0.0420	1.0	0.250	0.253	0.2500	0.2550

или

$$\frac{\partial^\alpha c}{\partial t^\alpha} \Big|_{t^n} \approx \frac{c^{n+1} - \alpha c^n}{\Gamma(1-\alpha)(1-\alpha)\Delta t^\alpha} \quad (3)$$

С учетом соотношения (3) для конечной разности дробной производной порядка $\alpha(0 < \alpha < 1)$ разностная схема для уравнения (1) принимает вид

$$\frac{c_j^{n+1} - c_j^n \alpha}{\Gamma(1-\alpha)(1-\alpha)\Delta t^\alpha} = D_\alpha \frac{c_{j+1}^{n+1} - 2c_j^{n+1} + c_{j-1}^{n+1}}{h_x^2} + f_j^n, \quad (4)$$

где $h_x = x_{j+1} - x_j$, j – индекс, соответствующий интервалу $[x_{j+1}, x_j]$. Уравнение (4) показывает, насколько геометрия среды меняет, в частности, замедляет (член $\Gamma(1-\alpha)(1-\alpha)$ в знаменателе, множитель α в числителе левой части уравнения (4)) процесс массопереноса, делает его аномальным относительно массопереноса в сплошной среде. При $\alpha = 1$ уравнение (1) становится уравнением в частных производных. Поскольку при $\alpha = 1$ величина $\Gamma(\alpha-1)(\alpha-1) = \Gamma(1) = 1$, то легко видеть, что разностная схема (4) принимает классический вид неявной разностной схемы.

Для определения порядка аппроксимации разностной схемы (4) функции c_j^{n+1} , c_j^n , c_{j+1}^{n+1} , c_{j-1}^{n+1} раскладывались в ряд Тейлора:

$$c_j^{n+1} = c(\tau, x_j) + \frac{\partial c}{\partial \tau}(\tau, x_j)(t^{n+1} - \tau) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial \tau^2}(\tau, x_j)(t^{n+1} - \tau)^2 + \dots, \quad (5)$$

$$c_{j+1}^{n+1} = c(t^{n+1}, x_j) + \frac{\partial c}{\partial x}(t^{n+1}, x_j)(x_{j+1} - x_j) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}(t^{n+1}, x_j)(x_{j+1} - x_j)^2 + \dots$$

После подстановки соотношений (5) в разностную схему (4) разностная аппроксимация уравнения (1) представляется в виде

$$\frac{\partial^\alpha c}{\partial t^\alpha} \Big|_{t^n, x_j} = D_\alpha \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \Big|_{t^n, x_j} + f(t^n, x_j) + a_1(\Delta t)^{2-\alpha} + a_2(\Delta x)^2, \quad (6)$$

где a_1, a_2 – константы.

Таким образом, разностная схема (4) аппроксимирует уравнение (1) с $(2-\alpha)$ порядком по времени ($0 < \alpha < 1$) и вторым порядком по координате x .

Для доказательства необходимого признака устойчивости разностной схемы (4) решение c_j^n представлялось в виде гармоник:

$$c_j^n = \lambda^n e^{i\beta j},$$

где λ – собственные числа оператора перехода, $0 \leq \beta \leq 2\pi$. В результате подстановки гармоник в конечную разностную однородную схему определялось собственное число λ :

$$\lambda = \alpha \left[1 + \Gamma(1-\alpha)(1-\alpha) \frac{\Delta t^\alpha}{h_x^2} 4D_\alpha \sin^2 \frac{\beta}{2} \right]. \quad (7)$$

Как видно из (7), при порядке дробной производной $0 < \alpha < 1$ значение $|\lambda| \leq 1$, что доказывает абсолютную устойчивость разностной схемы (4).

Для проверки сходимости решения по разностной схеме (4) к решению уравнения (1) рассматривались тестовые задачи для монотонных и δ -функций. В качестве первой тестовой функции была выбрана функция $c = tx^2$, $t \in [0, 1]$, $x \in [0, 1]$, $\alpha = 1/2$, для которой уравнение (1) имеет вид

$$\frac{\partial^{1/2} c}{\partial t^{1/2}} \Big|_{t^n} = D_\alpha \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{x^2(t^{n+1} - t^n/2)}{\Gamma(1/2)\Delta t^{1/2}/2} - 2D_\alpha t^n. \quad (8)$$

В качестве второй тестовой функции была выбрана функция $c = t^2x^2$, $t \in [0, 1]$, $x \in [0, 1]$, $\alpha = 1/2$, для которой уравнение (1) имеет вид

$$\frac{\partial^{1/2} c}{\partial t^{1/2}} \Big|_{t^n} = D_\alpha \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{x^2 \Delta t^{3/2} [(n+2)^2 - 4/3]}{\Gamma(1/2)} - 2D_\alpha (n\Delta t)^2. \quad (9)$$

В табл. 1 приведены результаты решений уравнений (8), (9) (численные значения тестовых функций), а также их решения с помощью разностной схемы (4).

В качестве третьей тестовой функции была выбрана функция $c = \delta(t)tx^2$, $t \in [0, 1]$, $x \in [0, 1]$, $\alpha = 1/2$, где $\delta(t)$ – дельта-функция, принимающая значение 1 при $t = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$, во всех остальных точках отрезка $[0, 1]$ равная нулю. В табл. 2 приведены результаты сопоставления аналитического решения уравнения (1), постро-

Таблица 2. Сравнение значений тестовой функции $c = \delta(t)tx^2$ при $x = 0.5$ (I) с результатами решения на основе разностной схемы (4) с шагом по времени $\Delta t = 0.01$, по координате $\Delta x = 0.1$ (II)

t	I	II	t	I	II	t	I	II	t	I	II
0	0	0	0.3	0	0	0.6	0.1500	0.1475	0.9	0	0
0.1	0	0	0.4	0.1000	0.0975	0.7	0	0	1.0	0.2500	0.2475
0.2	0.0500	0.0475	0.5	0	0	0.8	0.2000	0.1975			

енного на основе третьей тестовой функции, с численным решением уравнения с дробной производной порядка $\alpha = 1/2$, полученным с помощью разностной схемы (4).

Из табл. 1 и 2 видно, что наблюдается сходимость решения по предложенной разностной схеме (4) к решению тестовых задач для различных классов функций (монотонных и δ -функций).

Наиболее часто в задачах массопереноса в фрактальных пористых средах играют важную роль многомерные по пространству уравнения вида

$$\frac{\partial^\alpha c}{\partial t^\alpha} \Big|_{t^n} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + f(t, x, y), \quad (10)$$

где $0 < \alpha < 1$, D_x и D_y – эффективные коэффициенты диффузии в направлении x и y соответственно. Для решения уравнения (10) предлагается разностная схема, полученная на основе метода дробных шагов:

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha c_{j,k}^{n+1/2} - \alpha c_{j,k}^n}{\Gamma(1-\alpha)(1-\alpha)\Delta t^\alpha} = \\ & = D_x (c_{j+1,k}^{n+1/2} - 2c_{j,k}^{n+1/2} + c_{j-1,k}^{n+1/2}) / h_x^2, \\ & \frac{c_{j,k}^{n+1} - \alpha c_{j,k}^{n+1/2}}{\Gamma(1-\alpha)(1-\alpha)\Delta t^\alpha} = \\ & = D_y \frac{(c_{j,k+1}^{n+1} - 2c_{j,k}^{n+1} + c_{j,k-1}^{n+1})}{h_y^2} + f_{j,k}^n, \end{aligned} \quad (11)$$

где $h_x = x_{j+1} - x_j$, где $h_y = y_{k+1} - y_k$.

Таблица 3. Сравнение значений тестовой функции $t^2(x^2 + y^2)$ при $x = y = 0.5$ (I) с результатами решения уравнения (10) на основе разностной схемы (11) с $\Delta t = 0.005$, $\Delta x = 0.1$, $\Delta y = 0.1$ (II)

t	I	II	t	I	II
0	0	0	0.6	0.1800	0.1830
0.2	0.0200	0.0210	0.8	0.3200	0.3240
0.4	0.0800	0.0820	1.0	1.5000	1.5050

Схема (11) аппроксимирует уравнение (10) с $(2 - \alpha)$ порядком по времени ($0 < \alpha < 1$), вторым порядком по координате x , вторым порядком по координате y . Разностная схема (11) была также проверена на ряде тестовых задач. Так, для тестовой функции $c = t^2(x^2 + y^2)$, $t \in [0, 1]$, $x \in [0, 1]$, $y \in [0, 1]$, $\alpha = 1/2$ уравнение (10) приводится к виду

$$\frac{\partial^{1/2} c}{\partial t^{1/2}} \Big|_{t^n} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{1}{\Gamma(1/2)} \times \quad (12)$$

$$\times \{(x^2 + y^2)\Delta t^{3/2}[(n+2)^2 - 4/3]\} - 2t^2(D_x + D_y).$$

Результаты проверки сходимости решения тестового примера по разностной схеме (11) к решению уравнения (12) представлены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что наблюдается сходимость решения по предложенной разностной схеме (11) к решению тестовой задачи.

Работа выполнена при поддержке гранта INTAS № 971-30770.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nigmatullin R.R. // Phys. stat. Solidi (b). 1986. V. 133. P. 425.
2. Nigmatullin R.R. // Ibid. 1986. V. 133. P. 713.
3. Бабенко Ю.И. Теплообмен. Методы расчета тепловых и диффузионных потоков. Л.: Химия, 1986. 144 с.
4. Нигматуллин Р.Р. ТМФ. 1992. Т. 90. № 3. С. 354.
5. Суханов А.Д., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 2073.
6. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогов А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994. 383 с.
7. Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. Минск: Наука и техника, 1987. 678 с.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 53.092:548.75

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ В ЯЧЕЙКЕ
С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ
ПРИ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

© 2000 г. Т. П. Шахтшнейдер*, Е. В. Болдырева*, Г. Ахсбах**

*Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск

**Марбургский университет, Германия

Поступила в редакцию 05.10.99 г.

Для измерения давления в ячейке с алмазными наковальнями при ИК-спектроскопических исследованиях в качестве высокочувствительных внутренних стандартов предложено использовать полиэтилен и нитритопентаамминокобальт(III) бромид $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$. Построены калибровочные кривые зависимости смещения полос в ИК-спектрах этих веществ от давления.

Применение метода ИК-спектроскопии в исследованиях при высоких давлениях является перспективным для изучения изменений свойств твердых тел и их превращений под действием давления. Эти эксперименты часто проводят в квазигидростатических условиях, применяя в качестве передающей давление среды твердые вещества, так как добавление жидкостей приводит к появлению дополнительных полос в спектре и, кроме того, может сопровождаться взаимодействием с веществом, вызывающим смещение полос, а использование газов связано с экспериментальными сложностями. В связи с этим одной из проблем при проведении спектроскопических исследований в алмазных наковальнях является измерение давления, оценка его негидростатичности, а также усреднение по всему образцу.

Наиболее распространенным методом является оценка давления по сдвигу полосы флуоресценции рубина [1–3]. Достоинствами “рубиновой методики” являются доступность и высокая химическая инертность рубина; близкая к линейной зависимость сдвига положения полосы поглощения от давления; многократно проводившаяся калибровка; возможность работать до очень высоких давлений. К недостаткам данной методики (применительно к ИК-спектроскопическим исследованиям в алмазных наковальнях) можно отнести необходимость использовать для измерения давления дополнительного к ИК-спектрометру оборудования и каждый раз извлекать ячейку из ИК-спектрометра для измерения давления (эта проблема отсутствует при исследованиях спектров комбинационного рассеяния); локальность измерения давления, что недостаточно при неидеально гидростатических условиях эксперимента; ошибки оценки давления, связанные с контактными явлениями на границе “рубин–образец”,

возникающими при существенных различиях в твердости образца и рубина; чувствительность спектра рубина к температуре, влияние которой при малых давлениях сопоставимо со сдвигами, обусловленными давлением (повышение температуры на 5°C эквивалентно повышению давления на 0.1 ГПа).

В связи с этим продолжается поиск альтернативных внутренних стандартов для оценки давления при ИК-спектроскопических исследованиях в алмазных наковальнях с целью упрощения процедуры измерения, повышения чувствительности метода и улучшения усреднения измерений по всему образцу.

В данной работе предлагаются два новых внутренних стандарта – полиэтилен (ПЭ) и нитритопентаамминокобальт(III) бромид (или хлорид), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-$). Большие сдвиги полос колебаний нитрито-лиганда в ИК-спектрах нитритопентааммиакатов кобальта(III) (особенно, $\nu_s(\text{ONO})$) были ранее описаны в [4], что позволяло предположить, что данные соединения могут быть использованы в качестве высокочувствительных внутренних стандартов для измерения давления в наковальнях. Использование “полиэтиленовой шкалы” для измерения давления было предложено ранее в диссертационной работе [5], но до сих пор не было опубликовано в широко доступных изданиях. Для полиэтилена наблюдались существенные смещения полос, которые могут быть отнесены к симметричным валентным колебаниям С–Н-связи (2850 см^{-1}) и деформационным (маятниковым) колебаниям CH_2 -групп (730 см^{-1}) [6]. Эти колебания очень чувствительны к деформациям углеводородных цепей при повышении давления.

Целью настоящей работы было а) оценить неоднородность давления в ячейке в квазигидроста-

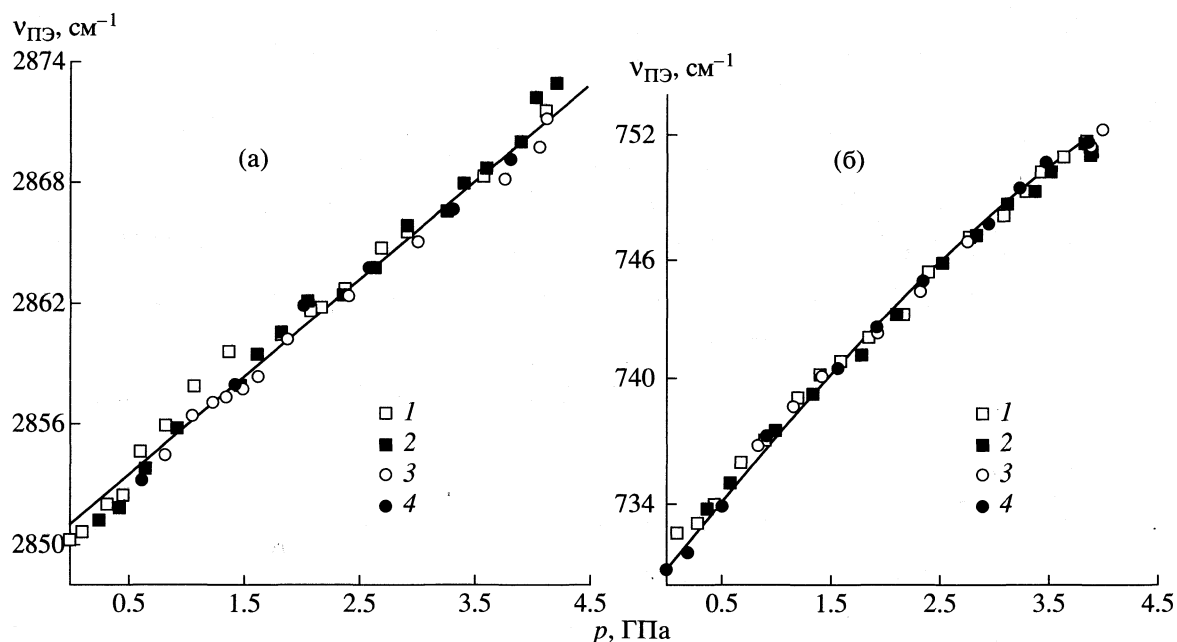


Рис. 1. Зависимость положения максимумов полос поглощения 2850 cm^{-1} (а) и 730 cm^{-1} (б) в ИК-спектре полиэтилена от давления: 1 – 1-й цикл, вверх; 2 – 1-й цикл, вниз; 3 – 2-й цикл, вверх; 4 – 2-й цикл, вниз.

тических условиях при помощи нескольких равномерно распределенных по образцу рубиновых сфер, б) провести параллельные измерения давления по смещению полос 2850 и 730 cm^{-1} полиэтилена, а также полосы $\nu_s(\text{ONO})$ соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$ (1050 cm^{-1}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения ИК-спектров проводили на спектрофотометре "Perkin-Elmer 180" со специальной приставкой для съемки микрообразцов. Флюоресценцию рубина измеряли на специально изготовленном приборе с использованием He-Ne-лазера. Точность измерения давления составляла ± 0.05 ГПа . Для создания давления использовали алмазные наковальни конструкции, описанной в [5]. В качестве среды, передающей давление и одновременно служащей в качестве разбавителя, использовали бромид цезия.

В первой серии экспериментов в ячейку помещали 5 рубиновых сфер (диаметром около 20 $\mu\text{м}$), которые запрессовывали в CsBr в разных местах для контроля неомогенности давления в образце. Толщина образца в ячейке изначально составляла 100 $\mu\text{м}$. Тонкая полиэтиленовая пленка, получаемая из порошка полиэтилена (квалификации "чистый для спектроскопии") путем пресования между сапфировыми наковальнями, помещалась сверху на образец. В экспериментах использовали две пленки различной толщины для измерения сдвига полос при 2850 и 730 cm^{-1} , сильно отличающихся по интенсивности.

Во второй серии экспериментов в ячейку помещали порошок $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$, смешанный с CsBr в соотношении 1 : 100 (по массе); $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$ синтезировали фотохимически в твердой фазе из соответствующего нитроизомера $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$ [7], облучая его ультрафиолетовым светом непосредственно в алмазных наковальнях в ИК-спектрометре. Время облучения составляло 60 мин. Полнота нитро-нитрито-превращения контролировалась ИК-спектроскопически по полосе поглощения симметричного валентного колебания ONO-группы при 1050 cm^{-1} [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений давления в ячейке по сдвигу полос флюоресценции рубина показали, что давление распределено в ячейке неравномерно, и степень неомогенности растет с ростом давления. При 1 ГПа различия между значениями давлений, измеренных в разных местах образца, составляли около 0.1 ГПа , а при 4 ГПа – уже 0.5 ГПа . Распределение давления по образцу зависело от набивки отверстия в гаскете и было невозможным от опыта к опыту.

Положение полос поглощения в ИК-спектре полиэтилена в зависимости от давления представлено на рис. 1а (2850 cm^{-1}) и рис. 1б (730 cm^{-1}). В качестве давления принимали значение, усредненное по всей ячейке по результатам измерений с использованием всех рубиновых сфер. Сдвиг полос составил 5.2 $\text{cm}^{-1}/\text{ГПа}$ для полосы 2850 cm^{-1} и

5.3 $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$ для полосы 730 см^{-1} . Эти значения находятся в хорошем соответствии со значениями 5.7 $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$ и 6.0 $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$, полученными в [5] для этих полос при измерении давления по сдвигу края полосы поглощения TlBr [8]. Смещение было измеримо с высокой точностью благодаря тому, что полуширина линий полиэтилена составляет 9 см^{-1} (для 2850 см^{-1}) и 4 см^{-1} (для 730 см^{-1}) при нормальном давлении. Вследствие неоднородности распределения давления по образцу по мере повышения давления обе полосы уширялись (так, при 4 ГПа полуширина полосы при 2850 см^{-1} составляла 11 см^{-1} , а полосы при 730 см^{-1} – 6 см^{-1}).

На рис. 2 изображено положение полосы $\nu_s(\text{ONO})$ соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$ в зависимости от давления (полуширина полосы около 20 см^{-1}). Давление оценивалось по “рубиновой шкале” и усреднялось по всем рубиновым сферам, распределенным по образцу. На рис. 2 представлены данные двух экспериментов, проведенных с пленками полиэтилена разной толщины. До 2 ГПа частота колебаний $\nu_s(\text{ONO})$ изменялась линейно с давлением, причем положение полосы характеризовалось высокой чувствительностью к давлению (15 $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$), так что смещение было хорошо измеримо. При давлении выше 2 ГПа зависимость отклонялась от линейной. Эти результаты согласуются с результатами измерений, проведенных ранее [9].

На рис. 3 представлены положения полосы $\nu_s(\text{ONO})$ и полос в спектре полиэтилена с ростом давления. Наблюдалось некоторое расхождение с данными работы [4]: и абсолютное значение частоты $\nu_s(\text{ONO})$ при нормальном давлении, и его рост при повышении давления, описанные в работе [4], были несколько меньше, чем в настоящем исследовании. Различие может быть обусловлено тем, что образцы были приготовлены разными способами. В данной работе, как в работе [9], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$ смешивали с CsBr , и затем уже этой смесью заполняли отверстие в гаскете, в то время как в работе [4] порошок $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$ наносили тонким слоем на поверхность одного из алмазов наковален, а пленку полиэтилена приклеивали над отверстием в металлической гаскете, заполненной KCl .

В экспериментах с одновременными измерениями смещений полос поглощения полиэтилена и комплекса наблюдался небольшой гистерезис положения полос полиэтилена в двух циклах (рис. 3б). Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с необратимыми изменениями в полиэтилене под действием ультрафиолетового облучения, используемого для перевода комплекса кобальта в нитрито-форму. Чувствительность полиэтилена к облучению УФ-светом хорошо известна [10]. В то же время эксперименты показали, что в отсутствие УФ-облучения не наблюдалось гистерезиса в зависимости сдвига полос поглощения полиэтилена, по крайней мере, в двух циклах. Это

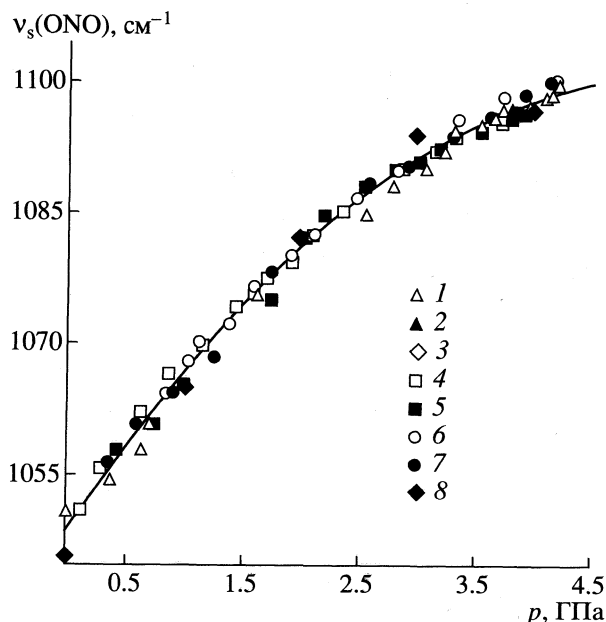


Рис. 2. Зависимость положения максимума полосы поглощения $\nu_s(\text{ONO})$ в ИК-спектре $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$ от давления, измеренная в двух экспериментах; 1 – 1-й цикл, вверх; 2 – 1-й цикл, вниз; 3 – 2-й цикл, вверх; 4 – 1-й цикл, вверх; 5 – 1-й цикл, вниз; 6 – 2-й цикл, вверх; 7 – 2-й цикл, вниз; 8 – данные [9].

свидетельствует о том, что одни только механические напряжения, без сопутствующего УФ-облучения, не приводят к заметной невоспроизводимости кривой “частота–давление” от цикла к циклу, и возможно многократное применение полиэтилена с использованием одной и той же калибровочной кривой.

Таким образом, для приближенных оценок давления при ИК-спектроскопических исследованиях в алмазных наковальнях в области до 2 ГПа и при значениях давления выше 2 ГПа может использоваться “рубиновая шкала”. Необходимо учитывать, что в случае неомогенного распределения давления по образцу давление, измеряемое этим методом, может не вполне соответствовать давлению в образце, особенно если используется только одна рубиновая сфера. Более правильно использовать несколько рубиновых сфер, распределенных по образцу, и брать среднее из значений для всех сфер, что будет наиболее точно отражать давление в образце.

В дополнение к традиционному “рубиновому методу” можно рекомендовать также “полиэтиленовый” и “нитритоаммиакатный” методы измерения давления. Оба этих метода дают значения давления, усредненные по всему образцу. Неоднородность давления проявляется в уширении полос. “Полиэтиленовый метод” более надежен в области давлений ниже 2 ГПа. Как наиболее чувствительный метод для измерения давления мож-

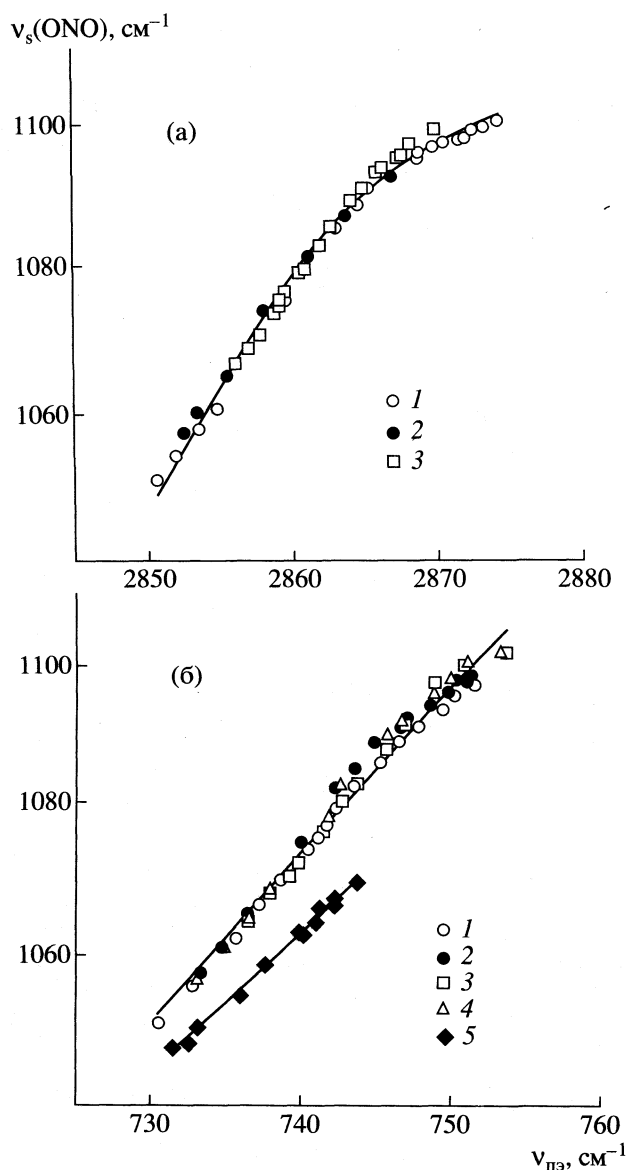


Рис. 3. Смещение полосы $\nu_s(\text{ONO})$ в ИК-спектре $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$ относительно полос в спектре полиэтилена с ростом давления: а – при 2850 см^{-1} , б – при 730 см^{-1} ; 1 – 1-й цикл, вверх; 2 – 1-й цикл, вниз; 3 – 2-й цикл, вверх, 4 – 2-й цикл, вниз; 5 – данные [4].

но рекомендовать измерение сдвига полосы симметричных валентных колебаний ONO-лиганда в ИК-спектре $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$). Этот комплекс может использоваться для очень точно-

го измерения давления как в области ниже 0.5 ГПа , где “рубиновый метод” не дает надежных значений, так и для измерения давления выше 4 ГПа , где перестает работать “полиэтиленовый метод”. При использовании комплекса следует помнить о возможности теплового нитрито-нитро-превращения, которое также сопровождается сдвигом полосы в ИК-спектре, поэтому измерения давления необходимо проводить непосредственно после фотохимического получения нитрито-изомера из соответствующего нитро-изомера непосредственно в ячейке. Кроме того, исследуемый образец должен быть химически инертен по отношению к комплексу. Следует также учитывать, что результаты измерений зависят от метода приготовления образцов (смесь с CsBr , заполняющая отверстие в гasketе, или тонкий слой неразбавленного комплекса, нанесенный на один из алмазов наковален).

Авторы выражают свою признательность Г. Ухтманну и Г. Сова (Марбургский университет, Германия) за плодотворное обсуждение результатов работы. Работа выполнена при поддержке Федерального министерства образования, науки и технологий Германии (грант № RUS-131-97).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Forman R.A., Piermarini G.J., Barnett J.D., Block S. // Science. 1972. V. 176. P. 284.
2. Piermarini G.J., Block S., Barnett J.D., Forman R.A. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 2774.
3. Mao H.K., Xu J., Bell P.M. // J. Geophys. Research. 1986. V. 91. № B5. P. 4673.
4. Boldyreva E.V., Burgina E.B., Baltakhinov V.P. et al. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1992. B. 96. № 7. P. 931.
5. Ahsbals H. Infrarotspektroskopische und Röntgenographische Hochdruckuntersuchungen an Komplexen und Binären Cyaniden von Zink, Cadmium und Quecksilber, Ph. D. Thesis. Marburg/Lahn (Germany): University of Marburg, 1976.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
7. Mäueler G. // Prax. Naturwiss. Chem. Köln. 1981. B. 3. S. 81.
8. Zahner J.C., Drickamer H.G. // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 11. P. 92.
9. Болдырева Е.В., Кузьмина С.Л., Ахсбахс Г. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 5. С. 930.
10. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М.: Советская энциклопедия. 1977. С. 1002.