ISSN 0044-4537
Том 75, Номер 2
Февраль 2001

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

http://www.maik.ru

“НАУКА”
МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 75 № 2 2001 Февраль

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.В. Громов

Ответственный секретарь
Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

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

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
М.Н. Варгафтик, В.В. Громов, В.М. Грязнов, В.А. Даванков,
Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.Д. Изотов, Е.М. Кузнецова, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак,
А.Я. Розовский, 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: 117810 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88

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

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии, 2001 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 75, номер 2, 2001

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические характеристики $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Н. И. Мацкевич, А. А. Титов, Т. Л. Попова, В. Н. Наумов, В. В. Ногтева, Г. И. Фролова, Р. В. Мак-Каллум 199

Термодинамика изомеризации пентанонов и гексанонов и аддитивность энтальпий образования и испарения алифатических кетонов

В. Н. Емельяненко, Г. Н. Роганов 204

Параметры верхней температурной границы метастабильного состояния конденсированных систем

О. Ф. Шлёнский 211

Термодинамическое исследование системы Mg^{2+}, Zn^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O при 25°C

О. В. Проскурина, Л. В. Пучков, А. В. Румянцев 218

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

О роли контактных пар в кинетике бимолекулярных реакций в растворах

С. Д. Разумовский 225

Кинетика окисления анилина, *п*-аминобензойной кислоты и *п*-нитроанилина 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом

Р. Венката Надх, Б. Сиама Сундар, П. С. Радхакришнамурти 229

Нанесенные серебряные катализаторы парциального окисления этиленгликоля

О. В. Водянкина, Г. А. Воронова, А. С. Князев, С. Л. Лускина, Е. В. Безруков, Л. Н. Курина 234

Термоокислительная деградация монофторацетата меди в полостях цеолита по данным термогравиметрии и ЭПР-спектроскопии

А. И. Болталин, Е. Е. Князева, Е. А. Жилинская, Д. Курко, А. Абукаис, Б. В. Романовский 238

Влияние строения аминов на константы скорости их реакций с дифенилкарбонилоксидом

А. М. Назаров, С. Л. Хурсан, Е. М. Чайникова, В. Д. Комиссаров 245

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Комплексная диэлектрическая проницаемость и релаксация в водных растворах метилэтилкетона

А. К. Лященко, В. С. Харькин, А. С. Лилеев, П. В. Ефремов 250

Диэлектрические релаксационные характеристики воды в смешанных растворителях вода–поливиниловый спирт и вода–поливинилпирролидон

А. К. Лященко, А. С. Лилеев, Т. А. Палицкая, А. А. Остроушко 257

Парциальные молярные объемы углеводородов, растворенных в воде, находящейся в критическом состоянии

И. М. Абдулагатов, К. М. Магомедов, А. Р. Базаев, Э. А. Базаев 263

Расчет скорости диффузионных процессов растворения бинарных ионно-ковалентных кристаллов с учетом ассоциации ионов в пограничном диффузионном слое

Б. А. Куликов, Е. Б. Лось, Н. В. Куликова 267

Акустическая релаксация и ион-ионное комплексообразование в водных растворах тиоцианатов щелочно-земельных металлов

Л. В. Ланшина, Г. М. Дакар, А. Сабиров 271

Сольватация и состояние бромида и тетрафторобората аммония в системе вода–гексаметилфосфортриамид
А. В. Кустов 277

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Математическая модель нуклеации в жидких металлах на ультрадисперсных керамических частицах
А. П. Калинина, А. Н. Черепанов, В. А. Полубояров, З. А. Коротаева 283

Колебания молекул и изомеризация бензола в ациклические структуры
Л. А. Грибов 290

Инфракрасные спектры изолированных в твердом аргоне продуктов взаимодействия вольфрама и молибдена со фтором
С. Б. Осин, Д. И. Давлятшин, Дж. С. Огден 294

Перераспределение энергии фотовозбуждения между хромофорами в сложной молекуле и эффект "светособирающей антенны"
В. А. Морозов 303

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Микрорасслоение бинарных смесей вода–органический неэлектролит и молекулярная сорбция из их растворов физиологически активных электролитов
Г. Л. Старобинец, Ф. Н. Капуцкий, Т. Л. Юркштович, П. М. Бычковский 312

Электростатическое взаимодействие при адсорбции аммиака на поверхности MgO
И. К. Воронцова, И. Д. Михейкин 318

Кинетика поглощения аминокислот гелевым катионитом КУ-2-8
С. И. Карпов, М. В. Матвеева, В. Ф. Селеменев 323

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Физико-химическая модель хроматомембранной жидкостной хемосорбции микропримесей из газовой фазы
О. В. Родинков, Л. Н. Москвин 329

Моделирование внутридиффузионного процесса для тернарного обмена равновалентных противоионов при их одинаковых диффузионных подвижностях
А. И. Калиничев, Е. В. Колотинская 333

Влияние ионной силы и присутствия слабого основания на профиль градиента pH в хроматофокусировании
А. Б. Тессман, А. В. Иванов, М. С. Вакштейн, П. Н. Нестеренко 342

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Химический потенциал вещества-примеси в соприкасающихся фазах
Э. В. Вейцман 348

Динамика структурного упорядочения в нефтяных дисперсных системах по данным метода ядерного магнитного резонанса
Р. С. Кашаев, З. Ш. Идиатуллин 352

Температурная зависимость удельного сопротивления в углеродных волокнах
И. А. Мисуркин, С. В. Титов, М. М. Деев, Т. С. Журавлева 356

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Кинетика реакции $BaO + CuSO_4$ в твердой фазе
А. А. Кабанов 361

Эффект "сухого слипания" при сублимации диоксида углерода
Б. А. Мосиенко 364

Кинетика термической кросс-полимеризации диацетиленовых групп, внедренных в цепи полиамидной матрицы
Г. Н. Герасимов, Е. Л. Попова, Н. В. Козлова, Э. Н. Телешов, Л. И. Трахтенберг 366

Стабильность щелочной фосфатазы из *E. coli*
Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай, О. М. Полторак 369

Фракционирование ионов Cs^+ и Na^+ в процессе диффузионной конвекции в морской воде
М. М. Доманов 372

ДИСКУССИИ

Температурные характеристики эффективности сонолиза
и интенсивности сонолюминесценции воды
Г. А. Домрачев, Д. А. Селивановский, И. Н. Диденкулов, Ю. Л. Родыгин, П. А. Стунжас 374

ХРОНИКА

IV Международная конференция по катализу в мембранных реакторах
В. М. Грязнов 380

Сдано в набор 23.08.2000 г. Подписано к печати 14.12.2000 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.9 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.0
Тираж 403 экз. Зак. 4287

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: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 75, No. 2, 2001

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

The Thermodynamic Characteristics of $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

N. I. Matskevich, A. A. Titov, T. L. Popova, V. N. Naumov, V. V. Nogteva, G. I. Frolova, and R. W. McCallum 199

The Thermodynamics of Isomerization of Pentanones and Hexanones and Additivity of the Enthalpies of Formation and Vaporization of Aliphatic Ketones

V. N. Emel'yanenko and G. N. Roganov 204

Upper Temperature Boundary Parameters for Metastable States of Condensed Systems

O. F. Shlenskii 211

A Thermodynamic Study of the Mg^{2+}, Zn^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O System at 25°C

O. V. Proskurina, L. V. Puchkov, and A. V. Rumyantsev 218

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

On the Role Played by Encounter Pairs in the Kinetics of Bimolecular Reactions in Solutions

S. D. Razumovskii 225

Kinetics of Oxidation of Aniline, *p*-Aminobenzoic Acid, and *p*-Nitroaniline by 2,6-Dichloroquinone-4-chloro-imide

R. Venkata Nadh, B. Syama Sundar, and P. S. Radhakrishnamurti 229

Deposited Silver Catalysts of Partial Oxidation of Ethylene Glycol

O. V. Vodyankina, G. A. Voronova, A. S. Knyazev, S. L. Luskina, E. V. Bezrukov, and L. N. Kurina 234

Thermooxidative Degradation of Copper Monofluoroacetate in Zeolite Cavities According to the Thermogravimetry and EPR Spectroscopy Data

A. I. Boltalin, E. E. Knyazeva, E. A. Zhilinskaya, D. Kurko, A. Abukais, and B. V. Romanovskii 238

Effect of the Structure of Amines on the Rate Constants of Their Reactions with Diphenylcarbonyl Oxide

A. M. Nazarov, S. L. Hursan, E. M. Chainikova, and V. D. Komissarov 245

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Complex Permittivity and Relaxation in Aqueous Solutions of Methyl Ethyl Ketone

A. K. Lyashchenko, V. S. Khar'kin, A. S. Lileev, and P. V. Efremov 250

Dielectric Relaxation Characteristics of Water in Water–Polyvinyl Alcohol and Water–Polyvinylpyrrolidone Mixed Solvents

A. K. Lyashchenko, A. S. Lileev, T. A. Palitskaya, and A. A. Ostroushko 257

Partial Molar Volumes of Hydrocarbons Dissolved in Water at the Critical State

I. M. Abdulagatov, K. M. Magomedov, A. R. Bazaev, and E. A. Bazaev 263

Calculations of the Rate of Diffusion Processes for the Dissolution of Binary Ion-Covalent Crystals Taking into Account Association of Ions in the Boundary Diffusion Layer

B. A. Kulikov, E. B. Los', and N. V. Kulikova 267

Acoustic Relaxation and Ion-Ion Complex Formation in Aqueous Solutions of Alkaline-Earth Metal Thiocyanates

L. V. Lanshina, G. M. Dakar, and A. Sabirov 271

Solvation and the State of Ammonium Bromide and Ammonium Tetrafluoroborate in the Water–Hexamethylphosphortriamide System
A. V. Kustov 277

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

A Mathematical Model of Nucleation in Liquid Metals on Ultradisperse Ceramic Particles
A. P. Kalinina, A. N. Cherepanov, V. A. Poluboyarov, and Z. A. Korotaeva 283

Vibrations of Molecules and Isomerization of Benzene to Acyclic Structures
L. A. Gribov 290

Infrared Spectra of the Products of Interaction of Tungsten and Molybdenum with Fluorine Isolated in Solid Argon
S. B. Osin, D. I. Davlyatshin, and J. S. Ogden 294

Redistribution of Photoexcitation Energy between Chromophores in a Complex Molecule and the "Light-Collecting Antenna" Effect
V. A. Morozov 303

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Microstratification in Water–Organic Nonelectrolyte Binary Mixtures and Molecular Sorption of Physiologically Active Electrolytes from Their Solutions
G. L. Starobinets, F. N. Kaputskii, T. L. Yurkshtovich, and P. M. Bychkovskii 312

Electrostatic Interaction in Adsorption of Ammonïa on the Surface of MgO
I. K. Vorontsova and I. D. Mikheikin 318

Kinetics of the Sorption of Amino Acids by KU-2-8 Gel Cationite
S. I. Karpov, M. V. Matveeva, and V. F. Selemenev 323

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES: CHROMATOGRAPHY

A Physicochemical Model of Chromatomembrane Liquid Chemisorption of Trace Amounts of Admixtures from the Gas Phase
O. V. Rodinkov and L. N. Moskvin 329

Simulation of the Internal Diffusion Process for the Ternary Exchange of Equally Charged Counterions
A. I. Kalinichev and E. V. Kolotinskaya 333

Effects of the Ionic Strength and a Weak Base on the pH Profile in Chromatofocusing
A. B. Tessman, A. V. Ivanov, M. S. Vakshtein, and P. N. Nesterenko 342

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Chemical Potential of an Admixture in the Interphase Layer
E. V. Veitsman 348

Dynamics of Structural Ordering in Oil Disperse Systems according to Nuclear Magnetic Resonance Data
R. S. Kashaev and Z. Sh. Idiatullin 352

Temperature Dependence of the Resistivity of Carbon Fibers
I. A. Misurkin, S. V. Titov, M. M. Deev, and T. S. Zhuravleva 356

SHORT COMMUNICATIONS

Kinetics of the Solid-Phase Reaction $BaO + CuSO_4$
A. A. Kabanov 361

Effect of Dry Adhesion in Carbon Dioxide Sublimation
B. A. Mosienko 364

Kinetics of the Thermal Cross-Polymerization of Diacetylene Groups Incorporated into Chains of a Polyamide Matrix
G. N. Gerasimov, E. L. Popova, N. V. Kozlova, E. N. Teleshov, and L. I. Trakhtenberg 366

Stability of Alkali Phosphatase from *E. coli*
L. F. Atyaksheva, E. S. Chukhrai, and O. M. Poltorak 369

Fractionation of Cs^+ and Na^+ Ions by Diffusive Convection in Seawater
M. M. Domanov 372

DISCUSSIONS

Thermal Characteristics of the Sonolysis Efficiency and the Sonoluminescence Intensity in Water
G. A. Domrachev, D. A. Selivanovskii, I. N. Didenkulov, Yu. L. Rodygin, and P. A. Stunzhas 374

CHRONICLE

The 4th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors
V. M. Gryaznov 380

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 199–203

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

© 2001 г. Н. И. Мацкевич*, А. А. Титов*, Т. Л. Попова*, В. Н. Наумов*, В. В. Ногтева*, Г. И. Фролова*, Р. В. Мак-Каллум**

** Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск*

*** Университет Айова, Амес лаборатория, Амес, США*

Поступила в редакцию 18.05.99 г.

Энтальпии растворения Nd_2O_3, $BaCO_3$, CuO, $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ измерены методом калориметрии растворения при 323.15 K. На базе полученных данных рассчитаны энтальпии двух различных реакций с участием фазы $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [$\Delta_r H°$(323.15 K)] и энтальпии образования $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [$\Delta_f H°$(323.15 K)] из различных исходных компонентов, в том числе из одноатомных газов. Теплоемкость (C_p°) образца $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$ измерена в интервале температур 100–320 K. С использованием полученных значений C_p° вычислены термодинамические функции $\Delta_r H°(T)$ и $\Delta_f H°(T)$ в интервале 298.15–323.15 K. Установлено, что соединение $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$ термодинамически стабильно в отношении смеси $0.5Nd_2O_3 + CuO + 2BaCuO_2$ в интервале 298.15–323.15 K. Приведены значения энергий Гиббса и энтропий реакций с участием фазы Nd123.

Как известно, для установления направления химических реакций, предсказания стабильности соединений и оптимизации условий проведения термических процессов, в результате которых получают высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), необходимы фундаментальные знания фазовой диаграммы и термодинамических характеристик этих соединений. В настоящее время одной из многообещающих ВТСП-систем является система Nd–Ba–Cu–O, соединения которой при отжиге в надлежащих условиях обладают высоким пиннингом магнитных вихрей. В этой системе, в отличие от системы Y–Ba–Cu–O, неодим может образовывать твердый раствор при замещении Ba^{2+} на Nd^{3+}. При избыточном содержании неодима ($x > 0$ в фазе $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$) появляются нецепочечные кислородные дефекты [1]. При содержании Nd, меняющемся в пределах $0 < x < 0.1$, наблюдается немонотонное увеличение температуры сверхпроводящего перехода (T_c), если отжиг соединения проводится при ~940°C и низком парциальном давлении кислорода (<0.1 бар). Максимум T_c имеет место при $x \sim 0.05$ [1]. Кроме высокого пиннинга магнитных вихрей, одной из характеристик, важных для использования ВТСП-системы, является термодинамическая стабильность сверхпроводников. В настоящий момент известна только одна система (Gd–Ba–Cu–O), в которой сверхпроводящая фаза Gd123 термодинамически стабильна при 323.15 K в отношении реакции распада на смесь $0.5Gd_2O_3 + 2BaCuO_2 + CuO$ [2]. В наиболее популярной среди исследователей системе Y–Ba–Cu–O сверхпроводник 123 термодинамически неустойчив в широком интервале температур (300–1300 K) [3–6].

Данная работа продолжает серию исследований термодинамических характеристик соединений в системах R–Ba–Cu–O (R – редкоземельный элемент) [2, 7–11]. Для соединений этих систем в литературе отмечается существенное расхождение информации о фазовых соотношениях в субсолидусной области, а также отсутствие термодинамических данных (т.е. энтальпий образования, энтропий, теплоемкостей).

Основная цель данной работы – получить термодинамические характеристики (энтальпии, энтропии, теплоемкости для фазы $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в интервале 298.15–323.15 K и установить, является ли эта фаза стабильной в указанном интервале температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы образцы CuO, $BaCO_3$, Nd_2O_3, $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Фазы $BaCO_3$, CuO, Nd_2O_3 перед использованием были специальным образом обработаны, как описывается ниже. $BaCO_3$ был приготовлен фирмой Johnson Matthey (США). Образец был высушен при 700°C в течение 24 ч и помещен теплым в сухой бокс, где он охлаждался до комнатной температуры в атмосфере азота. CuO был также приготовлен фирмой Johnson Matthey. Соединение было высушено при 550°C в течение 24 ч и помещено теплым в сухой бокс, где охлаждалось до комнатной температуры в атмосфере азота. Nd_2O_3 был приготовлен в Амес лаборатории (США). Образец сушился при 900°C в

течение 24 ч, затем помещался теплым в сухой бокс, где охлаждался до комнатной температуры в атмосфере N_2. Все образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового, химического анализов и согласно результатам анализов представляли собой индивидуальные фазы.

Образец $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ был приготовлен из стехиометрических количеств Nd_2O_3, $BaCO_3$, CuO в Амес лаборатории. Стехиометрическая смесь выдерживалась при 880°C в течение 48–72 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры. Данная процедура (нагрев–охлаждение) проводилась 3 раза. Далее образец был отожжен в атмосфере кислорода (100% O_2). При этом использовался следующий режим: выдержка при 950°C в течение 1 ч, медленный подъем до 1050°C и выдержка в течение 48 ч, охлаждение до 450°C и выдержка в течение 48 ч, затем охлаждение в печи до комнатной температуры. Этот образец затем был отожжен второй раз в воздушной атмосфере с 1%-ным содержанием кислорода при 980°C в течение 24 ч, затем в 100%-ном кислороде в течение 48 ч с последующим охлаждением в печи. Проведены рентгенофазовый и химический анализы образцов (химический анализ выполнен методами атомно-абсорбционной спектроскопии и иодометрического титрования). Результаты анализов показали, что образец однофазен и имеет состав $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$. Точность определения кислородного индекса составляет 0.1–0.2%. По результатам измерения электрического сопротивления температура сверхпроводящего перехода ≈95 K.

Были проведены экспериментальные определения энтальпий растворения Nd_2O_3, CuO, $BaCO_3$, $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$ при 323.15 K и измерена низкотемпературная теплоемкость фазы $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$ в интервале 100–320 K.

Энтальпии растворения ($\Delta_{sol}H^\circ$) были измерены методом калориметрии растворения. В качестве растворителя использовался раствор 6 н. HCl. Масса образца $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$, используемого в экспериментах по определению энтальпии растворения данной фазы, была ~0.15 г. Объем калориметрического сосуда составлял 200 мл. Использовали раствор следующей концентрации: 1 моль $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$: (4425 моль HCl : 43274 моль H_2O). Используемый калориметр описан в деталях ранее [3]. Методическая надежность калориметра была проверена измерением энтальпии растворения KCl при 298.15 K. Результаты этих измерений согласуются в пределах ±0.1% с данными, принятыми в качестве стандартных [12].

Калориметрический цикл, используемый в работе для получения энтальпий образования фазы Nd123, был построен таким образом, что энтальпии растворения смеси Nd_2O_3 ($\Delta_{sol}H_1^\circ$), $BaCO_3$ ($\Delta_{sol}H_2^\circ$), CuO ($\Delta_{sol}H_3^\circ$) сравнивались с энтальпией растворения фазы Nd123 ($\Delta_{sol}H_4^\circ$):

$$0.5Nd_2O_3 + \text{раствор 1} = \text{раствор 2} + 0.5\Delta_{sol}H_1^\circ, \quad (1)$$

$$2BaCO_3 + \text{раствор 2} = \text{раствор 3} + 2\Delta_{sol}H_2^\circ, \quad (2)$$

$$3CuO + \text{раствор 3} = \text{раствор 4} + 3\Delta_{sol}H_3^\circ, \quad (3)$$

$$NdBa_2Cu_3O_{6.98} + \text{раствор 1} = \text{раствор 4'} + 0.24O_2 + \Delta_{sol}H_4^\circ. \quad (4)$$

Здесь раствор 1 – 6 н. HCl (4425 моль HCl : : 43274 моль H_2O). Особенности цикла описаны в работе [2].

На основе уравнений (1)–(4), принимая, что раствор 4, полученный по реакции (3), и раствор 4', полученный по реакции (4), идентичны, можно записать следующую реакцию:

$$0.5Nd_2O_3 + 2BaCO_3 + 3CuO + 0.24O_2 = NdBa_2Cu_3O_{6.98} + 2CO_2 + \Delta_rH_5^\circ. \quad (5)$$

Расчет энтальпии этой реакции ($\Delta_rH_5^\circ$) проводился следующим образом:

$$\Delta_rH_5^\circ = 0.5\Delta_{sol}H_1^\circ + 2\Delta_{sol}H_2^\circ + 3\Delta_{sol}H_3^\circ - \Delta_{sol}H_4^\circ.$$

При использовании приведенного выше калориметрического цикла могут возникнуть следующие проблемы. Растворы 4 и 4' могут быть неидентичными. Причиной неидентичности может быть наличие различных валентных состояний меди (Cu^+, Cu^{2+}, Cu^{3+}) в фазе $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$. Так, известно [13], что если фаза Nd123 содержит Cu^{3+}, то при ее растворении в HCl выделяется хлор. Однако авторы работы [14], проводя растворение 123-фазы в HCl и используя хроматографический анализ газовой фазы, установили, что выделения хлора не происходит. Оставались сомнения по поводу неидентичности растворов, причиной которой может быть наличие Cu^+ в фазе Nd123. В связи с этим в данной работе идентичность растворов, полученных различными путями, контролировалась путем снятия электронных спектров растворов [7–9]. Через 10 мин после того, как растворение заканчивалось, спектры растворов, полученных различными путями, становились идентичными, т.е.соединения Cu^+ переходили в соединения Cu^{2+}.

В работе не проводилась экстраполяция энтальпий растворения на бесконечно малую концентрацию. Методическая надежность используемого цикла проверялась путем сопоставления полученных ранее авторами данных по энтальпиям образования фазы Y123 с данными литературы и путем расчета одной и той же величины различными спо-

собами. Так, энтальпия реакции образования фазы Nd123 из смеси оксида неодима, оксида меди, купрата бария была получена двумя способами:

1) путем сравнения энтальпий растворения фазы Nd123 и смеси $0.5Nd_2O_3 + 2BaCuO_2 + CuO$;

2) из энтальпий двух реакций, приведенных ниже:

$$0.5Nd_2O_3 + 2BaCO_3 + 3CuO + (x - 6.5)/2 = NdBa_2Cu_3O_x + 2CO_2,$$
$$2BaCO_3 + 2CuO = 2BaCuO_2.$$

Совпадение в пределах погрешности величин, полученных двумя способами, свидетельствует об их надежности. Кроме того, проводилась тепловая идентификация растворов путем проведения нескольких калибровочных опытов после основного опыта. Совпадение в пределах погрешности тепловых эквивалентов указывает на то, что все процессы, происходящие в растворах, или завершены, или заторможены.

Низкотемпературная теплоемкость образца $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$ в интервале 100–320 K была измерена адиабатическим методом на калориметрической установке, описанной ранее в работах [15, 16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в эксперименте энтальпии растворения ($\Delta_{sol}H°$) оксидов неодима и фазы Nd123 были следующими:

$$\Delta_{sol}H_1^\circ(Nd_2O_3, \text{тв.}, 323.15\ K) = -430.21 \pm 4.74\ \text{кДж/моль},$$

$$\Delta_{sol}H_4^\circ(NdBa_2Cu_3O_{6.98}, \text{тв.}, 323.15\ K) = -778.86 \pm 6.33\ \text{кДж/моль}.$$

Приведенные данные рассчитаны из результатов пяти-шести параллельных измерений энтальпий растворения. Доверительный интервал приведенных значений $\Delta_{sol}H°$ определялся по критерию Стьюдента на уровне доверительной вероятности 0.95. На основании этих данных с использованием величин энтальпий растворения $BaCO_3$, CuO, взятых из более ранних работ авторов [2, 7, 8], была рассчитана энтальпия реакции (5):

$$\Delta_rH_5^\circ(323.15\ K) = +379.83 \pm 8.84\ \text{кДж/моль}.$$

На основе экспериментальных значений теплоемкости (C_p°) была найдена сглаженная зависимость $C_p^\circ(T)$ для интервала 100–323.15 K. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от зависимости $C_p^\circ(T)$ составляет 0.06% (100–242 K) и 0.11% (242–320 K). Сглаженные значения теплоемкости при некоторых температурах приведены в табл. 1.

Таблица 1. Сглаженные значения теплоемкости $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$ (T, K; C_p°, Дж/(K моль), масса моля 721.23 г)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
100	148.29	180	232.24	260	276.38
105	155.55	185	235.61	265	278.93
110	162.59	190	238.60	270	281.39
115	168.89	195	241.89	275	283.64
120	174.85	200	245.36	280	285.89
125	180.52	205	248.49	285	287.67
130	185.91	210	251.09	290	289.11
135	191.07	215	254.21	295	290.28
140	196.14	220	257.43	298.15	291.28
145	201.24	225	260.04	300	291.89
150	206.35	230	261.57	305	293.74
155	211.24	235	263.45	310	296.19
160	215.89	240	265.91	315	299.02
165	220.28	245	268.47	320	301.23
170	224.48	250	271.08	323.15	302.67
175	228.54	255	273.88		

Таблица 2. Термодинамические характеристики реакции образования $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$ из одноатомных газов [Nd(г) + 2Ba(г) + 3Cu(г) + 6.98 O(г) = $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$ (тв.)] при различных температурах

T, K	$\Delta C_p^\circ(T)$, Дж/(K моль)	$-\Delta H°(T)$, кДж/моль	$-\Delta S°(T)$, Дж/(K моль)	$-\Delta G°(T)$, кДж/моль
298.15	11.256	6100.5	1800.3	5563.7
300.00	11.863	6100.5	1800.3	5560.4
320.00	17.967	6100.2	1799.3	5524.4
323.15	18.856	6100.1	1799.1	5518.7

В настоящей работе был изучен образец состава $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$. Изучение образцов с другим содержанием неодима, бария, кислорода, является предметом последующих исследований.

С использованием экспериментальных данных о теплоте реакции образования фазы Nd123 из Nd_2O_3, CuO, $BaCO_3$ ($\Delta_rH_5^\circ$) и экспериментальных значений о теплоемкости $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$ были вычислены энтальпии образования фазы Nd123 из различных компонентов, в том числе из элементов, при стандартной (298.15 K) и других температурах (см. табл. 2 и 3). Для проведения этих расчетов использовалась сводка термодинамических характеристик Банка данных [17] о свойствах материалов электронной техники (БнД СМЭТ) для следующих соединений: Nd(г), Nd(тв.), Nd_2O_3(тв.),

Таблица 3. Термодинамические характеристики реакций образования $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$ из различных компонентов при различных температурах

T, K	$\Delta C_p^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$-\Delta H°(T)$, кДж/моль	$-\Delta S°(T)$, Дж/(К моль)	$-\Delta G°(T)$, кДж/моль
$Nd(тв.) + 2Ba(тв.) + 3Cu(тв.) + 6.98O_2(г) = NdBa_2Cu_3O_{6.98}(тв.)$				
298.15	30.766	2651.3	660.31	2454.4
300.00	30.819	2651.2	660.12	2453.2
320.00	31.364	2650.6	658.12	2440.0
323.15	31.446	2650.5	657.81	2437.9
$0.5Nd_2O_3(тв.) + 2BaO(тв.) + 3CuO(тв.) + 0.24O_2(г) = NdBa_2Cu_3O_{6.98}(тв.)$				
298.15	6.561	165.1	49.209	150.5
300.00	6.507	165.1	49.169	150.4
320.00	6.117	165.0	48.763	149.4
323.15	6.084	165.0	48.703	149.2
$0.5Nd_2O_3(тв.) + 2BaCO_3(тв.) + 3CuO(тв.) + 0.24O_2(г) = NdBa_2Cu_3O_{6.98}(г) + 2CO_2(г)$				
298.15	2.904	−379.8	−297.94	−291.0
300.00	2.318	−379.8	−297.95	−290.5
320.00	−2.986	−379.8	−297.93	−284.5
323.15	−3.662	−379.8	−297.89	−283.6
$0.5Nd_2O_3(тв.) + 2BaCuO_2(тв.) + 3CuO(тв.) + 0.24O_2(г) = NdBa_2Cu_3O_{6.98}(тв.)$				
298.15	−3.364	22.3	54.929	5.9
300.00	−3.431	22.3	54.950	5.8
320.00	−3.821	22.3	55.187	4.7
323.15	−3.835	22.4	55.224	4.5

Ba(тв.), Ba(г), O_2(г), O(г), Cu(тв.), Cu(г), CuO(тв.). Для расчета термодинамики реакции с участием фазы $BaCuO_2$ были использованы значения теплоемкости купрата бария из [18].

При вычислениях использовались программы БнД СМЭТ [17], позволяющие рассчитать энтальпии, энтропии, теплоемкости, энергии Гиббса реакций при различных температурах, если при этих температурах известны энтальпии, энтропии, теплоемкости компонентов, участвующих в реакциях. Следует отметить, что в БнД СМЭТ приведены энтальпии образования из одноатомных газов. Для расчета энтальпии образования фазы $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$ ($\Delta_f H(NdBa_2Cu_3O_{6.98}$, тв., 323.15 K)) из одноатомных газов на основе данных реакций (5) были использованы взятые из [17] значения энтальпий образования Nd_2O_3, $BaCO_3$, CuO, O_2 из одноатомных газов: $\Delta_f H°(CO_2$, г, 323.15 K) = −1609221 Дж/моль, $\Delta_f H°(O_2$, г, 323.15 K) = −498716 Дж/моль, $\Delta_f H°$(CuO, тв., 323.15 K) = −748769 Дж/моль, $\Delta_f H°(BaCO_3$, тв., 323.15 K) = −2863683 Дж/моль, $\Delta_f H°(Nd_2O_3$, тв., 323.15 K) = −3210034 Дж/моль.

Рассчитанная величина $\Delta_f H°(NdBa_2Cu_3O_{6.98}$, тв., 323.15 K) была занесена в БнД СМЭТ и на основе ее с использованием данных БнД СМЭТ по энтропиям и теплоемкостям были рассчитаны энтальпии образования, энтропии, теплоемкости и энергии Гиббса реакций из различных компонентов по стандартным формулам. Отсутствовавшие в БнД СМЭТ значения энтропий и теплоемкостей фаз $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$ и $BaCuO_2$ были измерены нами [18, 19].

Расчет энергий Гиббса для интервала 298.15–323.15 K проводился по формуле

$$\Delta_f G_i^\circ(T) = \Delta_f H_i^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T} \Delta_f C_{pi}^\circ(T')dT' -$$

$$- T\Delta_f S_i^\circ(T_2) - T\int_{T_2}^{T} [\Delta_f C_{pi}^\circ(T')/T']dT',$$

где $\Delta_f H_i^\circ(T_1)$ – энтальпия образования i-й фазы при температуре T_1; $\Delta_f C_{pi}$ – изменение теплоемкости; $\Delta_f S_i^\circ(T_2)$ – энтропия образования фазы при температуре T_2; T' – переменная интегрирования, имеющая размерность температуры.

Рассчитанные энтальпии образования исследуемой 1 : 2 : 3-фазы из одноатомных газов при различных температурах приведены в табл. 2. Результаты расчетов показывают, что при рассматриваемых температурах образование Nd123 из

смеси бинарных оксидов и из смеси оксидов неодима, меди и купрата бария является термодинамически выгодным, а из смеси оксида неодима, оксида меди, карбоната бария – термодинамически невыгодным (см. табл. 3).

Таким образом, нами измерены энтальпии растворения Nd_2O_3, CuO, $BaCO_3$ и $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$. На основе полученных данных рассчитана энтальпия реакции образования 123-фазы системы Nd–Ba–Cu–O из оксидов неодима, меди, карбоната бария при 323.15 K. Измерена теплоемкость $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$ адиабатическим методом в интервале 100–320 K. С использованием программ БнД СМЭТ и данных о теплоемкости проведен пересчет энтальпии реакции образования фазы 123 системы Nd–Ba–Cu–O из оксидов неодима, меди, карбоната бария к стандартной температуре (298.15 K). Рассчитаны стандартная энтальпия образования $NdBa_2Cu_3O_{6.98}$, а также значения энтальпий образования Nd 123-фазы из одноатомных газов, из смеси бинарных оксидов и из смеси оксида неодима, меди, купрата бария. Установлена устойчивость Nd123-фазы по отношению к реакции распада на смесь оксидов неодима, меди, купрата бария в интервале 298.15–323.15 K.

Авторы выражают глубокую признательность за поддержку настоящей работы Министерству науки и технологий Российской Федерации, подпрограмма "Актуальные направления в физике конденсированных сред", направление "Сверхпроводимость", секция "Основы химии сверхпроводников", проект "Фундаментальные и прикладные исследования по химии сверхпроводников".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kramer M.J., Yoo S.I., McCallum R.W. et al.* // Physica. C. 1994. V. 219. P. 145.
2. *Matskevich N.I., Popova T.L., Zolotova E.S. et al.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 254. P. 41.
3. *Zhou Z., Navrotsky A.* // J. Mater. Res. 1993. V. 8. P. 3023.
4. *Morss L.R., Dorris S.E., Lindemer T.B. et al.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1990. V. 27. P. 327.
5. *Voronin G.F., Degterov S.A.* // Physica C. 1993. V. 208. P. 403.
6. *Matskevich N.I.* // 49th Calorimetry Conference, Santa Fe, New Mexico, USA, 1994. P. 102.
7. *Matskevich N.I., Popova T.L., Genoud J.-Y.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 292. P. 9.
8. *Matskevich N.I., Popova T.L., Johansson L.-J., Berastegui P.* // Ibid. Acta. 1998. V. 315. P. 79.
9. *Matskevich N.I., Popova T.L., Johansson L.-J., Berastegui P.* // Ibid. 1998. V. 320. P. 39.
10. *Naumov V.N., Frolova G.I., Amitin E.B. et al.* // Physica. C. 1996. V. 262. P. 143.
11. *Bessergenev V.G., Kovalevskaya Yu.A., Naumov V.N. et al.* // Ibid. 1995. V. 245. P. 36.
12. *Матюшин Ю.Н., Конькова Т.С., Воробьев А.Б., Лебедев Ю.А.* // 10 Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Черноголовка, Россия, 1984. С. 601.
13. *Schafer W., Maier-Rosenkrauz J., Kiemel R., Kemmler-Sack S.J.* // Less-Common Metals. 1988. V. 138. P. L25.
14. *Harris D.S., Hewston J.* // J. Solid. State Chem. 1987. V. 69. P. 182.
15. *Frolova G.I., Reznik L.E., Paukov I.E.* // J. Chem. Thermodyn. 1989. V. 21. P. 25.
16. *Ногтева В.В., Наумов В.Н., Лавров А.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1798.
17. *Титова Е.Ф., Титов В.А., Коковин Г.А. и др.* // Препринт 90-16. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1990. 44 с.
18. *Minenkov Yu.F., Matskevich N.I., Stenin Yu.G. et al.* // Thermochim. Acta. 1996. V. 278. P. 1.
19. *Naumov V.N., Frolova G.I., Nogteva V.V., Matskevich N.I.* // 3 APAM Topical Seminar Asian Prioritites in Materials Development. Novosibirsk, Russia, 1999. P. 109.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 204–210

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.66:541.127.4:547.284

ТЕРМОДИНАМИКА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАНОНОВ И ГЕКСАНОНОВ И АДДИТИВНОСТЬ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ИСПАРЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

© 2001 г. В. Н. Емельяненко, Г. Н. Роганов

Могилевский технологический институт

Поступила в редакцию 16.11.99 г.

Изучено равновесие реакции пентанон-2 $\rightleftharpoons$ пентанон-3 в интервале 513–613 K. Определены термодинамические характеристики их перегруппировки (газ, 563 K): $\Delta_r H^\circ_m$ = 2.9 ± 1.0 кДж/моль, $\Delta_r S^\circ_m$ = –3.6 ± 1.7 Дж/(моль K). Для реакции гексанон-2 $\rightleftharpoons$ гексанон-3 измерена величина константы равновесия при 573 K и с использованием значений энтропий изомеров из низкотемпературных исследований определена энтальпия реакции при 298.15 K: $\Delta_r H^\circ_m$ = 2.0 кДж/моль. Показано, что различие энтропий изомеризации пентанонов в значительной степени обусловлено различием симметрии молекул кетонов, а гексанонов – различием конформационного состояния изомеров. Отмечена близость значения энергии Гиббса изомеризации гексанонов к "бессимметрийному" значению этой характеристики для пентанонов. Предложена простая инкрементная методика расчета энтальпий образования и испарения алифатических кетонов с аддитивным учетом 1,4-внутримолекулярных взаимодействий.

Перегруппировки карбонильных соединений в присутствии кислот известны около 100 лет [1]. Определены направления изомерных переходов и предложены варианты их механизмов [1]. Обнаружено, что в ряде реакций достигается химическое равновесие изомеризующихся кетонов. Однако систематические исследования равновесий изомеризации карбонильных соединений с определением термодинамических характеристик реакций по равновесным данным не проводились. Задача эта является тем более актуальной, что величины энтальпийных и энтропийных эффектов изомерных переходов из равновесных данных зачастую определяются с большей точностью, чем из калориметрических измерений. Они могут служить для сопоставления результатов, полученных независимыми экспериментальными методами, и для обоснования полуэмпирических расчетных методик прогнозирования и согласования термодинамических данных [2]. Кроме того, ряд известных значений энтальпий образования и испарения алифатических кетонов из калориметрических данных вызывает сомнение в их достоверности.

В настоящей работе предложена методика газофазной равновесной изомеризации кетонов. В широком интервале температур определены составы равновесных смесей пентанонов-2 и -3 и константа равновесия взаимной изомеризации гексанонов-2 и -3 при 300°C. Определены энтальпии и энтропии реакций. Разработана простая инкрементная схема аддитивного расчета свойств кетонов и выполнены прогнозные оценки энтальпий образования (газ и жидкость) и испарения алифатических кетонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора. В качестве катализатора использовали фосфорную кислоту на инертном носителе. Его готовили по модифицированной нами методике [3]. Для этого 75 г хромосорба W смешивали с 340 г 100%-ной H_3PO_4 и выдерживали 60 ч при 180°C. Полученную массу измельчали до размера частиц 0.18–0.25 мм и помещали в эксикатор с концентрированной серной кислотой на 24 ч. Операцию измельчения и высушивания повторяли 3–4 раза. Затем катализатором заполняли стеклянный микрореактор размером 1 × 40 см, который устанавливали на газовой линии хроматографа и кондиционировали при ≈300°C в токе инертного газа 3–4 суток до полного прекращения выделения паров воды, образующейся при поликонденсации фосфорной кислоты.

Изомеризация кетонов. Равновесие взаимной изомеризации пентанонов-2 и -3 изучали в паровой фазе в интервале 240–340°C при нескольких температурах. Состав равновесной смеси гексанонов определяли при 300°C. В качестве исходных использовали препараты с 97%-ным содержанием основного вещества: пентаноны синтезировали окислением соответствующих спиртов, гексаноны – препараты фирмы Merck. Реакции

проводили импульсным методом в микрореакторе, установленном на газовой линии хроматографа, при сильном разбавлении испаренной пробы инертным газом-носителем (аргон). Температурный режим реактора поддерживали с точностью ±2 K. Время контакта веществ с катализатором регулировали изменением величины сброса части газа-носителя в атмосферу после микрореактора при условии сохранения аналитического режима работы хроматографа. Равновесие изомеризации пентанонов достигалось со стороны обоих продуктов. При 240°C вследствие недостаточной активности катализатора реакцию проводили с использованием смесей пентанонов, по составу приближенному к равновесному (табл. 1).

Для гексанонов при изомеризации использовали их смеси с содержанием гексанона-2 75 мол. % (больше равновесного) и 60 мол. % (меньше равновесного). Из-за низкой активности катализатора при низких и интенсивного развития побочных процессов при высоких температурах равновесное соотношение гексанонов надежно установлено только при одной температуре. Количество побочных продуктов (диспропорционирования, β-расщепления и альдолизации [1]) зависело от времени контакта веществ с катализатором, температуры и исходных продуктов и не оказывало влияния в изотермических условиях на соотношение основных веществ. При изомеризации гексанонов содержание побочных продуктов в смеси при двукратном изменении продолжительности нахождения веществ в реакционной зоне колебалось в пределах 50–75%. Анализ смесей пентанонов и гексанонов проводили на хроматографе Crom-5 с пламенно-ионизационным детектором и стальной капиллярной колонкой 0.02 × 5000 см, заполненной ПЭГ-300. Газ-носитель – аргон. Температурный режим: для пентанонов – 70°C, для гексанонов – 50°C. Количественные расчеты хроматограмм вели по площадям пиков без введения калибровочных коэффициентов. Результаты опытов по изомеризации пентанонов представлены в табл. 1.

По результатам 20 опытов равновесная смесь гексанонов-2 и -3 содержала 66.3 ± 1.1 мол. % первого изомера и 33.7 ± 1.1 мол. % второго, что соответствует константе равновесия K_p (573 K) = = 0.51 ± 0.03.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным табл. 1 для реакции пентанон-2 $\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons$ пентанон-3 методами регрессионного анализа для 95%-ного доверительного интервала получено: $\ln K_p = -0.43 - 350.26\,T$, $\Delta_r H_m^\circ$ (газ; 563 K) = 2.9 ± ± 1.0 кДж/моль, $\Delta_r S_m^\circ$ (газ; 563 K) = –3.6 ± ± 1.7 Дж/(моль K).

Таблица 1. Состав равновесной смеси пентанон-2 (*c*)–пентанон-3 и количество побочных продуктов ($c_п$) при изомеризации пентанонов, мол. %

t, °C	Смесь	*n*	τ	*c*	$c_п$
240	I	7	1–1.5	75.7 ± 0.7	25–27
	II	7	1–1.5	75.2 ± 1.4	23–26
260	I	9	1–1.5	75.1 ± 0.7	40–63
	II	6	1–1.5	74.2 ± 1.2	65–76
280	I	10	0.7–1.5	74.3 ± 1.0	75–87
	II	12	0.7–1.5	74.1 ± 0.9	86–91
300	I	9	0.3–0.7	74.3 ± 0.3	44–78
	II	5	0.3–0.7	73.9 ± 0.4	53–89
320	I	8	0.1–0.5	73.8 ± 0.3	61–82
	II	8	0.1–0.5	73.4 ± 0.6	73–87
340	I	8	0.07–0.1	73.2 ± 1.4	93–98
	II	8	0.07–0.1	73.2 ± 0.9	94–98

Обозначения: исходная смесь I – 80% пентанона-2 и 20% пентанона-3, смесь II – 70% пентанона-2 и 30% пентанона-3; *n* – число опытов, τ – относительное время контакта с катализатором.

Для сопоставления с калориметрическими данными термодинамические характеристики реакции изомеризации пентанонов пересчитаны с использованием теплоемкостей изомеров в идеальногазовом состоянии из [4] на 298.15 K: $\Delta_r H_m^\circ$ = = 2.2 ± 1.0 кДж/моль, $\Delta_r S_m^\circ$ = –5.2 ± 1.7 Дж/(моль K). Отсюда энергия Гиббса реакции $\Delta_r G_m^\circ$ (газ; 298.15 K) = 3.8 ± 1.5 кДж/моль.

Полученная нами величина энтальпии изомеризации пентанонов в пределах экспериментальных погрешностей близка к найденной по энтальпиям образования соединений из калориметрических измерений (см. табл. 2): 1.1 ± 1.8 кДж/моль. Различие энтропий пентанонов-2 и -3 из равновесных данных также соответствует разности абсолютных энтропий изомеров, полученных для жидкости в измерениях теплоемкости от 12 K [5] и пересчитанных нами на газ с использованием значений энтальпий испарения и давлений насыщенного пара кетонов из [6, 7], $\Delta_r S_m^\circ$ (газ; 298.15 K) = –6.0 Дж/(моль K).

Различие энтропий пентанонов в основном обусловлено разной симметрией молекул кетонов: σ = 1 для пентанона-2, σ = 2 для его изомера. Об этом свидетельствуют практически нулевые значения бессимметрийной энтропии реакции как из равновесных данных при 298.15 K (0.6 ± 1.7), так и из результатов калориметрических измерений (–0.2 Дж/(моль K)). Гипотетическая величина бессимметрийной энергии Гиббса для реакции изомеров с σ = 1 из равновесных данных при этом равна $\Delta_r G_m^\sigma$ (газ; 298.15 K) = 2.1 кДж/моль.

Таблица 2. Энтальпии образования и испарения алифатических кетонов при 298.15 K, кДж/моль

№	Кетон	$-\Delta_f H_m$ (ж)		$\Delta_v H_m^\circ$		$-\Delta_f H_m^\circ$ (газ)	
		опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет
1	Бутанон-2	273.3 ± 0.9 [11]	271.9	34.5 ± 0.1 [18]	31.2	238.8 ± 0.8 [11]	239.3
2	3-Метилбутанон-2	299.4 ± 0.9 [19]	299.8	36.9 ± 0.1 [19]	33.8	262.5 ± 0.9 [19]	265.2
3	3,3-Диметилбутанон-2	328.6 ± 0.9 [19]	331.8	37.9 ± 0.4 [19]	35.5	290.7 ± 1.0 [19]	294.1
4	Пентанон-2	297.3 ± 1.0 [19]	297.4	38.2 ± 0.2 [19]	37.6	259.0 ± 1.0 [19]	259.6
5	Пентанон-3	296.5 ± 0.8 [6, 19]	294.7	38.6 ± 0.1 [19]	36.7	257.9 ± 0.8 [6, 19]	258.1
6	Гексанон-2	322.0 ± 1.0 [19]	323.0	42.3 ± 0.4 [19]	42.4	279.8 ± 1.1 [19]	280.4
7	Гексанон-3	320.2 ± 0.9 [19]	320.3	41.9 ± 0.2 [19]	41.5	278.3 ± 0.9 [19, 20]	278.9
8	2-Метилпентанон-3	325.9 ± 1.0 [21]	322.6	39.8 ± 0.2 [21]	39.3	286.1 ± 1.0 [21]	283.9
9	3-Метилпентанон-2	–	322.2	41.2 ± 4.1 [7]	40.4	–	282.2
10	4-Метилпентанон-2	–	328.1	41.0 ± 4.1 [7]	41.2	–	286.9
11	Гептанон-2	–	348.6	47.2 ± 0.1 [18]	47.5	–	300.9
12	Гептанон-3	–	345.8	–	46.6	–	299.4
13	Гептанон-4	–	345.8	46.7 ± 4.1 [7]	46.6	–	299.4
14	3-Метилгексанон-2	–	347.8	–	45.2	–	302.9
15	4-Метилгексанон-2	–	350.5	–	46.1	–	304.5
16	5-Метилгексанон-2	–	353.7	–	45.9	–	307.7
17	2-Метилгексанон-3	–	348.2	–	44.1	–	304.7
18	4-Метилгексанон-3	–	345.1	–	44.2	–	301.4
19	5-Метилгексанон-3	–	350.9	–	45.0	–	306.2
20	3,3-Диметилпентанон-2	–	351.1	–	42.1	–	307.8
21	3,4-Диметилпентанон-2	–	349.7	–	44.1	–	306.3
22	4,4-Диметилпентанон-2	–	359.7	–	43.8	–	314.1
23	2,4-Диметилпентанон-3	352.9 ± 1.2 [21]	350.5	41.5 ± 0.1 [21]	41.9	311.3 ± 1.2 [21]	309.9
24	2,2-Диметилпентанон-3	356.1 ± 1.4 [21]	354.6	42.3 ± 0.1 [22]	40.9	313.7 ± 1.4 [21, 22]	312.9
25	Октанон-2	373.4 ± 1.9 [17]	374.2	51.9 ± 4.1 [7]	52.4	321.6 ± 2.3 [7, 17]	321.6
26	Октанон-3	383.0 ± 3.3* [16]	371.4	44.4 ± 0.2* [16]	51.5	338.6 ± 3.3* [16]	320.1
27	Октанон-4	386.4 ± 3.0* [16]	371.4	37.1 ± 0.2* [16]	51.5	349.3 ± 2.8* [16]	320.1
28	2,6-Диметилгептанон-4	408.5 ± 1.2 [21]	407.2	50.9 [21]	53.7	357.6 ± 1.2 [21]	354.2
29	2,2,4-Триметилгексанон-3	381.6 ± 1.3* [21]	373.1	43.3 ± 0.1 [22]	43.6	338.3 ± 1.3* [21, 22]	330.4
30	Нонанон-2	397.2 ± 1.7 [23]	399.7	56.4 [23]	57.3	340.8 ± 1.7 [23]	342.2
31	Нонанон-5	398.2 ± 1.3 [19]	396.9	53.3 ± 0.1 [11]	56.4	344.9 ± 3.5 [11, 19]	340.7
32	2,2,4,4-Тетраметилпентанон-3	391.1 ± 1.2 [21]	392.2	45.4 ± 0.1 [21]	45.2	345.8 ± 1.2 [21]	349.2
33	2,2,5,5-Тетраметилгексанон-3	442.7 ± 2.3 [21]	445.6	48.8 ± 0.2 [7]	51.8	393.9 ± 2.3 [21]	391.4
34	Ундеканон-2	–	450.8	67.0 ± 0.4 [18]	67.2	–	383.5
35	Ундеканон-6	448.1 ± 1.8 [19]	448.0	60.7 ± 0.5* [19]	66.3	387.4 ± 1.9* [19]	381.9
36	2,2,6,6-Тетраметилгептанон-4	474.1 ± 2.3 [24]	476.7	52.9 ± 0.2* [24]	58.8	421.2 ± 2.3* [24]	415.0
37	Додеканон-2	476.1 ± 2.4 [23]	475.7	71.8 ± 0.6 [23]	72.2	404.3 ± 2.5 [23]	404.0
38	Тетрадеканон-2	–	527.5	82.1 ± 0.6 [18]	84.2	–	445.3
39	Пентадеканон-2	–	553.1	84.5 ± 1.7 [18]	87.1	–	465.9

* Значения энтальпийных характеристик, не учитывавшиеся при определении параметров расчетной схемы и средних погрешностей.

Для реакции гексанон-2 $\rightleftharpoons$ гексанон-3 (с учетом того, что $\Delta_r G_m^\circ$ (газ; 573 K) = 3.2 ± ± 0.2 кДж/моль – из константы равновесия, $\Delta_r S_m^\circ$ (газ; 298.15 K) = –2.6 Дж/(моль K) – из низкотемпературных измерений теплоемкости [8], пересчитанных нами на газ по данным [6, 7], а также усредненная в интервале 298.15–573 K величина ΔC_p° для изомеров, подобно пентанонам, равна 2.4 Дж/(моль K)) после соответствующих расчетов получено (газ; 298.15 K): $\Delta_r H_m^\circ$ = 2.0 кДж/моль, $\Delta_r G_m^\circ$ = 2.7 кДж/моль. При этом $\Delta_r S_m^\circ$ (газ; 573 K) = = –1.0 Дж/(моль K). Величина энтальпии реакции практически совпадает с полученной по результатам сжигания изомеров (табл. 2), $\Delta_r H_m^\circ$ = 1.5 ± ± 2.0 кДж/моль. Отметим также близость значений $\Delta_r G_m^\circ$ перегруппировки гексанонов, молекулы которых имеют одинаковую симметрию ($\sigma = 1$), бессимметрийному значению $\Delta_r G_m^\sigma$ реакции изомеризации пентанонов и обеих этих величин к усредненным энергиям Гиббса изомеризации 2-метилалканов в 3-метилалканы в расчете на отдельные энантиомеры, $\Delta_r G_m$ (298.15 K) = 2.3 ± ± 0.2 кДж/моль [9]. Приведенные сопоставления указывают на одинаковое термодинамическое распределение 2- и 3-метилалканов и алканонов-2 и -3 в их равновесных смесях, если в реакциях изомеризации участвуют отдельные оптические изомеры с симметрией σ = 1, что, в свою очередь, позволяет прогнозировать составы их равновесных смесей при изомеризации реальных веществ.

Величина энтропии реакции изомеризации гексанонов-2 и -3 может зависеть от различий в конформационном состоянии их молекул и, следовательно, энтропий смешения стереоизомеров. В литературе отсутствуют сведения о поворотной изомерии обоих кетонов. Оценка конформационного состава гексанонов выполнена нами на основе расчета энергий конформеров методом молекулярной механики ММ2 с силовыми полями 1986 г. Вычислены энергии всех конформаций, образующихся при последовательном повороте фрагментов молекул на 360° с шагом 5 град вокруг двух связей: C_2–C_3 и C_3–C_4 (изменение двугранных углов $\varphi_1 = C_1C_2C_3C_4$ и $\varphi_2 = C_2C_3C_4C_5$). Формы и параметры полученных поверхностей потенциальной энергии внутреннего вращения молекул свидетельствуют о том, что каждое соединение представлено семью конформерами, причем шесть из них, за исключением наиболее устойчивой плоской трансоидной формы (TT), в каждом случае попарно являются зеркально изомерными и обладают одинаковой энергией. В табл. 3 приводятся сведения о строении наиболее устойчивых конформеров, их относительные энергии и равновесные соотношения при двух температурах. Энтропии смешения стереоизомеров по данным табл. 3 для гексанонов-2 и -3 при 298.15 K соответственно составляют 11.0 и 4.9 Дж/(моль K), при 573 K – 14.7 и 11.5 Дж/(моль K). Отсюда следует, что различие в энтропиях смешения конформационных изомеров гексанонов обусловливает значительную долю величины энтропии реакции их изомеризации.

Таблица 3. Конформационный состав, относительные энергии (ΔE, кДж/моль) и равновесное содержание *транс*-(T) и *гош*-(G) конформеров (мол. %) гексанона-2 и -3

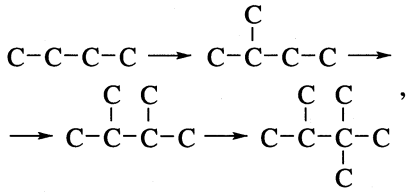
Конформация	φ_1	φ_2	ΔE	Содержание	
				298.15 K	573 K
			Гексанон-2		
TT*	180	180	0.0	57.0	34.4
TG_1	180	70	3.4	14.5	16.8
TG_2	180	290	3.4	14.5	16.8
GT_1	95	180	6.4	4.4	9.1
GT_2	265	180	6.4	4.4	9.1
GG_1	60	300	7.7	2.6	6.9
GG_2	300	60	7.7	2.6	6.9
			Гексанон-3		
TT*	180	180	0.0	85.6	56.2
TG_1	90	180	6.5	6.3	14.4
TG_2	270	180	6.5	6.3	14.4
GG_1	85	265	12.7	0.5	3.9
GG_2	265	85	12.7	0.5	3.9
$G'G'_1$	55	305	13.0	0.4	3.6
$G'G'_2$	305	55	13.0	0.4	3.6

Аддитивность свойств алканонов. Оценка достоверности, согласованности и прогноз величин энтальпий образования и испарения алифатических кетонов выполнены с использованием инкрементной методики с аддитивным учетом 1,4-внутримолекулярных взаимодействий, предложенной ранее для углеводородов [10]. Расчетная схема для алканов включает три инкремента замены водородных атомов у первичного, вторичного и третичного углеродов на метильную группу ($\Delta H_1(CH_3)$, $\Delta H_2(CH_3)$, $\Delta H_3(CH_3)$) и аддитивный параметр β(C, C), учитывающий влияние на величину свойства окружения β-углеродных атомов (т.е. учет 1,4-внутримолекулярных взаимодействий) [10]. В расчетах свойств веществ в качестве исходного эталонного ряда используются только *н*-алканы, из которых разветвленные углеводороды получают последовательной заменой водородных атомов на группу CH_3. Например, в расче-

Таблица 4. Величины параметров для расчета величин энтальпий образования и испарения алифатических кетонов при 298.15 K (кДж/моль)

Параметр	Обозначение	Значения параметра		
		$\Delta_f H_m$(ж)	$\Delta_v H_m^\circ$	$-\Delta_f H_m^\circ$ (г)
$\Delta H_2(CH_3)$	a_1	−33.81	3.43	−30.67
$\Delta H_3(CH_3)$	a_2	−37.87	2.41	−33.68
β(C, C)	a_3	3.13	0.13	3.28
$\Delta H_2(=O)$	a_4	−126.96	11.84	−114.67
β(C, =O)	a_5	2.76	−0.93	1.51

те $\Delta_f H_m^\circ$ 2,2,3-триметилбутана схема замещений и расчетная формула имеют вид

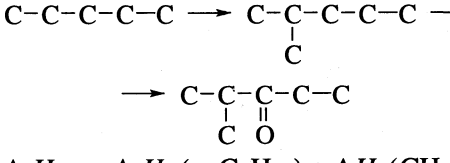


$$\Delta_f H_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ(н\text{-}C_4H_{10}) + \Delta H_2(CH_3) + \beta(C, C) + \\ + \Delta H_3(CH_3) + \beta(C, C) + \Delta H_2(CH_3) + 3\beta(C, C).$$

Значения параметров для расчета энтальпий образования алканов в жидкой и газовой фазе найдены [10] по совокупности экспериментальных данных и приведены в табл. 4. Величины параметров для расчета $\Delta_v H_m^\circ$ алканов найдены нами по экспериментальным данным для них из [11] (табл. 4).

Отклонение вычисленных значений от экспериментальных для алканов C_4–C_8 составляет в среднем ±1.0 кДж/моль [10], что свидетельствует о высокой эффективности метода. Позднее методика была модифицирована для расчета свойств алкенов [12] и алкинов [13].

При расчетах свойств кетонов дополнительно к параметрам для алканов в схему следует ввести инкремент $\Delta H_2(=O)$ на замещение двух водородных атомов при вторичном углероде молекул соответствующих алканов на кислород и параметр β(C, =O), учитывающий 1,4-взаимодействия карбонильного кислорода с углеродными атомами алифатической цепи. Пример схемы замещения и расчетной формулы для энтальпии образования 2-метилпентанона-3 приведен ниже:



$$\Delta_f H_m = \Delta_f H_m(н\text{-}C_5H_{12}) + \Delta H_2(CH_3) + \\ + \beta(C, C) + \Delta H_2(=O) + 3\beta(C, =O).$$

Численные значения параметров и совокупность коэффициентов расчетных формул для приведенных в табл. 2 кетонов представлена в табл. 4 и 5. Значения параметров для расчета энтальпий образования (жидкость и газ) и испарения найдены по указанным в табл. 2 экспериментальным значениям свойств методом наименьших квадратов. В расчетные уравнения сильно разветвленных соединений (2,2,4-триметилпентанона-3 и 2,2,4,4-тетраметилпентанона-3), имеющих в молекулах углеродные фрагменты C_3–C_2–C_4 и C_4–C_2–C_4, введены поправки на возмущающие 1,5-внутримолекулярные взаимодействия [14]. Их величины найдены нами по значениям свойств алканов, молекулы которых имеют эти фрагменты. В расчетах $\Delta_f H_m$ (ж; 298.15 K), $\Delta_v H_m^\circ$ (298.15 K) и $\Delta_f H_m^\circ$ (газ; 298.15 K) они соответственно оказались равными:

9.4, –1.3 и 8.3 кДж/моль – для соединений, содержащих фрагмент C_3–C_2–C_4;

22.4, –0.9 и 18.4 кДж/моль – для соединений, содержащих фрагмент C_4–C_2–C_4.

Анализируя данные табл. 2, можно сделать следующие заключения.

1. Величины энтальпий образования в жидком и газообразном состоянии и испарения кетонов хорошо подчиняются аддитивным правилам и адекватно описываются простой инкрементной схемой с двумя дополнительными для кетонов параметрами. Средние отклонения рассчитанных значений свойств от экспериментальных (соответственно по указанным выше свойствам ±1.6, ±1.3 и ±1.2 кДж/моль) находятся на уровне средних погрешностей последних (соответственно ±1.5, ±1.5 и ±1.3 кДж/моль). Более детализированная аддитивная схема метода групповых вкладов, модифицированная Дамальским, с пятью дополнительными для кетонов параметрами дает аналогичные результаты [15].

2. Энтальпии по трем сопряженным свойствам кетонов в целом хорошо согласованы как для разных веществ ряда, так и между собой. Для веществ № 1, 3–11, 25 и 31 (табл. 2) с неоднократно измеренными и заметно различающимися между собой значениями свойств на основании аддитивных правил отобраны рекомендуемые величины, наиболее полно удовлетворяющие общей закономерности изменения этих свойств в ряду алканонов. Для соединений № 1 и 25 (табл. 2) отобраны величины $\Delta_f H_m$ (ж; 298.15 K), для соединений № 1, 4, 5 и 25 – $\Delta_f H_m^\circ$ (газ; 298.15 K) и для соединений № 1, 3, 6–11, 25 и 31 – $\Delta_v H_m^\circ$ (298.15 K). Для большой группы кетонов выполнены прогнозные расчеты энтальпий (табл. 2).

Таблица 5. Матрица коэффициентов расчетных формул энтальпийных характеристик алифатических кетонов 1–39 (см. табл. 2)

Кетон	*н*-Алкан	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
1	C_4	0	0	0	1	1
2	C_4	1	0	1	1	2
3	C_4	1	1	2	1	3
4	C_5	0	0	0	1	1
5	C_5	0	0	0	1	2
6	C_6	0	0	0	1	1
7	C_6	0	0	0	1	2
8	C_5	1	0	1	1	3
9	C_5	1	0	2	1	2
10	C_5	1	0	1	1	1
11	C_7	0	0	0	1	1
12	C_7	0	0	0	1	2
13	C_7	0	0	0	1	2
14	C_6	1	0	2	1	2
15	C_6	1	0	2	1	1
16	C_6	1	0	1	1	1
17	C_6	1	0	1	1	3
18	C_6	1	0	2	1	3
19	C_6	1	0	1	1	2
20	C_5	1	1	4	1	3
21	C_5	2	0	4	1	2
22	C_5	1	1	2	1	1
23	C_5	2	0	2	1	4
24	C_5	1	1	2	1	4
25	C_8	0	0	0	1	1
26	C_8	0	0	0	1	2
27	C_8	0	0	0	1	2
28	C_7	2	0	2	1	2
29	C_5	2	1	3	1	5
30	C_9	0	0	0	1	1
31	C_9	0	0	0	1	2
32	C_5	2	2	4	1	6
33	C_6	2	2	4	1	4
34	C_{11}	0	0	0	1	1
35	C_{11}	0	0	0	1	2
36	C_7	2	2	4	1	2
37	C_{12}	0	0	0	1	1
38	C_{14}	0	0	0	1	1
39	C_{15}	0	0	0	1	1

3. Значимые расхождения между экспериментально определенными и рассчитанными значениями свойств наблюдаются для 2,2,4-триметилпентанона-3 ($\Delta_f H_m$(ж) и, как следствие, $\Delta_f H_m^\circ$ (газ)), 2,2,6,6-тетраметилпентанона-4 ($\Delta_v H_m^\circ$ и, как следствие, $\Delta_f H_m^\circ$ (газ)), а также для октанонов -3 и -4 (все три свойства). Энтальпии последних двух соединений определены авторами [16]. На наш взгляд, их экспериментальные величины ошибочны, поскольку нет оснований для сомнений в надежности расчетной методики, хорошо воспроизводящей экспериментальные величины энтальпийных характеристик неразветвленных карбонильных соединений. Тем более, что значения энтальпий образования и испарения октанона-2, полученные в этой же работе [16], также ошибочны и уже исправлены в более поздних работах [7, 17] (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fry A.* // Mechanisms of molecular migrations / Ed. B.S. Thyagarajan, № 9. L.: Wiley, 1971. V. 4. P. 113–195.
2. *Роганов Г.Н., Петрова-Куминская С.В., Филиппенко З.А., Столярова Л.Г.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 39.
3. *Corkern W.H., Fry A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1967. № 8. P. 5888.
4. *Frenkel M., Kabo G.J., Marsh K.N. et al.* Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State. TRC Data Series. Thermodynamic Research Center, College Station, Texas USA, 1994. V. II.
5. *Andon R.J.L., Counsell J.F., Martin J.F.* // J. Chem. Soc. (A). 1968. P. 1895.
6. *Harrop D., Head A.J., Lewis G.B.* // J. Chem. Thermodyn. 1970. V. 2. № 2. P. 203.
7. *Ambrose D., Ellender J.H., Lees E.B. et al.* // Ibid. 1975. V. 7. № 5. P. 453.
8. *Andon R.J.L., Counsell J.F., Lees E.B., Martin J.F.* // J. Chem. Soc. (A). 1970. P. 833.
9. *Роганов Г.Н.* Равновесие и термодинамика изомеризации алифатических и алициклических углеводородов: Дис. ... докт. хим. наук. Минск: БГУ, 1990. С. 298.
10. *Кабо Г.Я., Роганов Г.Н.* // Вестн. Белорусск. гос. ун-та. Сер. II. 1976. № 3. С. 6.
11. *Pedley I.B., Naylor R.D., Kirby S.P.* Thermochemical Data of Organic Compounds: Second Ed. L.; N.Y.: Charman and Hall, 1986.
12. *Роганов Г.Н., Кабо Г.Я.* Межвуз. сб. Свойства веществ и строение молекул. Калинин: КГУ, 1982. С. 32.
13. *Волкова Э.С., Роганов Г.Н., Гузиков А.Я.* // Вестн. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1998. № 1. С. 17.
14. *Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л.* Термодинамика и равновесия изомеров. Минск: Университетское, 1986. С. 224.

15. *Domalski E.S., Evans W.H., Hearing E.P.* // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1984. V. 13. № 1. P. 1.

16. *Geiseler G., Ratzsch H.* // Ber. Bunsen. Cees. Chem. 1965. B. 69. № 6. S. 485.

17. *Зубков В.И., Альхимович В.М., Пещенко А.Д.* Тез. докл. V Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Куйбышев, 1987. С. 89.

18. *Sunner S., Svensson Ch., Zelepuga A.S.* // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. № 5. P. 491.

19. *Harrop D., Head A.J., Lewis G.B.* // Ibid. 1970. V. 2. № 2. P. 203.

20. *Andon R.J.L., Counsell J.F., Martin J.F.* // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. № 7. P. 1555.

21. *Sellers P.* // J. Chem. Thermodyn. 1970. V. 2. № 2. P. 211.

22. *Wadso I.* // Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. № 2. P. 544.

23. *Sellers P.* // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 9. № 2. P. 139.

24. *Sellers P.* // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. P. 2099.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 211–217

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 620.181

ПАРАМЕТРЫ ВЕРХНЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ГРАНИЦЫ МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

© 2001 г. О. Ф. Шлёнский

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

Поступила в редакцию 18.11.99 г.

Приведено описание нового метода определения параметров верхней температурной границы метастабильного состояния конденсированных систем, достигаемой в результате быстрого нагрева. Рассмотрены возможные пути использования результатов исследования процессов терморазложения при интенсивном нагреве нелетучих веществ в химико-технологических расчетах.

Положение верхней температурной границы фазовых состояний (ГФС) определяется из условия равенства нулю второй вариации одного из термодинамических потенциалов, например, $\delta^2 G = 0$, где G – энергия Гиббса [1]. Поскольку

$$G = \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} dT^2 + 2\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} dT dp + \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} dp^2,$$

то на границе устойчивости $T/C_p = 0$ и $\partial p/\partial V = 0$ или $C_p \longrightarrow \infty$ и $\beta \longrightarrow \infty$, где β – изотермический коэффициент сжимаемости, $\beta = -(\partial V/V\partial p)_T$.

Приближение к ГФС, которая для однокомпонентных систем изображается линией спинодали на фазовой диаграмме в координатах p–T, происходит, в частности, при интенсивных тепловых и других высокоэнергетических воздействиях. За линией спинодали исходная конденсированная система прекращает свое существование, так как спинодаль разделяет метастабильную и лабильную области фазовых состояний.

В силу общности законов термодинамики, условие $\delta^2 G = 0$ в равной мере относится как к фазовым переходам, происходящим без изменения химического состава, так и к хемофазовым превращениям, сопровождаемым химической реакцией, например, плавление с разложением, сублимация с разложением (диссоциативная сублимация керамик и стекол), кипение с разложением. Такие переходы в отличие от фазовых не являются обратимыми, например, диссоциация при плавлении ионных кристаллов, диссоциация анионов в каолините, в пирофосфорной кислоте, диссоциация катионов [2], взрывная дегидратация кристаллогидратов [3, 4], лавинообразная деструкция полимеров [4–6] и других веществ, температура терморазложения которых ниже температуры фазового перехода [7].

Положение ГФС можно определить с помощью уравнения состояния данного вещества, вычисляя производные $\partial p/\partial V$ или $\partial T/\partial V$ и приравнивая их нулю. Предложенное недавно широкодиапазонное уравнение состояния [7, 8] позволяет вычислять параметры спинодали фазовых превращений и "химической спинодали" нелетучих веществ (полимеры, олигомеры и др.) с высокой точностью. Однако большое число постоянных (10) этого уравнения, для определения которых требуется проводить трудоемкие экспериментальные исследования, затрудняет выполнение расчетов.

В данной работе рассмотрен новый метод определения параметров ГФС, не связанный с привлечением уравнений состояния. Получены простые соотношения для выполнения расчетов. Описаны новые экспериментальные методы термического анализа для определения температур достижимых перегревов, близких к температурам спинодали, а также обсуждены вопросы практического использования результатов исследований.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Температура фазового перехода или химического превращения, происходящих в условиях равновесия, определяется из условия равенства нулю соответствующего изменения энергии Гиббса $\Delta G = 0$. Для изобарно-изотермических условий отсюда следует, что $T_\infty = \Delta H/\Delta S$, где ΔH и ΔS – соответствующие изменения энтальпии и энтропии системы. В результате интенсивного нагрева системы температура перехода может значительно превысить T_∞. Перегреву вещества, переходящего в метастабильное состояние, способствует отсутствие дефектов структуры, инородных включений и катализаторов (если рассматриваются химические превращения). По мере повышения температуры и удаления от линии равновесия в метастабильную область происходит накопление избытка энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Является ли рост ΔG неограниченным, а если нет, то существует ли связь его ограничения с ГФС?

Процесс фазового перехода не происходит одновременно во всей системе, а лишь в определенных энергетически благоприятных местах, называемых зародышами. При образовании гомогенного зародыша критического размера система преодолевает энергетический барьер

$$W_* = 16\pi\sigma^3/3(\Delta G_V)^2. \quad (1)$$

Здесь σ – поверхностное натяжение, ΔG_V – изменение объемной энергии Гиббса. В условиях равновесия, когда $\Delta G_V \longrightarrow 0$, значение $W_* \longrightarrow \infty$, и зарождение новой фазы термодинамически невозможно.

Уравнение (1) получено путем подсчета затрат энергии Гиббса на образование дополнительной поверхности раздела фаз. Для фазового перехода типа жидкость–пар получено хорошее приближение для вычисления работы образования критических зародышей [9]:

$$W_* = 16\sigma^3\pi/3(p_s - p')^2(1 - v'/v'')^2, \quad (2)$$

где p_s – давление насыщенного пара, p' – внешнее давление, v' и v'' – удельные объемы конденсированной и газовой фазы соответственно.

Вероятность появления гомогенного зародыша в единице объема в единицу времени пропорциональна частоте возникновения зародышей, которая при установившемся режиме нуклеации равна [8]

$$I = N_0 B \exp(-W_*/k_Б T), \quad (3)$$

где $k_Б$ – постоянная Больцмана; N_0 – число молекул в единице объема, м$^{-3}$; B – частотный множитель, $B \simeq 10^{10}$ с$^{-1}$. Уравнение (3) позволяет рассчитать температуру достижимого перегрева T_l вещества при заданном давлении, которая с увеличением интенсивности нагрева стремится к температуре спинодали T_{sp} при этом давлении. В силу большой крутизны зависимости $I(T)$ вблизи спинодали (рост на 3–7 порядков величины при увеличении температуры на 1 K [8, 9], верхняя граница гомогенной (флуктуационной) нуклеации проявляется весьма резко, что упрощает экспериментальную регистрацию ГФС.

Уравнение (3) получено в предположении, что возникшие зародыши не оказывают влияния друг на друга. В действительности, их влияние не проявляется только в начальный период нуклеации, когда число зародышей невелико. По мере исчерпания мест возможного образования зародышей обнаруживается эффект "тесноты" – близости расположения соседних зародышей и отсутствия свободного пространства для возникновения новых. При этом частота I снижается до нуля, и фазовый переход завершается, так как все исходное вещество охвачено зародышами. Отмеченное ограничение позволяет дать следующее определение верхней ГФС вещества: ГФС соответствует множеству температур, выше которых нуклеация становится невозможной ввиду исчерпания потенциальных центров нуклеации при образовании максимально возможного числа зародышей n_m новой фазы.

Установим далее связь избытка энергии Гиббса ΔG вещества, перегретого свыше температуры T_∞, с максимальным числом зародышей, которые в нем могут образоваться. При этом будем учитывать только гомогенные зародыши, работа образования которых больше работы образования гетерогенных зародышей, что обеспечивает наиболее высокие перегревы вещества.

Суммарная работа, затрачиваемая на образование n гомогенных зародышей критического размера, равна nW_*. Если предположить, что вся масса M вещества израсходована на образование максимального числа зародышей, то их число n_m составит $M/\rho'' V_*$, где $\rho'' V_*$ – масса одного зародыша с плотностью ρ'' и объемом $V_* = 4\pi r_*^3/3$. Радиус критического зародыша r_* равен [9]

$$r_* = 2\sigma/(p_s - p')(1 - v'/v'').$$

Учитывая, что величина W_* определяется уравнением (2), находим

$$W = (p_s - p')(1 - v'/v'')/2\rho''. \quad (4)$$

Далее следует учесть, что максимальное число зародышей зависит от плотности их упаковки в объеме вещества. Очевидно, что при случайном процессе возникновения зародышей наиболее плотная октаэдрическая упаковка не образуется, а степень заполнения объема зависит от последовательности появления зародышей на различных стадиях процесса. Для учета доли объема, реально доступной для размещения зародышей, введем коэффициент k_1, равный отношению этого объема ко всему объему вещества. Тогда $W = k_1 n W_*$. Следует учесть также, что при переходе от системы зародышей, окруженных поверхностным слоем жидкости, к однородной газовой фазе в результате их слияния освобождается часть затраченной энергии на образование пленки. Величина такой энергии пропорциональна количеству зародышей, а следовательно, массе вещества M. Поэтому долю указанной энергии можно учесть также путем введения коэффициента пропорциональности k_2. Если далее считать, что весь избыток энергии Гиббса ΔG затрачивается на образование критических зародышей, приравнивая $\Delta G = W$, вводя обозначения $k_1 k_2 = K$ и учитывая, что $\rho'' = 1/v''$, получим окончательное соотношение

$$\Delta G = K(p_s - p')(v'' - v')/2. \quad (5)$$

Значения всех параметров, входящих в уравнение (5), можно найти в справочниках, например,

в [10], кроме коэффициента K, отражающего специфику перехода вблизи ГФС. Его можно вычислить, располагая данными о стохастическом процессе возникновения и слияния зародышей новой фазы, затратах энергии на деформирование поверхностной пленки, что представляет самостоятельную довольно трудоемкую задачу. Однако имеется более простой путь полуэмпирического решения задачи. Поскольку неизвестным является всего один коэффициент K, его можно найти, зная ГФС какого-либо хорошо охарактеризованного вещества, которое примем за эталонное, например, воды. Для этого вещества известны температуры спинодали T_{sp} при различных давлениях и температуры достижимых перегревов – кинетических аналогов T_l [9]. Например, при нормальном давлении значение $t_{sp} = 312$°C и температура достижимого перегрева t_l колеблется в зависимости от методики определения в пределах 303–310°C. С учетом этого небольшого различия величина коэффициента K будет зависеть от того, какую температуру принять за реперную точку отсчета.

Решение уравнения (5) можно получить с помощью ЭВМ или более наглядного графического метода, путем построения графика зависимости ΔG от температуры (один график) и зависимости от температуры правой части (другой график). Абсцисса точки пересечения этих графиков определяет искомую температуру. Такое построение выполнено на рис. 1 для воды. Зависимость $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ рассчитывается предварительно по табличным значениям ΔH и ΔS. Ввиду отсутствия фазового перехода в метастабильной системе при T_∞ зависимости $\Delta H(T)$ и $\Delta S(T)$ представляют собой монотонные функции температуры, в которые теплота фазового перехода не включается:

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0, p_0) + \int_{T_0}^{T} C_p(T)dT,$$

$$\Delta S(T) = \Delta S(T_0, p_0) + \int_{T_0}^{T} (C_p(T)/T)dT,$$

где T_0 и p_0 – начальные температура и давление.

Вычисленное значение коэффициента K по температуре достижимого перегрева воды оказалось равным 9.29. При этом значении K были рассчитаны температуры достижимых перегревов ряда чистых летучих жидкостей, которые затем были сопоставлены с экспериментальными данными. Для бензола расчетное значение $T_l = 491$ K, экспериментальные измерения разных авторов дали следующие значения [9]: 473 K (Ф. Керник, П.А. Гилберт, К. Висмер), 498 K (Е.Н. Синицын, В.П. Скрипов), 510 K (П.А. Павлов, В.П. Скрипов). Таким образом, отклонение расчетного от опытных значений составило от 1.4 до 3.87%, т.е.

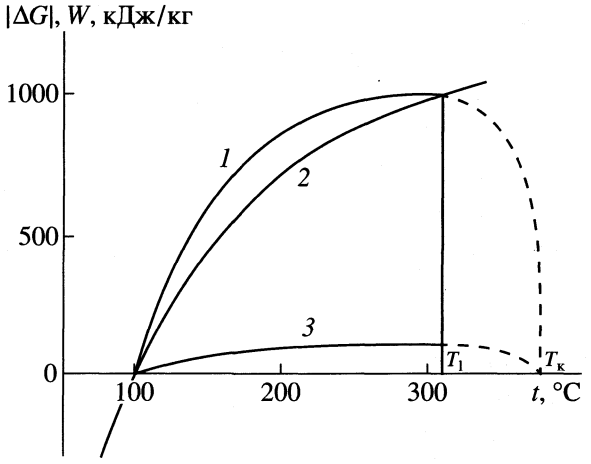


Рис. 1. Графическое построение для решения уравнения (5) путем изображения в масштабе зависимости от температуры его левой и правой частей и определения абсциссы точки их пересечения для воды; *1* – $W_к$, *2* – ΔG, *3* – W. Штриховые линии – нереализуемые участки графиков при $T > T_к$, $T_к$ – критическая температура.

того же порядка, что и разброс результатов, полученных различными методами, и вполне допустимо для технических расчетов. Для *н*-гептана расчетное значение T_l = 485 K, экспериментальные данные: 484 K (Г. Вайншим, К. Таната), 486 K (В.П. Скрипов, В.И. Кукушкин), 485.8 K (В.П. Скрипов, П.А. Павлов).

Уравнение (5) допускает приближенное решение, которое, тем не менее, может быть близким к точному, если температурный диапазон существования метастабильного состояния данного вещества достаточно узок, например, при повышенных давлениях. Тогда, используя допущение о том, что ΔH = const и ΔS = const, подставляя соотношение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ в левую часть уравнения (5), после преобразований получим

$$T_l = \Delta H/\Delta S + K(p_s - p')(v'' - v')/2.$$

Учитывая далее, что $\Delta H/\Delta S = T_\infty$, получаем, что

$$T_l = CT_\infty, \qquad (6)$$

где $C = 1 + K(p_s - p')(v'' - v')/2\Delta H$.

Сопоставление соотношения (6) с экспериментальными данными рассмотрено ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГФС

В изобарических условиях ГФС может быть достигнута в результате интенсивного нагрева вещества, чему способствует отсутствие центров зародышеобразования. Эффективными методами определения параметров ГФС по достижимым перегревам свыше T_∞ являются метод "теплового зонда" [8, 9] и контактный метод термического

Таблица 1. Экспериментальные данные по достижимым перегревам веществ, разлагающихся при нагревании (p = 0.1 МПа)

Вещество	T_∞, K	T_1, K	T_1/T_∞
Полистирол	653	803	1.23
Полиэтилен низкой плотности	593	773	1.30
Сульфат аммония	483	643	1.33
Сульфат меди пятиводный	531	643	1.21
Перманганат калия	513	648	1.26
Борная кислота	343	493	1.43
Уголь газовый ($Г_6$)	563	733	1.30
Калия гидрокарбонат	393	565	1.43

Таблица 2. Параметры верхней температурной ГФС растворов H_2O_2 в воде

p, МПа	T_1, K	T_1/T_∞	T_1, K	T_1/T_∞	T_1, K	T_1/T_∞	T_1, K	T_1/T_∞
	c_0 = 0		c_0 = 24%		c_0 = 55%		c_0 = 90%	
1.3	573	1.23	603	1.28	613	1.25	635	1.18
2.6	588	1.17	606	1.22	629	1.20	650	1.13
5.0	599	1.12	617	1.17	636	1.15	667	1.09
9.9	613	1.06	631	1.10	651	1.08	677	1.02
16.0	629	1.02	649	1.07	671	1.05	694	1.01
20.9	645	1.01	–	–	692	1.10	710	1.05
22.2	649	1.003	–	–	697	1.002	–	–

анализа (ТА) [4–7]. Импульсный нагрев вещества методом "теплового зонда" осуществляется в результате пропускания электрического тока через тонкую платиновую проволочку, что позволяет осуществить нагрев образца за 10^{-7} с. Однако этот метод не применим к твердым веществам. Сущность контактного метода ТА заключается в нагреве тонких слоев вещества в любом агрегатном состоянии в контакте с металлическим теплоносителем. Различные модификации этого метода описаны в [6]. Сопоставим соотношение (6) с опытными данными, полученными указанными методами.

Результаты испытаний жидкостей различного химического состава и строения приведены в [9]. Анализ показал, что соотношение (6) выполняется для веществ, близких по своим свойствам. Например, для кислородсодержащих органических соединений с небольшой молекулярной массой (68–144 а.е.) отношение $T_1/T_\infty = C \simeq 1.34$ (±1.5%) при атмосферном давлении. Например, для этилового спирта $C = T_1/T_\infty = 463/351 = 1.32$, для пропилового спирта $T_1/T_\infty = 495/370 = 1.34$ и т.д. Для большого числа высококипящих углеводородов нециклического строения при атмосферном давлении $C = T_1/T_\infty = 1.31$ (±5%). Такая точность вполне достаточна для многих технических расчетов. При повышении давления разность $v'' - v'$ уменьшается, и коэффициент C также уменьшается, что соответствует экспериментальным данным [9]. В критической точке $v' = v''$ и $C = 1$.

Отметим, что зависимость, аналогичная (6), характеризует достижимые перегревы веществ при плавлении [2]. При перегревах свыше температуры плавления в равновесных условиях коэффициент пропорциональности мало отличается от единицы, однако при переохлаждении он может достигать значения 0.8.

Расчеты достижимых перегревов веществ, которые при нагреве подвержены терморазложению, имеют свою специфику. Изменение энергии Гиббса ΔG в результате химической реакции зависит от химических потенциалов исходных μ_i и конечных продуктов μ_j реакции:

$$\Delta G = \sum \nu_j \mu_j - \sum \nu_i \mu_i,$$

где ν_i и ν_j – стехиометрические коэффициенты. Кроме того, в расчетах частоты I и коэффициента C следует учитывать энергию активации E_D диффузии продуктов реакции на границе раздела фаз [11]. Экспериментальные исследования показывают [8, 12–14], что отношение T_1/T_∞ для многих нелетучих термонестабильных веществ составляет 1.1–1.45. В табл. 1 приведены экспериментальные данные для некоторых веществ различного химического состава, разлагающихся при нагреве. В качестве T_∞ приведены значения температур начала терморазложения, определенные методами ТА, и взятые из [15, 16].

Значения T_1 твердых веществ, приведенные в табл. 1, относятся к первой стадии терморазложения и характеризуют температуры, до которых эти вещества могут сохранять свой первоначальный состав. Наглядное представление о приближении к ГФС при увеличении скорости нагрева вещества дают кинетические кривые убыли массы вещества. На рис. 2 приведены такие кривые, полученные методами ТГА и контактного ТА. Видны сгущение кривых убыли массы угля $Г_6$ (газового угля) вблизи вертикали с температурой t_1 = = 460°C (это значение приведено в табл. 1) и их взаимное пересечение в точке с той же абсциссой. Аналогичное пересечение и инверсия кривых ТГА наблюдается для полимеров сетчатого строения самого различного химического состава [6], а также углей различных марок [17] при увеличении скорости нагрева. Смещения кривых не наблюдается при увеличении скорости нагрева до 20000 K/c, что позволяет считать соответствующие температуры T_1 принадлежащими ГФС исходного вещества.

Метод "теплового зонда" позволяет определить зависимость T_1 от давления веществ, разлагающихся при нагреве. В табл. 2 представлены такие данные для растворов пероксида водорода

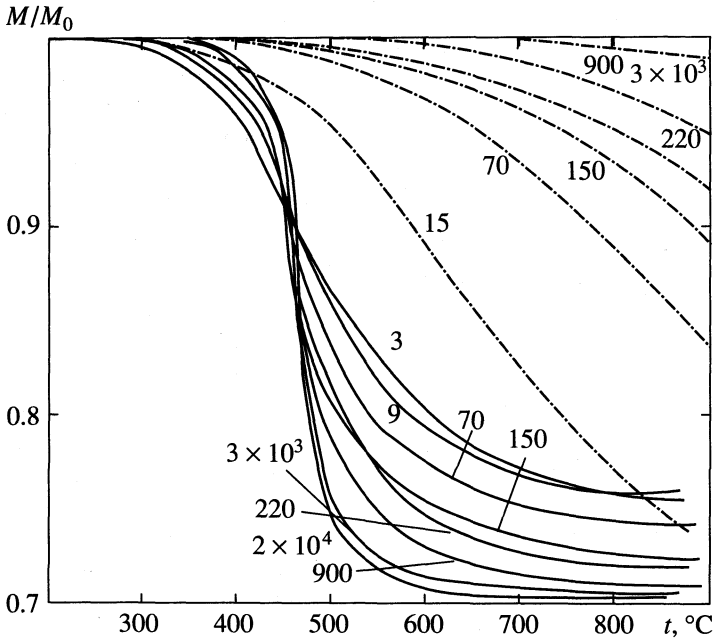


Рис. 2. Кинетические кривые убыли массы при терморазложении угля $Г_6$, полученные методами ТГА и контактного ТА. Числа у кривых – скорости нагрева образцов (К/мин). Штриховые линии – расчетные кривые убыли массы при тех же скоростях нагрева. Две кривые с наибольшими скоростями нагрева получены методом контактного ТА, остальные – методом ТГА на термовесах [6].

[18] с различной концентрацией c_0 (мас. %). Параметры, необходимые для расчетов отношения T_l/T_∞, взяты из [19]. Как следует из приведенных данных, существенное изменение концентрации H_2O_2 мало влияет на отношение T_l/T_∞, что в рамках изложенного описания объясняется близостью температур T_∞ для воды (373 K) и H_2O_2 (423 K).

Анализ экспериментальных данных по достижимым перегревам, приведенным в [6, 8, 9, 12–14], позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, удовлетворительная корреляция опытных значений температур T_l с результатами кинетических расчетов по уравнению (3) при различных давлениях и расчетов по уравнениям состояния свидетельствует о том, что установленные зависимости $T_l(p)$ характеризуют ГФС исследованных конденсированных систем. Во-вторых, времена нагрева образцов до температур T_l (10^{-3}–10^{-7} с) достаточны для образования количества гомогенных зародышей n_m новой фазы в отсутствие других форм зародышеобразования. Например, для воды радиус гомогенного критического зародыша $r_* = 2 \times 10^{-10}$ м. При кубической укладке $V_* = (2r_*)^3 = 6.4 \times 10^{-26}$ м^3, $n_m = 1/V_* = 1.5 \times 10^{25}$ м$^{-3}$. Время образования такого количества зародышей при частоте $I = 10^{30}$ м$^{-3}$ с$^{-1}$ при 0.1 МПа составит $\tau = n_m/I = 1.5 \times 10^{-5}$ с, что соответствует времени импульсного нагрева [18]. Таким образом, экспериментальные исследования показывают правомерность предпосылок, положенных в основу уравнения (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Остановимся на некоторых аспектах практического использования результатов исследований процессов вблизи ГФС и применения расчетных параметров ГФС в технологических расчетах. Практическое использование результатов исследований процессов, протекающих при интенсивном нагреве веществ и материалов вблизи ГФС, например, природных углей, тяжелых нефтепродуктов, древесины, торфа, сланцев опередило теоретическое объяснение и математическое моделирование этих процессов. В работе [20, 21] отмечено, что еще в 40–50-х годах было установлено влияние интенсификации нагрева углеводородных топлив на степень их газификации: с увеличением темпа нагрева выход газообразных продуктов возрастает. Этот эффект сразу получил промышленное применение в установках для газификации углей, для крекинга нефтяного сырья в трубчатых печах с малым временем его пребывания ("short-time residence").

Наглядное представление о таком эффекте дают графики рис. 2, нижние ветви которых опускаются с увеличением скорости нагрева, не сдвигаясь далее ГФС в средней части. Покажем, насколько важно учитывать ГФС в расчетах кинетики процесса газификации и коксования.

Для описания процесса терморазложения обычно используют систему уравнений формальной кинетики [17, 21] вида

$$dc/dt = -kc^n, \quad (7)$$

где k – константа скорости реакции, $c = M/M_0$ – концентрация реагента.

Нетрудно показать, что уравнение (7), как и система таких уравнений, не описывает эффект сгущения кривых ТГА вблизи ГФС. Для этого введем скорость нагрева $dT/dt = b$ в левую часть уравнения (7):

$$dc/dT = -kc^n/b. \quad (8)$$

При увеличении скорости b угол наклона кривых, характеризуемый производной dc/dT, должен уменьшаться, что не соответствует опытным данным, так как наклон графиков возрастает с ростом b. К такому же результату приводит интегрирование уравнения (7). Так, при $n = 1$ интеграл имеет вид

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{1}{b}\int_{T_0}^{T} k dT\right), \quad (9)$$

где T_0 и c_0 – начальные значения температуры и концентрации.

Для любой фиксированной температуры T при $b \longrightarrow \infty$ имеем $c \longrightarrow c_0 = 1$, что означает рост c до начального значения при увеличении скорости b. Такой результат имеет не только количественное, но и качественное расхождение с экспериментальными данными: с ростом скорости нагрева кривые круче опускаются вниз, не совпадая с расчетными кривыми, показанными на рис. 2 штрихпунктирными линиями, поднимающимися вверх при $b \longrightarrow \infty$.

Экспериментальным путем было установлено, что для достижения ГФС далеко не всегда требуются высокие скорости нагрева. Для многих веществ и материалов эта граница обнаруживается при скоростях нагрева, обеспечиваемых стандартными приборами ТГА и ДТА (2–50 К/мин), например, для сапропелитовых углей [17], минерала колеманита, апофилита, баринтонита, перманганата калия, перлита, медмонтита и др. [3, 6]. Вблизи ГФС терморазложение веществ происходит с высокими скоростями, иногда носит взрывной характер. При этом могут изменяться не только скорости реакций, но и химический состав продуктов разложения [17, 20], что позволяет использовать интенсификацию нагрева для решения не только проблем энергоресурсосбережения, но и экологических задач, в частности, при переработке промышленных и бытовых отходов.

Как показал анализ [6, 22], учет параметров ГФС и введение их в систему термодинамических и кинетических уравнений позволяют дать адекватное экспериментальным данным описание процессов терморазложения высоко- и низкомолекулярных соединений и материалов на их основе. Соответствующие математические модели разработаны для описания процессов пиролиза коксующихся углей [23, 24], линейных и сетчатых полимеров [25], композиционных теплозащитных покрытий [26, 27], для расчетов плазмохимических реакторов по переработке нефелинов и других полупродуктов [28], для описания процессов горения и взрыва [29, 30] и других технологических расчетов [31].

Приведенный расчетный метод определения параметров ГФС позволяет использовать предложенные ранее математические модели, не прибегая к предварительным весьма трудоемким экспериментальным исследованиям перерабатываемых продуктов методами ТА и другими экспериментальными методами физико-химического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971.
2. *Уббелоде А.* Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969.
3. *Бондарь А.М.* // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1981. № 5. С. 580.
4. *Шлёнский О.Ф., Зыричев Н.А.* // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 3. С. 280.
5. *Шлёнский О.Ф.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 39.
6. *Шлёнский О.Ф., Афанасьев Н.В., Шашков А.Г.* Терморазрушение материалов. М.: Энергоатомиздат, 1996.
7. *Шлёнский О.Ф., Юндев Д.Н.* // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31. № 4. С. 685.
8. *Павлов П.А.* Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей. Свердловск: УрО АН СССР, 1988.
9. *Скрипов В.П., Синицын Е.Н., Павлов П.А. и др.* Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1960.
10. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя. Л.: Химия, 1983.
11. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
12. *Хищенко К.В., Рогаткин Д.А., Юндев Д.Н., Ломоносов И.В.* // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 30. № 2. С. 227.
13. *Никитин Е.Д., Павлов П.А., Попов А.П.* // Там же. 1988. Т. 26. № 6. С. 1090.
14. *Никитин Е.Д., Павлов П.А., Попов А.П.* // Там же. 1992. Т. 30. № 3. С. 508.
15. *Коршак В.В.* Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
16. Химический энциклопедический словарь. / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.

17. *Скляр М.Г.* Интенсификация коксования и качество кокса. М.: Металлургия, 1976.
18. *Никитин Е.Д., Павлов П.А., Попов А.П.* // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 3. С. 508.
19. *Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р.* Перекись водорода. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
20. *Чуханов З.Ф.* Некоторые проблемы топлива и энергетики. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
21. Справочник нефтепереработчика / Под ред. Г.А. Ластовкина. Л.: Химия, 1986.
22. *Шлёнский О.Ф., Иевлева Н.М.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1143.
23. *Поляков А.А., Шлёнский О.Ф.* // Химия твердого топлива. 1994. № 1. С. 83.
24. *Аксенов Л.Н., Бронштейн А.П., Задорина Е.Н. и др.* // Там же. 1981. № 4. С. 88.
25. *Шлёнский О.Ф., Вайнштейн Э.Ф., Лясникова Н.Н.* // Пласт. массы. 1987. № 10. С. 9.
26. *Шлёнский О.Ф.* Теплофизические свойства стеклопластиков. М.: Химия, 1973.
27. *Шлёнский О.Ф., Шашков А.Г., Аксенов Л.Н.* Теплофизика разлагающихся материалов. М.: Энергоатомиздат, 1985.
28. *Шлёнский О.Ф., Иевлева Н.М.* // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 4. С. 294.
29. *Шлёнский О.Ф.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 4. С. 116.
30. *Shlensky O.F.* // Combustion Sci. and Techn. 1996. V. 120. P. 383.
31. *Вайнштейн Э.Ф.* // Конструкции из композиционных материалов. М.: Изд-во ВИМИ. 1999. № 2. С. 12.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 218–224

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:541.123

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $Mg^{2+}, Zn^{2+} \parallel SO_4^{2-}$–$H_2O$ ПРИ 25°C

© 2001 г. О. В. Проскурина, Л. В. Пучков, А. В. Румянцев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

Поступила в редакцию 03.12.99 г.

Фазовая диаграмма системы $Mg^{2+}, Zn^{2+} \parallel SO_4^{2-}$–$H_2O$ при 25°C исследована методом изотермического снятия пересыщения. Изопиестическим методом получены данные об активности воды в гомогенной области указанной системы. Проанализированы литературные данные по энергии Гиббса образования твердых растворов $Mg_xZn_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$ и показано, что их различие обусловлено, с одной стороны, несогласованностью экспериментальных данных по растворимости в бинарных и тройной системах, а с другой – неправильным использованием метода "третьего компонента". Рассчитаны корректные значения энергии Гиббса образования твердых растворов, а также модель фазовой диаграммы указанной системы.

Фазовые диаграммы водно-солевых систем, содержащих сульфаты двухвалентных металлов, представляют интерес как с точки зрения технологии (многокомпонентные сульфатные растворы образуются, например, при вскрытии полиметаллических руд серной кислотой), так и с научной точки зрения, поскольку они служат практически единственным источником информации об избыточных термодинамических функциях твердых растворов, образованных кристаллогидратами. Наш интерес к системе $Mg^{2+}, Zn^{2+} \parallel SO_4^{2-}$–$H_2O$ был вызван тем, что она является одной из подсистем четверной водно-солевой системы, включающей сульфаты магния, никеля и цинка, в которой можно ожидать образования непрерывного поля твердых растворов, покрывающего весь концентрационный треугольник (достаточно редкое явление).

Фазовая диаграмма рассматриваемой системы экспериментально изучена в работе [1], а расчет термодинамических функций образования твердых растворов между семиводными сульфатами магния и цинка проведен в работах [2, 3]. Авторы [2, 3] утверждают, что данные, полученные тремя независимыми методами, хорошо согласуются между собой (в пределах 1–12% [2], 0–10% [3]). Однако это справедливо только по отношению к величинам полной энергии Гиббса образования твердых растворов и обусловлено незначительными отклонениями поведения этих твердых растворов от идеального. Если же пересчитать эти данные на величины избыточной энергии Гиббса, то оказывается, что они полностью рассогласованы. Более того, нельзя даже установить, испытывают ли рассматриваемые твердые растворы положительные или отрицательные отклонения от идеальности (рис. 1). В работе [2] также было осуществлено изопиестическое исследование области ненасыщенных растворов рассматриваемой системы, но, к сожалению, полученные данные были представлены только графически.

Мы повторно провели полное экспериментальное исследование системы $Mg^{2+}, Zn^{2+} \parallel SO_4^{2-}$–$H_2O$ при 25°C, а также рассчитали избыточную энергию Гиббса образования твердых растворов $Mg_xZn_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$ с использованием как данных [1], так и вновь полученных результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали перекристаллизованные реактивы $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ марки "х. ч." и NaCl марки "ос. ч.". Детали изопиестического эксперимента описаны в работе [4]. Для того чтобы получить наиболее "концентрированную" изоактивату воды, в изопиестическую камеру наряду с набором гомогенных смешанных растворов помещали чашку с насыщенным раствором $MgSO_4$, находящимся над избытком твердой фазы. Одновременно это позволило уточнить растворимость $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Так как по нашим данным присутствие в изопиестической камере хотя бы одной чашки с твердой фазой значительно замедляет установление равновесия, камеру выдерживали в термостате при 25.00 ± 0.01°C в течение 6 недель. Для бинарных растворов использовали по три параллельных образца, для тройных – по одному. Все массы были скорректированы на массу в вакууме. При этом использовали значения плотности бинарных растворов, найденные по уравнениям из [5]. Для тройных растворов принимали линейную зависимость плотности вдоль изоактивaты. При расчетах использовали следующие значения

молекулярных масс (ИЮПАК-93): $MgSO_4$ – 120.367, $ZnSO_4$ – 161.452, NaCl – 58.443. Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 2. В пределах точности нашего эксперимента (~0.001m) полученная изоактивата от прямой линии не отклоняется, т.е. подтвердился сделанный в работе [2] вывод о том, что данная система полностью подчиняется правилу Здановского.

При исследовании растворимости использовали наиболее надежный для систем с твердыми растворами метод "изотермического снятия пересыщения". Образцы насыщенных растворов (~20 г) с небольшим избытком твердой фазы (~10% от массы солевых компонентов раствора) нагревали до растворения донной фазы. Полученный гомогенный раствор охлаждали в термостате в состоянии покоя до 25°C и затем резким встряхиванием ампулы с раствором вызывали кристаллизацию, после чего полученную смесь интенсивно встряхивали в термостате (25.00 ± 0.05°C) в течение минимум 5 ч. Образцы жидкой фазы отбирали с помощью специальной пипетки с ватным фильтром, а образцы "мокрых остатков Шрейнемакерса" – после быстрого отфильтровывания твердой фазы на крупнозернистом стеклянном фильтре.

В двух случаях изотермическое снятие пересыщения привело к образованию метастабильных (при 25°C) твердых растворов на основе шестиводных гидратов (отличались формой кристаллов), но количественных данных о таких равновесиях получить не удалось, поскольку каждый раз жидкая фаза претерпевала кристаллизацию в процессе отбора образцов. Суммарное содержание солевых компонентов ($MgSO_4$ + $ZnSO_4$) определяли после прокаливания взятых образцов при 420°C в течение 3 ч ("мокрые остатки" после взвешивания предварительно растворяли в воде, и полученный раствор выпаривали).

Особые сложности вызвало определение каждого из солевых компонентов. С использованием контрольных образцов, содержавших известные количества сульфатов магния и цинка в различных соотношениях (от 1 : 10 до 10 : 1), были проверены следующие методики: 1) растительное титрование смеси трилоном Б при различных значениях pH [6]; 2) трилонометрическое титрование Zn^{2+} после маскирования Mg^{2+} с помощью NH_4F [7]; 3) осаждение цинка антраниловой кислотой [8] и 4) титрование цинка гексацианоферратом(II) калия в присутствии в качестве индикатора гексацианоферрата(III) калия и дифениламина [8]. По первым двум методам не удалось добиться полностью удовлетворительных результатов при всех соотношениях магния и цинка, погрешность третьей методики составляет 5–10 отн. %. Четвертая методика дает обычную для объемного титрования с визуальным индикатором погрешность в 0.5–1 отн. %, и именно ее мы использовали в дальнейшем.

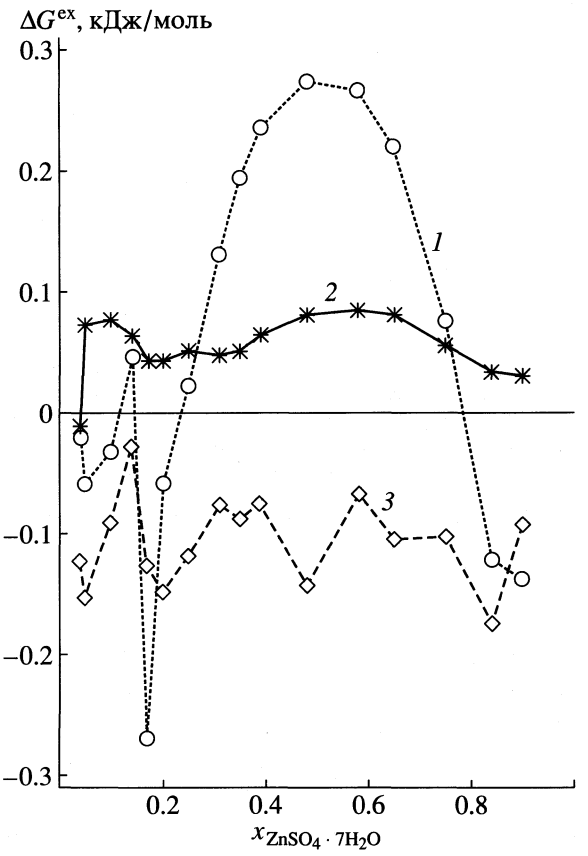


Рис. 1. Значения избыточной энергии Гиббса образования твердых растворов между семиводными сульфатами магния и цинка, рассчитанные из данных [1]. *1* – по методу "третьего компонента" [2], *2* и *3* – по уравнению (1) с использованием для расчета коэффициентов активности жидкой фазы метода Мак-Кея–Перинга [2] и модели Питцера [3] соответственно. Поскольку величины ΔG были представлены в работе [3] только графически, мы рассчитали их с помощью приведенных в ней параметров уравнений Питцера и значений ln ПР.

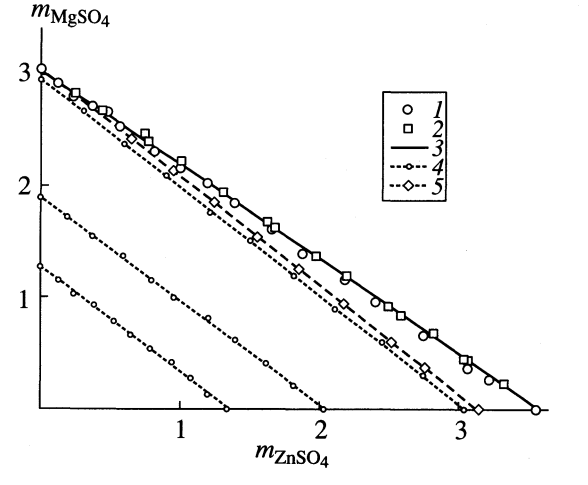


Рис. 2. Изотерма растворимости (*1* – результаты [1], *2* – наши данные, *3* – расчет) и изоактивата воды (*4* – результаты [2] (снято с графика), *5* – наши данные) в системе Mg^{2+}, Zn^{2+} || SO_4^{2-} –H_2O при 25°C.

Таблица 1. Наиболее "концентрированная" изоактивата воды в системе Mg^{2+}, $Zn^{2+} \| SO_4^{2-}$–H_2O при 25°C

m_{MgSO_4}	m_{ZnSO_4}	m_{MgSO_4}	m_{ZnSO_4}
3.043	0.0000	1.250	1.842
2.417	0.6414	0.9414	2.162
2.124	0.9453	0.6032	2.509
1.844	1.233	0.3677	2.749
1.536	1.549	0.0000	3.133

Примечание. Концентрация раствора сравнения NaCl равна 2.7365 ± 0.0025 *m*, что соответствует активности воды 0.9036. Значение растворимости $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ равно 3.043 ± 0.005 *m*. Как для концентрации раствора сравнения, так и для концентрации насыщенного раствора $MgSO_4$ погрешность вычислена исходя из сходимости в параллельных опытах; ~ 85% погрешности обусловлено расхождением при анализе исходных растворов и 15% – расхождением в параллельных изопиестических образцах.

К 100 мл раствора, содержащего 0.1–0.2 г Zn^{2+}, добавляли 10 мл H_2SO_4 (1 : 2), 5 г твердого $(NH_4)_2SO_4$ и по три капли 1%-ных растворов дифениламина (в конц. H_2SO_4) и $K_3[Fe(CN)_6]$. После нагревания до 60°C полученную смесь титровали 0.05 н. раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ до перехода окраски из сине-фиолетовой в бледно-зеленую. Удачным является и то обстоятельство, что данная методика не совпадает с использованной в работе [1].

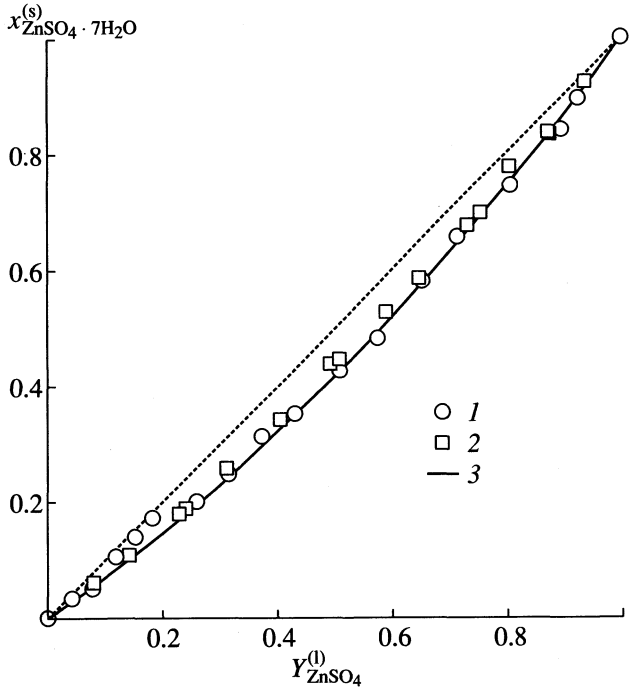


Рис. 3. Диаграмма распределения солевых компонентов между жидкой и твердой фазами в системе Mg^{2+}, $Zn^{2+} \| SO_4^{2-}$–H_2O при 25°C: *1* – перерассчитанные результаты [1], *2* – наши данные, *3* – расчет по модели Питцера и модели регулярных растворов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные по фазовым равновесиям представлены в табл. 2 и на рис. 2 и 3. На этих же рисунках нанесены данные работы [1], причем составы сосуществующих фаз были перерассчитаны исходя из приведенных в ней прямо определяемых экспериментальных величин – концентраций компонентов в жидкой фазе и "мокром остатке" (мас. %), так как для многих точек пересчет указанных концентраций в моляльности и, особенно, в мольные доли компонентов в твердой фазе выполнен в работах [1, 2] неточно. Как видно из рис. 2, 3, наши и данные работы [1] в целом согласуются между собой (небольшие различия наблюдаются для твердой фазы), и, следовательно, причину упомянутой выше рассогласованности величин избыточных функций твердых растворов следует искать в расчетах.

При наличии данных об активностях всех компонентов в жидкой фазе наиболее простой способ расчета избыточной энергии Гиббса ΔG^{ex} образования твердых растворов – по формуле

$$\Delta G^{ex} = RT\left[\sum_{i=1}^{2} x_i^{(s)}(\ln a_i^{(l)} - \ln ПР_i) + 7\ln a_{H_2O}^{(l)} - \sum_{i=1}^{2} x_i^{(s)} \ln x_i^{(s)}\right], \quad (1)$$

где надстрочные индексы (l) и (s) соответственно обозначают принадлежность к жидкой и твердой фазам; индекс *i* при суммировании означает в случае жидкой фазы $MgSO_4$ и $ZnSO_4$, а в случае твердой – $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; мольная доля кристаллогидрата в твердом растворе обозначена как *x*, а активность компонента в жидкой фазе как *a*; ПР – термодинамическое (вычисленное с учетом коэффициентов активности) произведение растворимости соответствующего кристаллогидрата, которое рассчитывается из данных по его бинарной растворимости, *R* – универсальная газовая постоянная, *T* – абсолютная температура. В работах [2] и [3] использовались другие формы уравнения (1), причем активности компонентов в жидкой фазе были рассчитаны по методу Мак-Кея–Перинга и по модели Питцера соответственно.

Ранее [9] отмечалось, что получаемые при использовании уравнения (1) величины ΔG^{ex} крайне чувствительны к взятым для расчета значениям ПР, т.е. к согласованности данных по растворимостям в бинарных и тройной системах, и перед рас-

Таблица 2. Экспериментальные данные по составам сосуществующих фаз и их экстраполяция на состав твердой фазы в системе Mg^{2+}, Zn^{2+} || SO_4^-–H_2O при 25°C

мас. %		*m*		мас. %		*x*
$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Жидкая фаза				"Мокрый остаток"		Твердая фаза
0.0000	36.52	0.0000	3.563	–	–	0.0000
1.757	34.28	0.2282	3.319	2.604	44.69	0.0764
3.417	31.89	0.4388	3.053	5.191	39.48	0.1670
3.490	31.73	0.4476	3.034	6.068	43.57	0.1643
5.342	29.56	0.6818	2.813	8.002	38.83	0.2255
6.649	27.42	0.8378	2.575	11.11	36.55	0.3026
7.300	26.61	0.9176	2.493	11.35	34.21	0.3254
9.596	23.55	1.193	2.182	15.62	31.15	0.4166
11.12	21.42	1.369	1.967	16.77	27.09	0.4746
13.78	17.88	1.675	1.620	21.70	23.78	0.5627
13.31	18.48	1.620	1.678	20.98	24.09	0.5543
16.11	14.59	1.931	1.304	24.65	18.46	0.6596
18.70	11.30	2.219	0.9994	29.35	14.45	0.7441
20.45	8.705	2.398	0.7610	32.52	10.80	0.8136
21.01	8.397	2.473	0.7368	34.10	10.49	0.8227
23.04	5.109	2.664	0.4404	36.15	6.366	0.8912
24.64	2.864	2.823	0.2447	37.62	3.590	0.9380
26.76	0.000	3.036	0.0000	–	–	1.0000

четом необходимо проверять эту согласованность (в принципе, такую проверку и в случае необходимости соответствующую коррекцию можно проводить и непосредственно во время расчета [9, 10]).

Из рис. 4 хорошо видно, что значения растворимости $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ как из [1], так и из [2] не согласованы (завышены) с данными [1] для тройной системы. Действительно, экстраполяция изотермы растворимости на нулевую концентрацию каждого из компонентов дает значения растворимости упомянутых кристаллогидратов, равные 3.005 и 3.488*m*, в то время как в [1], [2] приводятся значения 3.042 и 3.540 *m*, 3.10 и 3.59 *m* соответственно. При расчете ΔG в работе [3] для обоих гептагидратов были использованы значения ПР, отвечающие также более высоким величинам растворимости: 3.078 и 3.565 *m* (подчеркнем, что это совсем не означает некорректности использованных значений ПР по отношению к истинным величинам растворимости), и, как следствие, все рассчитанные величины неизбежно должны быть занижены [9]. Проведенный в [2] расчет с использованием метода Мак-Кея–Перинга, скорее всего, включал в себя сглаживание экспериментальных данных и, возможно, некоторую коррекцию бинарных растворимостей кристаллогидратов, но окончательное заключение о правильности полученных результатов сделать трудно, поскольку какие-либо детали расчета в работе отсутствуют.

Для расчета входящих в уравнение (1) активностей солевых компонентов жидкой фазы в насыщенных растворах мы выбрали очень хорошо зарекомендовавшую себя в последние два десятиле-

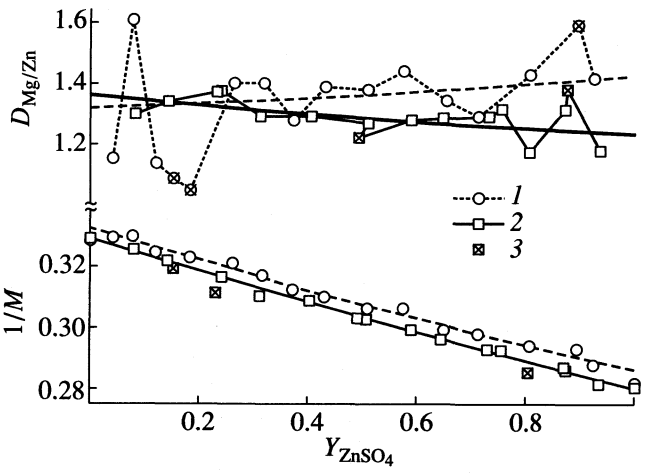


Рис. 4. Аппроксимация экспериментальных данных и проверка согласованности бинарных и тройных растворимостей в системе Mg^{2+}, Zn^{2+} || SO_4^{2-}–H_2O при 25°C (коэффициент распределения и изотерма растворимости); *1* – результаты [1], *2* – наши данные, *3* – точки, отброшенные при аппроксимации. Использованная система координат Y_i–1/*M* устраняет произвол при выборе главного и зависимого компонентов.

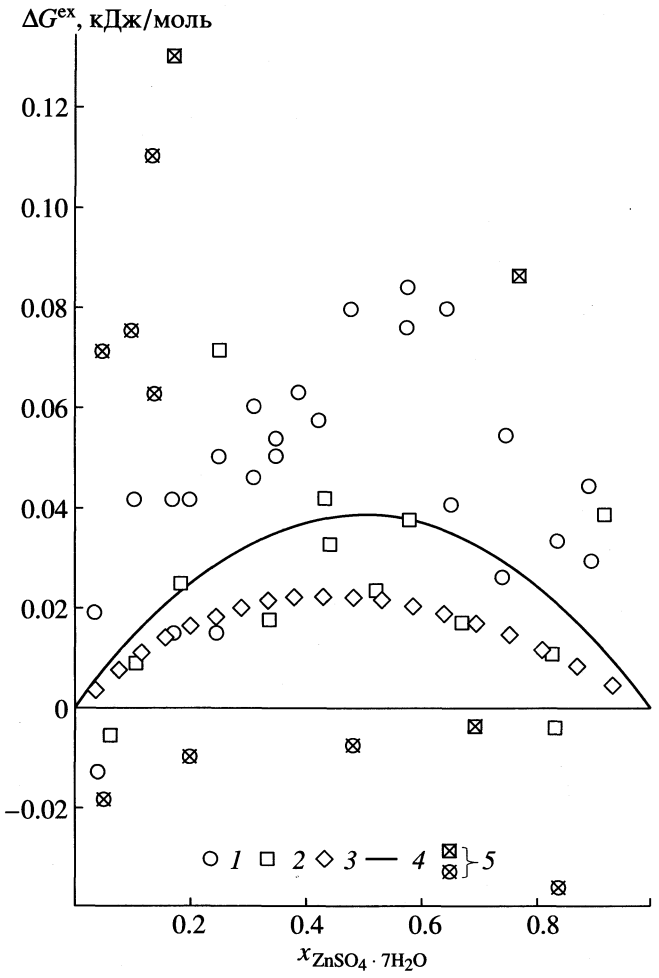


Рис. 5. Полученные в результате корректных расчетов значения ΔG^{ex} образования твердых растворов $Mg_xZn_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$ при 25°C; *1* – наборы данных (см. текст) (I) и (II), *2* – (III), *3* – (IV), *4* – окончательная аппроксимация (*5* – точки с нулевым статистическим весом) по модели регулярных растворов. При оценке разброса точек следует учесть, что ось ординат сильно растянута.

тия модель Питцера [11–15]. Бинарные параметры для системы $MgSO_4$–H_2O ($\beta^{(0)} = 0.21499$, $\beta^{(1)} = 3.3646$, $\beta^{(2)} = -32.743$, $C^{\phi} = 0.02797$, $\alpha^{(1)} = 1.4$, $\alpha^{(2)} = 12$) были взяты из работы [16][1], а для системы $ZnSO_4$–H_2O ($\beta^{(0)} = 0.1949$, $\beta^{(1)} = 2.883$, $\beta^{(2)} = -32.81$, $C^{\phi} = 0.0290$, $\alpha^{(1)} = 1.4$, $\alpha^{(2)} = 12$; диапазон до 3.5 *m*) – из работ [13, 15]. Поскольку рассматриваемая тройная система подчиняется правилу Здановского, расчет тройных параметров уравнений Питцера может быть произведен из искусственного массива изоактиват воды [18]. В результате такого расчета было установлено, что избыточные функции тройных растворов практически без потери точности могут быть воспроизведены без тройных параметров, т.е. при условии, что $\theta = \Psi = 0$.

Результаты расчета ΔG^{ex} в экспериментальных точках представлены на рис. 5. Были использованы следующие согласованные (рис. 4) значения $\ln ПР$ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$: –4.2375 (концентрация насыщенного раствора 3.035 *m*) и –4.2799 (3.565 *m*) для наших данных и –4.2606 (3.005 *m*) и –4.3347 (3.488 *m*) для данных [1] соответственно. Следует отметить хорошее соответствие результатов, полученных из двух наборов экспериментальных данных, несмотря на то, что сами эти наборы несколько различаются (рис. 4). Подчеркнем, что оно обусловлено использованием согласованных бинарных и тройных растворимостей в каждом наборе. Также наблюдается очень хорошее соответствие (см. рис. 1) со значениями, полученными в [2] при использовании метода Мак-Кея–Перинга. Это подтверждает предположение о том, что в работе [2] во время расчетов производились сглаживание экспериментальных данных и некоторая коррекция значений бинарных растворимостей.

Попробуем понять причины резкого различия рассчитанных нами значений ΔG^{ex} и полученных в [2] по методу "третьего компонента" (методу Сторонкина–Шульца). Изначально уравнения данного метода были выведены и использованы в случае твердых растворов на основе безводных солей [19, 20]. В работе [2] для случая твердых растворов на основе кристаллогидратов были использованы уравнения, выведенные ранее ее авторами [21]:

$$\begin{cases} d\ln a_1^{(s)} = -\dfrac{nx_2^{(l)} - x_2^{(s)}(x_3^{(l)} + nx_1^{(l)} + nx_2^{(l)})}{x_1^{(s)}x_2^{(l)} - x_2^{(s)}x_1^{(l)}} d\ln a_{H_2O}^{(s)}, \\ d\ln a_2^{(s)} = -\dfrac{x_1^{(s)}(x_3^{(l)} + nx_1^{(l)} + nx_2^{(l)}) - nx_1^{(l)}}{x_1^{(s)}x_2^{(l)} - x_2^{(s)}x_1^{(l)}} d\ln a_{H_2O}^{(s)}, \end{cases} \quad (2)$$

где n – число молекул воды в формуле твердого раствора (в нашем случае $n = 7$) и, согласно [21], $a_i^{(s)}$ – активность *i*-го кристаллогидрата в твердой фазе, а состав и *жидкой*, и твердой фаз выражен через мольные доли *кристаллогидратов*. Однако анализ приведенного в [21] вывода показал, что на самом деле уравнения (2) – это уравнения для расчета из-

[1] Более свежий набор параметров [17], найденный на основе большего числа экспериментальных данных и описывающий рассматриваемую систему несколько точнее, связан с использованием расширенной модели Питцера. Поскольку: (а) для системы $ZnSO_4$–H_2O используется классическая модель Питцера, (б) небольшое улучшение качества описания избыточных функций расширенной моделью будет полностью поглощено погрешностями данных по растворимости в тройной системе, мы решили использовать более старый набор параметров. Кроме того, взятые нами параметры описывают избыточные функции растворов $MgSO_4$ и в области пересыщения (до 3.62 *m* [16]), что оказалось полезным при дальнейших расчетах.

менения вдоль изотермы растворимости активности *безводного* "компонента"[2] твердого раствора.

Уравнения, описывающие изменение активностей кристаллогидратов, имеют вид

$$\begin{cases} d\ln a_{1,n}^{(s)} = -\dfrac{-x_{2,n}^{(s)}(x_3^{(l)} - nx_1^{(l)} - nx_2^{(l)})}{x_{1,n}^{(s)}x_2^{(l)} - x_{2,n}^{(s)}x_1^{(l)}} d\ln a_{H_2O}^{(l)}, \\ d\ln a_{2,n}^{(s)} = -\dfrac{x_{1,n}^{(s)}(x_3^{(l)} - nx_1^{(l)} - nx_2^{(l)})}{x_{1,n}^{(s)}x_2^{(l)} - x_{2,n}^{(s)}x_1^{(l)}} d\ln a_{H_2O}^{(l)}, \end{cases} \quad (3)$$

где величины, содержащие в подстрочном индексе символ "n", относятся к кристаллогидратам, а остальные – к безводным солям. Альтернативная форма этих уравнений предложена Киргинцевым [22, 23]:

$$d\ln a_{i,n}^{(s)} = \frac{1 - x_{i,n}^{(s)}}{Y_i^{(l)} - x_{i,n}^{(s)}}\left(n - \frac{1000}{MM_{H_2O}}\right) d\ln a_{H_2O}^{(l)} \quad (4)$$

$$(i = 1, 2).$$

Здесь $M = m_1 + m_2$ – общая моляльность раствора, $Y_i = m_i/(m_1 + m_2) = x_i/(x_1 + x_2)$ – индекс Йенеке (мольная доля i-го компонента в солевом остатке), а M_{H_2O} – молекулярная масса растворителя. Заменой концентрационных переменных для жидкой фазы можно показать, что уравнения (3) и (4) полностью эквивалентны.

Однако метод "третьего компонента" в принципе малопригоден для рассматриваемой системы. Дело в том, что логарифм активности воды вдоль изотермы растворимости меняется очень мало (≈0.03), в то время как величины под интегралом изменяются на несколько порядков и не могут быть аппроксимированы какой-либо простой функцией. Поэтому получаемые результаты крайне сильно зависят от способа сглаживания экспериментальных данных (прямое численное интегрирование по экспериментальным точкам с разумной точностью в данном случае вообще невозможно) и экстраполяции подынтегральных функций на нижний предел интегрирования (где они неопределенны). Наши расчеты показали, что в зависимости от способа аппроксимации экспериментальных данных могут быть получены практически любые значения ΔG^{ex} образования рассматриваемых твердых растворов в диапазоне от –0.35 до 0.30 кДж/моль. Таким образом, в рассматриваемой системе данные, полученные по методу "третьего компонента", малонадежны вне зависимости от корректности использованных для расчета уравнений.

[2] Выбор в качестве компонентов твердого раствора безводных солей и воды не совсем корректен, поскольку содержание воды в твердом растворе строго постоянно, и для нее невозможно ввести понятие химического потенциала.

К значительно более определенным результатам приводит расчет по методу, предложенному Киргинцевым [22, 23]:

$$d\ln a_{i,n}^{(s)} = \frac{Y_i^{(l)} + \rho_i Y_j^{(l)}}{x_{i,n}^{(s)} + \rho_i x_{j,n}^{(s)}} \frac{x_{j,n}^{(s)}}{Y_j^{(l)}} d\ln Y_i^{(l)} \quad (i, j = 1, 2), \quad (5)$$

где $\rho_i = (n - 1000/(m_j^0 M_{H_2O}))/(n - 1000/m_i^0 M_{H_2O}))$, а m_k^0 – моляльность бинарного раствора компонента k, изоактивного данному тройному раствору по воде. Хотя численное интегрирование уравнения (5) в экспериментальных точках в данном случае в принципе возможно, надежнее использовать сглаженные данные, в частности для экстраполяции подынтегральной функции на нижний предел интегрирования ($Y_i = x_i = 1$), где она не определена и в этом методе. Изотерма растворимости в координатах Y_{ZnSO_4}–M аппроксимировалась полиномом $a_0 + a_1 Y_{ZnSO_4} + a_2 Y_{ZnSO_4}^2$ со следующими значениями коэффициентов: $a_0 = 0.3328 \pm 0.0012$, $a_1 = -0.0538 \pm 0.0058$, $a_2 = 0.0077 \pm 0.0058$ для данных [1] и $a_0 = 0.3295 \pm 0.0011$, $a_1 = -0.0545 \pm 0.0049$, $a_2 = 0.0055 \pm 0.0047$ для наших данных, а коэффициент распределения солевых компонентов между фазами – по уравнению, являющемуся обобщенной формой [24] нескольких корреляций

$$D_{Mg/Zn} = \frac{x_{MgSO_4 \cdot 7H_2O}^{(s)}}{x_{ZnSO_4 \cdot 7H_2O}^{(s)}} \Big/ \frac{Y_{MgSO_4}^{(l)}}{Y_{ZnSO_4}^{(l)}} = \frac{1 + a_{11} Y_{MgSO_4}^{(l)}}{b_{20} + b_{21} Y_{MgSO_4}^{(l)}} \quad (6)$$

со следующими значениями параметров: $a_{11} = 0.5$, $b_{20} = 0.695 \pm 0.044$, $b_{21} = 0.429 \pm 0.080$ и $a_{11} = -0.25$, $b_{20} = 0.796 \pm 0.014$, $b_{21} = -0.249 \pm 0.023$ соответственно для данных [1] и наших данных (рис. 4). Как видно из рис. 4, основную погрешность в расчеты будут вносить данные для твердой фазы. Следует также отметить, что из-за большого разброса в областях малых содержаний каждого из компонентов аппроксимация данных [1] в значительной степени ненадежна. Значения m_k^0 определялись по правилу Здановского. Рассчитанные из наших данных величины ΔG^{ex} совпадают с усредненными значениями, полученными по уравнению (1) с помощью модели Питцера (рис. 5). Расчет на основе данных [1] показывает, что поведение твердых растворов весьма близко к идеальному ($|\Delta G^{ex}| \le 0.03$ кДж/моль). Более точные результаты получить невозможно вследствие упомянутой выше неопределенности в аппроксимации данных для твердой фазы.

Окончательно энергии Гиббса ΔG^{ex} образования твердых растворов $Mg_xZn_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$ определялись усреднением из четырех наборов величин: (I) рассчитанных в работе [2] с помощью метода Мак-Кея–Перинга; (II) и (III) обсчитанных, как указано выше, по уравнению (1) результатов [1] и на-

ших данных, (IV) рассчитанных по методу Киргинцева из наших данных (первым двум наборам, представляющим по своей сути одни и те же данные, был придан статистический вес 0.75). Аппроксимация по модели регулярных растворов дала следующий результат: $\Delta G^{ex} = (0.15 \pm 0.02)x_1x_2$ кДж/моль. Некоторым дополнительным свидетельством его правильности является тот факт, что абсолютно тот же результат получается при обсчете по уравнению (1) усредненных с помощью уравнений (5), (6) экспериментальных данных.

Найденное значение параметра модели регулярных растворов позволяет, в свою очередь, рассчитать фазовую диаграмму рассматриваемой системы путем решения системы двух уравнений [9, 10]:

$$\frac{0.15}{RT}x_j^2 \ln x_i = \ln a_i^{(l)} + 7\ln a_{H_2O}^{(l)} - \ln ПР_i \quad (7)$$

$$(i, j = 1, 2;\ i \neq j)$$

(обозначения те же, что и в уравнении (1); R – в кДж моль$^{-1}$ K^{-1}). Для расчета были взяты следующие значения ln ПР кристаллогидратов $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$: –4.250 и –4.280 (что соответствует их растворимости 3.019 [17] и 3.564 *m*). Результаты представлены на рис. 2 и 3. Видно, что они хорошо согласуются с совокупностью экспериментальных данных.

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что расчет ΔG образования твердых растворов по уравнению (1) несравнимо менее трудоемок и заметно менее "капризен" по отношению ко входным данным, чем расчеты по методу Киргинцева и, особенно, по методу "третьего компонента". Однако такой расчет возможен только при наличии не всегда доступной надежной модели для жидкой фазы, поэтому общетермодинамические (внемодельные) методы расчета по-прежнему сохраняют свое значение.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32445а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баларев Хр., Добрева П., Ойкова Т.* // Год. ВХТИ Бургас. 1973. Т. 10. С. 523.
2. *Ойкова Т., Баларев Хр., Макаров Л.Л.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 2. С. 347.
3. *Christov Chr., Petrenko S., Balarew Chr., Valyashko Vl.* // J. Sol. Chem. 1994. V. 23. № 7. P. 795.
4. *Rumyantsev A.V.* // Ibid. 1997. V. 26. № 1. P. 97.
5. *Novotný P., Söhnel O.* // J. Chem. Eng. Data. 1988. V. 33. № 1. P. 49.
6. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
7. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Маскирование и демаскирование в аналитической химии. М.: Наука, 1990. 220 с.
8. *Коростелев П.П.* Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии: Справочник. М.: Металлургия, 1985. 320 с.
9. *Румянцев А.В.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 10. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996. С. 153.
10. *Kalinkin A.M., Rumyantsev A.V.* // J. Sol. Chem. 1996. V. 25. № 7. P. 695.
11. *Pitzer K.S.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 268.
12. *Pitzer K.S., Mayorga G.* // Ibid. 1973. V. 77. P. 2300.
13. *Pitzer K.S., Mayorga G.* // J. Sol. Chem. 1974. V. 3. № 7. P. 539.
14. *Pitzer K.S., Kim J.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5701.
15. *Pitzer K.S.* Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1991. P. 75–153.
16. *Rard J.A., Miller D.G.* // J. Chem. Eng. Data. 1981. V. 26. № 1. P. 33.
17. *Archer D.G., Rard J.A.* // Ibid. 1998. V. 43. № 5. P. 791.
18. *Филиппов В.К., Федоров Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. С. 393.
19. *Сторонкин А.В., Шульц М.М.* // Вестн. ЛГУ. 1954. № 11. С. 153.
20. *Шульц М.М., Сторонкин А.В., Маркова Т.П.* // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 11. С. 2518.
21. *Ojkova T., Makarow L., Balarew Chr., Moloschova M.* // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1974. B. 255. № 3. S. 453.
22. *Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н.* // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 10. С. 2331.
23. *Киргинцев А.Н.* Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. С. 123–125.
24. *Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О.* Равновесие между жидкостью и паром. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 94–97.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 225–228

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

О РОЛИ КОНТАКТНЫХ ПАР В КИНЕТИКЕ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

© 2001 г. С. Д. Разумовский

Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

Поступила в редакцию 09.12.98 г.

Проведен анализ роли контактных пар в кинетике реакций в растворах. С использованием собственного экспериментального материала о кинетике реакции озон–циклогексан в растворе CCl_4 и литературных данных о других простых реакциях показано, что заметной роли в химических процессах контактные пары не играют.

Современные представления о механизмах химических превращений в растворах разработаны существенно хуже, чем в газовой фазе [1, 2]. Однако с развитием вычислительных методов и накоплением экспериментальных данных этот разрыв сокращается [3–5]. Растет интерес к тонким особенностям превращений в растворах (учет орбитальной симметрии [6], эволюции клетки [7], эффектов наноразмерных микрообразований [8–10] и др.), критически переоцениваются и вновь привлекаются идеи и уравнения классиков молекулярной физики [11, 12]. В их числе следует упомянуть представления о контактной паре (encounter pairs), через стадию образования которой, возможно, протекают в растворах бимолекулярные реакции. Впервые эти представления были использованы Бьеррумом [13] и Христиансеном [14] и подробно развиты Нортом [15]. Основаны они на существенно более высокой плотности растворов по сравнению с газами (D_l/D_g ~ 150–300), которая создает предпосылки для сосуществования частиц в близком соседстве в течение длительного времени ($\tau = 10^{-8}$–10^{-10} с), значительно большего, чем времена физических процессов, управляющих вероятностью химического превращения (акты активации–дезактивации, ориентационные и трансляционные перемещения и т.п.: $\tau \sim 10^{-11}$–10^{-13} с). Это позволяло полагать, что в реакционном акте участвуют в основном частицы, составляющие контактную пару. Такие представления до настоящего времени удовлетворяли потребности исследователей [16–19] и не подвергались пересмотру.

Ниже приведены некоторые данные, из которых следует, что гипотеза об особенной роли контактных пар избыточна и что в реакциях в растворах участвуют в одинаковой мере как частицы контактной пары, так и частицы, удаленные друг от друга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали CCl_4 ("х. ч.") и циклогексан ("х. ч."); CCl_4 перед опытами промывали водой для удаления стабилизатора и удаляли остаточные примеси, продувая смесь O_2–O_3 ($[O_3] \sim 10^{-3}$ моль/л) в течение 30–60 мин. Озон синтезировали в барьерном электрическом разряде, пропуская поток кислорода через разрядную зону (v_g = 1.67 мл/с, напряжение разряда 8–9 кВ).

Кинетику реакции озона с циклогексаном изучали, используя барботажную методику, разработанную и описанную нами ранее [20]. В типовых опытах 20–200 мл раствора циклогексана в CCl_4 требуемой концентрации помещали в стеклянный барботажный реактор с диспергатором в нижней части. Через раствор продували озонокислородную смесь с заданным содержанием озона. Скорость реакции W и константу скорости k рассчитывали по разности концентраций озона на входе ($[O_3]_0$) и выходе ($[O_3]_g$) из реактора. Концентрацию озона в газовом потоке измеряли спектрофотометрически (λ = 254 и 300 нм). Для расчетов использовали уравнения

$$W = ([O_3]_0 - [O_3]_g)v_g/L,$$

$$k = W/([O_3]_l[RH]).$$

Здесь L – объем раствора в реакторе, $[O_3]_l$ – концентрация озона в растворе. Более подробно особенности методики и выводы расчетных уравнений описаны в [20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Если не учитывать наличия какой-либо специфики при протекании реакции А + Б $\longrightarrow$ АБ в растворе, то по аналогии с газовой фазой можно представить схему реакции в следующем виде:

$$\begin{gathered} \text{А} \rightleftharpoons \text{А}^* \ (\text{Б} \rightleftharpoons \text{Б}^*), \\ \text{А}^* + \text{Б} \longrightarrow \text{АБ} \ (\text{Б}^* + \text{А} \rightleftharpoons \text{АБ}). \end{gathered} \qquad (1)$$

Схема предполагает, что молекулы А и Б, распределенные по реакционному объему произвольным образом, активируются за счет взаимодействия со средой; активированные частицы встречаются с партнером и реагируют с ним.

Модель контактных пар [15] предполагает иную последовательность стадий:

$$А + Б \rightleftharpoons [А...Б] \longrightarrow [А...Б]^* \longrightarrow АБ. \quad (2)$$

Вначале частицы сближаются, образуя контактную пару, затем происходит активация частиц в паре, после чего система переходит через барьер и образуются продукты.

Скорость реакции по маршруту (1) равна

$$W_1 = k_1[А][Б],$$

по маршруту (2)

$$W_2 = k_2[А][Б],$$

а интегральная скорость процесса равна сумме скоростей по обоим маршрутам:

$$W_s = W_1 + W_2.$$

Условием протекания реакции преимущественно по маршруту (2) является выполнение неравенств

$$W_2 \gg W_1 \text{ и } k_2 \gg k_1.$$

Эти условия позволяют организовать экспериментальную проверку концепции контактных пар. Их роль можно сделать явной, если сравнивать скорости исследуемых реакций в двух предельных режимах:

а) при высоких концентрациях реагирующих частиц, когда все они вынужденно находятся в контакте как минимум с одной молекулой партнера;

б) при низких концентрациях реагирующих частиц, когда основная часть молекул А и Б присутствует в изолированном состоянии, а доля контактных пар мала.

В случае (а) значение $W_s \sim W_2$ и константа скорости суммарного процесса

$$k_s = W_s/[А][Б] \sim k_2,$$

в случае (б) $W_s \sim W_1$ и $k_s = k_1$.

В эксперименте мы можем получить значения W_s и k_s, не связывая себя предположениями о механизмах реакции и попытаться сделать заключения о реальных вкладах маршрутов (1) и (2) в интегральную скорость химической реакции, сопоставляя величины k_s для обоих указанных случаев. Можно представить себе три ситуации:

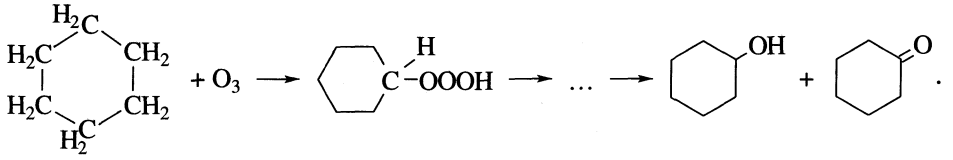
1) $k_s^а \gg k_s^б$ – хороший аргумент в пользу большого вклада контактных пар,

2) $k_s^а = k_s^б$ – целесообразность введения предположения о большой роли контактных пар не подтверждается,

3) $k_s^а \ll k_s^б$ – не предусмотрена изложенными выше посылками, но описана в литературе [21, 22].

Для оценки, какая из возможных ситуаций существует в действительности, был привлечен экспериментальный материал. Частично он был получен нами в рамках исследования настоящей задачи, частично – извлечен из литературы.

В качестве модельной реакции была выбрана реакция озона с циклогексаном в растворе CCl_4:

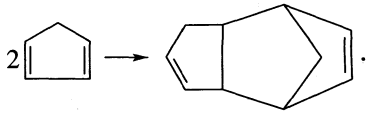


Предварительные опыты показали, что реакция хорошо подчиняется бимолекулярному закону; парциальные давления озона над его растворами в CCl_4 и в циклогексане близки (в равновесных условиях при 20°C отношение $[O_3]_l/[O_3]_g = 1.3$ для циклогексана и 1.7 для CCl_4); механизм и скорости реакции в пределах точности эксперимента не зависят от природы растворителя (сравнивали скорости и составы продуктов реакции в CCl_4, CHCOOH, C_6H_6). После этого была проведена серия опытов по измерению скоростей реакций озона с циклогексаном при двух концентрациях озона и различных концентрациях циклогексана, результаты которых сведены в таблицу. В этих опытах концентрации циклогексана варьировались от 9.25 моль/л (чистый циклогексан) до 0.04 моль/л, концентрации озона – от 103×10^{-5} до 1.05×10^{-5} моль/л. Если принять во внимание, что в образовании контактной пары принимали участие оба реагента (и циклогексан и озон), то общее изменение концентрации превысило 4 порядка. При этом константа скорости интегрального процесса осталась практически постоянной:

$$k_s^а = k_s^б,$$

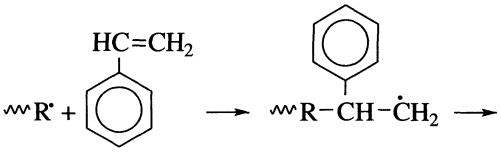
т.е. в опытах кинетика реакции соответствовала ситуации (2) из рассмотренных выше, и, следовательно, сколько-нибудь заметного вклада контактных пар в скорость реакции не было обнаружено.

Чтобы уточнить не являются ли изложенные результаты частным случаем или имеют более общий характер, мы обратились к литературным данным. Среди наиболее простых и хорошо изученных реакций – реакция Дильса–Альдера [23]; ее наиболее простой вариант – димеризация циклопентадиена:

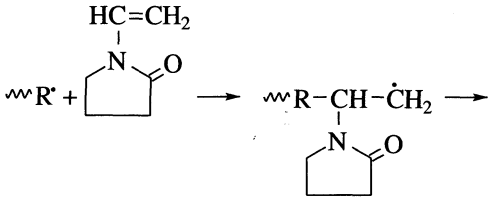


При ее исследовании наблюдали постоянные значения константы скорости в интервале концентраций циклопентадиена от 0.47 до ~10 моль/л (k = = (1.1–2) × 10^{-6} моль/(л с) [24, 25].

Достаточно хорошо изучена кинетика реакции полимеризации и сополимеризации в растворах [26]. При исследовании этих реакций довольно часто отмечали различные эффекты среды. Как правило, они были вызваны либо возрастанием вязкости, либо полярными взаимодействиями, либо иными причинами, но только не влиянием контактных пар. В числе наиболее простых примеров можно упомянуть полимеризацию стирола [27]:

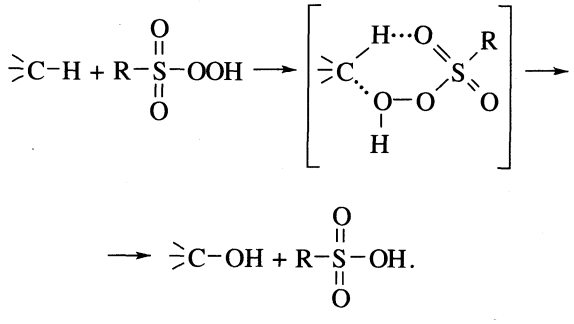


и 4N-винилпирролидона [28]:



в растворах, для которых характерны постоянные значения константы скорости роста цепи в широком интервале концентраций.

Аналогичные закономерности характерны и для реакций окисления комплексов Ru^{2+} соединениями никеля (III) [5], а также углеводородов, спиртов и иных соединений молекулярными окислителями, например декансульфонадкислотой [29]:



Зависимость константы скорости от концентрации циклогексана [RH] и озона (моль/л) в системе

№	[RH]	$[O_3] \times 10^5$		k л/(моль с)
		вход	выход	
1	0.040	1.05	0.889	0.018
2	0.040	103	88.4	0.019
3	0.41	103	89.7	0.019
4	0.82	103	80.5	0.019
5	1.23	103	70.5	0.021
6	1.64	103	64.7	0.020
7	2.05	103	60.4	0.019
8	9.25	103	29.5	0.017

Примечание. Условия опыта: 20°C, скорость пропускания газовой смеси 100 мл/мин, объем раствора 20 мл (в опытах 3–8) и 200 мл (в опытах 1, 2). В опыте 8 – чистый циклогексан.

Приведенные примеры охватывают довольно широкий круг химических реакций с различными механизмами. Это позволяет считать, что в общем случае контактные пары не влияют существенным образом на скорости протекания химических реакций в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Симкин Б.Я., Шейхет И.И.* // Квантово-химическая теория растворов. Вычислительные методы и их применения. М.: Химия, 1989. 256 с.
2. *Воронин А.И., Ошеров В.И.* // Динамика молекулярных реакций. М., Наука, 1990. 421 с.
3. *Базилевский М.В., Фаустов В.И.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. С. 1185.
4. *Bash P.A., Ho L.L., Mac Kerell A.D. et al.* // Proc. Nat. Acad. Sci. 1996. V. 93. P. 3698.
5. *Dunn B.C., Meagher N.E., Rorbacher D.B.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 16425.
6. *Бучаченко А.Л.* // Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974. 246 с.
7. *Пирсон Р.* // Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979. 592 с.
8. *Naumann W., Molski A.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 1511.
9. *Хайрутдинов Р.Ф., Буштейн К.Я., Серпоне Н.* // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 1. С. 20.
10. *Henglein A.* // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 1861.
11. *Александров И.В., Смедарчина З.К.* // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 2. С. 185.
12. *Александров И.В., Гольданский В.И.* // Там же. 1982. Т. 1. № 3. С. 346.
13. *Bjerrum N.* // Z. Phys. Chem. 1924. B. 108. S. 82; 1925. B. 118. S. 251.
14. *Christiansen J.A.* // Ibid. 1924. B. 113. S. 35.
15. *North A.M.* // The Collision Theory of Chemical Reactions in Liquids. Methuen. L.; N.Y., 1964. 145 p.

16. *Энтелис С.Г., Тигер Р.П.* // Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973. С. 33.

17. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химический реакций. М.: Высш. школа, 1978. С. 88.

18. *Тимофеева Л.М., Кабанова Е.Ю., Мартыненко А.И., Топчиев Д.А.* // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 11. С. 39.

19. *Kuzovkov V.N., Kotomin E.A., von Niessen W.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 9486.

20. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* // Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.

21. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. С. 676.

22. *Williamson D.G., Cvetanovic R.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 2949.

23. *Вассерман А.* // Реакции Дильса–Альдера. М.: Мир, 1968. 133 с.

24. *Wasserman A.* // J. Chem. Soc. 1936. P. 1038.

25. *Wasserman A.* // Monatsh. 1952. B. 83. S. 543.

26. *Багдасарьян Х.С.* // Теория радикальной полимеризации. М.: Химия, 1959. 298 с.

27. *Schulz G.* // Macrovol. Chem. 1947. V. 1. P. 106.

28. *Карапутадзе Т.М., Шумский В.М., Кирш Ю.Э.* // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. А20. С. 1854.

29. *Мухамедзянова А.А.* // Кинетика реакций декансульфонадкислоты с углеводородами, спиртами, кетонами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т орган. химии УНЦ РАН, 1998. 32 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 229–233

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АНИЛИНА, *п*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И *п*-НИТРОАНИЛИНА 2,6-ДИХЛОРХИНОН-4-ХЛОРИМИДОМ

© 2001 г. Р. Венката Надх, Б. Сиама Сундар, П. С. Радхакришнамурти

Университет Нагарюна, Нагарюнанагар, Индия

Поступила в редакцию 25.01.99 г.

Исследована кинетика окисления анилина, *п*-аминобензойной кислоты и *п*-нитроанилина 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом в водном растворе уксусной кислоты. Установлено, что реакция протекает последовательно – через стадии окисления HOCl (продуктом гидролиза 2,6-дихлорхинон-4-хлоримида) и 2,6-дихлорхиноном. Установлено, что реакции имеют первый порядок как по окислителю, так и по субстрату. Обнаружено, что в случае *п*-аминобензойной кислоты и *п*-нитроанилина при использовании $HClO_4$ в исследуемом диапазоне концентраций скорость реакции не зависит от концентрации ионов водорода. При окислении анилина выявлена слабая обратная зависимость от $[H^+]$: снижение pH вызывает увеличение скорости реакции. Показано, что при окислении *п*-аминобензойной кислоты и *п*-нитроанилина величина pH не влияет на скорость протекания реакции в ацетатном буфере. В качестве первичных продуктов реакции получены соответствующие гидразобензолы, дающие затем конечный продукт – азобензол. Описан механизм, объясняющий полученные результаты.

Кинетика окисления иона тиоцианата 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом описана в [1]. В данной работе рассматривается окисление 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом анилина, *п*-аминобензойной кислоты и *п*-нитроанилина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Базовый раствор 2,6-дихлорхинон-4-хлоримида готовили, растворяя реактив марки "х. ч." (Fluka) в ледяной уксусной кислоте. Использовали анилин, *п*-аминобензойную кислоту и *п*-нитроанилин фирмы BDH AnalaR с последующей дистилляцией анилина и рекристаллизацией *п*-аминобензойной кислоты и *п*-нитроанилина. Все используемые реагенты, кислоты, растворители марки "ч. д. а.".

Аликвоты в реакционной смеси анализировали иодометрическим методом. Реакционную смесь (5.0 мл), содержащую 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид, отбирали пипеткой через различные промежутки времени в смесь раствора иодида калия, не содержащего иодат, и разбавленной серной кислоты (2 н. раствор) в атмосфере диоксида углерода. Высвободившийся иод оттитровывали стандартным раствором тиосульфата до исчезновения голубой окраски – точки конца титрования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические данные показали, что в 100%-ной уксусной кислоте протекает исключительно реакция окисления анилина 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом, т.е. в этом случае N-галогензамещенное соединение не подвергается гидролизу, и реакция сводится только к окислению анилина негидролизованным 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом. Борная кислота не оказывает влияния на скорость реакции.

В водном растворе уксусной кислоты реакция проходит в две стадии: (а) окисление анилина HOCl, образовавшейся при гидролизе 2,6-дихлорхинон-4-хлоримида, и (б) конкурентное окисление анилина 2,6-дихлор-*п*-бензохиноном, также являющимся продуктом гидролиза 2,6-дихлорхинон-4-хлоримида.

Кроме того, при взаимодействии 2,6-дихлорхинон-4-хлоримида и анилина в растворе уксусной кислоты образуется побочный продукт – индоанилин. Это подтверждают и кинетические данные, полученные при изучении реакции в присутствии борной кислоты. Ранее при исследовании действия замещенных фенолов, таких как пиридоксин и 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид, было обнаружено, что присутствие борной кислоты подавляет реакцию сочетания, в результате которой образуется индофенол [2]. В качестве причины авторы [2] указывают на комплесообразование между OH- и CH_2OH-группами и борной кислотой, что приводит к блокированию *пара*-положения фенольной группы, вследствие чего протекание реакции сочетания с 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом становится невозможным. Причина увеличения скорости реакции в присутствии борной кислоты в случае анилина совершенно в другом, поскольку анилин не содержит концевых гидроксильных групп. Однако и в этом случае действие азотистых

Таблица 1. Окисление анилина 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом при концентрациях субстрата, превышающих концентрацию окислителя

Варьируемый компонент	Концентрация варьируемого компонента	$k_1 \times 10^5$, c^{-1}	$k_1' \times 10^5$, c^{-1}
Окислитель (при 0.015 М анилина)	0.00025 М	29.30	24.27
	0.0005 М	28.78	25.73
	0.001 М	31.36	26.83
Анилин	0.0025 М	5.75	4.69
	0.005 М	10.22	8.10
	0.01 М	21.87	16.81
	0.015 М	28.78	25.73
AcOH	5%	32.61	27.14
	10%	20.15	14.71
	20%	10.22	8.10
	40%	2.34	1.83
Ацетат натрия	0.01 М	7.52	4.31
	0.02 М	10.22	8.10
	0.05 М	14.64	11.47
	0.10 М	27.06	17.52
	0.20 М	40.03	25.25
Температура (при 0.05 М NaOAc)	40°C	14.64	11.47
	50°C	26.48	17.51
	60°C	78.57	25.88
$HClO_4$ (при 5% AcOH)	0.0001856 М	16.92	12.26
	0.0003712 М	15.70	12.40
	0.0030224 М	12.66	9.02
	0.0060488 М	8.45	6.66
Изменение среды	$[HClO_4] = 7.5 \times 10^{-4}$М	[Анилин] = 5×10^{-3} М	[Окислитель] = 5×10^{-4} М
	20% AcOH	6.21	3.58
	20% EtOH	52.39	36.72

Примечание. Условия реакции: 5×10^{-4} М 2, 6-дихлорхинон-4-хлоримида, 5×10^{-3} М анилина, 20% AcOH, 0.02 М ацетата натрия, 40°C.

соединений, таких как пиридин, хинолин и изохинолин, образующих бораты с борной кислотой, по-видимому, идентично, поскольку значения pK_a всех этих оснований близки. Образование боратов происходит независимо от температуры реакции в диапазоне от 0 до 115°C [3].

Если приводимые выше данные верны, то, очевидно, что *пара*-положение в молекуле анилина в присутствии борной кислоты не будет активироваться для участия в реакции сочетания. Таким образом, молекулы анилина будут иметь больше возможности участвовать в основном процессе окисления, приводящем к образованию гидразобензолов и конечных продуктов реакции – азобензолов. Образование азобензолов в качестве конечных продуктов наблюдалось ранее многими авторами при исследовании окисления анилина тетраацетатом свинца [4, 5], хлорамином-Т [6] и таллием(III) [7]. Следовательно, существуют две различные причины, вызывающие увеличение скорости реакции в случае пиридоксина и анилина. Однако общим фактором является отсутствие реакции сочетания с 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом в *пара*-положении субстрата. Робинсон [3] установил, что органические основания, такие как пиридин, хинолин и изохинолин, образуют с борной кислотой бораты. Последние были исследованы методом дифракции рентгеновских лучей, что позволило идентифицировать бораты и установить их структуру, т.е. приведенное ранее заключение о взаимодействии борной кислоты с анилином, чья основность близка по значению к основности хинолина, подтверждается.

Таблица 2. Окисление анилина 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом при концентрациях субстрата, меньших концентраций окислителя

Варьируемый компонент	Концентрация варьируемого компонента	$k_1 \times 10^5$, c^{-1}	$k_1' \times 10^5$, c^{-1}
Окислитель	0.0005 M	2.58	
	0.0010 M	3.03	
	0.0015 M	2.76	
Анилин	0.000625 M	0.16	
	0.000125 M	0.34	
	0.00025 M	0.75	
	0.0005 M	2.58	
	0.00075 M	4.53	1.68
	0.0010 M	6.75	2.20
	0.0015 M	7.33	5.43
	0.0020 M	11.07	8.03
AcOH	5%	2.58	
	10%	1.28	
	20%	0.80	
	40%	0.25	
Ацетат натрия	0.02 M	2.58	
	0.05 M	3.65	
	0.10 M	4.92	
	0.20 M	9.21	
$HClO_4$	0.0007561 M	1.30	
	0.0030228 M	0.94	

Примечание. Условия реакции: 5×10^{-4} M 2,6-дихлорхинон-4-хлоримида, 5×10^{-4} M анилина, 5% AcOH, 0.02 M ацетата натрия, 40°C.

Таблица 3. Окисление *n*-аминобензойной кислоты 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом

Варьируемый компонент	Концентрация варьируемого компонента	$k_1 \times 10^5$, c^{-1}	$k_1' \times 10^5$, c^{-1}
Окислитель (при 0.015 M *n*-аминобензойной кислоты)	0.00025 M	19.28	8.56
	0.0005 M	15.78	8.87
	0.01 M	17.22	9.72
	0.015 M	17.44	10.91
n-аминобензойная кислота	0.0025 M	3.01	1.54
	0.005 M	5.74	4.42
	0.02 M	10.02	7.04
	0.015 M	15.78	8.87
AcOH	5%	8.25	6.07
	20%	5.74	4.42
	40%	1.45	1.01
Ацетат натрия	0.01 M	5.72	3.705
	0.02 M	5.74	4.42
	0.05 M	6.09	4.54
	0.10 M	7.85	5.74
	0.20 M	8.76	5.57
	0.30 M	8.98	5.28
Температура (при 0.05 M NaOAc)	40°C	6.09	4.54
	50°C	14.07	7.89
	60°C	20.05	11.1
$HClO_4$	0.00075 M	4.59	2.68
	0.0015 M	5.38	2.03

Примечание. Условия реакции: 5×10^{-3} M 2,6-дихлорхинон-4-хлоримида, 5×10^{-3} M субстрата, 20% AcOH, 0.02 M ацетата натрия, 40°C.

Таким образом, увеличение скорости окисления анилина, наблюдаемое в присутствии борной кислоты, получает разумное объяснение. Далее было установлено, что в 100%-ной уксусной кислоте реакция сочетания не протекает (подтверждается отсутствием изменения скорости реакции при добавлении борной кислоты). Следовательно, совершенно очевидно, что борная кислота ускоряет течение реакции за счет подавления реакции образования индоанилина (реакция сочетания), обеспечивая более активное участие молекул анилина в окислении 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом.

Установлено, что в случае окисления анилина реакция имеет следующие порядки: первый – по анилину и первый – по окислителю. Скорость реакции уменьшается с увеличением процентного содержания уксусной кислоты и возрастает с повышением концентрации ацетата натрия (табл. 1, 2). Это указывает на то, что изучаемая реакция имеет диполь-дипольный характер и зависит от величины pH. Скорость реакции определяется только одной стадией окисления в случае, если концентрация окислителя выше или равна концентрации субстрата. Когда концентрация субстрата превышает концентрацию окислителя, скорость реакции зависит от двух стадий, поскольку реакция идет до конца, так как расходуется весь окислитель. Для реакции получено стехиометрическое соотношение 2 : 1. Это подтверждается серией экспериментов, проведенных в диапазоне концентраций анилина от 6.25×10^{-5} до 5×10^{-4} M при постоянной концентрации 2,6-дихлорхинон-4-хлоримида, равной 5×10^{-4} M. Реакция фактически останавливается при расходовании от 6 до 50% окислителя в экспериментах с указанными концентрациями реагентов.

Скорость реакции уменьшается с увеличением концентрации $HClO_4$, хотя не очень сильно – в 2 раза при 30-кратном увеличении концентрации $HClO_4$. Это означает, что активными молекулами являются свободные молекулы анилина. При смене среды проведения реакции от 20%-ного раство-

Таблица 4. Окисление *n*-нитроанилина 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом

Варьируемый компонент	Концентрация варьируемого компонента	$k_1 \times 10^5$, c^{-1}	$k_1' \times 10^5$, c^{-1}
Окислитель (при 0.015 М *n*-нитроанилина)	0.00025 М	0.94	0.9
	0.0005 М	1.17	1.00
	0.01 М	1.35	1.28
	0.015 М	1.51	1.40
n-нитроанилин	0.005 М	0.43	0.39
	0.010 М	0.75	0.70
	0.015 М	1.17	1.00
	0.02 М	1.5	1.40
AcOH	5%	1.01	0.94
	10%	0.71	0.69
	20%	0.43	0.39
Ацетат натрия	0.02 М	0.43	0.39
	0.05 М	0.42	0.38
	0.10 М	0.47	0.41
Температура (при 0.15 М *n*-нитроанилина)	40°C	1.17	1.00
	50°C	1.75	1.67
	60°C	3.13	2.94
$HClO_4$	0.00075 М	0.58	0.50
	0.0015 М	0.64	0.43

Примечание. 5×10^{-4} М 2, 6-дихлорхинон-4-хлоримида, $5 \times \times 10^{-3}$ М субстрата, 20% AcOH, 0.02 М ацетата натрия, 40°C.

ра уксусной кислоты на 20%-ный раствор этилового спирта скорость реакции возрастает. Скорость первой стадии окисления превышает скорость второй стадии, что, по-видимому, вызвано различными значениями редокс-потенциалов гидролизованных форм HOCl и 2,6-дихлорхинон-4-хлоримида.

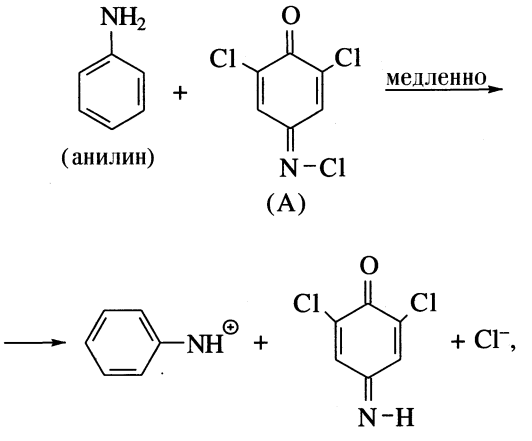
В случае окисления *n*-аминобензойной кислоты 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом обнаружено, что реакция имеет первый порядок по окислителю и по субстрату (*n*-аминобензойная кислота). Скорость протекания реакции не зависит от концентрации ацетата натрия, что подтверждается также отсутствием зависимости от концентрации хлорной кислоты. Скорость реакции уменьшается с возрастанием концентрации уксусной кислоты. Существенно, что реакции протекают в две стадии в водной среде, аналогично окислению анилина: (а) окисление *n*-аминобензойной кислоты HOCl (продуктом гидролиза 2,6-дихлорхинон-4-хлоримида) и (б) окисление *n*-аминобензойной кислоты 2,6-дихлорхиноном (также продуктом гидролиза 2,6-дихлорхинон-4-хлоримида).

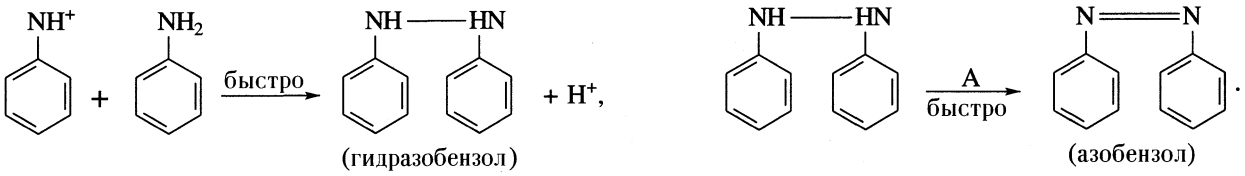
При окислении *n*-нитроанилина 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом реакция так же, как и в предыдущих двух случаях, имеет первый порядок по окислителю и по субстрату. Увеличение концентрации ацетата натрия и хлорной кислоты не оказывает влияния на течение реакции. Скорость реакции снижается по мере возрастания процентного содержания уксусной кислоты.

Структура и реакционная способность. Установлено, что скорость реакции уменьшается при переходе от анилина к *n*-нитроанилину (табл. 2–4). Реакционная способность уменьшается в ряду: анилин > *n*-аминобензойная кислота > *n*-нитроанилин. Зависимость $\lg k$ от σ имеет практически линейный характер. Это указывает на то, что присутствие электроноакцепторных групп снижает скорость реакции. Обнаружено, что в 100%-ной уксусной кислоте происходит окисление анилина самим 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом (А). В водном растворе имеют место два процесса: 1) окисление анилина HOCl, 2) окисление анилина 2,6-дихлорхиноном.

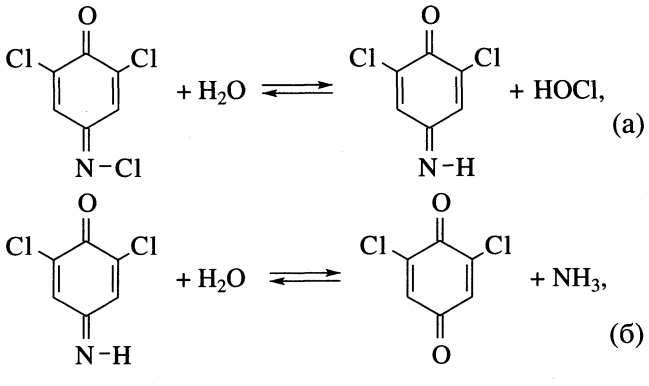
Показано, что во втором случае скорости реакции значительно меньше скоростей первого процесса окисления анилина и *n*-аминобензойной кислоты. В случае *n*-нитроанилина реакции значительно замедлены. Скорость первой стадии окисления немного выше, чем второй. Тенденции очевидны во всех случаях. Но степень снижения гораздо меньше в случае *n*-нитроанилина. Возможно, что, когда субстрат очень сильно дезактивирован ($\sigma = +0.778$), как в случае *n*-нитроанилина, скорости взаимодействия с HOCl и 2,6-дихлорхиноном не четко указывают на различные реакционные способности двух окисляющих форм, а именно HOCl и 2,6-дихлор-*n*-бензохинона, хотя тенденции ясны. В случае анилина и *n*-аминобензойной кислоты различие в скоростях с очевидностью указывает на разные активности окисляющих форм, при этом первая ступень окисления HOCl протекает быстрее, чем вторая ступень окисления 2,6-дихлор-*n*-бензохиноном (Б).

Механизм реакции в неводной среде:

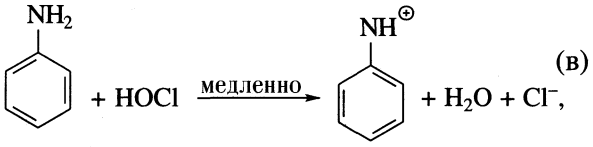




В водной среде механизм реакции может быть записан в следующем виде:

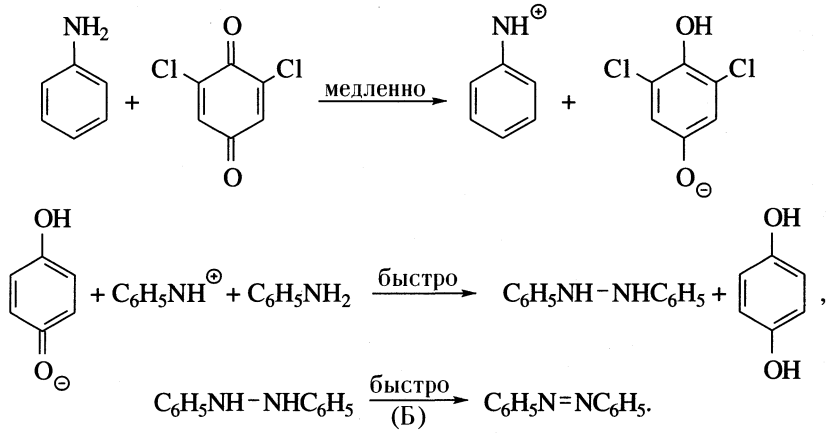


$$NH_3 + HX \longrightarrow NH_4X,$$



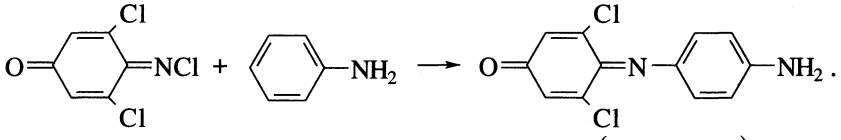
$$C_6H_5NH^+ + C_6H_5NH_2 \xrightarrow{\text{быстро}} C_6H_5NH-NHC_6H_5 + H^+,$$

$$C_6H_5NH-NHC_6H_5 \xrightarrow[\text{быстро}]{HOCl} C_6H_5N=NC_6H_5,$$
(азобензол)



$$C_6H_5NH-NHC_6H_5 \xrightarrow[(Б)]{\text{быстро}} C_6H_5N=NC_6H_5.$$

Побочная реакция в водной среде протекает по схеме:



Описанная выше последовательность реакций объясняет образование продуктов как в водной, так и в неводной средах. Реакция идет за счет переноса электрона на стадии, определяющей скорость реакции, дающей катион RNH^+, который на быстрой стадии дает гидразобензол, на последней стадии превращающийся в азобензол. Подтверждением того, что эта ступень определяет скорость реакции с учетом ионного механизма, является наблюдаемое значение $\rho = -3.25$. Отрицательное значение ρ предполагает, что электроноакцепторные группы тормозят процесс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Neeraja V., Venkata Nadh R., Syama Sundar B., Radhakrishnamurti P.S.* // Oxdn. Comm. In press.
2. *Scudi J.V., Bastedo W.A., Webb T.J.* // J. Biol. Chem. 1940. V. 136. P. 399.
3. *Robinson M.T.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 60. P. 120.
4. *Pausacker K.H., Riggs N.V.* // J. Chem. Soc. 1953. P. 1989; 1954. P. 3122.
5. *Pausacker K.H., Scroggie J.G.* // Ibid. 1954. P. 4003.
6. *Radhakrishnamurti P.S., Prasada Rao M.D.* // Indian J. Chem. 1976. V. 14. P. 790.
7. *Radhakrishnamurti P.S., Pati S.N.* // Ibid. 1980. V. 19A. P. 980.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 234–237

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

НАНЕСЕННЫЕ СЕРЕБРЯНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 2001 г. О. В. Водянкина, Г. А. Воронова, А. С. Князев, С. Л. Лускина, Е. В. Безруков, Л. Н. Курина

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 16.08.99 г.

Исследована каталитическая активность нанесенных серебряных катализаторов парциального окисления этиленгликоля. Показано, что добавление SiO_2 в состав носителя приводит к стабилизации активного компонента на поверхности катализатора в высокодисперсном состоянии и способствует увеличению концентрации кислотных центров, повышая каталитическую активность системы.

Процесс парциального окисления этиленгликоля (ЭГ) в глиоксаль (ГО) осуществляется в области повышенных температур (~550–600°С) на массивных серебряных и двухслойных Cu–Ag-катализаторах [1]. Использование нанесенных катализаторов позволяет предотвратить спекание поверхности массивных серебряных каталитических систем, получаемых на основе электролитических кристаллов Ag, при парциальном каталитическом окислении спиртов [2]. Однако при нанесении серебра на носитель происходит снижение селективности процесса, возрастает углеотложение на поверхности катализатора [3]. В литературе отсутствуют систематические данные по изучению влияния природы, структурных свойств носителей на процесс окисления этиленгликоля в глиоксаль. В качестве оптимального носителя в ряде работ [4–6] предлагается использовать SiC. Однако все каталитические данные, приводимые в этих работах получены при значительном разбавлении реакционной смеси инертным газом – азотом: соотношение компонентов ЭГ : O_2 : H_2O : N_2 = = 1 : 1.45 : 3.4 : 35. Сопоставлять такие данные с реальной системой, в которой разбавление азотом значительно меньше, чрезвычайно сложно. Авторами [7, 8] проведено сопоставление активности нанесенных Ag-катализаторов, полученных на основе пемзы (корундо-муллитового носителя) и угля в процессе окисления ЭГ. Перечисленные системы не охватывают всего диапазона возможных систем, используемых в качестве носителей для процессов парциального окисления спиртов.

Цель настоящей работы – исследование каталитической активности нанесенных серебряных катализаторов в процессе парциального окисления ЭГ в глиоксаль, изучение влияния природы, химического состава, структурных свойств алюмосиликатных носителей на выход целевого продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесенные каталитические системы приготовлены с использованием следующих методов: термическое разложение нитрата серебра [9]; метод горячей пропитки носителя раствором нитрата серебра с последующим высушиванием в течение 3 ч при 200°С и прокаливанием в течение 2 ч при 600°С. Также применялись методы полного и дробного химического восстановления серебра на поверхности носителя [10] с последующим высушиванием в течение 3 ч при 200°С и прокаливанием в течение 2 ч при 600°С. Каталитические системы на основе синтетических алюмосиликатных и корундовых носителей готовились из расчета 10 мас. % Ag. Пемзосеребряный катализатор (ПСК) получался методом пропитки носителя раствором $AgNO_3$ с последующим термическим разложением при 600°С, содержание Ag составляло 40 мас. %.

Таблица 1. Структурные характеристики носителей

№	Носитель	x, мас. %	s, м^2/г	ρ, г/см^3	r, Å
1	Корунд I	100	0.6	0.75	12500
2	Корунд II	100	2.2	0.9	1000 ~10000
3	Алюмосиликат I	20	1.3	0.71	–
4	Алюмасиликат II	60	4.3	0.76	–
5	Пемза	30	1.5	0.35	7000
6	Пористый кристобалит	0	3.5	0.51	1260

Примечание. Образцы 1–4 и 6 – приготовлены в Институте катализа СО РАН (г. Новосибирск); s – удельная поверхность, ρ – насыпная масса, r – средний радиус пор, x – содержание α-Al_2O_3 в носителе α-Al_2O_3/SiO_2.

Таблица 2. Сравнение каталитической активности нанесенных серебряных катализаторов, приготовленных различными способами

Способ приготовления	Ag, %	t, °C	$K_{ЭГ}$, %	$B_{ГА}$, %	$B_{ГО}$, %	$B_{ФД}$, %	B_{CO}, %	B_{CO_2}, %
Корунд I								
I	7.3	580	87.5	4.5	35.1	7.1	11.0	12.9
		600	90.3	4.6	42.8	8.3	15.2	17.6
II	3.2	580	86.8	4.3	16.7	15.7	16.8	12.5
		600	89.0	0.5	24.8	20.3	23.6	17.6
Пористый кристобалит								
I	8.2	580	80.4	1.0	23.2	37.5	9.2	6.7
		600	81.3	0.7	28.6	38.7	9.7	6.1
III	7.0	510	58.0	0.3	16.8	10.2	7.2	7.1
		580	78.2	0.2	17.0	19.3	17.8	9.6
		610	89.8	0.2	17.9	25.5	27.1	9.4

Обозначения: $K_{ЭГ}$ – конверсия ЭГ, $B_{ГА}$ – выход гликолевого альдегида, $B_{ГО}$ – выход глиоксаля, $B_{ФД}$ – выход формальдегида, B_{CO} и B_{CO_2} – выходы CO и CO_2 соответственно. Способы приготовления: I и III – дробное и полное химическое восстановление соответственно, II – термическое разложение.

Исследование каталитической активности проводилось на проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора в адиабатическом режиме [2]. Анализ газообразных и жидких продуктов осуществлялся хроматографически [11]. В качестве носителей использовались синтетические алюмосиликаты различного состава и пемза. Структурные характеристики носителей приведены в табл. 1.

Кислотные свойства поверхности образцов определялись методом потенциометрического титрования этилатом калия в среде обезвоженного диметилформамида [12]. В качестве измерительного использовался платиновый электрод, электрод сравнения – каломельный. Расчет концентрации кислотных центров проводился методом графического дифференцирования потенциометрических кривых.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что метод нанесения серебра оказывает существенное влияние на процессы парциального окисления спиртов в карбонильные соединения, поскольку серебро находится на поверхности не в виде пленки, а образует кристаллиты размерами от 50 до 90 нм [2, 7, 8]. В результате часть поверхности носителя остается открытой, что способствует протеканию неселективных процессов окисления спиртов, приводит к углеотложению и снижению общей активности каталитических систем.

Из данных табл. 2 видно, что методы химического восстановления позволяют получить нанесенные серебряные катализаторы с наименьшими потерями активного компонента. Применение методов разложения и горячей пропитки приводит к разрушению гранул синтетических алюмосиликатных носителей при прокаливании катализаторов при 600°C. Часть серебра при использовании этих методов нанесения проникает внутрь гранулы и становится недоступной для реагентов при проведении процесса. Применение методов химического восстановления (полного и дробного) позволяет снизить потери активного компонента и получить катализаторы с более высоким содержанием серебра (табл. 2). При сопоставлении каталитической активности нанесенных систем, приготовленных различными способами, показано, что наиболее эффективны катализаторы, полученные дробным химическим восстановлением серебра на поверхности носителя (табл. 2). Наблюдается уменьшение выхода побочных продуктов (формальдегида и ацетальдегида), селективность по глиоксалю увеличивается. Положительный эффект может быть связан с более полным покрытием поверхности носителя активным компонентом при использовании метода дробного химического восстановления. В дальнейших исследованиях каталитической активности различных нанесенных систем все образцы готовились именно этим методом.

Согласно ранее проведенным исследованиям активности Ag- и Ag–Cu-катализаторов [1, 13], наибольшее влияние на процесс окисления ЭГ в глиоксаль оказывает содержание кислорода в реакционной смеси. Поэтому сопоставление активности проводилось при варьировании мольного

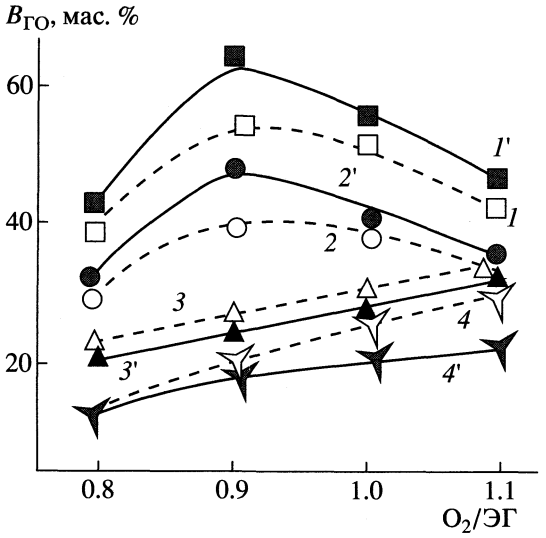


Рис. 1. Каталитическая активность нанесенных серебряных катализаторов (*1*, *1'* – алюмосиликат II, *2*, *2'* – ПСК, *3*, *3'* – кристобалит, *4*, *4'* – корунд II) в зависимости от содержания кислорода в реакционной смеси. Условия экспериментов: 580°C, N_2/ЭГ = 7, концентрация водного раствора ЭГ 40 мас. %; *1*–*4* – свежеприготовленный катализатор, *1'*–*4'* – катализатор, обработанный реакционной смесью в течение 5 ч.

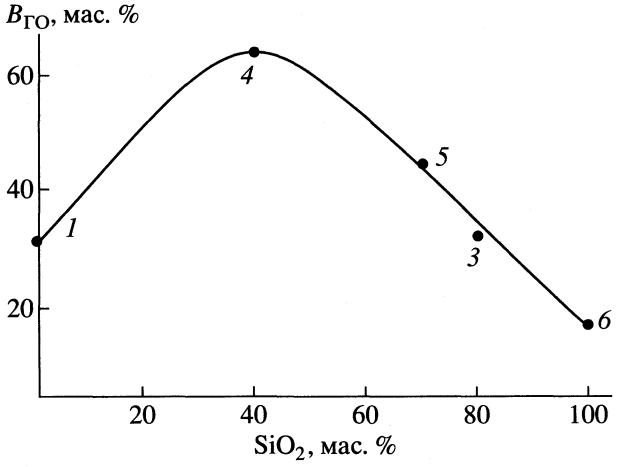


Рис. 2. Влияние химического состава носителя на каталитическую активность нанесенных Ag-катализаторов (нумерацию см. табл. 1). Условия экспериментов см. рис. 1.

соотношения O_2/ЭГ от 0.8 до 1.1. Полученные данные представлены на рис. 1. Показано, что с увеличением содержания кислорода в реакционной смеси выход глиоксаля на алюмосиликатных каталитических системах проходит через максимум при соотношении O_2/ЭГ ~ 0.9. Дальнейший рост содержания кислорода приводит к снижению селективности по целевому продукту за счет увеличения доли процессов глубокого окисления до оксидов углерода. На катализаторах, приготовленных на основе индивидуальных оксидов (SiO_2 и Al_2O_3), наблюдается незначительное увеличение выхода целевого продукта с ростом содержания кислорода в реакционной смеси.

На рис. 1 показано влияние времени обработки реакционной смесью на активность нанесенных катализаторов. Если с течением времени на ПСК происходит рост показателей процесса, то нанесенные на корунд и кристобалит каталитические системы со временем теряют активность в процессе окисления этиленгликоля в глиоксаль. Это может быть связано с агрегированием серебра под воздействием высокой температуры и реакционной среды на поверхности корундовых носителей и кристобалита. Известно, что на корундах и особенно на оксиде кремния (кристобалит) значительная часть нанесенного серебра агрегирована в крупные частицы, которые под воздействием жестких температурных условий реакции способны к дальнейшему укрупнению [12].

На рис. 2 показано влияние химического состава носителей на каталитическую активность нанесенных Ag-систем. С увеличением содержания оксида кремния выход целевого продукта проходит через максимум. Наиболее эффективным из изученной группы каталитических систем является носитель, в составе которого содержание оксида кремния достигает 40%. По данным [14], полученным при изучении ИК-спектроскопическим методом адсорбции CO на Ag-катализаторах, нанесенных на алюмосиликаты, корунд, SiO_2 и MgO, наиболее высокодисперсное и положительно заряженное состояние серебра достигается при использовании алюмосиликатных носителей. Стабилизация $Ag^{\delta+}$ связана с лигандным влиянием кислорода решетки носителя. Как известно [12], в алюмосиликатных системах ион алюминия способен замещать ион кремния в кремнийкислородном тетраэдре, что создает дефекты замещения кристаллической решетки оксида кремния и сопровождается изменением лигандного влияния кислорода на частицы серебра. Ранее было показано [15], что взаимодействие спиртов с поверхностью серебра протекает по донорно-акцепторному механизму на льюисовских активных центрах типа $Ag^{\delta+}$. Эти центры способны образовываться в результате взаимодействия с кислородом газовой фазы либо под влиянием кислорода решетки носителя [14]. Метод неводного потенциометрического титрования позволяет оценить концентрацию и силу кислотных центров на поверхности катализатора. В соответствии с количеством скачков потенциала на кривой титрования определяется число кислотных центров поверхности исследуемых образцов, различающихся по силе. В первую очередь оттитровываются наиболее сильные кислотные центры, затем – более слабые [12].

Согласно полученным данным (табл. 3), поверхность массивного Ag-катализатора характе-

Таблица 3. Концентрация кислотных центров I–IV на поверхности серебряных катализаторов ($N \times 10^{-3}$, $м^{-2}$)

Образец	I	II	III	IV	I	II	III
	Свежий				Обработанный реакционной смесью		
Ag (кристал.)	6.28	8.46	4.9	8.64	4.32	7.26	7.46
Ag/пемза	0.42	0.99	0.99	1.06	0.58	5.45	2.23
Ag/алюмосиликат II	0.63	2.14	2.13	–	0.56	2.99	2.43
Ag/корунд II	0.06	0.45	0.55	0.51	0.04	0.16	–
Ag/корунд I	0.05	0.28	1.19	–	0.05	0.27	–

ризуется наибольшей суммарной концентрацией кислотных центров, что согласуется с высокими значениями селективности по целевому продукту по сравнению с нанесенными катализаторами [1]. Появление кислотных центров на поверхности массивного серебряного катализатора обусловлено адсорбцией и диффузией атомарного кислорода в объем серебра при взаимодействии образца с реакционной средой [16]. Образцы катализаторов, приготовленные на основе алюмосиликатных носителей, обладают более высокой концентрацией кислотных центров по сравнению с каталитическими системами на основе индивидуального α-Al_2O_3. Под воздействием реакционной смеси наблюдается увеличение кислотных свойств алюмосиликатных систем, особенно кислотных центров умеренной силы (II и III). На корундовых системах происходит снижение кислотных свойств, что может быть связано с агрегированием серебра на поверхности носителя. Следует отметить, что каталитическая активность нанесенных серебряных систем в процессе окисления этиленгликоля в глиоксаль для алюмосиликатных образцов также увеличивается под воздействием реакционной среды (рис. 1).

Таким образом, в результате изучения влияния свойств алюмосиликатных носителей на селективность нанесенных Ag-катализаторов в процессе окисления этиленгликоля в глиоксаль показано, что добавление SiO_2 в состав носителя приводит к стабилизации активного компонента на поверхности катализатора в высокодисперсном состоянии, повышая каталитическую активность системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А. и др.* // Хим. пром-сть. 1997. № 12. С. 802.
2. *Брайловский С.М., Темкин О.Н., Трофимова И.В.* // Проблемы кинетики и катализа. 1985. Т. 19. С. 146.
3. *Курина Л.Н., Кузнецова О.Г., Аркатова Л.А. и др.* // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1998.
4. *Gallezot P., Tretjak S., Christidis Y. et al.* // J. Catal. 1993. V. 142. P. 729.
5. *Gallezot P., Tretjak S.* // Catal. Lett. 1992. V. 13. P. 305.
6. *Deng J., Wong J., Xu X.* // Ibid. 1996. V. 36. P. 207.
7. *Кондратьев Д.В.* Закономерности каталитического синтеза карбонильных соединений окислением одноатомных и двухатомных спиртов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1993. 24 с.
8. *Кондратьев Д.В., Брайловский С.М., Темкин О.Н.* Закономерности окисления этиленгликоля в газовой фазе на серебряных катализаторах. М., 1990. 18 с. – Деп. ВИНИТИ № 278ХР91.
9. *Сахаров А.А., Каратаева О.В., Курина Л.Н.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 435.
10. *Беленский М.А., Иванов А.Ф.* Электроосаждение металлических покрытий. М.: Металлургия, 1985. 288 с.
11. *Водянкина О.В., Галанов С.И.* // Зав. лаб. 1995. № 8. С. 12.
12. *Белоусова В.Н., Кузнецова О.Г., Курина Л.Н.* // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 59. № 4. С. 921.
13. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Изатулина Г.А. и др.* // Там же. 1997. Т. 72. № 12. С. 2007.
14. *Пестряков А.Н., Давыдов А.А., Курина Л.Н.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1813.
15. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Судакова Н.Н. и др.* // Там же. 1993. Т. 72. № 3. С. 521.
16. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Судакова Н.Н.* // Поверхность. 1998. № 11. С. 107.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 238–244

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 543.422:541.128

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕГРАДАЦИЯ МОНОФТОРАЦЕТАТА МЕДИ В ПОЛОСТЯХ ЦЕОЛИТА ПО ДАННЫМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2001 г. А. И. Болталин*, Е. Е. Князева*, Е. А. Жилинская**, Д. Курко**, А. Абукаис**, Б. В. Романовский*

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

**Университет Литтораль, Лаборатория катализа и окружающей среды, Дюнкерк, Франция

Поступила в редакцию 14.09.99 г.

Термовакуумная и термоокислительная деградация биядерного монофторацетатного комплекса $Cu_2(CFH_2COO)_4$, адсорбированного на цеолите типа Y, исследована методами термогравиметрии, дифференциального термического анализа, спектроскопии. Показано, что невысокие температуры, при которых происходит деструкция адсорбированного комплекса (240–250°C), а также преимущественная локализация процесса в больших полостях цеолита препятствуют образованию больших частиц конечного продукта (оксида меди) и обеспечивают тем самым его высокую дисперсность в матрице.

Кластеры металлов и оксидов, закрепленные на поверхности носителей с развитой поверхностью представляют значительный интерес как высокоактивные и селективные каталитические системы, которые благодаря высокой дисперсности частиц активного компонента и однородности их состава приближаются по своим свойствам к молекулярным катализаторам. Однако традиционный способ получения нанесенных катализаторов путем восстановления или окисления соединения-предшественника, предварительно адсорбированного на носителе, до металла или оксида, как правило, не обеспечивает достаточно высокой дисперсности этого компонента. Поэтому в последние годы получил распространение метод получения кластерных катализаторов, где в качестве соединений-предшественников используют полиметаллические гомо- или гетероядерные комплексы с лабильными органическими или карбонильными лигандами. Существенное снижение температуры разложения таких соединений в восстановительных или окислительных средах позволяет получать нанесенные системы с высокодисперсным металлом или оксидом [1–5]. С другой стороны, использование молекулярных сит типа цеолитов как носителей при получении кластерных систем дает дополнительные преимущества, поскольку в микропорах таких матриц вероятность агрегации активного компонента и уменьшения его дисперсности существенно меньше, чем для макропористых носителей.

В связи с этим в настоящей работе была детально исследована последовательность образования различных координационных состояний переходного металла в процессе термического окислительного разложения биядерного комплекса меди(II) – монофторацетата, предварительно адсорбированного на цеолите типа Y.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллический моногидрат биядерного монофторацетата меди(II) состава $Cu_2(CFH_2COO)_4$, далее обозначаемого как CuFAc, получали из монофторуксусной кислоты и основного карбоната меди(II) по следующей методике. К карбонату меди приливали 50%-ный водный раствор монофторуксусной кислоты (1.5-кратный избыток к стехиометрии). Полученный после растворения карбоната раствор упаривали в вакууме при 100°C, выпавшие светло-зеленые кристаллы моногидрата отделяли от маточного раствора и сушили в вакууме. В качестве носителя использовали цеолит NaY с мольным отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 5.1$. Порошок носителя предварительно спрессовывали в таблетки, измельчали и отбирали фракцию частиц 0.25–0.5 мм, которые затем прокаливали на воздухе при 550°C в течение 6 ч. Монофторацетатный комплекс меди наносили на цеолит из его водного раствора методом влагоемкости, при этом количество комплекса в используемом растворе подбирали таким образом, чтобы количество металла в готовом образце не превышало 1 мас. %. Полученный таким способом образец далее обозначается как CuFAc/NaY.

Термогравиметрический и дифференциальный термический (ТГ-ДТА) анализ проводили на приборе Netzsch STA 409 в токе сухого азота или воздуха (75 мл/мин). Навеска воздушно-сухого образца составляла ~50 мг, скорость нагрева варьи-

ровали от 2.5 до 5 К/мин. Спектры ЭПР получали на радиоспектрометре Bruker EMX в X-диапазоне с высокочастотной модуляцией 100 кГц. Величины g-факторов определяли путем одновременного измерения СВЧ и напряженности магнитного поля. Моделирование спектров ЭПР и расчет двойных нормированных интегралов проводили с помощью программ SYMFONIA и WINERP фирмы Bruker.

Спектры ЭПР исходного образца CuFAc/NaY и образцов, полученных из него путем термообработки в различных условиях, а также вакуумирования до давления 10^{-5} мм рт. ст., регистрировали при 77–293 К. Кроме того, были получены спектры ЭПР индивидуального исходного комплекса $Cu_2(CFH_2COO)_4$, нанесенного из разбавленного водного раствора на беззольный фильтр с последующим высушиванием при 20°С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При адсорбции на цеолите комплекса-предшественника молекулы последнего могут свободно проникать в каналы носителя и локализоваться в его больших полостях. Действительно, приближенная оценка эффективного размера молекулы CuFAc дает ~0.5 нм, что существенно меньше свободного диаметра "окон", ведущих в большие полости цеолита. Однако такие размеры комплекса не позволяют поместиться в каждой из этих полостей, имеющих размер ~1.1 нм, более чем двум его молекулам. Кроме того, при концентрации меди 1 мас. % в образце CuFAc/NaY, где атомы Cu присутствуют в виде биядерного монофторацетата, содержание комплекса в цеолите не превышает 15 молек./100 больших полостей (~2 молек./э. я.), что соответствует среднему расстоянию между молекулами CuFAc ~ 2.5 нм. Из этих оценок следует, что включение в большие полости более одной молекулы комплекса практически исключено, т.е. медь присутствует в образце главным образом в виде изолированных биядерных комплексов.

На рис. 1 и 2 представлены результаты, полученные при термической и термоокислительной обработке исходного образца CuFAc/NaY, в потоке азота и воздуха в виде дериватографических и термогравимерических кривых. (Для наглядности данные термогравиметрии представлены в дифференциальной форме.) На дериватограммах, полученных как в азоте (рис. 1), так и в воздухе (рис. 2), первый эндотермический пик в интервале 50–200°С с максимумом при 170°С совпадает с аналогичным пиком на кривой ДТГ, соответствующим потере ~25 мас. % образца, что позволяет с уверенностью отнести его к удалению физически сорбированной воды. Однако нагрев образца при более высоких температурах дает существенно разные результаты для инертной и окислительной среды.

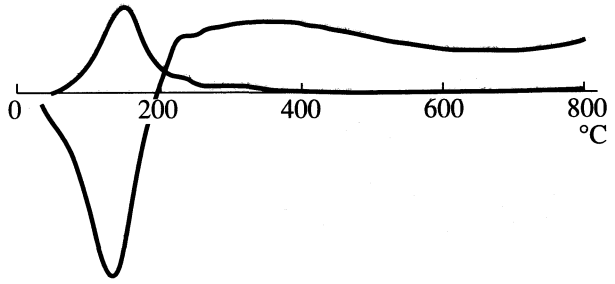


Рис. 1. Кривые ДТА–ДТГ для образца CuFAc/NaY, полученные в токе азота.

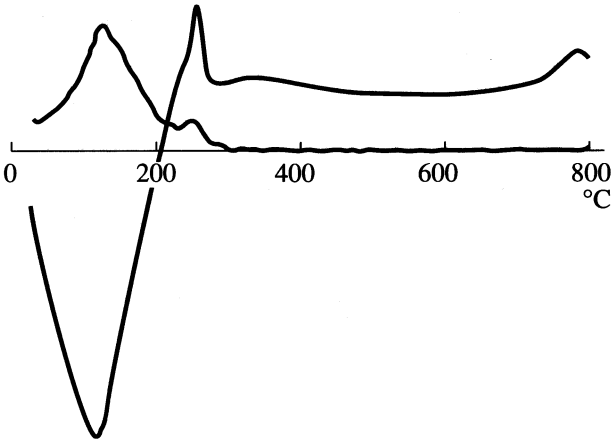


Рис. 2. Кривые ДТА–ДТГ для образца CuFAc/NaY, полученные в токе воздуха.

Действительно, из рис. 1 видно, что нагрев в азоте приводит к очень широкому экзопику в интервале 200–700°С, при этом изменения массы образца не фиксируется выше 400°С. Следовательно, термолиз монофторацетата меди в инертной среде дает только твердые нелетучие продукты такие, как оксид и карбонат меди, а также, возможно, и металлическая медь, поскольку ацетатные остатки могут играть роль восстановителя. В то же время из рис. 2 следует, что в окислительной среде при 220–280°С протекает интенсивное сгорание органической части металлокомплекса до летучих продуктов (оксиды углерода и вода), что отражается на кривой ДТГ в виде пика при 230°С. Следует отметить, что полная потеря массы образца CuFAc/NaY при его окислении в воздухе до 900°С, определенная из термогравиметрических данных, с точностью до 4 отн. % соответствует полному превращению биядерного монофторацетата меди в оксид меди. Последний результат весьма важен, так как он достаточно однозначно показывает, что при нагреве образца CuFAc/NaY монофторацетат меди, содержащийся в нем, не сублимируется и не выхо-

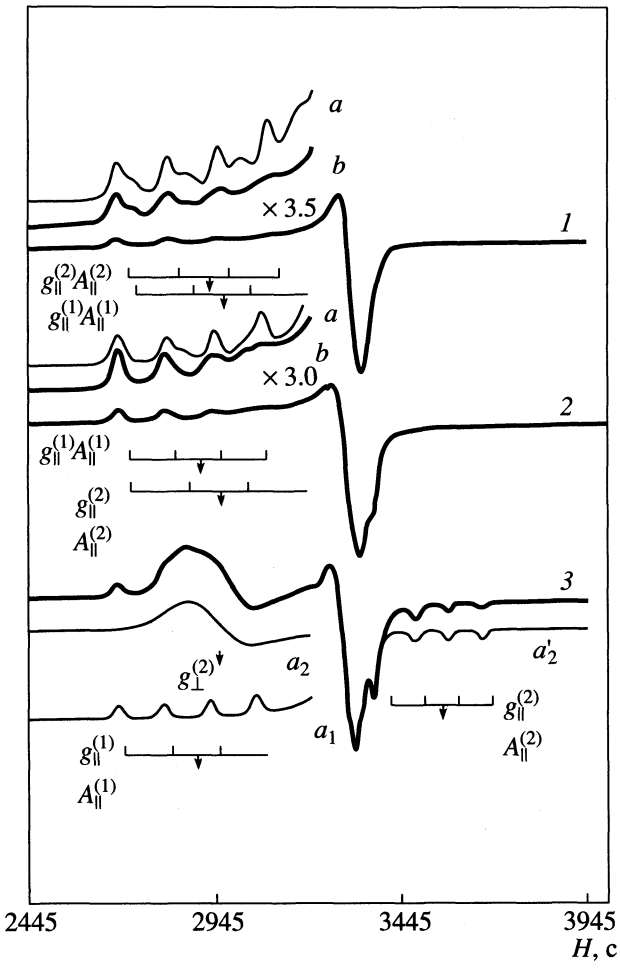


Рис. 3. Спектры ЭПР ионов Cu(II) в исходном комплексе $Cu_2(CFH_2COO)_4$, нанесенном на бумажный фильтр (*1*), в образце CuFAc/NaY воздушно-сухом (*2*), после окисления на воздухе при 200°C (*3*); *a*, a_1, a_2 – модельные спектры; *b* – увеличенные части спектров; схемами представлена часть наблюдаемых переходов СТС, полученных моделированием.

дит из цеолитного носителя, а только претерпевает термолиз и окисление.

Таким образом, на основании данных ДТА–ДТГ можно полагать, что термическое разложение монофторацетата Cu(II) в полостях цеолитного носителя протекает аналогично таковому для ацетата [6]:

$$2Cu(CFH_2COOH)_2 = 3CFH_2COOH + 2Cu + CO_2 + C.$$

В окислительных условиях происходит полное превращение металлокомплекса в соответствующие оксиды без образования фторидов. Данные ТГ–ДТ-анализа отражают, вообще говоря, только общую картину превращений комплекса CuFAc в полостях цеолита. Более детальные сведения о валентном и координационном состоянии атомов меди в исходном комплексе и продуктах его термоокислительной деградации были получены методом ЭПР.

На рис. 3–5 представлены экспериментальные и модельные спектры ЭПР для индивидуального комплекса CuFAc, исходного образца CuFAc/NaY и образцов, полученных из исходного после различных термических и термовакуумных обработок; приведены также схемы переходов сверхтонкой структуры (СТС) спектров ЭПР ионов Cu(II). Параметры спектров ЭПР сведены в табл. 1–3.

Анализ спектров показывает, что они могут быть отнесены к изолированным ионам Cu(II) и описаны спин-гамильтонианом аксиальной симметрии, направленной вдоль оси *z* комплекса:

$$H = g_{\perp}\beta(H_xS_x + H_yS_y) + g_{\|}\beta H_zS_z + \\ + A_{\|}(S_xI_x + S_yI_y) + A_{\perp}S_zI_z.$$

Здесь H_i – компоненты внешнего магнитного поля, S_i и I_i – компоненты эффективного электронного и ядерного спинов, $g_{\perp}$ и $g_{\|}$ – составляющие тензора спектроскопического расщепления (*g*-фактора), β – магнетон Бора, $A_{\perp}$ и $A_{\|}$ – составляющие константы СТС. Эффекты квадрупольного и ядерного зеемановского взаимодействия здесь опущены ввиду их малости по сравнению с индивидуальными ширинами линий. По той же причине не учитывались различия в константах СТС от изотопов меди ^{63}Cu и ^{65}Cu. Для ионов Cu(II) значения эффективного электронного и ядерного спинов равны $S = 1/2$ и $I = 3/2$ соответственно.

Спектр ЭПР для индивидуального комплекса CuFAc, нанесенного на бумажный фильтр из сильно разбавленных растворов (рис. 3), представляет собой суперпозицию двух сигналов от изолированных ионов Cu(II) с параметрами (табл. 1), характерными для ионов Cu(II) с октаэдрическим окружением, но несколько различным тетрагональным искажением [7–10]. Приведенные спектры, однако, качественно отличаются от полученных ранее триплетных спектров ЭПР для пар ионов Cu(II) в биядерных ацетатах и галогенацетатов [11–13]. В то же время они идентичны дублетным спектрам этих соединений [11], а также моногидратов биметаллических цинк-медных ацетатных комплексов [13]. Такие результаты вполне понятны, если иметь в виду, что при сильном разбавлении в водных растворах биядерные комплексы монофторацетата Cu(II) переходят в моноядерные [14], что подтверждается нашими спектральными данными. Наличие же двух октаэдрически координированных ионов Cu(II) с разным тетрагональным искажением, по-видимому, связано с существованием пространственных изомеров комплекса.

Из общего вида спектров ЭПР для воздушно-сухого образца CuFAc/NaY (рис. 3) и его параметров (табл. 1) следует, что включение металлокомплекса CuFAc в полости цеолита приводит к появлению

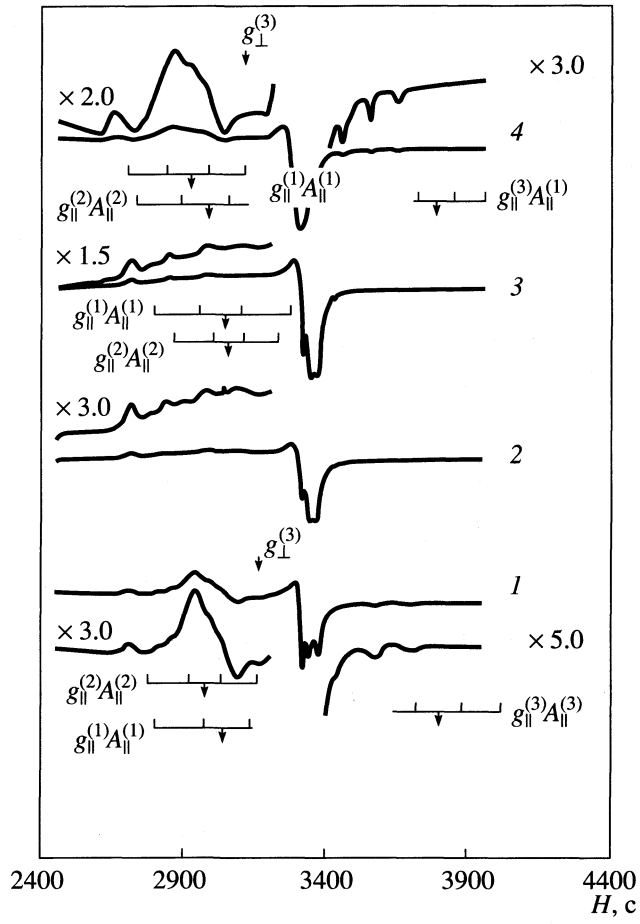


Рис. 4. Спектры ЭПР ионов Cu(II) в образце CuFAc/NaY, окисленном при 300°C, после регидратации при комнатной температуре (*1*), последующей откачки при 230°C (*2*), адсорбции кислорода (*3*), регидратации при 100°C (*4*). Схемами представлена часть наблюдаемых переходов СТС, полученных моделированием.

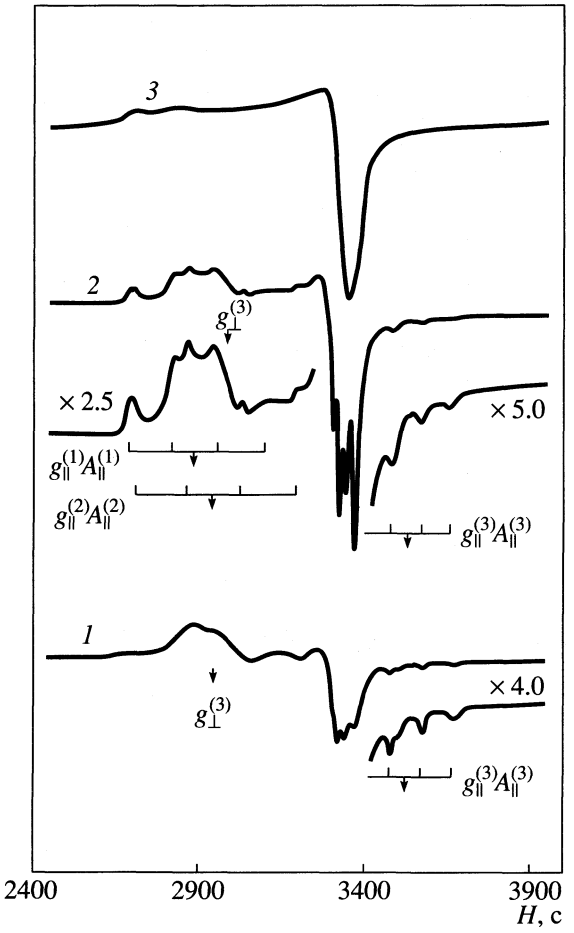


Рис. 5. Спектры ЭПР ионов Cu(II) в образце CuFAc/NaY, окисленном при 600°C (*1*), после откачки при 20°C (*2*), окисления при 800°C (*3*). Схемами представлены часть наблюдаемых переходов СТС, полученных моделированием.

двух уже заметно различающихся ионов Cu(II). Один из них сохраняет октаэдрическую координацию со слабым тетрагональным искажением, аналогично ионам в исходном мономерном ацетате (табл. 1, № 2, спектр *1*). Такой результат позволяет предположить, что два иона Cu(II) с искаженной в разной степени октаэдрической координацией, попадая в весьма сильное поле отрицательно заряженного цеолитного каркаса, приобретают вследствие этого идентичную локальную симметрию, при этом наиболее вероятным местом локализации таких ионов Cu(II) являются положения S_{II} в структуре матрицы [7]. Второй спектр ЭПР ионов Cu(II), наблюдаемый в воздушно-сухом образце CuFAc/NaY (табл. 1, № 2, спектр *2*), значительно отличается по своим параметрам от двух исходных и близок к спектрам плоско-квадратных комплексов Cu(II), которые наблюдались в ионообменных цеолитах CuX и CuY только после глубокой дегидратации [7].

Вакуумирование образца при 200°C приводит к исчезновению сигнала плоско-квадратного иона Cu(II), октаэдрические центры (спектр *1*) при этом сохраняются и появляется новый сигнал ЭПР от октаэдрически координированных ионов Cu(II) с другими параметрами (табл. 1, № 3, спектр *2*). Общая концентрация ионов Cu(II), наблюдаемых в спектральном эксперименте, после такой откачки образца CuFAc/NaY снижается вдвое (табл. 1, № 3), что может быть вызвано целым рядом причин, не обязательно связанных, однако, с изменением валентного состояния меди [15–17].

Термообработка исходного воздушно-сухого образца в воздухе при 130°C незначительно изменяет параметры спектра ЭПР ионов Cu(II) и сохраняет их общую концентрацию (табл. 1, № 4), что подтверждает результаты, полученные методом ТГ–ДТА.

Таблица 1. Параметры спектров ЭПР Cu(II) в исходном комплексе $Cu_2(CFH_2COO)_4$ и образце CuFAc/NaY после различных обработок

№	Условия обработки	Спектр	$A_{\|\|}$, Гс	$g_{\|\|}$	$g_\perp$	$A_\perp$, Гс	$(DI/N)\times10^{-3}$
1	На фильтре	1	147	2.34	2.071		
		2	136	2.375			
2	Воздушно-сухой	1	129	2.378	2.073		5.79
		2	173	2.325			
3	Откачка при 200°C	1	130	2.372	2.066	19.3	3.03
		2	124	2.380			
4	Окисление при 130°C	1	126	2.376	2.07	16.0	5.61
		2*	166	2.325			
5	Окисление при 200°C	1	124	2.386	2.078	19.0	5.06
		2*	91	1.943	2.35		
6	Прогрев в азоте при 300°C	1	137	2.338	2.056	16.1	24.7
		2	102	2.391	2.33		
		3*	93	1.943			

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР Cu(II) в образце CuFAc/NaY, обработанном в различных условиях

№	Условия обработки	Спектр	$A_{\|\|}$, Гс	$g_{\|\|}$	$g_\perp$	$(DI/N)\times10^{-3}$
1	Окисление при 300°C	1			2.072	5.57
		2			2.305	
		3*	98	1.94		
2	№ 1 после откачки при 20°C	1	133	2.354	2.07	3.33
		2	110	2.386	2.77	
		3*	94	1.94		
3	№ 2 после регидратации	1	132	2.340	2.067	4.15
		2	109	2.389	2.27	
		3*	98	1.950		
4	№ 3 после откачки при 230°C	1	133	2.355	2.071	1.60
		2	98	2.329		
5	№ 4 после адсорбции кислорода при 20°C	1	131	2.354	2.071	1.75
		2	97	2.33		
6	№ 5 после регидратации при 100°C	1	136	2.38	2.076	8.65
		2	113	2.425	2.30	
		3*	96	1.939		

Таблица 3. Параметры спектров ЭПР ионов Cu(II) в образце CuFAc / NaY после окисления и дополнительных обработок в разных условиях

№	Условия обработки	Спектр	$A_{\|\|}$, Гс	$g_{\|\|}$	$g_\perp$	$A_\perp$, Гс	$(DI/N)\times10^{-3}$
1	Окисление при 600°C	1			2.076		3.17
		2			2.29		
		3*	97	1.97			
2	№ 1 после откачки при 20°C	1	134	2.369	2.071	19.4	6.42
		2	161	2.322	2.299		
		3*	87	1.942			
3	№ 2 после регидратации	1	136	2.371	2.072	19.0	3.09
		2	164	2.323	2.294		
		3*	86	1.942	2.067		
4	№ 1 после окисления при 800°C		116	2.385			2.80

Повышение температуры окислительной обработки до 200°С приводит уже к существенным изменениям спектральной картины (рис. 3, спектр *3*), однако общее число центров Cu(II) при этом сохраняется таким же, как и при окислении при 130°С (табл. 1). Часть ионов Cu(II) сохраняет свое положение и координацию при такой обработке, что подтверждается данными ЭПР (табл. 1, № 5, спектр *1*). В то же время другая часть ионов Cu(II), по-видимому, перемещается в новые положения, которые дают спектр ЭПР, отмеченный во всех таблицах звездочкой, с инвертированным соотношением компонент g-фактора ($g_\perp > g_\parallel$) (табл. 1, № 5, спектр *2*). Спектры ЭПР Cu(II) с $g_\perp > g_\parallel$ нетипичны для ионообменных Cu-форм цеолитов, и их удается наблюдать только после некоторой специфической обработки цеолита. Большинство авторов относит их к ионам меди, имеющим координацию тригональной бипирамиды и локализованным в местах $S_{I'}$ в основаниях гексагональных призм, причем три атома О, являющиеся экваториальными лигандами, принадлежат решетке цеолита, а два остальных лиганда – молекулам адсорбированной воды [18–22].

В связи с необычным поведением таких центров, обнаруженных в исследованном нами образце CuFAc/NaY, по сравнению с аналогичными центрами, которые ранее наблюдали для ионообменных Cu-форм цеолитов, они были изучены более детально. Эти центры появляются в образце CuFAc/NaY уже после термообработки на воздухе при 200°С, когда термической деградации комплекса еще не наблюдается, и сохраняются вплоть до температуры окисления 600°С. Инверсия компонент g-фактора имеет место при такой локальной симметрии ионов Cu(II), когда основным является d_z^2-состояние. Ранее этот вопрос был подробно рассмотрен в работах [8–12], авторы которых полагают, что такое состояние ионов Cu(II) реализуется в состоянии тригональной бипирамиды, три аксиальных лиганда которой – атомы О в основании гексагональной призмы фожазитной структуры.

В нашем же случае медь введена в цеолит не ионным обменом, а путем адсорбции ее фторацетатного комплекса, причем сигнал появляется лишь после частичного удаления физически сорбированной воды откачкой образца при 20°С, но полностью исчезает, если температуру откачки повысить до 230°С. Последующий длительный контакт (более 100 ч) образца с сухим кислородом не приводит к каким-либо заметным изменениям характера спектра ЭПР и, напротив, регидратация при 100°С полностью восстанавливает интенсивность сигнала. Таким образом, можно утверждать, что в координационную сферу ионов Cu(II), дающих сигнал с инвертированными величинами компонент g-фактора, включены атомы О не решетки цеолита, а сорбированных молекул воды.

Окисление образца при 300°С, по данным ТГ–ДТА (рис. 2), приводит к полному разрушению исходного комплекса и превращению его в оксид меди. Такое повышение температуры окислительной обработки приводит лишь к частичным изменениям спектров ЭПР: появляется новый сигнал, который может быть приписан ионам Cu(II) с тетраэдрической координацией (рис. 5, табл. 2, № 2, спектр 2) [10, 23], октаэдрический же и тригонально-пирамидальный ионы Cu(II) остаются практически неизменными. Отсюда следует, что наблюдаемые изменения в спектрах ЭПР при температурах термообработки выше 200°С связаны только с изменением характера и симметрии лигандного окружения либо места локализации CuO. Так, некоторое изменение параметров спектров октаэдрически координированных ионов Cu(II) может указывать на перемещение этих атомов в положения S_{II} или $S_{II'}$. Для атомов Cu(II) с инвертированными параметрами спектра увеличение константы $A_\parallel$, вероятно, связано с некоторым изменением расстояния медь–лиганд.

Важным результатом является образование новых тетраэдрических центров после окисления образца при 300°С, когда окислительная деструкция исходного комплекса уже завершена. Такой координацией могут обладать атомы меди в составе изолированных молекул CuO, координирующих к трем атомам О в шестичленных окнах цеолитной структуры и содержащих одну молекулу воды [23]. Следовательно, при окислении фторацетатных комплексов меди в полостях цеолитной матрицы, которая создает стерические препятствия для миграции внекаркасных частиц, не происходит агрегации образующегося продукта (оксида меди) и образования фазы этого продукта.

С этой точки зрения интересно сравнение результатов, полученных для образца CuFAc/NaY после его термообработки в азоте и на воздухе при 300°С. В спектре ЭПР таких образцов присутствуют сигналы октаэдрических центров Cu(II) (табл. 1, № 6, спектр *1* и табл. 2, № 1–6, спектры *1*), тетраэдрические центры (табл. 1, 2, спектры *2*) и, наконец, бипирамидальные (*)-центры. Таким образом, среда (окислительная или инертная), в которой протекает термическое разложение фторацетата меди, играет меньшую роль в формировании продуктов деструкции, чем температура процесса. Существенным отличием, однако, является увеличение в ~5 раз общего числа наблюдаемых центров Cu(II) после прогрева в азоте: $DI/N = 24.7$ против 5.6 при прогреве в воздухе. Повышение температуры окисления до 600°С не влияет на пирамидальные центры Cu(II) (рис. 5, табл. 3, № 1–3, спектр *3*).

Октаэдрические центры Cu(II) оказались мало чувствительными к температуре окисления: параметры их спектра практически такие же, как и после окисления образца при 300°C (спектр *1* для всех образцов в табл. 2 и 3). Напротив, центры с тетраэдрической координацией полностью исчезают, и вместо них возникают новые центры (рис. 5, табл. 3, № 1–3, спектр *2*) с локальной симметрией квадратной пирамиды [7, 24–28]. Общая концентрация центров Cu(II) в образце после его окисления при 600°C снижается почти вдвое по сравнению с образцом, окисленным при 300°C. Поскольку после окисления при 300°C и тем более при 600°C медь в образце присутствует только в виде оксида, уменьшение концентрации наблюдаемых центров Cu(II) отражает процессы миграции и частичной агрегации молекул CuO в крупные кластеры, протекающие в этом интервале температур. В кластерах состояние меди, однако, сильно отличается от такового для массивного оксида. Действительно, повышение температуры окисления до 800°C (рис. 5) почти не влияет на концентрацию центров Cu(II), и хотя спектр ЭПР при этом значительно уширяется, он, тем не менее, сохраняет все особенности спектров изолированных ионов Cu(II). Приближенная оценка (табл. 3, № 4) параллельной составляющей константы СТС указывает на преобладание тетраэдрических центров Cu(II), принадлежащих молекулам оксида меди. При этом три из четырех кислородных лигандов являются решеточными атомами O в шестичленных окнах.

Авторы выражают свою признательность проф. А.А. Слинкину и проф. Л.Д. Богомоловой за обсуждение результатов, а также Российский фонд фундаментальных исследований (коды проектов № 96-15-97469 и № 99-03-32698) за финансовую поддержку настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marzik J.V., Carriera L.G., Davies G.* // J. Mater. Sci. Lett. 1988. V. 7. P. 833.
2. *Davies G., Giessen B.C., Shao H.-L.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1992. V. 249. P. 87.
3. *Davies G., Giessen B.C., Shao H.-L.* // J. Mater. Sci. Lett. 1990. V. 9. P. 231.
4. *Abdel-Fattah T.M. et al.* // Catal. Today. 1996. V. 89. P. 670.
5. *Harzion Z., Navon G.* // Inorg. Chem. 1976. V. 19. P. 2236.
6. *Рябин В.А., Титов В.Н., Фотиев А.А.* // Физико-химические основы получения высокотемпературных сверхпроводящих материалов. Свердловск: Изд-во УрО АН СССР, 1989. С. 45.
7. *Paket D., Schoonheydt R.A.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1986. V. 28. P. 385.
8. *Naccache C., Ben Taarit Y.* // Chem. Phys. Lett. 1971. V. 11(1). P. 11.
9. *Conesa J.C., Soria J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1978. V. 74. P. 306.
10. *Bogomolova L.D., Grechko E.G., Jachkin V.A. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 86. P. 293.
11. *Adeleke B.B., Patel K.S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. V. 42. P. 1522.
12. *Wicox D.E., Long J.R., Solomon E.I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 2184.
13. *Kokoszka G.F., Allen H.C.* (Jr.) // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 3693.
14. *Karpova E.V., Boltalin A.I., Zakharov M.A. et al.* // Z. anorg. allg. Chem. 1998. B. 624. S. 741.
15. *Mikheikin I.D., Shvets V.A., Kazanskii V.B.* // Kinetika i Kataliz. 1970. V. 11. P. 747.
16. *Larsen S.C., Aylor A., Bell A.T., Reimer J.A.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 11533.
17. *Kucherov A.V., Slovetskaya K.I., Goryaschenko S.S. et al.* // Microporious Materials. 1996. V. 7. P. 27.
18. *Anderson M.W., Kevan L.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 2926.
19. *Anderson M.W., Kevan L.* // Ibid. 1986. V. 90. P. 6452.
20. *Anderson M.W., Kevan L.* // Ibid. 1987. V. 91. P. 1850.
21. *Herman R.G.* // Inorg. Chem. 1979. V. 18(4). P. 995.
22. *Narayana M., Kevan L.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1986. V. 82. P. 213.
23. *Narayana M., Kevan L.* // J. Phys. Ca: Solid State Phys. 1983. V. 16. P. 361.
24. *Kucherov A.V., Gerlock J.L., Jen H.-W., Shelef M.* // Zeolits. 1995. V. 15. P. 9.
25. *Nicula A., Stamires D., Turkevich J.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 3684.
26. *Liu S.-B., Lin T.-S., Yang T.-C. et al.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 8277.
27. *Leith I.R., Leach H.F.* // Proc. Roy Soc. (L.). 1972. V. A330. P. 347.
28. *Tanabe K., Iiijima T., Koiwai A. et al.* // Appl. Catalysis B. 1995. V. 6. P. 153.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 245–249

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:541.127:542.943:547.333

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АМИНОВ НА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ИХ РЕАКЦИЙ С ДИФЕНИЛКАРБОНИЛОКСИДОМ

© 2001 г. А. М. Назаров*, С. Л. Хурсан, Е. М. Чайникова*, В. Д. Комиссаров****

**Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии, Уфа*

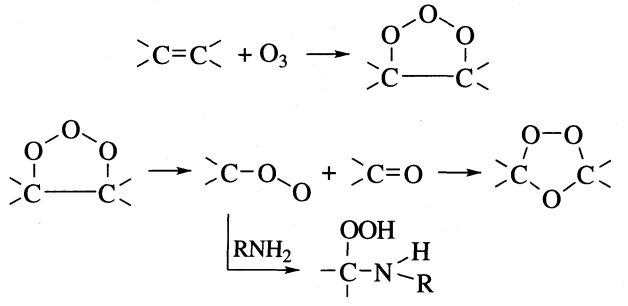
*** Башкирский государственный университет, Уфа*

Поступила в редакцию 21.12.99 г.

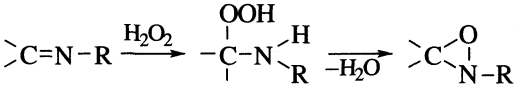
Методом импульсного фотолиза и скоростной спектрофотометрии определены константы скорости реакции дифенилкарбонилоксида Ph_2COO с алифатическими, алициклическими и ароматическими аминами. В исследуемом ряду соединений найден следующий ряд реакционной способности: третичные ароматические ($k_7 \sim n \times 10^4$) < первичные ароматические ($k_7 \sim n \times 10^5$) < первичные и вторичные алифатические и алициклические амины ($k_7 \sim n \times 10^6$ л/(моль с)). Установлено, что для первичных аминов и пиперидина выполняется линейная корреляция между логарифмом константы скорости и величиной pK_a. Обсуждено влияние строения амина на его реакционную способность.

Карбонилоксиды R_1R_2COO – интермедиаты озонолиза олефинов – привлекают к себе внимание уже на протяжении довольно длительного времени. Достаточно подробно исследованы спектральные характеристики, получены коэффициенты молярного погашения, константы скорости реакции рекомбинации в различных растворителях ряда ароматических карбонилоксидов [1–6]. Однако данные по реакционной способности карбонилоксидов по отношению к различным органическим субстратам немногочисленны [2, 7, 8]. В частности, в литературе отсутствуют сведения о кинетике взаимодействия карбонилоксидов с аминами.

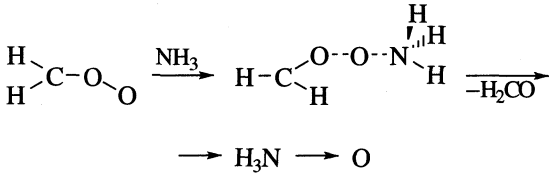
Механизм этой реакции также изучен недостаточно. Согласно [9–11], в условиях амозонолиза (озонирования непредельных соединений в присутствии доноров связи N–H) протекает взаимодействие карбонилоксида с амином, приводящее к образованию α-гидроперокси-производных соответствующих аминов:



Образование гидропероксида доказано с помощью встречного синтеза. Взаимодействие шиффова основания с пероксидом водорода приводит к оксазиридину [12], одному из главных продуктов амозонолиза [10, 11]:



Другой возможностью реакции аминов с карбонилоксидами является перенос атома кислорода на азот аминной группы, теоретически изученный в [13] на примере взаимодействия простейшего карбонилоксида с аммиаком:



Энергетический барьер реакции в среде метанола, рассчитанный на уровне теории MP2/6-31G*, составляет 14.1 ккал/моль [13].

Упомянем реакции аминов с другими окислителями пероксидного характера. Известно, что диоксираны – валентные изомеры карбонилоксидов – энергично реагируют с аминами [14, 15]. Первичные амины окисляются до нитросоединений, в зависимости от условий могут получаться оксимы и димеры нитрозосоединений, вторичные амины приводят к образованию нитронов и нитроксильных радикалов, третичные амины под действием диоксиранов превращаются в N-оксиды [14, 15].

Пероксильные радикалы $RO_2^{\cdot}$ реагируют с ароматическими аминами, отрывая атом водорода от N–H-связи. Образующиеся при этом ами-

Константы скорости взаимодействия дифенилкарбонилоксида с аминами (ацетонитрил, $T = 295 \pm 2$ K)

Амин		[Am] × 10^3, моль/л	IP, эВ	pK_a	$k_7 \times 10^{-5}$, л/(моль с)
Триэтиламин	(2)	1.8–81	7.3	10.87	0.11 ± 0.01
N,N,N',N'-Тетраэтилэтилендиамин	(3)	5.8–35	7.59	–	0.34 ± 0.09
ди-*изо*-Пропиламин	(4)	8.8–62	7.73	10.68	0.085 ± 0.007
изо-Амиламин	(5)	0.22–1.3	8.7	10.60	46 ± 4
1,2-Диаминопропан	(6)	0.14–1.4	8.6	10.09	47 ± 3
цикло-Гексиламин	(7)	1.0–6.2	8.4	10.64	14 ± 1
цикло-Пентиламин	(8)	0.13–1.5	–	–	20 ± 1
Бензиламин	(9)	1.1–5.7	8.64	9.37	15 ± 3
Пиперидин	(10)	0.26–1.3	8.20	11.25	72 ± 4
Анилин	(11)	1.4–55	7.72	4.58	1.7 ± 0.2
N,N-Диметиланилин	(12)	2.0–4.0	7.12	5.15	0.5 ± 0.2
п-Фенилендиамин	(13)	1.2–11	6.89	6.04	4.0 ± 0.2
п-Толуидин	(14)	1.2–7.5	7.24	5.12	4.0 ± 0.2
о-Толуидин	(15)	1.2–12	7.44	4.39	2.4 ± 0.2
2-Бромпиридин	(16)	1.2–7.4	9.65	0.90	0.8 ± 0.3
Моноэтаноламин	(17)	0.10–0.73	8.96	9.50	150 ± 10
2-Аминобутанол-1	(18)	0.13–0.90	9.06	–	69 ± 4
п-Аминофенол	(19)	0.06–2.0	–	5.84	32 ± 4
о-Аминофенол	(20)	0.01–0.3	–	4.30	2100 ± 400

нильные радикалы гибнут при взаимодействии либо друг с другом, либо с $RO_2^{\bullet}$ [16].

Первичные, вторичные и третичные ароматические и алифатические амины легко реагируют с пероксидами и гидропероксидами. Например, в случае пероксида бензоила образуется бензойная кислота, О-бензоилгидроксиламин или его N-алкильные производные [17]. Гидропероксиды при взаимодействии с аминами восстанавливаются до соответствующих спиртов, а состав продуктов окисления аминов зависит от их природы. Первичные и вторичные алифатические амины дают кетимины, третичные деалкилируются с образованием вторичных аминов, а вторичные ароматические амины окисляются до нитроксильных радикалов [18].

Окисление ароматических аминов органическими надкислотами дает N-оксиды (третичные амины) или фенилгидроксиламины, нитрозо- нитро-, азо- и азоксисоединения (первичные и вторичные амины) [18, 19].

В данной работе продолжено исследование реакционной способности дифенилкарбонилоксида Ph_2COO (**1**) по отношению к органическим соединениям различных классов. Методом импульсного фотолиза и скоростной спектрофотометрии (ИФ–СФ) измерены константы скорости взаимодействия **1** в среде ацетонитрила с алифатическими, алициклическими и ароматическими аминами: триэтиламином (**2**), N,N,N',N'-тетраэтилэтилендиамином (**3**), ди-*изо*-пропиламином (**4**), *изо*-амиламином (**5**), 1,2-диаминопропаном (**6**), *цикло*-гексиламином (**7**), *цикло*-пентиламином (**8**), бензиламином (**9**), пиперидином (**10**), анилином (**11**), N,N-диметиланилином (**12**), *п*-фенилендиамином (**13**), *п*-толуидином (**14**), *о*-толуидином (**15**), 2-бромпиридином (**16**), моноэтаноламином (**17**), 2-аминобутанолом-1 (**18**), *п*-аминофенолом (**19**) и *о*-аминофенолом (**20**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетонитрил очищали по стандартной методике [20]. Соединения **2–12**, **15–18** сушили над NaOH и перегоняли либо при атмосферном давлении, либо в вакууме. Ароматические амины **13** и **14** перекристаллизовывали из *изо*-пропанола. Аминофенолы **19** и **20** возгоняли в вакууме. Синтез и очистку дифенилдиазометана Ph_2CN_2 выполняли согласно [21].

Кинетические исследования проводили на установке ИФ–СФ известной конструкции [22]. Реактор – кварцевая кювета с оптической длиной $l = 10$ см и внутренним диаметром ~1 см. Импульсный фотолиз Ph_2CN_2 осуществляли фильтрованным светом (светофильтр УФС-2, область пропускания 270–380 нм). Во избежание разложения Ph_2CN_2 под действием зондирующего луча область поглощения диазосоединения ослабляли с

помощью светофильтра СС-15 (диапазон пропускания 300–520 нм).

Эксперимент проводили при температуре 295 ± 2 K. В кювету заливали раствор Ph_2CN_2 в ацетонитриле (~2×10^{-4} моль/л), насыщали его воздухом, подвергали ИФ и регистрировали кинетическую кривую убыли оптической плотности A дифенилкарбонилоксида на максимуме полосы его поглощения (λ_{max} = 410 нм, $\varepsilon_{max} = 1.9 \times 10^3$ л/(моль см) [5]). Затем в раствор вводили известное количество раствора амина в CH_3CN и снова измеряли скорость гибели карбонилоксида. Операцию повторяли несколько раз, меняя концентрацию амина. Диапазон изменения концентрации аминов указан в таблице. Кинетические кривые обрабатывали с помощью нелинейных методов регрессионного анализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифенилкарбонилоксид **1** генерировали из соответствующего диазосоединения по триплетному механизму: ИФ раствора Ph_2CN_2 приводит к образованию триплетного карбена, который реагирует с молекулярным кислородом, приводя к карбонилоксиду [1–5]:

$$Ph_2CN_2 \longrightarrow {}^1Ph_2C: + N_2, \quad (1)$$

$${}^1Ph_2C: \longleftrightarrow {}^3Ph_2C:, \quad (2)$$

$${}^3Ph_2C: + O_2 \longrightarrow Ph_2COO. \quad (3)$$

В отсутствие субстратов окисления 1 расходуется по следующим реакциям:

$$Ph_2COO + Ph_2CN_2 \longrightarrow 2Ph_2CO + N_2, \quad (4)$$

$$Ph_2COO + Ph_2COO \longrightarrow 2Ph_2CO + O_2. \quad (5)$$

Ранее [3, 5] было показано, что при условии $[Ph_2CN_2]_0 \le 3 \times 10^{-4}$ моль/л реакцией (4) можно пренебречь. Действительно, в данных экспериментальных условиях кинетическая кривая убыли оптической плотности Ph_2COO описывается уравнением второго порядка на глубину не менее 80%.

$$-dA/dt = (2k_5/\varepsilon l)A^2, \quad (I)$$

где ε – коэффициент молярного поглощения, l – длина оптического пути.

Введение в исследуемую систему аминов **2–20** приводит к некоторому уменьшению начальной оптической плотности **1** вследствие протекания реакции

$${}^3Ph_2C: + Am \longrightarrow \text{продукты} \quad (6)$$

и снижению времени жизни карбонилоксида пропорционально увеличению концентрации амина.

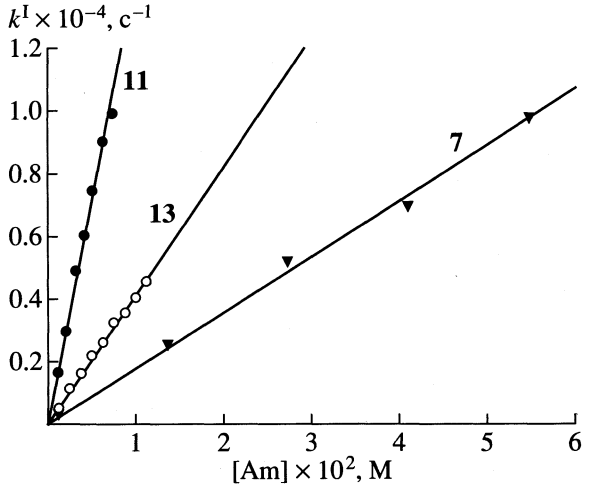


Рис. 1. Зависимость константы скорости первого порядка k^I от концентрации цикло-гексиламина (**7**), анилина (**11**) и *n*-фенилендиамина (**13**). Растворитель – ацетонитрил, T = 295 ± 2 K.

Изменяется кинетический закон расходования Ph_2COO

$$-dA/dt = k_{эф}A^n. \quad (II)$$

В случае аминов **5–10**, **13**, **17**, **18**, **20** кинетическая кривая убыли оптической плотности **1** хорошо описывается уравнением первого порядка. Следовательно, гибель Ph_2COO осуществляется по реакции

$$Ph_2COO + Am \longrightarrow \text{продукты}. \quad (7)$$

Для остальных аминов оптимизация порядка приводит к значениям n, лежащим в интервале 1.0–2.0, причем с ростом концентрации амина величина формального порядка реакции снижается. Это свидетельствует о параллельном протекании реакции (5) и (7)

$$-d[Ph_2COO]/dt = k_7[Am][Ph_2COO] + 2k_5[Ph_2COO]^2 \quad (III)$$

или, переходя к значениям оптической плотности,

$$-dA/dt = k_7[Am]A + (2k_5/\varepsilon l)A^2 = k^IA + k^{II}A^2. \quad (IV)$$

Аналитическое решение уравнения (IV) имеет вид

$$\ln\frac{(k^I + k^{II}A)A_0}{(k^I + k^{II}A_0)A} = k^It. \quad (V)$$

Из уравнения (V) находили константу k^I с использованием значения $k^{II} = 2k_5/\varepsilon l$ = 940 c^{-1} [5]. В отмеченных выше случаях, когда расходование **1** происходит по псевдопервому порядку, величину k^I определяли из трансформации кинетической кривой в координатах соответствующего уравне-

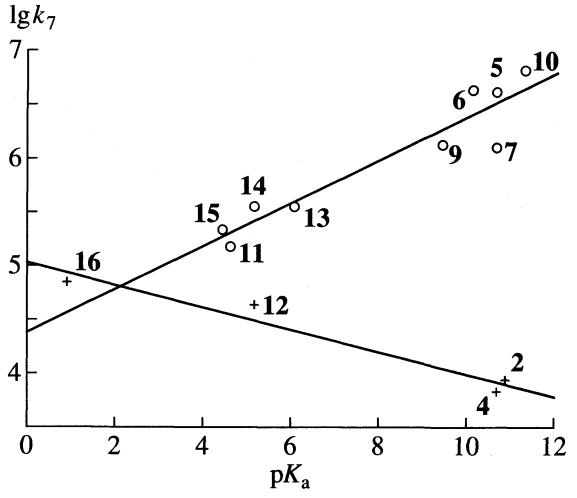
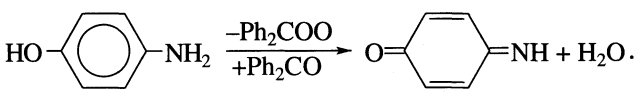


Рис. 2. Взаимосвязь реакционной способности и основных свойств аминов.

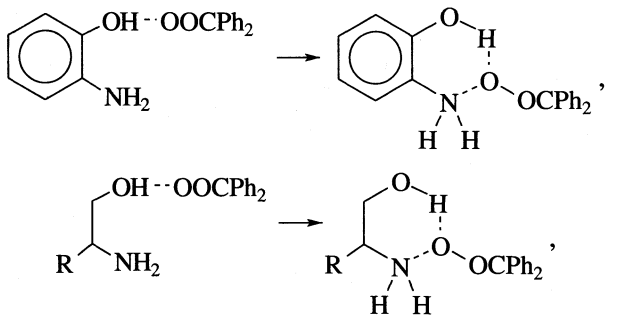
ния. Из углового коэффициента зависимости k^1 от концентрации соответствующего амина (рис. 1) найдены константы скорости k_7 (таблица).

Реакционная способность изученных аминов изменяется от 8.5×10^3 л/(моль с) для ди-*изо*-пропиламина до 2.1×10^8 л/(моль с) для *о*-аминофенола. Общей закономерностью изменения величины k_7 является следующий ряд реакционной способности: третичные ароматические ($k_7 \sim n \times 10^4$) < первичные ароматические ($k_7 \sim n \times 10^5$) < первичные и вторичные алифатические и алициклические амины ($k_7 \sim n \times 10^6$ л/(моль с)). Исключениями из данного ряда являются ди-*изо*-пропиламин с аномально низкой константой скорости k_7 и амины **17–20**, в молекулах которых имеется ОН-группа. Последние соединения, наоборот, характеризуются повышенной реакционной способностью (таблица).

Низкое значение k_7 для **4** обусловлено, по-видимому, эффективным экранированием реакционного центра (атом N или связь N–H) *изо*-пропильными заместителями. Высокая реакционная способность аминофенолов может быть связана с легкостью их окисления до соответствующих хинониминов:



Однако, согласно таблице, *о*-аминофенол почти в 100 раз более реакционноспособен, чем его *пара*-изомер, что указывает на совместное влияние амино- и гидрокси-групп на величину k_7. Синергетический эффект групп NH_2 и ОН в соединениях **17**, **18** и **20**, по-видимому, можно объяснить взаимодействием гидрокси-группы с терминальным атомом кислорода карбонилоксида, стабилизирующим переходное состояние реакции окисления амина:



R = H, C_2H_5.

Атака карбонилоксида на атом азота предполагает, что реакционная способность амина должна быть связана с изменением электронных свойств N в изученном ряду соединений. В качестве индекса реакционной способности были использованы потенциалы ионизации аминов (таблица). Однако удовлетворительной корреляции между логарифмом константы скорости k_7 и IP не наблюдается. С другой стороны, обнаружена зависимость между lgk_7 и pK_a соответствующего амина (рис. 2), распадающаяся на две группы. Причем, если для третичных аминов, **2**, **12**, **16** и ди-*изо*-пропиламина (первая группа) найден отрицательный наклон соответствующей зависимости, то для первичных аминов и пиперидина (вторая группа) логарифм константы скорости k_7 линейно возрастает с увеличением pK_a

третичные амины: $\lg k_7 = (5.1 \pm 0.1) - (0.10 \pm 0.02)\text{p}K_a$, $r = 0.98$;

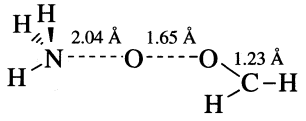
первичные амины: $\lg k_7 = (4.4 \pm 0.1) + (0.22 \pm 0.02)\text{p}K_a$, $r = 0.98$.

Приведенным корреляционным соотношениям не соответствуют амины **17–20** (по причинам, изложенным выше). Положительное значение коэффициента при pK_a указывает на то, что с повышением основных свойств амина его реакционная способность возрастает. Это согласуется с известной электрофильной природой дифенилкарбонилоксида при окислении органических соединений различных классов [23].

Найденные закономерности изменения реакционной способности аминов в изученном ряду позволяют сделать некоторые предположения о механизме их реакции с Ph_2COO. Независимость величины k_7 от IP амина указывает на то, что перенос электрона с амина на карбонилоксид на начальной стадии этого процесса маловероятен. По-видимому, реакция окисления первичного амина протекает по типу внедрения карбонилоксида по связи N–H. Можно предположить, что в лимитирующей стадии происходит образование связи C–N по типу донорно-акцепторного взаимодействия. Перекры-

вание орбитали, соответствующей неподеленной электронной паре (НЭП) атома азота, с вакантной π*-орбиталью, центрированной на атоме углерода карбонилоксида, является, по-видимому, первичным актом взаимодействия и объясняет влияние основности амина на константу скорости реакции карбонилоксида с RNHR' (рис. 2).

Третичные амины, являясь сильными основаниями, тем не менее, имеют низкие значения k_7. Это связано, по-видимому, с отсутствием у них связей N–H и, как следствие, с изменением механизма окисления. Резонно предположить, что продуктами реакции **1** с третичными аминами являются соответствующие N-оксиды. Действительно, согласно теоретическим расчетам на уровне теории MP2/6-31G*, простейший карбонилоксид H_2COO реагирует с аммиаком с образованием тетраэдрического переходного состояния, в котором терминальный атом кислорода карбонилоксида атакует атом азота [13]:



Предполагая нормальное значение предэкспоненциального фактора ($\lg A \sim 10$) и используя $E_{акт}$ = = 14.1 ккал/моль [13], получаем k = 0.4 л/(моль с) (298 K). Отметим, что используемый уровень расчета (MP2/6-31G*) имеет тенденцию к завышению величины активационного барьера. По сравнению с расчетом на более высоком уровне теории QCISD(T)//MP2/6-31G* величина $E_{акт}$ завышена на 4.6 ккал/моль [13], что соответствует занижению константы скорости при 298 K более чем на три порядка. Таким образом, данный механизм качественно согласуется с низкой реакционной способностью третичных аминов (таблица).

Судя по строению переходного состояния, в реакции третичных аминов с карбонилоксидом происходит перекрывание НЭП азота с низколежащей σ*-разрыхляющей O–O орбиталью карбонилоксида. Однако взаимодействие такого типа должно усиливаться с ростом основности амина, что не согласуется с отрицательным наклоном зависимости $\lg k_7$ от pK_a третичных аминов. По-видимому, в переходном состоянии проявляется также дестабилизирующий эффект отталкивания НЭП терминального атома кислорода и НЭП атома азота. Если репульсивный эффект проявляется сильнее, это объясняет понижение реакционной способности третичного амина с ростом его основных свойств (рис. 2).

Два направления реакции (атака атома азота углеродом либо кислородом карбонилоксида) не исключают друг друга и, возможно, реализуются в параллельных каналах. Безусловно, механизм взаимодействия карбонилоксидов с аминами еще далеко не ясен и заслуживает более детального изучения.

Работа выполнена при финансовом содействии федеральной целевой программы "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997–2000 годы", госконтракт № А0003, направление 2.1/99.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Girard M., Griller D.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 26. P. 6801.
2. *Scaiano J.C., McGimpsey W.G., Casal H.L.* // J. Org. Chem. 1989. V. 54. № 7. P. 1612.
3. *Nazarov A.M., Chainikova E.M., Safiullin R.L. et al.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. V. 61. № 1. P. 173.
4. *Nazarov A.M., Chainikova E.M., Khursan S.L. et al.* // Ibid. 1998. V. 65. № 2. P. 311.
5. *Назаров А.М., Чайникова Е.М., Хурсан С.Л. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 7. С. 1329.
6. *Назаров А.М., Чайникова Е.М., Калиниченко И.А. и др.* // Там же. 1999. № 4. С. 677.
7. *Назаров А.М., Ямилова Г.А., Хурсан С.Л., Комиссаров В.Д.* // Там же. 1998. № 11. С. 2197.
8. *Назаров А.М., Хурсан С.Л., Ямилова Г.А., Комиссаров В.Д.* // Там же. 1999. № 6. С. 1090.
9. *Fremery M.I., Fields E.K.* // J. Org. Chem. 1964. V. 29. № 8. P. 2240.
10. *Schulz M., Becker D., Rieche A.* // Angew. Chem. 1965. B. 77. № 12. S. 548.
11. *Schulz M., Rieche A., Becker D.* // Chem. Ber. 1966. B. 99. № 10. S. 3233.
12. *Hoft E., Rieche A.* // Angew. Chem. 1965. B. 77. № 12. S. 548.
13. *Baboul A.G., Schlegel H.B., Glukhovtsev M.N., Bach R.D.* // J. Comput. Chem. 1998. V. 19. № 12. P. 1353.
14. *Казаков Д.В., Волошин А.И., Казаков В.П. и др.* Химия и хемилюминесценция диоксиранов. М.: Наука, 1999.
15. *Кабальнова Н.Н., Хурсан С.Л., Шерешовец В.В., Толстиков Г.А.* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 2. С. 229.
16. *Денисов Е.Т., Азатян В.В.* Ингибирование цепных реакций. Черноголовка: Изд. ИХФЧ РАН, 1997.
17. *Победимский Д.Г.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 2. С. 254.
18. *Толстиков Г.А.* Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976.
19. *Прилежаева Е.Н.* Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. М.: Наука, 1974.
20. *Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E.* Techniques in Modern Chemistry. V. 7. Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification. N.Y. etc.: Interscience Publishers Inc., 1955.
21. *Regitz M., Maas G.* Diazo Compounds. Properties and Synthesis. Orlando etc.: Acad. Press, 1986.
22. *Масленников С.И., Николаев А.И., Комиссаров В.Д.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 326.
23. *Bunnelle W.H.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 3. P. 335.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 250–256

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8, 537.226.1

КОМПЛЕКСНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И РЕЛАКСАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА

© 2001 г. А. К. Лященко*, В. С. Харькин, А. С. Лилеев*, П. В. Ефремов***

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

***Волгоградский педагогический университет*

Поступила в редакцию 28.12.98 г.

Исследованы СВЧ-диэлектрические свойства водных растворов метилэтилкетона в интервале 288–308 K. Проанализированы особенности используемых экспериментальных методов. Установлено, что полученные в широком частотном интервале (10–110 ГГц) зависимости диэлектрической проницаемости (ε') и потерь (ε") описываются уравнением Дебая. В высокочастотной части миллиметрового диапазона (80–110 ГГц) в пределах точности эксперимента не выявлено добавочных процессов релаксации. Рассчитаны времена и энтальпии активации процесса диэлектрической релаксации растворов ацетона и метилэтилкетона; рост времен релаксации в обоих случаях свидетельствует о стабилизации структуры воды в растворах.

Диэлектрическая релаксация водных растворов неэлектролитов в настоящее время изучена для достаточно большого числа систем с использованием различных экспериментальных методов и отличающихся методик измерений и (или) способов расчета релаксационных характеристик [1–5]. В ряде случаев значения комплексной диэлектрической проницаемости (ε' и ε") получены как для сантиметрового и миллиметрового, так и для дециметрового диапазонов длин волн [4]. В результате удается разделить времена релаксации, связанные с молекулами воды и растворенных веществ. В других случаях неполные диэлектрические спектры не могут быть столь же подробно интерпретированы при ограниченном числе частот. В наименьшей степени в настоящее время охарактеризована высокочастотная часть миллиметрового диапазона длин волн, где измерение ε' и ε" затруднено невозможностью применения обычных волноводных методов. В то же время для этих целей можно применить квазиоптический метод [6, 7]. Он был использован нами для исследования диэлектрических параметров водных растворов электролитов [8], а также ацетона на частотах 80–110 ГГц [5]. В последнем случае частотные зависимости ε' и ε" растворов ацетона достаточно подробно охарактеризованы экспериментально в широком частотном интервале (0–110 ГГц). Теоретический анализ диэлектрических спектров водных растворов неэлектролитов (на примере ацетона и ДМСО) проведен в еще более широком частотном интервале (0–200 $см^{-1}$ [9, 10]).

Для того чтобы выделить особенности изменений воды в растворах неэлектролитов, кроме широкого частотного диапазона измерений необходимы исследования времен диэлектрической релаксации τ в некотором температурном интервале. К сожалению, они крайне ограничены и недостаточно точны. Однако такие данные необходимы для расчета активационных характеристик релаксационных процессов ($\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ и $\Delta S_\varepsilon^{\neq}$). Только сравнение изменений всех указанных релаксационных параметров в рядах систем позволяет более детально выделить влияние разных функциональных групп молекул неэлектролитов на исходную структуру воды [1–3, 9].

В [5] были рассчитаны времена диэлектрической релаксации водных растворов ацетона в начальной области концентраций в интервале температур на основе данных диэлектрических измерений ε' и ε". В настоящей работе изучена диэлектрическая релаксация растворов метилэтилкетона. Тем самым может быть выделено изменение взаимодействия с водой, которое происходит в ряду $(CH_3)_2CO \longrightarrow CH_3C_2H_5CO$. В отличие от ранее выполненных экспериментальных исследований [1–3, 5] в данной работе рассматривается случай изменения числа неполярных групп в молекуле растворенного вещества при образовании значительно более слабых полярных связей вода–неэлектролит по сравнению со связями вода–вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В сантиметровом (см) и миллиметровом (мм) диапазонах длин волн было проведено исследование ε' и ε" водных растворов метилэтилкетона в интервале концентраций 1–7 мол. % при 288, 298 и 308 K. В см-диапазоне измерения проведены на частотах 10.22, 13.0, 16.0, 19.25. 23.5 и 25 ГГц методом цилиндрического стерженька в волноводе. Он был предложен Ле Бо и Монтанье [11] для ис-

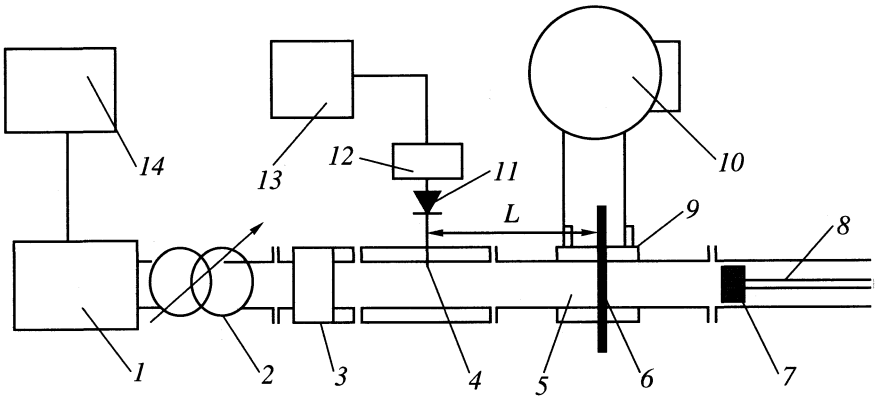


Рис. 1. Блок-схема установки для измерений ε' и ε" на СВЧ методом цилиндрического стерженька: *1* – генератор, *2* – аттенюатор, *3* – вентиль, *4* – зонд отбора мощности, *5* – волновод, *6* – образец, *7* – поршень, *8* – микрометрический винт, *9* – термостатирующая рубашка, *10* – термостат, *11* – детектор, *12* – фильтр СВЧ, *13* – измеритель отношения напряжений, *14* – частотомер.

следования твердых диэлектриков с высокими потерями, проанализирован Радиным [12] и подробно рассмотрен Ястремским [13] для измерений водных растворов.

Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Использованная аппаратура и методики измерений описаны в [14, 15]. Серия установок для измерения комплексной диэлектрической проницаемости растворов была собрана на базе генераторов Г4-83 (10 ГГц), Г4-108 (13–16 ГГц) и Г4-156 (18–25 ГГц), измерительных линий Р1–28, Р1–29, Р1–30, высокочувствительного измерителя отношения напряжений В8–7 и элементов волноводных трактов соответствующих сечений.

В эксперименте непосредственно измеряются положение минимума стоячей волны и напряженность электромагнитного поля в минимуме. Для повышения точности их определения измерения проводили с помощью подвижного короткозамыкающего поршня *7* и высокоточного индикаторного прибора *13* при фиксированном положении зонда отбора мощности *4*. Положение минимума стоячей волны определяли методом "вилки" [7]. Смещение поршня фиксировали микрометрическим винтом с точностью 0.01 мм. Для того чтобы исключить погрешность, обусловленную его возможным люфтом, отсчет показаний производили при движении поршня в одном направлении. Для уменьшения погрешностей, связанных с искажением поля введением зонда, последний погружали в волновод на глубину не более 0.2–0.5 мм (в зависимости от сечения волновода). Для того чтобы в процессе измерения сохранялась квадратичность характеристики детектора *11*, с которого сигнал подается на измеритель отношения напряжений, поступавшая в волновод мощность поддерживалась на уровне 0.01 мВт. Отношение напряженности поля в максимуме и минимуме стоячей волны не превышало 10 во всей серии измерений.

В качестве стерженька использовали тонкостенную трубку из кварцевого стекла или пирекса, запаянную с одной стороны и заполненную исследуемой жидкостью. Капилляр с диэлектрическим веществом помещали в центр широкой стенки волновода на расстоянии L, равном нечетному числу четвертей волны от неподвижного зонда. Для того чтобы учесть сдвиг фазы стоячей волны, вызванный стенками капилляра, определяли также дополнительное смещение минимума стоячей волны при помещении пустой трубки в волновод. Поправки, обусловленные поглощением СВЧ-энергии стенками капилляра малы, поэтому их не принимали во внимание. Его положение по высоте и углу относительно волновода фиксировали, от измерения к измерению оно оставалось постоянным. Диаметр капилляров варьировали от 0.6 до 1.1 мм в зависимости от частоты, на которой проводили измерения. Таким образом, во всех случаях соблюдали величину отношения диаметра капилляра к ширине стенки волновода, рекомендованную в [12]. Соответственно возмущение электромагнитного поля при внесении капилляра с исследованным раствором было минимальным, и создавались условия для высокой точности определения величин ε' и ε". Выполняли калибровку капилляра. Для этого измеряли шунтирующую проводимость трубки, заполненной жидкостью с известными значениями ε' и ε". Это позволило нивелировать ошибки измерений, обусловленные неточностью определения диаметра и толщины стенок капилляра, а также его возможной конусностью или эллиптичностью.

При исследовании водных растворов наиболее подходящей эталонной жидкостью является вода, для которой хорошо известна как величина ε_s, так и частотная зависимость ε' и ε" в интервале темпе-

Таблица 1. Комплексная диэлектрическая проницаемость водных растворов метилэтилкетона в сантиметровом диапазоне длин волн

c, мол. %	10.22 ГГц		13 ГГц		16 ГГц		19.21 ГГц		23.5 ГГц		25 ГГц	
	ε'	ε"	ε'	ε"	ε'	ε"	ε'	ε"	ε'	ε"	ε'	ε"
						288 K						
0	56.4	36.3	47.7	38.3	39.7	38.4	32.8	37.0	26.1	34.4	24.3	33.4
1.00	50.0	35.8	42.5	36.8	34.2	35.9	29.2	35.4	22.9	31.5	21.5	30.0
3.00	41.4	33.9	34.0	33.1	27.5	32.1	23.0	30.7	18.3	26.4	16.7	25.8
4.99	35.0	31.3	28.5	30.0	22.8	28.1	18.1	25.5	15.3	22.6	13.4	21.6
7.00	30.2	29.2	25.7	28.0	19.8	25.0	16.6	24.1	13.4	19.9	12.3	19.3
						298 K						
0	62.3	30.4	55.5	34.0	48.5	36.1	41.9	36.7	34.5	36.0	32.4	35.5
1.00	57.7	31.2	50.4	33.8	43.2	34.3	37.6	35.2	30.4	33.6	28.4	32.8
3.00	49.6	31.1	42.1	32.0	35.8	32.2	31.2	32.9	24.3	29.6	22.9	30.1
4.99	43.5	30.1	36.2	29.8	30.3	29.4	25.4	29.3	20.3	26.1	19.2	26.1
7.00	38.4	28.9	32.2	28.1	26.3	27.0	22.7	26.8	17.6	23.2	17.1	23.2
						308 K						
0	64.7	24.7	59.7	28.8	54.2	31.9	48.5	33.9	41.6	34.9	39.5	35.0
1.00	60.2	25.2	55.5	29.4	50.3	32.0	44.7	33.6	37.7	33.9	35.9	34.2
3.00	54.0	26.7	47.8	29.3	43.1	30.7	37.8	32.3	31.3	31.0	29.6	31.2
4.99	47.8	25.9	41.8	28.3	37.4	29.4	32.6	30.2	26.5	28.2	23.6	28.1
7.00	43.7	25.4	37.3	27.3	33.2	27.8	28.9	28.3	23.5	25.9	21.4	26.7

ратур 288–308 K [16, 17]. Для частот, на которых проводили измерения, эти значения приведены в табл. 1. Они рассчитаны с использованием соотношений Дебая из значений ε_s и τ [16, 17], которые были тщательно проанализированы [14]. Наиболее достоверные значения выбраны для использования в настоящей работе и приведены в табл. 1.

Температуру в волноводной секции с капилляром, заключенной в водяную рубашку, поддерживали постоянной с помощью термостата U-8 (*10*) с точностью ±0.1 K и контролировали с помощью термопары медь–константат. Спай термопары помещали в капилляр с водой. Случайные и систематические ошибки измерений ε' и ε" методом диэлектрического стерженька в волноводе в сходных водных системах были ранее тщательно проанализированы [14, 15, 18]. В работах [5, 18] показано, что экспериментальные значения ε' и ε" на разных частотах хорошо укладываются в частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости растворов, полученные другими экспериментальными методами. Это свидетельствует об отсутствии значительных систематических ошибок наших измерений ε' и ε". Применение описанной выше методики относительных измерений и использование высокоточных измерительных приборов позволило снизить погрешности измерений по сравнению с ошибками, указанными в [7, 12]. Погрешности для ε' и ε" рассчитывали на каждой частоте и при каждой температуре по известным соотношениям для определения ошибки косвенных измерений. Систематическая ошибка варьировала в пределах ±1.0–2.0% для ε' и ±1.5–3% для ε" в зависимости от частоты. Случайные ошибки измерений также оценивали. Они меньше инструментальных и могут быть еще уменьшены при увеличении числа однотипных измерений (3–5 измерений). Поэтому указанная выше ошибка рассматривалась в качестве основной. В то же время для сравнительных измерений воды и водных растворов, проведенных на одних и тех же установках и в одинаковых условиях, большее значение имеет воспроизводимость результатов, а не их систематическая ошибка.

Полученные значения ε' и ε" растворов приведены в табл. 1. Для максимальной концентрации раствора (7 мол. % метилэтилкетона) проведено также исследование ε' и ε" на частотах 80. 90, 100 и 110 ГГц. Для этих измерений был выбран квазиоптический метод [6, 7]. Он был предложен для исследования ε' и ε" в миллиметровом и сантиметровом диапазонах (9–13 мм) и использовался нами для водных растворов ацетона [5] и ряда солей [8] на частотах 80–120 ГГц. Соответствие полученных значений ε' и ε" дебаевским релаксационным зависимостям в интервале частот 7–120 ГГц в этих случаях показывает отсутствие значительных систематических ошибок измерений, что оп-

Таблица 2. Коэффициенты поглощения (K, дБ/мм), отражения и комплексная диэлектрическая проницаемость воды и раствора метиэтилкетона в миллиметровом диапазоне длин волн при 298 K

c, мол. %	80 ГГц				90 ГГц				100 ГГц				110 ГГц			
	K	R	ε'	ε"	K	R	ε'	ε"	K	R	ε'	ε"	K	R	ε'	ε"
0	33.0	0.46	9.3	16.8	34.5	0.44	8.6	15.8	37.0	0.42	7.0	13.12	38.5	0.46	7.0	12.5
7.0	22.7	0.31	5.7	8.8	24.4	0.32	4.8	7.8	25.0	0.30	4.7	7.0	25.6	0.28	4.4	6.2

ределяет возможность совместного использования двух указанных методов.

В проведенных измерениях были получены значения коэффициентов поглощения K и отражения R для указанного интервала частот. По формулам Френеля при перпендикулярном падении электромагнитной волны на поверхность диэлектрика рассчитаны значения ε' и ε". Для измерения коэффициента поглощения применяли известный метод [19, 20]. Использованная аппаратура и методики описаны в [5, 21, 22]. При этом регистрируются уменьшение (ослабление) мощности электромагнитной волны калиброванным индикатором и толщина слоя жидкости. Толщина слоя жидкости в термостатируемой ячейке может плавно изменяться и контролироваться с помощью микрометра. При толщине слоя, превышающей некоторую величину (0.2–0.3 мм), погрешность, связанная с многократным отражением, значительно уменьшается и зависимость становится линейной. Поглощение в этом случае может быть рассчитано по изменению интенсивности проходящего сигнала при изменении толщины слоя исследуемого раствора.

Измерение коэффициента отражения проводили относительным методом, при котором исследуемый образец замещали идеально отражающей поверхностью (полированная металлическая пластина), находящейся на том же самом расстоянии от рупора. Глубина слоя исследуемой жидкости в ячейке была достаточной (50–100 мм), чтобы отражениями от нижней границы образца можно было пренебречь. Площадь поверхности жидкости многократно превышала площадь рабочего окна рупора. Точность измерений K ± 1–2%, R ± 3–7%, ε' и ε" ± 3–8% в зависимости от частоты. Формулы для расчетов приведены в [21, 22]. Указанные погрешности измерений квазиоптическим методом были проанализированы там же. Оценка случайных ошибок была проведена по данным для 20 одинаковых измерений. В качестве погрешности результата ε" взята инструментальная ошибка как наибольшая. Случайная погрешность результата измерений ε' сравнима с инструментальной погрешностью установки, поэтому рассчитывалась суммарная погрешность по формулам, приведенным в [23, 24]. Полученные данные значения K, R и ε' и ε" приведены в табл. 2. Частотные зависимости ε' и ε" в интервале частот 10.22–120 ГГц представлены на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Релаксационные характеристики растворов на основе данных о комплексной диэлектрической проницаемости рассчитываются с использованием различных релаксационных моделей [17, 25]. Уравнение Дебая и полуэмпирическое уравнение Коула–Коула наиболее удобны для описания диэлектрического спектра в рассматриваемых водных системах:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon'_s - \varepsilon_\infty)/[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}], \qquad (1)$$

где ε'_s – низкочастотный предел области дисперсии диэлектрической проницаемости, τ – наиболее вероятное время релаксации, ε_∞ – высокочастотный предел области дисперсии диэлектрической проницаемости, ω – круговая частота, α – параметр распределения времен релаксации.

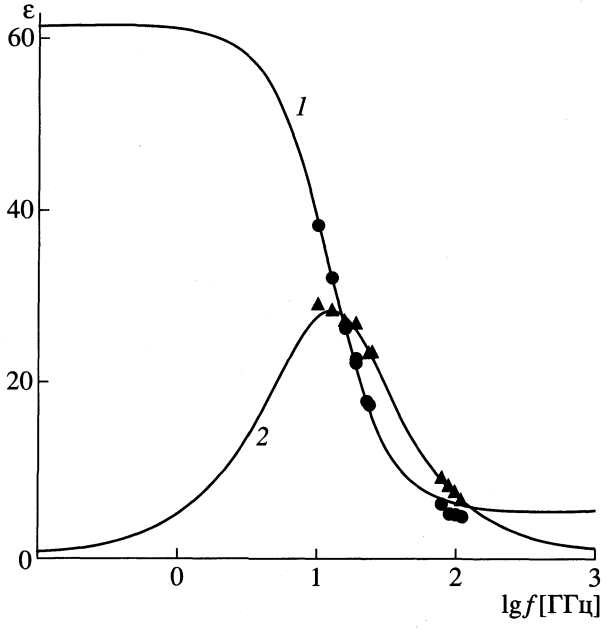


Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ε' (*1*) и потерь ε" (*2*) для 7 мол. % водного раствора метилэтилкетона при 298 K (10.22–110 ГГц).

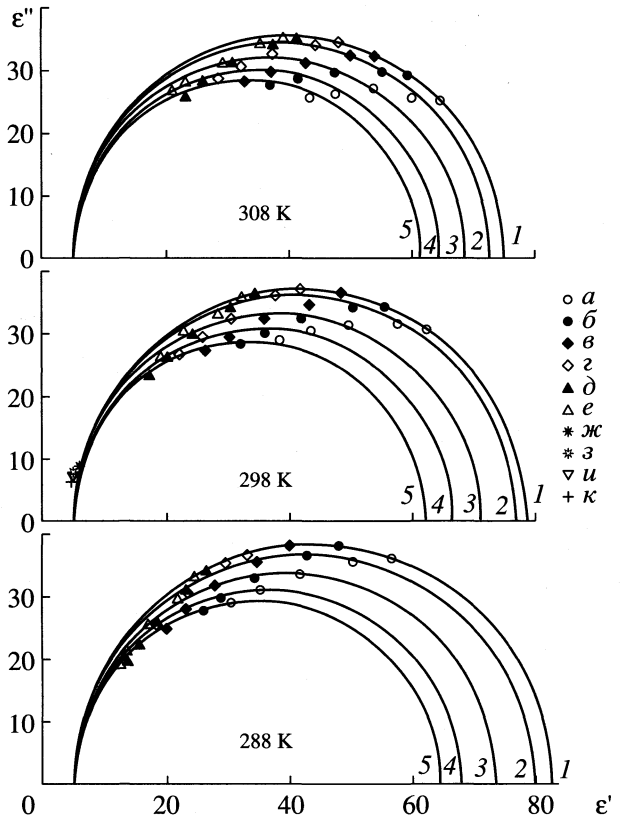


Рис. 3. Диаграммы Дебая для воды (*1*) и водных растворов метилэтилкетона (*2* – 1.0, *3* – 3.0, *4* – 4.99, *5* – 7.0 мол. %) при разных температурах и частотах измерения: *а* – 10.22, *б* – 13.0, *в* – 16.0, *г* – 19.25, *д* – 23.5, *е* – 25.0, *ж* – 80.0, *з* – 90.0, *и* – 100.0, *к* – 110.0 ГГц.

На рис. 3 представлены диаграммы Коула–Коула при 298 K (случай, где имеются данные для частот 80–110 ГГц), а также при 288 и 308 K. Как и в других работах [1–3, 5, 16], использовалось значение $\varepsilon_\infty = 5$. Температурные и концентрационные изменения ε_∞ в начальной области концентраций не учитывались вследствие небольшой величины этих изменений и невысокой точности получения экстраполированных значений ε_∞ [5, 17]. Как видно из рис. 3, при всех температурах наблюдается однотипный характер рассматриваемых диаграмм: это типичные дебаевские зависимости ($\alpha \longrightarrow 0$).

Частоты, на которых проведены измерения ε' и ε", находятся в области дисперсии воды и растворов. При отсутствии полных диэлектрических спектров в настоящее время имеются разные способы расчета τ на основе значений ε' и ε" в ограниченном интервале частот ("средние" значения по частоте, ближайшей к максимуму дисперсии, с учетом "весов" данных на разных частотах, с учетом или без учета экстраполированных значений ε_s, "графический" способ и др. [13–17, 22, 23]). Все они были проанализированы в [1–3, 14, 22]. Наиболее точно значение τ может быть рассчитано при наличии ε' и ε" в максимуме дисперсии. Однако этот вариант редко реализуется в эксперименте. В других случаях оценка точности τ представляет непростую задачу и может быть проведена только в рамках принятой релаксационной модели [16, 17, 25] (которая не всегда является однозначной). Несколько более простой вариант появляется для дебаевской зависимости, которой подчиняются рассматриваемые растворы метилэтилкетона. Включение в рассмотрение данных высокочастотной части миллиметрового диапазона позволяет в этом случае более однозначно выбрать релаксационную модель. В то же время нет необходимости использовать для расчета τ измерения на всех частотах с помощью разных экспериментальных методов (которые отличаются как систематическими, так и случайными ошибками). В случае дебаевской зависимости для расчета τ можно использовать измерения ε' и ε" вблизи максимума дисперсии в сантиметровом диапазоне, выполненные с более высокой точностью. Нами был выбран метод определения τ [14, 15, 18], в котором зависимость

$$f(\omega) = [(\varepsilon_s - \varepsilon')^2 + (\varepsilon''_d)^2]/[(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)^2 + (\varepsilon''_d)^2]$$

в логарифмических координатах является прямой линией, пересекающей ось абсцисс в точке, соответствующей $\omega_0 = 1/\tau$. Точность определения τ на основании данных [14] оценивается в ±5% (при $\varepsilon_\infty = \text{const} = 5$). Полученные в расчете диэлектрические релаксационные параметры приведены в табл. 3. Для 7 мол. % раствора метилэтилкетона в табл. 3 и на рис. 4 представлены также величины τ при 298 K, рассчитанные с учетом значений ε' и ε" в высокочастотной части миллиметрового диапазона длин волн. Данные разных расчетов τ для раствора не сильно отличаются между собой. Для сравнения значения τ также рассчитаны для случая, когда $\varepsilon_\infty \neq \text{const}$. Величины ε_s, τ и ε_∞ находятся с помощью итерационной процедуры нелинейной минимизации суммы квадратов отклонений:

$$S = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left\{\left(\frac{\varepsilon'_i - \varepsilon'_{i\text{э}}}{\varepsilon'_{i\text{э}}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon''_i - \varepsilon''_{i\text{э}}}{\varepsilon''_{i\text{э}}}\right)^2\right\}, \qquad (2)$$

где $\varepsilon'_{i\text{э}}$ и $\varepsilon''_{i\text{э}}$ – экспериментальные, ε'_i и ε''_i – расчетные величины диэлектрической проницаемости, N – число частот.

Отличия τ в трех вариантах расчета составляют ~5% (табл. 3). Это подтверждает, что приближенная оценка ($\varepsilon_\infty \cong 5$) в области невысоких концентраций в пределах точности эксперимента достаточно удовлетворительна. К сожалению,

Таблица 3. Характеристики процесса диэлектрической релаксации водных растворов метиэтилкетона

c, мол. %	τ, пс			ε_s			$\Delta H_\varepsilon^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S_\varepsilon^{\neq}$, Дж/(моль K)
	288 K	298 K	308 K	288 K	298 K	308 K		
0	11.0	8.25	6.45	82.1	78.4	74.9	17.2	25.0
1.0	12.2	9.2	6.9	79.5	76.6	72.8	18.4	28.1
3.0	14.3	10.6	8.1	73.0	70.9	68.5	18.7	27.9
5.0	16.0	11.9	9.2	67.4	66.0	64.4	18.1	25.0
7.0*	17.5	13.2	10.0	64.0	63.0	61.4	18.3	24.7
7.0**		12.6			61.5			
7.0***		12.7			62.7			

Примечание. Расчет выполнен с использованием данных ε' и ε" в см-(*), в см- и мм-(**) частях спектра при $\varepsilon_\infty = 5$ ($\alpha \approx 0$); вариант *** – с использованием указанной итерационной процедуры, $\varepsilon_\infty = 4.8$.

данные по статической диэлектрической проницаемости ε_s водных растворов метилэтилкетона, по-видимому, отсутствуют в литературе. Однако сходный характер изменений ε' и ε", а также наблюдающееся соответствие значений ε_s, полученных экстраполяцией и приведенных в литературе в случае растворов ацетона [5], позволяет предположить, что для метилэтилкетона низкочастотный предел рассматриваемой области дисперсии $\varepsilon_s' \approx \varepsilon_s$.

На рис. 4 дано сравнение концентрационных зависимостей времени диэлектрической релаксации в растворах ацетона и метилэтилкетона при различных температурах. Видно, что для метилэтилкетона концентрационные изменения τ больше. При пониженной температуре эффекты проявляются в большей степени. С использованием теории абсолютных скоростей реакций были рассчитаны значения термодинамических параметров активации процесса диэлектрической релаксации (табл. 3). К сожалению, точность их определения невелика. В широком интервале температур нельзя рассчитывать на постоянство величин $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ в воде и растворах. Температурный интервал 298–308 K выбран как оптимальный по данным [16]. На рис. 5 приведены зависимости $\ln\tau$ от $1/T$, показывающие постоянство $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ в рассматриваемом интервале температур. Точность определения $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ (±7.5%) для сходных водных систем при одинаковых методиках эксперимента и расчета подробно анализировалась в работе [14]. В настоящей работе оценка точности $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ составляет ±7.5–8.5%. Максимальное увеличение $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ на рис. 4, которое наблюдается для растворов ацетона ~12%, а для метилэтилкетона ~9%. Как видно из рис. 4, разброс значений на концентрационной зависимости $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ также не очень велик, что свидетельствует об относительно небольшой величине случайной погрешности.

К сожалению, различия в изменениях энтальпии активации для ацетона и метилэтилкетона в пределах точности определения $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ выделить не удается. В то же время концентрационные зави-

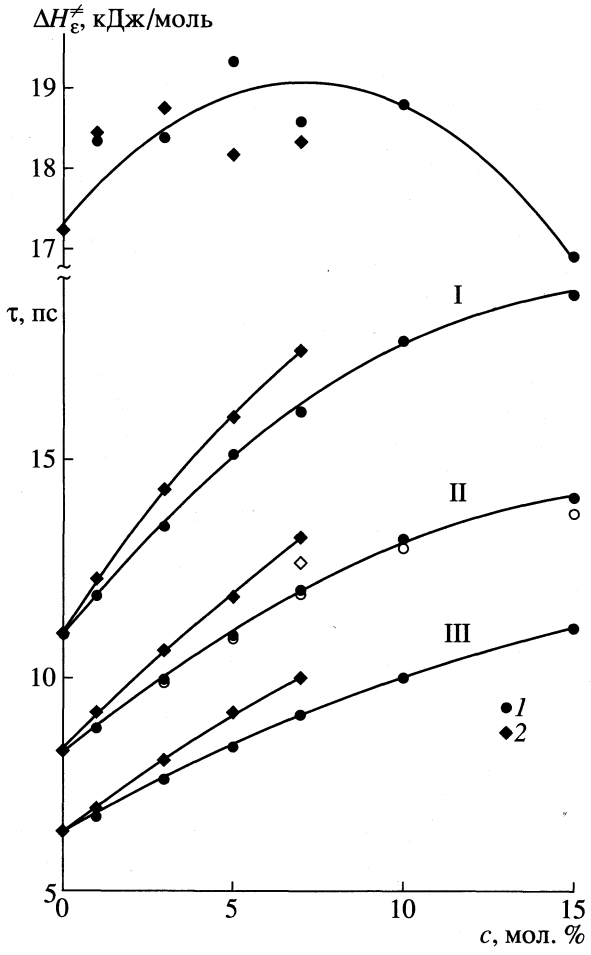


Рис. 4. Концентрационные зависимости времени (τ) и энтальпии активации ($\Delta H_\varepsilon^{\neq}$) диэлектрической релаксации растворов ацетона (*1*) и метилэтилкетона (*2*) при 288 (I), 298 (II) и 308 K (III). Светлые значки – расчет τ с учетом измерений в миллиметровом диапазоне длин волн (298 K).

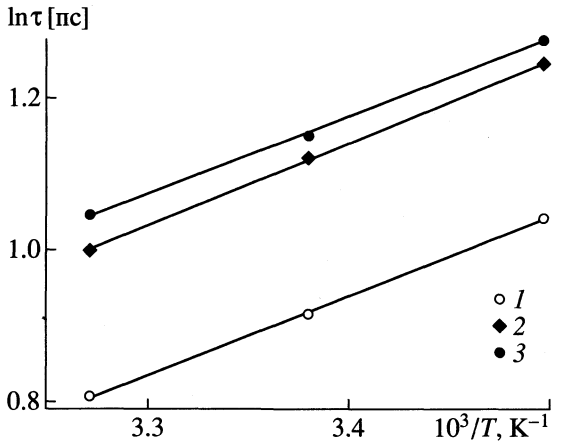


Рис. 5. Зависимости $\ln\tau$ от $1/T$ для воды (*1*), 7.0 мол. % метилэтилкетона (*2*) и 14.61 мол. % ацетона (*3*).

симости $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ в начальной области концентраций позволяют считать, что имеется некоторый рост $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ (и, по-видимому, $\Delta S_\varepsilon^{\neq}$) при переходе от воды к растворам (первоначальный наклон определяется не только точностью единичного измерения, но также числом измерений на этом участке). Так как взаимодействие полярной группы кетонов с водой не сильно отличается в двух рассматриваемых случаях, то наблюдаемое увеличение τ при переходе в ряду $(CH_3)_3CO \longrightarrow CH_3C_2H_5CO$ может быть обусловлено увеличивающимся влиянием неполярных групп молекул на исходную структуру воды (стабилизация структуры воды). Такое влияние обычно связывается с эффектами гидрофобной гидратации. При этом для растворов ацетона вероятно заполнение молекулами ацетона клеточных клатратоподобных полостей в тетраэдрической сетке из молекул воды [5, 26, 27]. В случае растворов метилэтилкетона конкретные модели преобразования исходной тетраэдрической сетки воды в гидратной оболочке молекулы $CH_3C_2H_5CO$ пока отсутствуют. Очевидно, что такая модель также должна быть связана с образованием больших полостей тетраэдрической структуры воды при минимальных нарушениях связей вода–вода. Однако относительно небольшие изменения τ при переходе от раствора ацетона к растворам метилэтилкетона показывают, что дальнейшее увеличение числа неполярных групп молекул неэлектролитов не приводит к их столь же оптимальным размещениям в тетраэдрической структуре воды для каждой из них.

Авторы благодарят А.Ю. Засецкого за помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32225а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф., Шевчук Т.С.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 828.
2. *Lyashchenko A.K., Lileev A.S., Kharkin V.S. et al.* // Mendeleev Commun. 1997. № 5. P. 207.
3. *Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1382.
4. *Pottel R., Adolf D., Kaatze U.* // Ber. Bubs. Phys. Chem. 1975. B. 79. S. 278.
5. *Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 435.
6. *Mundall A.G., Hart J.* // Canad. J. Phys. 1957. V. 35. № 9. P. 995.
7. *Брандт А.А.* Исследование диэлектриков на СВЧ. М.: ИФМЛ, 1963. С. 227–230.
8. *Lyashchenko A.K., Zasetsky A.Yu.* // J. Mol. Liquids. 1998. V. 72. P. 61.
9. *Lyashchenko A.K., Lileev A.S., Novskova T.A., Kharkin V.S.* // Ibid. In press.
10. *Новскова Т.А., Лященко А.К., Гайдук В.И.* // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 3. С. 36.
11. *Le Bot J., Le Montagner S.* // Comp. rend. Acad. Sci. 1953. V. 236. № 5. P. 469.
12. *Радин Ю.П.* // Изв. вузов. Сер. Радиофизика. 1958. Т. 1. С. 177.
13. *Ястремский П.С.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МОПИ, 1964.
14. *Харькин В.С.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 1985.
15. *Лилеев А.С., Лященко А.К., Борина А.Ф.* М., 1999. 41 с. – Деп. в ВИНИТИ. 06.07.99 № 2180-В99.
16. *Kaatze U., Uhlendorf V.* // Z. Phys. Chem. 1981. B. 126. S. 151.
17. *Hasted J.B.* Aqueous Dielectrics. L.: Chapman and Hall, 1973. P. 283.
18. *Засецкий А.Ю., Лилеев А.С., Лященко А.К.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 1035.
19. *Завизион В.А., Кудряшова В.А., Хургин Ю.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 8. С. 1758.
20. *Аплеталин В.Н., Мириакри В.В., Чигряй Е.П.* // ПТЭ. 1971. № 5. С. 149.
21. *Засецкий А.Ю., Лященко А.К.* М., 1999. 63 с. – Деп. в ВИНИТИ. 06.07.99. № 2181-В99.
22. *Засецкий А.Ю.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 1997.
23. *Зайдель А.* Элементарные ошибки измерений. М.: Наука, 1967.
24. *Кассандрова О.Н., Лебедев В.В.* Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1970.
25. *Barthel J., Buchner R., Munsterer M.* Electrolyte data collection. Pt 2: Dielectric properties of water and aqueous electrolyte solutions. DECHEMA Chemistry Data Series.1995. V. 12. Pt 2.
26. *Маленков Г.Г.* // Журн. структур. химии. 1966. Т. 7. № 3. С. 322.
27. *Шахпаронов М.И., Чекалин Н.В.* // Физика и физикохимия жидкостей / Под ред. М.И. Шахпаронова, П.П. Филиппова. 1972. Вып. 1. С. 15.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 257–262

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8,537.226.1

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДЫ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ВОДА–ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ И ВОДА–ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН

© 2001 г. А. К. Лященко*, А. С. Лилеев*, Т. А. Палицкая*, А. А. Остроушко**

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

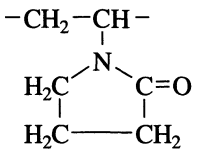
**Уральский государственный университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 28.12.98 г.

Комплексная диэлектрическая проницаемость (ε' и ε") водных растворов поливинилового спирта и полвинилпирролидона исследована в сантиметровом диапазоне длин волн при 288, 298 и 308 K. Найдены параметры диэлектрической релаксации воды в указанных растворах. Показано, что в растворах поливинилового спирта нарушается исходная структура воды, а в растворах поливинилпирролидона преобладают стабилизационные эффекты. Сделан вывод, что эти особенности по-разному должны влиять на характер сольватационных процессов в водно-полимерно-солевых системах.

Гидратация простых и сложных молекул органических веществ в водных растворах невысоких концентраций связана со взаимодействием растворенных неэлектролитов не с отдельными молекулами воды, а с тетраэдрической сеткой связей как целого. Именно эта специфика определяет особенности гидрофильной и гидрофобной гидратации. В случае молекул и ионов относительно небольшого размера тетраэдрическая структура воды может рассматриваться как матрица, на которой осуществляются взаимодействия в растворах начальной области концентраций [1]. Принцип комплементарности конфигураций гидратной оболочки и объемной воды здесь может рассматриваться как основополагающее условие образования растворов. Взаимодействие со структурой воды полимерных молекул и ионов имеет свою структурную специфику и должно уже соответствовать принципу комплементарности двух полимерных структур, состоящих из трехмерно полимеризованной воды и органических молекул большого размера.

Новая сложная надструктура должна отличаться в случае растворов поливинилового спирта (ПВС) и поливинилпирролидона (ПВПД) в связи с разным составом и строением этих молекул [2, 3]. В растворах ПВС в гидрофильных взаимодействиях с водой участвуют только ОН-группы. Они могут образовывать Н-связи с молекулами воды. У ПВПД возможно взаимодействие через группу =О. В ходе перегруппировки в водных растворах также формируются реакционно-способные ОН-группы [4]. Однако имеются различные объемные и пространственные соответствия при внедрении этих двух молекул в сетку воды и разные соотношения полярной и неполярной частей на один единичный фрагмент:



или $-CH_2-CHOH-$

Это должно обусловливать разные свойства растворов и, в первую очередь, различие их релаксационных характеристик, которые непосредственно связаны с комплементарностью конфигураций растворенных молекул, их гидратных оболочек и объемной воды.

Надмолекулярная организация в растворах водорастворимых полимеров определяет особенности их свойств по сравнению с обычными растворами неэлектролитов. Соответственно сравнение данных структурно-чувствительных методов в рядах таких различных систем позволяет охарактеризовать достаточно важные свойства растворов разного типа.

Рассматриваемые в настоящей работе растворы ПВС и ПВПД представляют также практический интерес в связи с тем, что на их основе готовятся полимерно-солевые композиции, использующиеся в многостадийном синтезе оксидных материалов [5]. Способность водорастворимых полимеров к образованию достаточно устойчивых комплексов с металлами используется в медицине, биологии, в практике водоподготовки и др. [5, 6]. Для изучения процессов комплексообразования в водно-полимерно-солевых системах широко применяются спектроскопические и физико-химические методы. Однако исходным во всех этих случаях должно стать исследование строения и

Таблица 1. Комплексная диэлектрическая проницаемость водных растворов ПВС и ПВПД

c, мол. %	7 ГГц		13 ГГц		16 ГГц		25 ГГц	
	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''
ПВПД, 288 K								
0	67.5	30.2	47.7	38.3	39.7	38.4	24.3	33.4
0.81	60.6	29.4	43.0	36.0	35.4	35.7	–	–
1.59	55.7	28.4	39.3	33.5	32.4	32.9	–	–
1.94	53.1	27.9	37.5	32.6	30.9	31.8	–	–
2.41	50.7	27.3	35.7	31.4	29.1	30.6	–	–
ПВПД, 298 K								
0	69.9	23.5	55.5	34.0	48.5	36.1	32.4	35.5
0.81	64.2	22.4	49.8	32.3	30.0	32.7	44.9	34.4
1.59	59.7	22.1	46.7	30.4	40.6	32.8	–	–
1.94	57.2	22.4	44.7	30.2	36.9	31.7	–	–
2.41	54.5	22.8	41.8	29.5	34.5	30.7	–	–
ПВПД, 308 K								
0	69.7	18.4	59.7	28.8	54.2	31.9	39.5	35.0
0.81	64.9	18.6	56.1	27.7	50.3	31.7	–	–
1.59	61.0	18.5	51.5	27.6	47.6	30.0	–	–
1.94	59.5	18.5	49.8	26.6	45.8	29.3	–	–
2.41	58.4	18.4	47.8	25.8	44.8	28.5	–	–
ПВС, 288 K								
0	67.5	30.2	47.7	38.3	39.7	38.4	24.3	33.4
0.16	67.0	30.8	47.7	38.3	40.2	39.9	23.9	33.6
0.20	66.1	29.8	47.1	37.2	40.1	39.2	23.1	33.5
0.25	66.5	30.3	47.4	37.2	39.5	38.2	28.3	33.4
0.41	66.0	30.4	45.4	36.5	39.7	38.8	23.9	33.6
0.83	64.9	29.9	44.4	37.3	38.2	36.9	23.6	32.5
1.25	66.1	30.4	45.3	36.5	38.6	38.0	23.9	33.6
1.67	64.1	30.2	43.2	36.1	37.0	36.4	23.2	32.3
2.09	61.9	30.0	42.2	36.4	35.1	34.9	22.5	30.5
3.36	58.6	29.5	39.8	34.0	33.8	33.8	21.6	28.3
4.20	56.1	28.9	38.7	33.2	31.5	32.0	20.8	27.5
ПВС, 298 K								
0	69.9	23.5	55.5	34.0	48.5	36.1	32.4	35.5
0.16	71.0	23.5	55.3	34.1	48.8	36.1	32.8	35.1
0.20	69.3	23.6	55.2	34.1	48.0	35.5	32.7	35.3
0.25	69.7	23.5	55.6	33.4	48.0	35.4	32.9	36.1
0.41	69.6	23.6	55.3	33.5	47.8	35.9	33.0	35.9
0.83	68.2	23.6	54.5	33.2	47.2	35.0	31.6	34.8
1.25	69.3	23.6	55.3	33.6	47.8	35.9	32.9	35.9
1.67	66.6	24.0	53.5	33.0	46.0	34.6	31.3	34.4
2.09	65.0	24.3	51.5	32.0	44.3	34.3	28.3	32.6
3.36	60.0	24.4	49.4	31.2	40.7	32.7	27.9	31.9
4.20	58.9	24.5	47.7	30.8	38.5	31.5	27.7	30.4
ПВС, 308 K								
0	69.7	18.4	59.7	28.8	54.2	31.9	39.5	35.0
0.16	70.3	16.9	60.3	28.4	54.0	32.3	38.4	34.9
0.20	70.3	16.9	58.7	27.9	54.0	32.2	37.4	35.2
0.25	69.6	17.0	–	–	54.1	32.1	37.9	34.9
0.41	69.5	17.0	59.4	27.9	53.7	31.9	37.9	35.2
0.83	68.6	17.1	58.7	27.9	52.8	32.4	36.5	34.8
1.25	69.8	19.0	58.5	28.4	53.8	31.9	38.0	35.1
1.67	68.3	19.9	56.3	29.1	52.1	31.5	35.4	34.6
2.09	66.5	20.1	54.9	29.0	50.3	31.3	34.4	33.2
3.36	63.3	19.4	52.8	28.3	47.3	30.3	33.8	31.5
4.20	61.8	19.7	51.2	27.8	45.4	30.0	32.8	30.7

молекулярно-кинетических характеристик самого смешанного водно-полимерного растворителя.

Диэлектрическая СВЧ-спектроскопия – эффективный метод изучения релаксационных свойств таких систем. В случае растворов полимеров в прямом эксперименте удается разделить области релаксации, связанные с органическими молекулами и с исходным водным растворителем [7, 8]. При наличии некоторого температурного интервала исследований и достаточной точности эксперимента это позволяет найти активационные характеристики рассматриваемых процессов релаксации и судить об изменении степени связанности и структурированности воды в растворах полимеров. Микроволновые диэлектрические спектры растворов ПВС и ПВПД изучались в ряде работ [7–9]. Однако во всех случаях исследования были проведены только при одной температуре (298 K). В настоящей работе диэлектрические свойства растворов ПВС и ПВПД изучены в интервале 288–308 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения высокочастотной диэлектрической проницаемости (ε') и потерь (ε") выполнены методом тонкого диэлектрического стерженька в волноводе [10] на частотах 7, 13, 16 и 25 ГГц в интервале 288–308 K. Методика эксперимента описана в [11–13]. Волноводная секция, в которую помещался капилляр, была снабжена водяной рубашкой и термостатировалась с точностью ±0.1 K термостатом U-8. Погрешность определения ε' и ε" не превышала ±1.5–2 и ±2–3% соответственно (указаны максимальные систематические ошибки для повышенных температур и больших концентраций). В то же время для сравнительного анализа изменений ε' и ε" в разных растворах при измерениях на одних и тех же установках и одинаковых методиках в первую очередь важна случайная ошибка, определяющая воспроизводимость (которая в ~2 раза ниже). Учет диэлектрических потерь, обусловленных ионной проводимостью растворов, не проводился в виду ее малости. Найденные значения ε' и ε" для всех растворов приведены в табл. 1. В случае чистой воды представлены значения ε' и ε" по данным [12–14]. С их использованием были отградуированы капилляры [12], в которых проводились измерения растворов.

Для приготовления растворов использовались реактивы: ПВС – Aldrich chemical reactives (Germany), M = 50000; ПВПД – Fluca chemica (Швейцария), M = 360000 без дополнительной очистки. Растворы для исследования готовились весовым способом на бидистилляте.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В рассматриваемом частотном диапазоне наблюдается максимум дипольных потерь в чистой воде, поэтому настоящее исследование в первую очередь позволяет проследить за структурными изменениями водной подсистемы в растворах полимеров. Тем самым используется концепция "диэлектрического окна", в котором присутствует только один дебаевский релаксационный процесс. По данным работ [7, 8], в которых исследование растворов ПВС и ПВПД проведено при 298 K, в значительном частотном интервале (1 МГц–40 ГГц) разделяются области релаксации полимеров и молекул воды. Область релаксации, проявляющаяся на частотах 8–25 ГГц, относится к молекулам воды в растворе. Близкая область частот была отнесена к релаксации молекул воды в растворе [9]. Полученные нами значения ε' и ε" могут быть проанализированы в рамках простой релаксационной модели для молекул воды в растворе, где частотные зависимости ε' и ε" описываются соотношением Коула–Коула:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon'_s - \varepsilon_\infty)/[1 + (i\omega\tau_w)^{(1-\alpha)}], \qquad (1)$$

где τ_w – наиболее вероятное время релаксации молекул воды в растворе, α – параметр распределения времен релаксации, ω – круговая частота, ε'_s – низкочастотный предел рассматриваемой области релаксации. Следует отметить, что величина ε'_s в растворах не равна статической диэлектрической константе растворов ε_s, так как на более низких частотах в дециметровом диапазоне имеются дополнительные области релаксации, связанные с молекулами полимеров [7, 8]. Гипотетический высокочастотный предел диэлектрической проницаемости ε_∞ для рассматриваемой релаксационной области в первом приближении принимался постоянным ε_∞ = 5.0. Эта же величина используется для воды [12, 14] и растворов неэлектролитов небольших концентарций [12, 15], где происходит один релаксационный процесс. Так как рассматривается релаксация только молекул воды, то приближение, в котором $\varepsilon_\infty \approx 5$, вполне оправдано. Эта величина принимается постоянной при всех температурах, так как небольшие вариации ε_∞ в интервале 288–308 K не устанавливаются однозначно по данным в микроволновой области спектра [16]. В то же время в начальной области концентраций (c < 5 мол. %) малые изменения ε_∞ слабо влияют на величину τ_w (в пределах точности ошибок измерений) [12–15].

На рис. 1 приведены диаграммы ε" = f(ε') для растворов ПВПД при 298 K по данным для семи частот. Это собственные данные для частот 7, 13, 16 и 25 ГГц и данные [9] для 10.1, 13.68 и 23.5 ГГц. В последнем случае значения ε' и ε" пересчитыва-

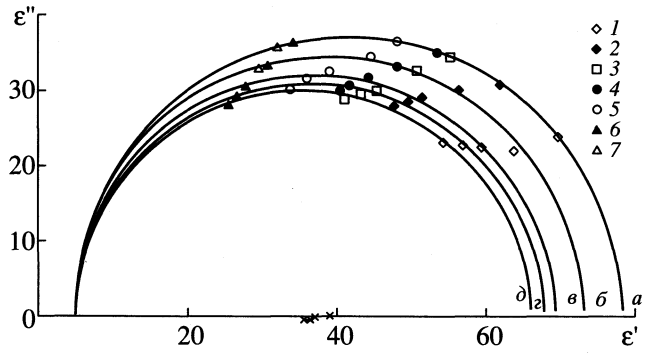


Рис. 1. Диаграммы ε" = *f*(ε') для воды (*а*) и водных растворов ПВПД (*б*–*д*) при 298 K, различных концентрациях растворов (*б* – 0.81, *в* – 1.59, *г* – 1.94, *д* – 2.41 мол. % ПВПД) и частотах (*1* – 7.0; *2* – 10.1; *3* – 13.0; *4* – 13.68; *5* – 16.0; *6* – 23.5; *7* – 25.0 ГГц). Светлые значки – собственные экспериментальные, темные – данные [9] (α = 0.00–0.02).

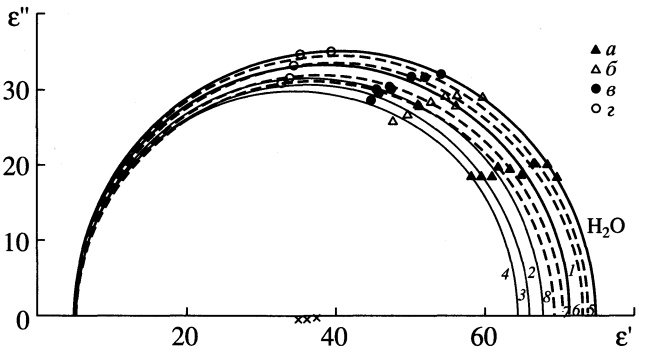


Рис. 2. Диаграммы ε" = *f*(ε') для воды и водных растворов полимеров при 308 K; концентрации растворов: *1* – 0.81, *2* – 1.59, *3* – 1.94, *4* – 2.41 мол. % ПВПД (сплошные линии); *5* – 1.67, *6* – 2.09, *7* – 3.36, *8* – 4.20 мол. % ПВС (пунктирные линии). Частоты, на которых выполнены измерения: *а* – 7.0, *б* – 13.0, *в* – 16.0, *г* – 25.0 ГГц.

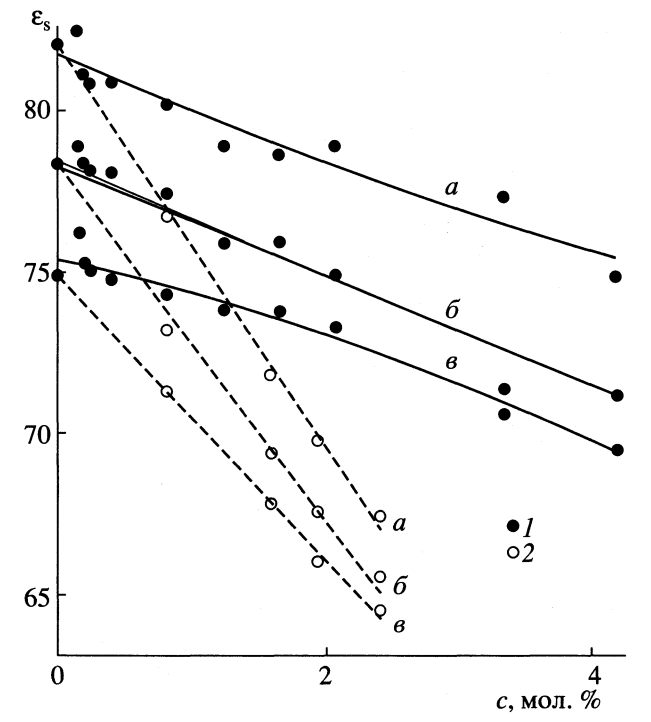


Рис. 3. Концентрационные зависимости низкочастотного предела области дисперсии (ε'_s) водных растворов ПВС (*1*) и ПВПД (*2*) при 283 (*а*), 298 (*б*) и 313 K (*в*).

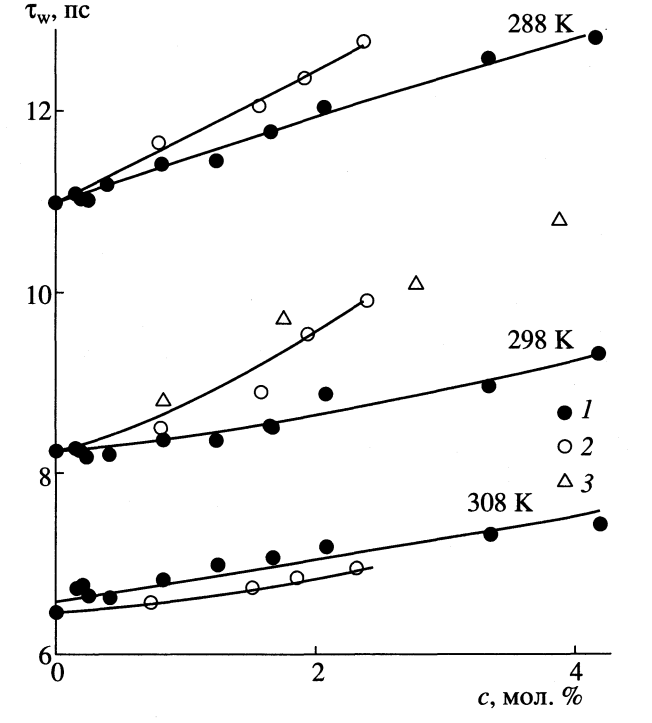


Рис. 4. Концентрационные зависимости времени диэлектрической релаксации (τ_w) водных растворов ПВС (*1*) и ПВПД (*2*) при разных температурах; *3* – данные [9] для ПВПД при 298 K.

ли для рассматриваемых концентраций растворов. На рис. 2 представлены наши данные для растворов ПВС и ПВПД при 308 K (к сожалению, литературные данные отсутствуют). Видно, что диаграммы ε" = *f*(ε') в целом имеют однотипный характер. Различия диаграмм для растворов разных составов и концентраций, в первую очередь, связаны с отличиями значений ε'_s (рис. 3). Параметры диэлектрической релаксации растворов, рассчитанные с помощью уравнения (1), представлены в табл. 2 и 3. В растворах ПВПД значения α ≈ 0, т.е. наблюдается простой дебаевский процесс релаксации. Он также проявляется и в растворах ПВС начальной области концентраций. Только при наибольших из измеренных концентраций ПВС (3–4 мол. %) можно считать, что значение α несколько увеличивается (α ≈ 0.05). Тем самым при переходе от воды к раствору ПВС, по-видимому, несколько расширяется набор конфи-

Таблица 2. Параметры процесса диэлетрической релаксации водных растворов ПВПД

c, мол. %	τ_w			ε_s'			$\Delta H_\varepsilon^{\neq}$,	$\Delta S_\varepsilon^{\neq}$,
	288 K	298 K	308 K	288 K	298 K	308 K	кДж/моль	Дж/(моль K)
0	11.0	8.25	6.45	82.1	78.4	74.9	17.2	25.0
0.81	11.6	8.5	6.5	76.7	73.2	71.3	18.7	29.8
1.59	12.0	8.9	6.7	71.8	69.3	67.8	19.1	30.8
1.94	12.3	9.5	6.8	69.7	67.5	66.0	19.5	31.5
2.41	12.7	9.9	6.9	67.4	65.5	64.5	20.1	33.2

Примечание. Значения $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ приведены * – для температурного интервала 288–308 K; $\alpha = 0$; $\varepsilon_\infty \approx 5$.

Таблица 3. Параметры диэлектрической релаксации водных растворов ПВС

c, мол. %	τ_w			ε_s'			α			$\Delta H_\varepsilon^{\neq}$,	$\Delta S_\varepsilon^{\neq}$,
	288 K	298 K	308 K	288 K	298 K	308 K	288 K	298 K	308 K	кДж/моль	Дж/(моль K)
0	11.0	8.25	6.45	82.1	78.4	74.9	0.00	0.00	0.00	17.2	25.0
0.16	11.1	8.3	6.7	82.4	78.8	76.2	0.00	0.00	0.00	16.4	20.9
0.20	11.0	8.3	6.8	81.1	78.3	75.3	0.00	0.00	0.00	15.1	19.7
0.25	11.0	8.2	6.6	80.8	78.1	75.0	0.00	0.00	0.00	15.8	21.8
0.41	11.2	8.2	6.6	80.9	78.0	74.7	0.00	0.00	0.00	16.4	24.2
0.83	11.4	8.4	6.8	80.1	77.4	74.3	0.00	0.00	0.00	15.9	22.8
1.25	11.4	8.4	7.0	78.8	75.9	73.8	0.00	0.00	0.00	15.4	20.3
1.67	11.7	8.5	7.1	78.6	75.9	73.8	0.00	0.00	0.00	15.8	21.9
2.09	12.0	8.9	7.2	78.8	74.8	73.2	0.03	0.01	0.02	15.9	22.4
3.36	12.5	8.9	7.2	77.2	71.3	70.5	0.05	0.01	0.03	18.1	25.3
4.20	12.8	9.3	7.4	74.8	71.1	69.4	0.05	0.03	0.04	19.6	25.4

гураций молекул воды. Однако при существующей точности определения α вряд ли целесообразно рассматривать эти изменения более подробно.

Время диэлектрической релаксации τ_w определяли "графическим" методом [11, 12, 17, 18]. Он основан на том, что зависимость $\ln\{[(\varepsilon_s - \varepsilon')^2 + (\varepsilon_d'')^2]/[(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)^2 + (\varepsilon_d'')^2]\}$ от $\ln\omega$ представляет собой прямую линию, которая пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей $\omega_0 = 1/\tau_w$. Анализ ошибок определения ε', ε'' и τ_w, проведенный в [12] для сходных растворов, показывает, что погрешность определения τ_w для дебаевского релаксационного процесса составляет ±5%.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости времени диэлектрической релаксации растворов при различных температурах. Наблюдается хорошее согласие с ранее полученными в [9] значениями τ_w для растворов ПВПД при 298 K (отличия составляют ~5%). Это свидетельствует о небольших различиях ошибок измерений, проведенных с использованием различной экспериментальной аппаратуры. Величины τ_w для растворов ПВС в работах [7, 8] рассчитаны с применением другой релаксационной модели, предполагающей свои способы разбиения спектра на простые дебаевские области релаксации, и не могут быть прямо сопоставлены с нашими данными. Однако во всех случаях значения τ_w растут при переходе от воды к раствору. В рассматриваемой релаксационной области эти изменения связаны с уменьшением вращательной подвижности молекул воды. Рост τ_w в случае ПВПД сильнее, чем в случае ПВС. При увеличении температуры различия между системами уменьшаются, так же как и отличия значений τ_w в растворах и чистой воде.

На рис. 5 и в табл. 2 и 3 представлены активационные характеристики процесса дипольной релаксации молекул воды в растворах. Значения энтальпии ($\Delta H_\varepsilon^{\neq}$) и энтропии ($\Delta S_\varepsilon^{\neq}$) активации были рассчитаны с помощью соотношений теории абсолютных скоростей реакций. Максимальное увеличение $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ в растворах ПВПД составляет ~15% от исходного значения для чистой воды. Ошибка определения $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ меньше, чем ±10%. (Оценка, сделанная по данным τ для сходных систем, дает значения ±7.5% [12].) Как видно из концентрационной зависимости (рис. 5), воспроизво-

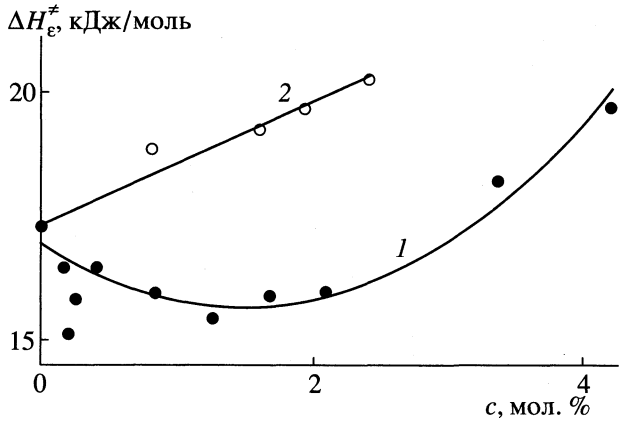


Рис. 5. Концентрационные зависимости энтальпии активации процесса диэлектрической релаксации (7–25 ГГц) растворов ПВС (*1*) и ПВПД (*2*).

димость полученных значений $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ несколько выше, что свидетельствует о меньшей величине случайной ошибки. Хотя точность оценок $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ невелика, разный знак концентрационных изменений $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ в растворах ПВС и ПВПД, по-видимому, можно считать установленным (так как точность определения предельного наклона зависит не только от точности отдельного измерения, но и от числа точек на концентрационной зависимости). Следовательно, увеличение τ_w в растворах ПВПД и ПВС обусловливается разными причинами. В первом случае оно в большей степени определяется увеличением $\Delta H_\varepsilon^{\neq}$ (табл. 2). В случае ПВС наблюдается обратная картина. При $\Delta(\Delta H_\varepsilon^{\neq}) = \Delta H_\varepsilon^{\neq}(\text{р-р}) - \Delta H_\varepsilon^{\neq}(H_2O) \leq 0$ рост τ_w может быть связан только с большей ролью изменений энтропийных активационных характеристик (табл. 3).

Рассматриваемые концентрации растворов соответствуют области, где присутствует как гидратная, так и объемная вода (до 3 моль/л в растворах ПВПД [7] или несколько больше в растворах ПВС [19]). Поэтому релаксационные изменения могут рассматриваться с использованием представлений о воздействии растворенных молекул на структуру воды. Соответственно в случае растворов ПВС, по-видимому, можно сделать вывод о некотором минимальном нарушении структуры воды, а для ПВПД – о ее стабилизации. Такие различия можно связать с соотношением объемной доли полярных и неполярных контактов с молекулами воды, приходящимися на единичный фрагмент растворенного полимера. Рост доли взаимодействий неполярных групп в случае ПВПД обусловливает увеличение вклада гидрофобной гидратации. Как известно, для растворов простых неэлектролитов с молекулами небольшого размера наблюдаются сходные эффекты.

Указанные отличия могут определять некоторые характеристики водных растворов ПВПД и ПВС, использующихся в качестве растворителей при образовании водно-полимерно-солевых систем [19]. Это связано с тем, что нарушения структуры воды в растворах ПВС обусловливают усиление гидратационных взаимодействий между ионами и молекулами воды. С другой стороны, стабилизация структуры воды в растворах ПВПД должна определять большее развитие сольватационных эффектов и, в частности, увеличение ассоциации или комплексообразования ионов с полимерными молекулами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 97-03-33188 и № 98-03-32225а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lyashchenko A.K.* // Adv. Chem. Phys. Series / Ed. by W. Coffey. 1994. V. 87. Ch. 4. P. 379.
2. *Ушаков С.Н.* Поливиниловый спирт и его производные. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1–2.
3. *Сидельковская Ф.П.* Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
4. *Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С.* Полимерные комплексы и катализаторы. Алма-Ата: Наука, 1982.
5. *Остроушко А.А.* // Росс. хим. журн. 1998. Т. 42. № 1–2. С. 123.
6. *Николаев А.Ф., Охрименко Г.И.* Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. 144 с.
7. *Kaatze U.* // Adv. Molecular Relaxation Processes. 1975. V. 7. № 2. P. 71.
8. *Kaatze U.* // Progr. Colloid. Polymer Sci. 1978. V. 65. P. 214.
9. *Zaslavsky B.Yu., Miheeva L.K., Rodnikova M.N. et al.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1989. V. 85. № 9. P. 2857.
10. *Le Bot J., Le Montagner S.* // Comp. Rend Acad. Sci. 1953. V. 236. № 5. P. 469.
11. *Лилеев А.С., Лященко А.К., Борина А.Ф.* М., 1999. 41 с. – Деп. в ВИНИТИ. 06.07.99. № 2180-В99.
12. *Харькин В.С.* Дис. … канд. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 1985.
13. *Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С., Ефремов П.В.* // Журн. физ. химии. В печати.
14. *Kaatze U., Uhledorf V.* // Z. Phys. Chem. 1981. B. 126. S. 151.
15. *Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 435.
16. *Hasted J.B.* Aqueous Dielectrics. L.: Chapman and Hall, 1973. P. 49.
17. *Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С., Гончаров В.С.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2256.
18. *Засецкий А.Ю., Лилеев А.С., Лященко А.К.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 1035.
19. *Лященко А.К., Палицкая Т.А., Лилеев А.С., Портнова С.М.* // Там же. 1995. Т. 40. № 7. С. 1209.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 263–266

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.17:622.276

ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ УГЛЕВОДОРОДОВ, РАСТВОРЕННЫХ В ВОДЕ, НАХОДЯЩЕЙСЯ В КРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

© 2001 г. И. М. Абдулагатов, К. М. Магомедов, А. Р. Базаев, Э. А. Базаев

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

Поступила в редакцию 05.01.99 г.

Методом пьезометра постоянного объема получены p–V–T–x-соотношения в системах вода–*н*-пентан, вода–*н*-гексан, вода–*н*-гептан и вода–*н*-октан при критической температуре чистой воды $T_к$ = = 647.05 K и давлении от 4 до 40 МПа для концентрации от 0 до 1 мол. доли углеводорода. На их основе показано поведение парциальных молярных объемов (расходимость в области малых концентраций). Рассчитано значение универсального критического индекса $\varepsilon = 1 - \gamma/\beta\delta \approx 0.21$, подтверждающее неклассическое поведение парциального молярного объема углеводорода в "критическом" растворителе (воде). Получено аналитическое выражение для молярного объема исследованных смесей в функции концентрации вдоль критической изотермы–изобары чистой воды.

Термодинамические свойства разбавленных растворов в условиях, когда один из компонентов находится в критическом состоянии, обладают уникальными аномальными свойствами [1–8]. В частности, в бесконечно разбавленных растворах парциальный молярный объем растворенного вещества, изотермическая сжимаемость, энтальпия вблизи критической точки (КТ) чистого растворителя имеют сильную расходимость. Асимптотические свойства критических аномалий этих величин на основе классической теории исследованы в работе [2]. В [9] предложена неклассическая модель решеточного газа для описания свойств разбавленных растворов вблизи КТ чистого растворителя. Критическое поведение разбавленных растворов, как показано в [1–3], может быть описано на основании свойств самого чистого растворителя (dp/dT) и начального участка наклона критической линии раствора $dT_к/dx$, $dp_к/dx$.

Экспериментальные исследования термодинамического поведения бинарных систем при подходе к КТ одного из компонентов ограничены [7, 9–14], особенно для водных систем. Для разработки строгой термодинамической модели состояния необходимы надежные экспериментальные данные о p–V–T–x-свойствах смесей вблизи КТ одного из компонентов (растворителя).

В данной работе измерения проводили методом пьезометра постоянного объема (V = 32.23 см^3), усовершенствованная конструкция которого приведена на рис. 1. Объем пьезометра откалиброван по воде [15] с точностью ±0.02 см^3. Температуру поддерживали с точностью ±0.01 K, погрешность измерения давления ±0.02 МПа, определения состава смеси – 0.001 мол. доли, определения плотности смеси – 0.06–0.2%. Подробное описание экспериментальной установки и методики работы дано в [11–14].

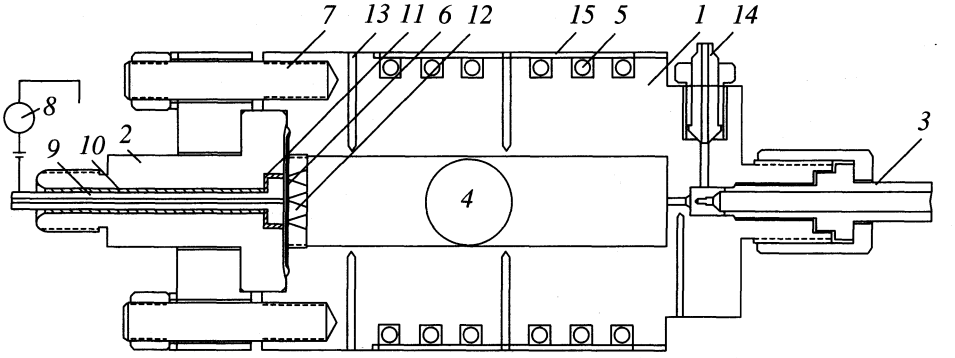


Рис. 1. Пьезометр постоянного объема: *1* – корпус пьезометра, *2* – корпус мембранного разделителя, *3* – вентиль, *4* – шарик, *5* – электронагреватель, *6* – мембрана, *7* – болт, *8* – микроамперметр, *9* – токоввод-контакт, *10* – керамическая трубка, *11* – слюда, *12* – цилиндр (пробка) с отверстиями, *13* – отверстие для термопары, *14* – ниппель, *15* – кожух.

Таблица 1. Значения молярного объема (V_m, см^3/моль) смесей вода–углеводород в зависимости от концентрации углеводорода (x, мол. доли) при $T_к$ = 647.05 K и $p_к$ = 22.046 МПа

x	V_m	x	V_m
н-пентан		*н*-гексан	
0.000	55.84	0.000	55.84
0.028	111.15	0.027	108.11
0.042	120.45	0.039	116.24
0.061	129.97	0.057	126.04
0.088	140.74	0.117	143.51
0.184	163.58	0.274	170.37
0.391	188.07	0.518	191.95
0.694	213.46	0.701	218.40
1.000	217.33	1.000	223.87
н-гептан		*н*-октан	
0.000	55.84	0.000	55.84
0.028	108.04	0.031	112.22
0.048	120.86	0.048	118.45
0.082	135.11	0.078	131.16
0.173	154.72	0.263	173.92
0.347	173.46	0.425	181.42
0.474	190.27	0.614	201.74
0.706	209.19	0.794	222.39
1.000	232.93	1.000	248.72

Таблица 2. Экспериментальные значения критического индекса (ε) и критической амплитуды (V_A) для систем вода–углеводород при $T_к$ = 647.05 K и $p_к$ = 22.046 МПа

Углеводород	V_A, см^3/моль	ε
н-Пентан	232.71	0.2075 ± 0.0015
н-Гексан	224.39	0.2058 ± 0.0011
н-Гептан	225.14	0.2045 ± 0.0017
н-Октан	225.47	0.2076 ± 0.0013

Примечание. Значение ε, полученное согласно масштабной теории, равно 0.21; согласно классической теории – 0.33.

Таблица 3. Значения регулируемых параметров V_0 и V_{12} уравнения (3) для исследованных смесей вода–углеводород (см^3/моль)

Угдеводород	V_0	V_{12}
н-Пентан	26.51	193.64
н-Гексан	24.44	200.29
н-Гептан	25.07	189.58
н-Октан	30.04	230.87

Результаты измерений приведены в табл. 1. На рис. 2 на примере системы вода–*н*-пентан представлен характер зависимости давления от плотности исследованных систем. По полученным экспериментальным p–V–T–x-данным с использованием соотношений [1]

$$\bar{V}_1 = V_m - x(\partial V_m/\partial x)_{p,T},$$
$$\bar{V}_2 = V_m + (1-x)(\partial V_m/\partial x)_{p,T} \quad (1)$$

численным дифференцированием определены парциальные молярные объемы.

Согласно классической теории критических явлений, в разбавленных растворах [2–6] аномальное поведение парциального молярного объема $\bar{V}_2^\infty$ при постоянных $T_к$ и $p_к$, соответствующих критическим параметрам чистого растворителя, описывается степенной зависимостью вида $\bar{V}_2^\infty = x^{-2/3}$. Неклассическая теория критических явлений в разбавленных растворах [3–6] предсказывает зависимость $\bar{V}_2^\infty \sim x^{-\gamma/\beta\delta}$, где $\gamma = 1.24$, $\beta = 0.325$ и $\delta = 4.83$ – универсальные критические индексы. Тогда с учетом (1) асимптотическое поведение молярного объема V_m при $x \longrightarrow 0$ вдоль критической изотермы–изобары чистого растворителя может быть выражено соотношением

$$V_m = V_A x^\varepsilon, \quad (2)$$

где V_A – критическая амплитуда, $\varepsilon = 1 - \gamma/\beta\delta \approx 0.21$ – универсальный критический индекс. В классическом случае (теория среднего поля Ландау) $\varepsilon = 1 - 2/3 \approx 0.3333$. Используя экспериментальные значения молярного объема при $x \longrightarrow 0$ (разбавленный раствор), из (2) были рассчитаны значения критической амплитуды V_A и универсального критического индекса ε. Результаты приведены в табл. 2.

Вдоль критической изотермы–изобары зависимость $\ln V_m$ от $\ln x$ для всех исследованных смесей вода–углеводород имеет линейный характер (рис. 3). Как видно из табл. 2 и рис. 3, значение универсального критического индекса ε, полученное из наших опытных p–V–T–x-данных, хорошо согласуется с предсказанием масштабной теории критических явлений для бесконечно разбавленных растворов. Таким образом, результаты экспериментальных исследований p–V–T–x-свойств смесей вода–углеводород подтверждают неклассическое поведение парциального молярного объема углеводорода в критической воде.

Поведение молярного объема смеси в функции концентрации по критической изотерме–изобаре чистого растворителя может быть описано выражением [14]

$$V_m(x) = V_0 e^{-x} \sum_{i=1}^{N} \frac{x^{i-\gamma/\beta\delta}}{(i-\gamma/\beta\delta)} + (1-x)V_{mк}(p_к, T_к) + xV_{12}, \quad (3)$$

где V_0 – неуниверсальная критическая амплитуда, $N = 3$, $V_{mк}(p_к, T_к) = 58.84$ см^3/моль – критический объем чистой воды, V_{12} – регулируемый параметр. В табл. 3 приведены значения V_0 и V_{12} для исследованных смесей вода–углеводород.

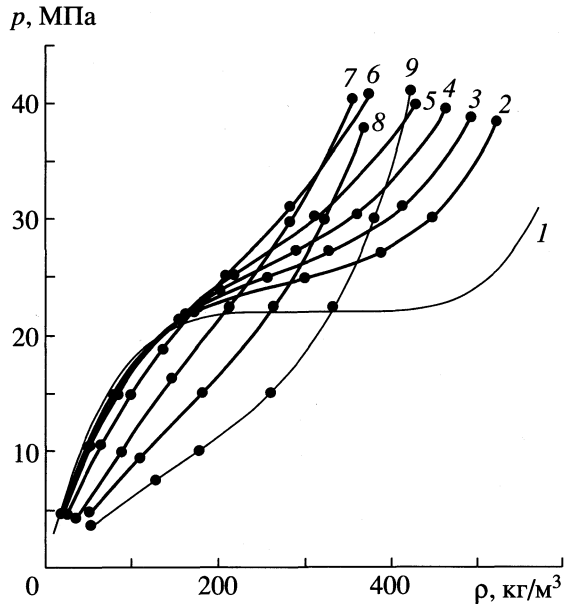


Рис. 2. Зависимости давления от плотности системы вода–*н*-пентан при $T_к$ = 647.05 K для различных концентраций *н*-пентана *x*: *1* – 0.000, *2* – 0.028, *3* – 0.042, *4* – 0.061, *5* – 0.088, *6* – 0.184, *7* – 0.391, *8* – 0.700, *9* – 1.000.

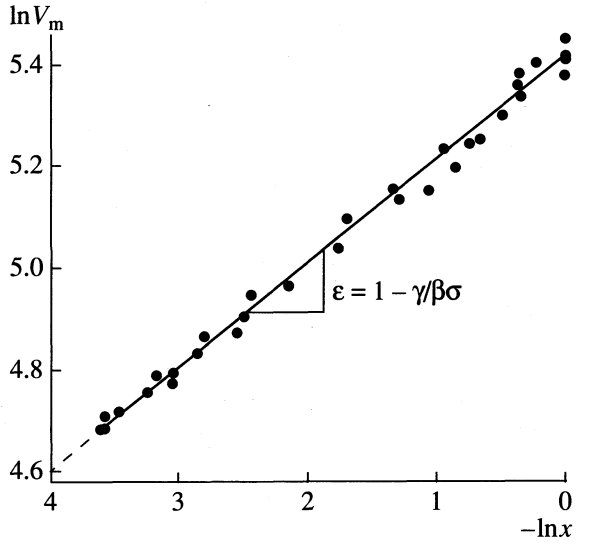


Рис. 3. Зависимость экспериментальных значений V_m от *x* по критической изотерме–изобаре чистой воды ($T_к$ = 647.05 K, $p_к$ = 22.046 МПа) для систем вода–углеводород.

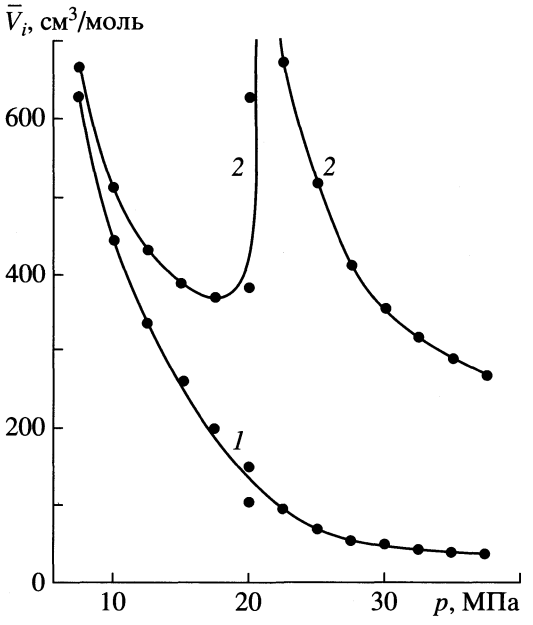


Рис. 4. Зависимости парциальных молярных объемов воды (*1*) и *н*-пентана (*2*) в их смеси от давления при $T_к$ = 647.05 K для *x* = 0.028.

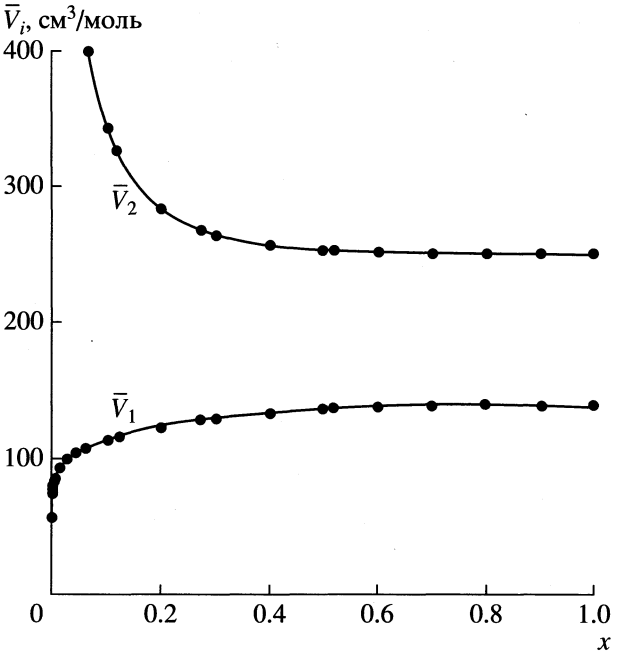


Рис. 5. Зависимости парциальных молярных объемов смеси вода–*н*-гексан от концентрации для $T_к$ = 647.05 K, $p_к$ = 22.046 МПа.

Из (3) для производной $(\partial V_m/\partial x)_{p,T}$ имеем

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x}\right)_{p_к T_к} = -V_0 e^{-x}\sum_{i=1}^{N}\frac{x^{i-\gamma/\beta\delta}}{(i-\gamma/\beta\delta)} + V_0 e^{-x}\sum_{i=1}^{N} x^{i-\gamma/\beta\delta-1} - V_{mк} + V_{12}. \quad (4)$$

Выражение (4) вместе с (1) дает формулы для расчета парциальных объемов $\bar{V}_1$ и $\bar{V}_2$. На критической изотерме–изобаре при $x \longrightarrow 0$ функция $(\partial V_m/\partial x)_{p,T}$ расходится как $x^{-\gamma/\beta\delta}$ ($\gamma/\beta\delta \approx 0.79$), соответственно $\bar{V}_2^{\infty}$ ведет себя как $x^{-\gamma/\beta\delta}$, что хорошо согласуется с предсказанием неклассической теории [3–6].

На рис. 4 и 5 показаны зависимости $\bar{V}_1$ и $\bar{V}_2$ от концентрации и давления, полученные из (1), (3) и (4) с использованием экспериментальных значений молярного объема. Как видно, парциальный молярный объем растворенного вещества (углеводорода) в критическом растворителе имеет ярко выраженную аномалию. Для полного экспериментального подтверждения аномального поведения парциального молярного объема углеводорода в критической воде необходимо расширить p–V–T–x-измерения в области бесконечно малых значений концентрации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-02-16005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кричевский И.Р.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 10. С. 2458.
2. *Розен А.М.* // Там же. 1976. Т. 50. № 6. С. 1381.
3. *Levelt Sengers J.M.H.* // Supercritical Fluid Technology. Reviews in Modern Theory and Applications. Boca Raton: CRC Ress, 1992. Ch. 1. P. 1–55.
4. *Chang R.F., Levelt Sengers J.M.H.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 5921.
5. *Levelt Sengers J.M.H.* // Supercritical Fluids Fundamentals for Applications. Washington. DC: NATO. ASI. Series. 1993. V. 273. P. 3–38.
6. *Levelt Sengers J.M.H.* // J. Supercritical Fluids. 1991. V. 4. P. 215.
7. *Liong K.K., Foster N.R., Yun S.L.J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. P. 569.
8. *Harvey A.H., Levelt Sengers J.M.H., Tanger J.C.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 932.
9. *Wheeler J.C.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1972. B. 76. S. 308.
10. *Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Ramazanova A.E.* // Ibid. 1994. B. 98. S. 1596.
11. *Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Gasanov R.K. et al.* // J. Supercritical Fluids. 1997. V. 10. P. 149.
12. *Абдулагатов И.М., Базаев А.Р., Рамазанова А.Э.* // ТВТ. 1992. Т. 30. № 5. С. 897.
13. *Абдулагатов И.М., Базаев А.Р., Рамазанова А.Э.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 13.
14. *Абдулагатов И.М., Базаев А.Р., Базаев Э.А. и др.* // Там же. 1998. Т. 72. № 6. С. 1071.
15. *Сычев В.В., Александров А.А., Ершова З.А.* // Свойства материалов и веществ. Вода и водяной пар. М.: ВНИЦ МВ, ГСССД, 1990. Вып. 1. С. 49.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 267–270

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 548:58.66.94:66.011

РАСЧЕТ СКОРОСТИ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ БИНАРНЫХ ИОННО-КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ С УЧЕТОМ АССОЦИАЦИИ ИОНОВ В ПОГРАНИЧНОМ ДИФФУЗИОННОМ СЛОЕ

© 2001 г. Б. А. Куликов, Е. Б. Лось, Н. В. Куликова

Восточноукраинский государственный университет, Луганск
Рубежанский филиал

Поступила в редакцию 23.11.99 г.

На примере процессов диффузионного растворения кристаллов иодида натрия в алифатических спиртах (CH_3OH, C_2H_5OH и C_4H_9OH) в условиях естественной конвекции показано, что учет ассоциации ионов в диффузионном пограничном слое позволяет значительно уточнить результаты расчета удельной скорости растворения по уравнению конвективной диффузии Левича (различие расчетных и экспериментальных величин находится в пределах погрешности измерения скорости растворения).

Ассоциация ионов электролита, возрастающая с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя и ростом концентрации раствора [1], приводит к увеличению коэффициента диффузии растворенного вещества. Учет этого явления позволяет уточнить результаты расчета скорости диффузии электролитов в различных процессах, в частности в процессах растворения ионно-ковалентных бинарных кристаллов, лимитируемых конвективной диффузией продуктов растворения.

В качестве примера рассмотрим расчет удельной скорости растворения кристаллов иодида натрия в алифатических спиртах (CH_3OH, C_2H_5OH и C_4H_9OH) в условиях естественной конвекции при горизонтальной ориентации поверхности образцов и направлении диффузионного потока сверху вниз.

Кинетика растворения в данных системах изучена кондуктометрическим методом [2], который может быть использован и для исследования процесса ассоциации растворенных ионов. Показано, что в интервале 20–60°C процесс растворения протекает в диффузионной области, и, следовательно, его скорость определяется конвективной диффузией растворенных частиц в пограничном слое, где концентрация раствора изменяется от нуля в объеме растворителя до равновесной на границе раздела фаз.

Уравнение для расчета удельной скорости конвективной диффузии (плотности диффузионного потока j) от поверхности вертикальной пластинки в условиях естественной конвекции и ламинарном режиме движения жидкости, полученное В.Г. Левичем [3], имеет вид

$$j_{вп} = KD_н c_н \left[\frac{g c_н (\partial\rho/\partial c)_{c\to c_н}}{4\nu_н \rho_н D_н h}\right]^{1/4}, \qquad (1)$$

где K – коэффициент, равный 0.920; $D_н$ – коэффициент диффузии продукта растворения в диффузионном слое (при концентрации насыщенного раствора); $c_н$ – концентрация насыщенного раствора; $\nu_н$ – кинематическая вязкость насыщенного раствора; $\rho_н$ – его плотность; g – ускорение силы тяжести; h – линейный размер кристалла (высота пластинки).

При горизонтальной ориентации поверхности растворения кристалла и направлении конвективной диффузии сверху вниз средняя плотность диффузионного потока $j_{гп}$ возрастает, коэффициент K увеличивается до 1.20. В этом случае уравнение (1) следует рассматривать как эмпирическое.

Экспериментальная проверка уравнения (1) для вертикальной и горизонтальной ориентации грани [100] кристалла хлорида натрия при растворении в воде при 20, 40, 60 и 80°C проведена в работе [4]. Различие расчетных величин средней плотности диффузионного потока j от поверхности кристалла и экспериментальных величин удельной скорости растворения v составляет 1 отн. % при 20–40°C и 4–5 отн. % при 60–80°C. В указанных расчетах в качестве коэффициентов диффузии использовали величины, полученные экстраполяцией экспериментальных зависимостей D от c до концентраций насыщенных растворов.

Если экспериментальные значения $D_н$ неизвестны, можно провести расчет коэффициента диффузии в диффузионном пограничном слое по уравнению для частично диссоциированного или симметрично ассоциированного электролита [5]:

$$D_\alpha = [\alpha(D^0 + \Delta_1 + \Delta_2) + 2(1-\alpha)D^0_{ип}]\left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c}\right), \qquad (2)$$

где α – степень диссоциации; D^0 – предельное значение коэффициента диффузии электролита в

Таблица 1. Физико-химические характеристики насыщенных растворов иодида натрия в алифатических спиртах при 20°C

Спирт	$c_н$, моль/дм^3	$\rho_н$, г/см^3	$\nu_н \times 10^2$, см^2/с	$\left(\frac{\partial\rho}{\partial c}\right)_{c\to c_н} \times 10^{-2}$, г/моль	$f_н$	$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln c}\right)_{c\to c_н}$	$K_д \times 10^2$, моль/дм^3	$\alpha_н \times 10^2$
Метиловый	3.85	1.2407	2.38	1.362	6.75	0.942	5.22	1.71
Этиловый	2.30	1.0421	3.22	1.285	3.20	0.630	1.62	2.59
Бутиловый	1.26	0.9466	7.07	1.200	0.895	1.10	0.255	4.90

бесконечно разбавленном растворе; Δ_1 и Δ_2 – параметры электрофоретического эффекта; $D^0_{ип}$ – коэффициент диффузии молекул или ионных пар; f – коэффициент активности электролита; c – концентрация электролита. Величина D^0 определяется уравнением Нернста [6]:

$$D^0 = \frac{RT}{F^2}\frac{(|Z_1| + |Z_2|)}{|Z_1 Z_2|}\frac{\lambda_1^0\lambda_2^0}{(\lambda_1^0 + \lambda_2^0)}, \qquad (3)$$

где Z_1 и Z_2 – заряды ионов; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – число Фарадея; λ_1^0 и λ_2^0 – эквивалентные электрические проводимости ионов при бесконечном разбавлении.

Коэффициент диффузии ионных пар может быть рассчитан по уравнению Стокса [5]:

$$D^0_{ип} = \frac{kT}{6\pi\eta_0 r}, \qquad (4)$$

где k – постоянная Больцмана, η_0 – динамическая вязкость растворителя, r – средний радиус диффундирующей частицы.

Анализ кондуктометрических данных для растворов NaI в метиловом, этиловом и бутиловом спиртах при 20, 40 и 60°C приводит к выводу о наличии ассоциации ионов в данных системах [2, 7]. На это указывают отсутствие линейной зависимости эквивалентной электрической проводимости λ от $c^{1/2}$ и, напротив, линейная зависимость λ^{-1} от λc, характерная для ассоциированных электролитов в соответствии с уравнением Крауса и Брея [1]. Кривые зависимости λ от $c^{1/2}$ не проходят через минимум, что свидетельствовало бы об образовании ионных тройников [1].

Таким образом, можно полагать, что процессы ассоциации ионов NaI в спиртах CH_3OH, C_2H_5OH и C_4H_9OH заключаются в образовании ионных пар. Количественными характеристиками процесса ассоциации ионов являются константа диссоциации $K_д$ и степень диссоциации α ионных пар. Для расчета величин коэффициента диффузии иодида натрия в пограничном диффузионном слое растворяемого кристалла по уравнению (2) необходимо определить степень диссоциации ионных пар в насыщенных спиртовых растворах. Для этого использовали кондуктометрический метод [1]. По линейной зависимости λ^{-1} от λc и уравнению Крауса и Брея находили приближенные значения λ^0 и $K_д$ для данной системы при определенной температуре. Затем по уравнению Шидловского методом последовательных приближений определяли точные значения λ_0 и $K_д$ с относительной погрешностью 1%. В расчетах применяли экспериментальные значения коэффициентов активности иодида натрия в спиртах при различных концентрациях растворов, приведенные в [1, 8].

Значения константы диссоциации $K_д$ в спиртах использовали для расчета степени диссоциации ионных пар NaI в диффузионном пограничном слое, где устанавливается концентрация насыщенного раствора, решением уравнения закона разбавления:

$$\alpha_н = [-K_д + (K_д^2 + 4f_н^2 c_н K_д)^{1/2}]/2f_н^2 c_н. \qquad (5)$$

Значения коэффициента активности иодида натрия $f_н$ при различных температурах найдены экстраполяцией зависимости f от c на концентрации насыщения.

Исходные данные и расчетные значения $K_д$ и $\alpha_н$ приведены в табл. 1. Степень диссоциации ионных пар иодида натрия в насыщенных спиртовых растворах в интервале 20–60°C не превышает 5%, поэтому диффундирующими частицами при растворении кристаллов иодида натрия в спиртах являются прежде всего ионные пары. Расчет коэффициентов диффузии и плотности диффузионного потока в диффузионном пограничном слое должен проводиться с учетом ассоциации ионов иодида натрия по уравнению (2). Можно отметить, что с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя ε_0 константа диссоциации $K_д$ снижается, но степень диссоциации ионных пар в насыщенном растворе $\alpha_н$ растет, так как уменьшается растворимость кристалла $c_н$.

В табл. 2 и 3 представлены данные, необходимые для расчета D_α и j по уравнениям (1) и (2), и кинетические характеристики процессов растворения кристаллов иодида натрия в алифатических

Таблица 2. Физико-химические характеристики алифатических спиртов и предельно разбавленных спиртовых растворов иодида натрия при 20°С

Спирт	ε_0 [10]	$\eta_0 \times 10^3$, П	$\lambda^0_{Na^+}$	$\lambda^0_{I^-}$	$D^0 \times 10^6$, см^2/с	$D^0_{ип} \times 10^6$, см^2/с
			См моль$^{-1}$ см^2			
Метиловый	33.7	5.97	45.8	61.0	13.7	11.3
Этиловый	25.0	12.0	18.7	28.7	5.92	5.62
Бутиловый	17.8	29.5	8.26	9.24	2.28	2.29

Таблица 3. Кинетические характеристики процессов растворения кристаллов иодида натрия в алифатических спиртах в условиях естественной конвекции при 20°С

Спирт	h, см	$D_н \times 10^6$, см^2/с	$D_\alpha \times 10^6$, см^2/с	$j_{гп} \times 10^6$	$j_{гп\alpha} \times 10^6$	$v \times 10^6$	$\frac{\lvert v - j_{гп\alpha}\rvert}{v} \times 100$, %
				моль/(см^2 с)			
Метиловый	0.80	26.6	43.6	14.7	21.3	21	1.4
Этиловый	0.80	9.65	18.1	3.44	5.52	5.5	0.4
Бутиловый	1.50	4.79	9.38	0.679	1.12	1.1	1.8

спиртах. При расчете величин D^0 и $D^0_{ип}$ по уравнениям (3) и (4) значения $\lambda^0_{Na^+}$ и $\lambda^0_{I^-}$ взяты из справочника [8], значения η_0 спиртов – из справочника [9].

Средний радиус ионной пары r можно оценить по величине параметра a (минимальное расстояние между двумя ионами в растворе) в уравнении для f Дебая–Хюккеля [6] и по сумме кристаллографических радиусов ионов Na^+ и I^-. Величина a, рассчитанная по экспериментальным значениям коэффициента активности NaI в спиртовых растворах при концентрациях, близких к равновесным, находится в пределах 0.3–0.4 нм. Сумма кристаллографических радиусов ионов Na^+ (0.098 нм) и I^- (0.22 нм) равна 0.318 нм [9]. Эту величину и брали для расчета $D^0_{ип}$ в качестве среднего радиуса ионной пары.

Электрофоретический эффект, определяемый параметрами Δ_1 и Δ_2, для одно-одновалентных электролитов составляет несколько процентов от величины D^0 и при расчете D_α им можно пренебречь, учитывая, что величины $\alpha_н$ не превышают 0.05. Величины $\partial\rho/\partial c$ и $\partial \ln f/\partial \ln c$ при концентрациях, близких к равновесным, определены по известным экспериментальным данным [1, 7].

В табл. 3 величины $D_н$ – коэффициенты диффузии иодида натрия, рассчитанные по уравнению (2) без учета ассоциации ионов, т.е. при $\alpha_н = 1$; D_α – коэффициенты диффузии, рассчитанные по уравнению (2) с учетом ассоциации ионов ($\alpha_н < 1$); $j_{гп}$ и $j_{гп\alpha}$ – плотности диффузионного потока растворенного вещества в диффузионном пограничном слое при горизонтальной ориентации поверхности образца, рассчитанные с использованием коэффициентов диффузии $D_н$ и D_α соответственно по уравнению (1). Величины $c_н$, $\rho_н$ и $\nu_н$, входящие в уравнение (1), определены в работах [2, 7]. Из табл. 3 видно, что различие величин $j_{гп}$ и экспериментальной удельной скорости растворения v составляет 30–40 отн. %. Величины $j_{гп\alpha}$ отличаются от v не более чем на 2 отн. %, что соответствует погрешности измерения скорости растворения.

Уравнение (1) может служить точной кинетической моделью диффузионных процессов растворения ионно-ковалентных кристаллов в условиях естественной конвекции, если в расчете применять коэффициенты диффузии D_α. Его можно использовать для определения оптимальных условий растворения, полирования и травления монокристаллов иодида натрия, применяемых в радиационной и спектральной технике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. 3-е изд., испр. М.: Химия, 1976. С. 104–136.
2. *Куликов Б.А., Куликова Н.В.* Кинетика растворения кристаллов иодида натрия в алифатических спиртах в условиях естественной конвекции. Днепропетровск: Химико-технологический ин-т. Рубежанский филиал, 1989. 15 с. – Деп. с Укр. НИИНТИ (Киев) 6.12.1989, № 2787-Ук-89.
3. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Гос. издат. физ.-мат. лит., 1959. С. 62–142.

4. *Куликов Б.А., Сабо Н.В.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 5. С. 1185.
5. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах / Пер. с англ. под ред. Н.С. Лидоренко, Ю.А. Мазитова М.: Мир, 1976. С. 183–242.
6. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов / Пер. с англ. под ред. А.Н. Фрумкина. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 270, 335.
7. *Куликова Н.В.* Кинетика растворения кристаллов иодида натрия в воде и алифатических спиртах в условиях естественной конвекции: Дис. ... канд. хим. наук. Томск: Томск. гос. ун-т, 1986. 193 с.
8. Справочник химика в 6 т. М.: Химия, 1964. Т. 3. С. 609, 712.
9. Справочник химика в 6 т., 2-е изд. перераб. и доп. М.; Л.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1963. Т. 1. С. 382, 990.
10. *Галушков П.А.* Температурная зависимость термодинамических характеристик растворов иодистого натрия в *н*-спиртах: Дис. ... канд. хим. наук. Харьков: Харьковский гос. ун-т, 1974. 139 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 271–276

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ИОН-ИОННОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТИОЦИАНАТОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2001 г. Л. В. Ланшина, Г. М. Дакар, А. Сабиров

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

Поступила в редакцию 06.12.99 г.

Для концентрированных водных растворов тиоцианатов магния, кальция и бария обнаружена полоса акустического поглощения с частотой релаксации 0.5–0.8 МГц. Получен весь контур полосы и с хорошей точностью определены его основные параметры (частота релаксации и максимальная амплитуда поглощения). Полоса поглощения отнесена к реакции образования нейтральных частиц: $MeSCN^+ + (SCN)^- \rightleftharpoons Me(SCN)_2$ для тиоцианатов магния, кальция и бария. Определены кинетические параметры этого процесса.

Обзор работ по исследованию акустического поглощения в водных растворах двух- и трехвалентных металлов [1] показывает, что до настоящего времени в основном уделялось внимание нитратам, сульфатам и ацетатам. Как правило, условия эксперимента были следующие: довольно высокая область акустических частот (5–900 МГц), одна температура измерения коэффициента поглощения звука (~25°C), низкая концентрация соли (0.05–0.2 М). При таких условиях в водных растворах указанных выше солей обнаружена одна полоса акустического поглощения, отнесенная к процессу образования внешнесферных комплексов типа $Me^{2+}(H_2O)_nL$ ($L = SO_4^{2-}, NO_3^-, CH_3CO_2^-$).

Природа акустического поглощения в концентрированных водных растворах различных солей, когда возможно образование сложных ионных комплексов, пока мало исследована. В этой связи некоторый интерес представляют работы [2, 3], где методом акустического поглощения предпринята попытка определить кинетические параметры реакции

$$Me^{2+} + (SCN^-) \rightleftharpoons Me(SCN^-)$$

для тиоцианатных комплексов цинка и кадмия в их водных растворах. Хотя анализ акустических данных, проведенный в этих работах, вызывает у нас возражение, но тот факт, что в водных растворах тиоцианатов цинка и кадмия обнаружено большое акустическое поглощение в области частот 3–260 МГц, заслуживает внимания, так как ранее акустической дисперсии в подобных системах не удавалось обнаружить, возможно, вследствие неудачного выбора диапазона не только частот, но и концентраций. Действительно, при исследовании водных растворов тиоцианатов щелочноземельных металлов следует учесть, что ионы этих металлов являются слабыми комплексообразователями, и поэтому для изучения кинетики ионионной ассоциации в таких системах необходимо брать высокие концентрации соли, чтобы достичь заметной концентрации комплексов. Кроме того, как установлено в [4], линейный анион SCN^- может образовывать с ионами металлов различные комплексы:

$$\text{а) } Me^{n+}\ldots SCN^-, \quad \text{б) } Me^{n+}\ldots NCS^-,$$

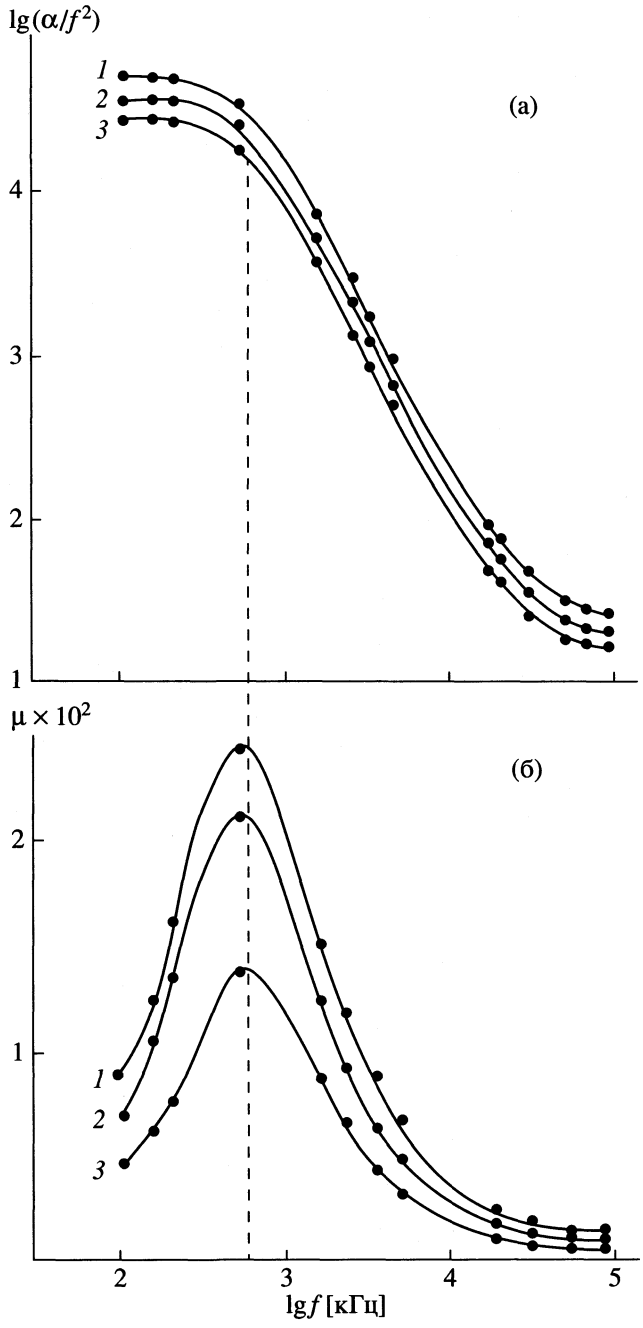
$$\text{в) } Me^{n+}\ldots SCN^-\ldots Me^{n+}.$$

Однако, несмотря на сравнительно большое количество работ, посвященных тиоцианатным комплексам, пока нет необходимой четкости в определении комплексообразующих свойств SCN^-.

Цель настоящей работы – исследование методом акустической релаксации процесса комплексообразования тиоцианат-аниона с ионами щелочно-земельных металлов (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}) в водной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Амплитудный коэффициент поглощения ультразвука (α) в водных растворах $Mg(SCN)_2$, $Ca(SCN)_2$ и $Ba(SCN)_2$ измеряли в диапазоне акустических частот (f) 0.10–130 МГц при 283.15, 293.15, 303.15, 313.15 и 323.15 K. Использовали три акустических установки: реверберационную (100–200 кГц), эхо-импульсную (0.48–4.32 МГц) и им-



Зависимости $\lg(\alpha/f^2)$ (а) и μ (б) от $\lg f$ для 1 М водного раствора тиоцианата кальция при различных температурах: *1* – 283.15, *2* – 303.15, *3* – 323.15 K.

пульсную (30–130 МГц). Скорость распространения ультразвука (v) измеряли на частоте 1.44 МГц эхоимпульсным методом. Исследовали растворы $Me(SCN)_2$ следующих концентраций (моль/л):

$Mg(SCN)_2$ 0.75, 1.82, 2.78, 4.03,

$Ca(SCN)_2$ 1.00, 1.40, 2.20, 3.62,

$Ba(SCN)_2$ 0.87, 1.30, 1.71, 2.90.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке представлены зависимости $\lg(\alpha/f^2)$ и $\mu = \alpha\lambda$ (λ – длина звуковой волны) от $\lg f$ для раствора $Ca(SCN)_2$, но эти кривые типичны и для других изученных нами растворов. Из рисунка (а) отчетливо видно, что каждая из приведенных кривых имеет только одну точку перегиба, т.е. она соответствует единичному релаксационному процессу в диапазоне частот 0.1–100 МГц. Этот вывод подтверждается и тем, что указанные кривые с хорошей точностью описываются трехпараметровым уравнением (сплошные кривые на рисунке), характерным для единичного процесса акустической релаксации:

$$\alpha/f^2 = A[1 + (f/f_p)^2]^{-1} + B, \qquad (1)$$

где f_p – частота релаксации, связанная со временем релаксации τ соотношением $\tau = (2\pi f_p)^{-1}$, A и B – постоянные при заданных температуре и концентрации. Величины A, B и f_p определяли нелинейным методом наименьших квадратов при варьировании одного из трех параметров, два остальных находили путем минимизации суммы квадратичных отклонений расчетных и экспериментальных значений α/f^2. Найдено, что при полученных таким способом значениях A, B и f_p эти отклонения не превышают погрешности эксперимента. В уравнении (1) параметр B представляет вклад в акустическую дисперсию процессов с частотой релаксации намного больше f_p (высокочастотный параметр), а параметр A – релаксационную амплитуду процесса с частотой релаксации f_p (низкочастотный параметр). Полученные значения B использовали для расчета произведения избыточного поглощения на длину волны

$$\mu = \alpha_{изб}\lambda = (\alpha/f^2 - B)vf.$$

Зависимости μ от $\lg f$ (рисунок, б) еще раз подтверждают сделанный вывод о единичном процессе релаксации.

В табл. 1–3 приведены полученные значения A, B, f_p и μ_{max}, а также экспериментально измеренные значения плотности (ρ), сдвиговой вязкости (η) и скорости ультразвука (v) для всех исследованных растворов при четырех температурах. Из анализа данных таблиц можно установить следующие закономерности для концентрационной и температурной зависимостей A, B и f_p.

1. В исследованных системах наблюдается один низкочастотный релаксационный процесс. Частота релаксации f_p, оставаясь в пределах $(5–8) \times 10^5$ Гц, растет с повышением температуры и уменьшается при увеличении концентрации соли. Согласно [5], отрицательный концентрационный градиент частоты релаксации характерен для такого процесса ион-ионной ассоциации, когда в

Таблица 1. Параметры акустической релаксации, плотность и вязкость водных растворов тиоцианата магния

T, K	$A \times 10^{17}$, $см^{-1}\ с^2$	$B \times 10^{17}$, $см^{-1}\ с^2$	$f_p \times 10^{-5}$, $с^{-1}$	$\mu_{max} \times 10^2$	υ, $м\ с^{-1}$	$\rho \times 10^{-3}$, $кг/м^3$	$\eta \times 10^2$, П
			c = 0.75 моль/л				
293	21042	30	6.1	1.1	1588	1.0460	1.16
303	25651	19	6.3	1.2	1590	1.0425	1.13
313	30561	16	6.5	1.4	1600	1.0395	1.12
323	33750	13	6.6	1.9	1603	1.0350	1.10
			c = 1.80 моль/л				
293	25424	30	5.7	1.2	1635	1.1065	1.40
303	31403	23	5.9	1.4	1639	1.1000	1.39
313	39552	17	6.1	1.8	1640	1.0959	1.35
323	43000	15	6.3	2.1	1642	1.0900	1.34
			c = 2.75 моль/л				
293	34797	38	5.3	4.5	1690	1.1603	1.95
303	46378	28	5.5	2.0	1710	1.1575	1.85
313	51415	20	5.7	2.4	1688	1.1485	1.71
323	60880	16	5.9	3.6	1687	1.1420	1.67
			c = 4.02 моль/л				
293	45780	40	4.9	1.9	1764	1.2326	2.52
303	70000	31	5.1	2.3	1760	1.2263	2.34
313	75000	28	5.3	3.0	1756	1.2198	2.18
323	84000	20	5.45	4.1	1750	1.2145	2.12

Таблица 2. Параметры акустической релаксации, плотность и вязкость водных растворов тиоционата кальция

T, K	$A \times 10^{17}$, $см^{-1}\ с^2$	$B \times 10^{17}$, $см^{-1}\ с^2$	$f_p \times 10^{-5}$, $с^{-1}$	$\mu_{max} \times 10^2$	υ, $м\ с^{-1}$	$\rho \times 10^{-3}$, $кг/м^3$	$\eta \times 10^2$, П
			c = 1.00 моль/л				
293	65642	20	5.6	2.3	1565	1.0810	1.20
303	46772	19	5.7	2.2	1578	1.0762	1.16
313	42537	19	5.8	2.0	1590	1.0713	1.21
323	36500	18	5.9	1.8	1596	1.0646	1.15
			c = 1.40 моль/л				
293	76618	28	5.3	3.2	1599	1.1124	1.25
303	70810	23	5.5	3.1	1603	1.1070	1.29
313	64526	23	5.7	2.9	1612	1.1016	1.25
323	46887	22	5.8	2.2	1615	1.0958	1.24
			c = 2.20 моль/л				
293	86144	29	5.15	3.7	1637	1.1782	1.46
303	78296	25	5.4	3.6	1644	1.1721	1.44
313	64314	24	5.5	3.0	1654	1.1640	1.41
323	53278	23	5.7	2.5	1648	1.1560	1.36
			c = 3.62 моль/л				
293	105061	32	5.0	4.6	1760	1.2703	3.12
303	83562	26	5.3	4.1	1753	1.2631	2.93
313	73717	25	5.5	3.8	1744	1.2559	2.83
323	56320	24	5.5	2.9	1734	1.2490	2.57

Таблица 3. Параметры акустической релаксации, плотность и вязкость водных растворов тиоцианата бария

T, K	$A \times 10^{17}$, $см^{-1}\ с^2$	$B \times 10^{17}$, $см^{-1}\ с^2$	$f_p \times 10^{-5}$, $с^{-1}$	$\mu_{max} \times 10^2$	υ, $м\ с^{-1}$	$\rho \times 10^{-3}$, $кг/м^3$	$\eta \times 10^2$, П
			c = 0.87 моль/л				
293	59838	25	7.1	3.2	1531	1.1515	1.22
303	55409	19	7.6	2.9	1544	1.1466	1.22
313	48389	17	7.7	2.5	1553	1.1418	1.23
323	36081	13	8.1	2.0	1568	1.1349	1.24
			c = 1.30 моль/л				
293	68885	26	7.2	3.5	1550	1.2194	1.37
303	58805	20	7.6	3.1	1562	1.2129	1.41
313	48097	18	7.7	2.6	1572	1.2064	1.45
323	40360	15	8.0	2.2	1578	1.1992	1.39
			c = 1.71 моль/л				
293	76462	27	6.6	3.9	1588	1.2900	1.78
303	68953	21	7.2	3.6	1593	1.2836	1.74
313	60913	17	7.6	3.2	1594	1.2770	1.70
323	47720	16	7.7	2.6	1600	1.2694	1.66
			c = 2.90 моль/л				
293	89437	28	6.2	4.4	1684	1.4552	2.53
303	79972	22	6.5	4.1	1690	1.4469	2.32
313	71757	18	6.7	3.7	1670	1.4386	2.15
323	61100	17	6.9	3.2	1662	1.4304	2.05

состав сложного комплекса входит несколько анионов (лигандов).

2. Значение B близко к α/f^2 для чистой воды (2.5×10^{-16} $см^{-1}\ с^2$ при 20°C) и уменьшается с ростом температуры. Этот факт свидетельствует о том, что в водных растворах тиоцианатов щелочно-земельных металлов высокочастотные процессы с $f_p \geqslant 10^5$ Гц, контролируемые диффузией, имеют весьма небольшую амплитуду, и наблюдать их акустически невозможно.

3. Низкочастотный параметр A растет с увеличением концентрации почти линейно. В данном интервале температур значение A достигает нескольких десятков тысяч. Однако его температурные зависимости в ряду растворов солей $Mg(SCN)_2$, $Ca(SCN)_2$ и $Ba(SCN)_2$ различны: если для первой соли с ростом температуры параметр A увеличивается, то для двух остальных – уменьшается. Очевидно, такая особенность определяется специфичностью комплексообразования в водных растворах тиоцианата магния, что необходимо учитывать при анализе низкочастотной акустической релаксации в системах $Me(SCN)_2$–H_2O.

Чтобы интерпретировать обнаруженную низкочастотную релаксацию в растворах тиоцианатов щелочно-земельных металлов следует учесть указанную выше способность тиоцианат-аниона образовывать сложные комплексы. По аналогии с [6, 7] многоступенчатый процесс комплексообразования можно представить тремя стадиями по схеме:

$$Me^{2+}_{aq} + SCN^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} Me^{2+}(H_2O)SCN^-, \qquad (I)$$

$$Me^{2+}(H_2O)SCN^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\Leftrightarrow}} (Me\ldots SCN)^+ + H_2O, \qquad (II)$$

$$(Me\ldots SCN)^+ + SCN^- \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\Leftrightarrow}} (NCS\ldots Me\ldots SCN). \qquad (III)$$

На первой стадии образуется ионная пара, разделенная молекулой воды $Me^{2+}(H_2O)SCN^{-1}$. На второй стадии одна молекула воды удаляется из внутренней координационной сферы катиона и образуется контактная ионная пара $(Me^{2+}\ldots SCN^-)^+$, а на третьей стадии вторая молекула воды из этой координационной сферы заменяется вторым ионом тиоцианата с образованием нейтральной частицы $Me(SCN)_2$.

Строго определить все кинетические характеристики стадий (I)–(III) трудно. Поэтому данная задача решается при некоторых допущениях [8]. Так, константы скорости k_1 и k_{-1} характеризуют процессы, контролируемые диффузией, и их мож-

Таблица 4. Кинетические и равновесные параметры реакций I–III

Me^{2+}	$k_1 \times 10^{-10}$, л моль$^{-1}$с$^{-1}$	$k_{-1} \times 10^{-9}$, с$^{-1}$	K_1, л моль$^{-1}$	$k_2 \times 10^{-8}$, с$^{-1}$ [14]	$k_{-2} \times 10^{-6}$, с$^{-1}$ [14]	K_{II} [14]	$k_3 \times 10^{-4}$, л моль$^{-1}$с$^{-1}$	$k_{-3} \times 10^{-6}$, с$^{-1}$	K_{III}, л моль$^{-1}$
Mg^{2+}	1.80	3.30	5.45	0.01	0.8	1.25	1.4	2	0.007
Ca^{2+}	1.74	3.10	5.61	3.5	20	17.5	17	1.6	0.11
Ba^{2+}	1.66	2.80	5.93	7.2	–	–	–	–	–

но определить с помощью модифицированной теории Смолуховского–Дебая [9], согласно которой,

$$k_1 = 8NkT(-b/[\exp(-b) - 1])/3000\eta,$$
$$k_{-1} = 2kT(b/[\exp b - 1])/\pi a^3\eta, \qquad (2)$$
$$b = |Z_+Z_-|e^2/a\varepsilon kT,$$

где b – константа Бьеррума, Z_+ и Z_- – заряды ионов, N – число Авогадро, k – константа Больцмана, a – расстояние наибольшего сближения ионов, принятое равным сумме радиусов Me^{2+} и SCN^- и диаметра молекулы воды d_{H_2O}, e – заряд электрона, ε – диэлектрическая проницаемость растворителя. В наших расчетах приняты следующие значения (в нанометрах): $r_{SCN^-} = 19.5$, $d_{H_2O} = 27.6$, $r_{Mg^{2+}} = 7.5$, $r_{Ca^{2+}} = 9.9$; $r_{Ba^{2+}} = 13.5$. Полученные значения k_1 и k_{-1} имеют порядок 10^9 и 10^{10} (табл. 4) для всех трех тиоцианатов. Высокие значения этих констант свидетельствуют о том, что акустическое поглощение, обусловленное таким механизмом, можно наблюдать только в гиперзвуковом диапазоне частот. Далее из вычисленных значений k_1 и k_{-1} мы определили термодинамическую константу диссоциации $K_д = k_{-1}/k_1$, которая относится к бесконечно разбавленным растворам. Затем с помощью соотношения

$$K_д = [Me^{2+}][SCN^-]/[Me(H_2O)SCN] = \sigma(1+\sigma)M_0\gamma_\pm^2/(1-\sigma) \qquad (3)$$

были вычислены значения степени диссоциации σ при различных исходных концентрациях соли M_0 с учетом средних коэффициентов активности. При этом значения $\gamma_\pm$ определяли на основании подобия тиоцианатов и бромидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Рассчитанные значения σ использовали для анализа уравнения, описывающего частоту релаксации процесса образования контактной ионной пары (стадии (II)) [9]:

$$2\pi f_p^{II} = k_{-2} + \Gamma k_2/(\Gamma + K_д^{-1}), \qquad (4)$$

где

$$\Gamma = \Pi_\gamma M_0\{(1+2\sigma) + (1+\sigma)\partial \ln \Pi_\gamma/\partial \ln \sigma\},$$

Π_γ – произведение коэффициентов активности ионов.

Вычисленные значения Г показали, что, согласно уравнению (4), величина f_p^{II} должна расти с увеличением концентрации соли. Однако, как отмечалось выше, найденная нами частота релаксации с увеличением концентрации уменьшается, и, следовательно, ее нельзя отнести к реакции (II). Следует отметить, что процесс образования контактных ионных пар на примере сульфата, хромата и нитрата магния был исследован в работе [10]. Была установлена независимость от природы аниона константы скорости k_2, характеризующей реакцию замещения анионом первой молекулы воды во внутренней координационной сфере катиона магния. По данным [10], величина f_p^{II} имеет порядок 10^4 Гц, т.е. значительно ниже частоты обнаруженного релаксационного процесса в растворах тиоцианатов (~10^6 Гц). Поэтому мы пришли к выводу, что акустическую релаксацию водных растворов тиоцианатов Mg, Ca, Ba следует отнести к реакции образования нейтральной частицы $Me(SCN)_2$ (стадия (III)). Для реакции (III) максимальное значение произведения акустического поглощения на длину волны μ_{max} связано с концентрациями частиц соотношением [11]:

$$\mu_{max} = \{[L]^- + [MeL]^{-1} + [MeL_2]^{-1}\}^{-1} \times \{\pi(\Delta V^0)^2(2RT\beta_s^0)^{-1}\}, \qquad (5)$$

где β_s^0 – статическая адиабатическая сжимаемость раствора, практически равная $(\rho v^2)^{-1}$; ΔV^0 – объемный эффект реакции, L – лиганд, обозначающий тиоцианат-анион.

Исследования водных растворов тиоцианатов различными физико-химическими методами [12, 13] показывают, что концентрации ион-ионных ассоциатов типа $(MeSCN)^+$ и $(MeSCN)_2$ в этих растворах значительно меньше концентрации SCN^{-1}, следовательно, в уравнении (5) можно пренебречь первым слагаемым. Концентрацию ассоциатов $(MeSCN)^+$ мы нашли исходя из выражения для константы равновесия K_2 реакции (II):

$$[MeSCN] = K_2[Me(H_2O)SCN] = K_2M_0(1-\sigma). \qquad (6)$$

Необходимые для расчета K_2 константы скорости реакции k_2 и k_{-2} найдены в литературе только для кальция и магния [14].

Таким образом, уравнения (5) и (6) и экспериментальные значения μ_{max} дают возможность определить концентрацию нейтрального комплекса $Me(SCN)_2$, а затем константу равновесия реакции (III). Константы скорости этой реакции k_3 и k_{-3} рассчитаны с помощью соотношения, характеризующего бимолекулярно-мономолекулярную реакцию [14]:

$$2\pi f_p = k_3\{[SCN] + [Me(SCN]\} + k_{-3}. \quad (7)$$

В табл. 4 приведены результаты расчета кинетических и равновесных характеристик реакций (I)–(III) при 293.15 K для тиоцианатов магния, кальция и бария, растворенных в воде. При определении концентраций $[Me(SCN)]^+$ и $[Me(SCN)_2]$ по формуле (5) за величину ΔV^0 было принято значение 11 $см^3$/моль [15]. Анализ данных табл. 4 показывает, что в реакциях II и III ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} отличаются друг от друга по своим кинетическим свойствам: константы скорости прямых реакций k_2 и k_3 для $Ca(SCN)_2$ на порядок выше, чем для $Mg(SCN)_2$. Это может быть обусловлено более сильной связью молекулы воды с катионом магния, чем, вероятно, объясняется рост низкочастотного параметра A с повышением температуры в случае водных растворов тиоцианата магния, в отличие от растворов тиоцианатов кальция и бария.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Delsignore M., Maaser H.E., Petrucci S.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 2405.
2. *Tamura K.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 4539.
3. *Tamura K.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4596.
4. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А.М. Голуба, Х. Келера, В.В. Скопенко. Киев: Вища школа, 1981. 603 с.
5. *Eigen M., Maas G.* // Z. Phys. Chem. 1966. B. 49. S. 163.
6. *Wilking R.G.* // Acc. Chem. Res. 1970. V. 3. P. 408.
7. *Nancolass G.H.* Interacions in Electrolyte Solutions. N.Y.: Wiley, 1966. 436 p.
8. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизм неорганических реакций. М.: Мир, 1971. 483 с.
9. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 476 с.
10. *Eigen M., Tamm K.* // Z. Elecrochem. 1962. B. 66. S. 93.
11. *Мелвин-Хьюз Е.М.* Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975. 469 с.
12. *Барановский В.И., Ермолаева Т.Т., Чижик В.И. и др.* // Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 528.
13. *Safford G., Leung P.S., Naumann A.W., Schaffer P.C.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 4444.
14. Физическая акустика / Под ред. У.Р. Мэзона. М.: Мир, 1968. Т. 2. 453 с.
15. *Ahrland S., Kullberg L.* // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. P. 3692.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 277–282

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:541.1

СОЛЬВАТАЦИЯ И СОСТОЯНИЕ БРОМИДА И ТЕТРАФТОРОБОРАТА АММОНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА–ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИД

© 2001 г. А. В. Кустов

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 25.01.2000 г.

На изопериболическом калориметре измерены тепловые эффекты растворения бромида аммония и тетрафторобората аммония в системе вода–гексаметилфосфортриамид (ГМФТ) во всей области составов смешанного растворителя при 25°С. Рассчитаны стандартные энтальпии растворения и переноса из воды в ее смеси с ГМФТ. Рассмотрены особенности сольватации ионов Br^- и BF_4^- в воде и ГМФТ. С использованием формализма Мак-Миллана–Майера рассчитаны коэффициенты парного взаимодействия электролит–ГМФТ в водном растворе. Сделан вывод о значительном различии в сольватации анионов Br^- и BF_4^- в разбавленной по органическому компоненту области составов бинарной смеси. В рамках предложенного модельного подхода показано, что сольватные оболочки растворенных веществ в исследуемых системах обогащены водой.

Ранее [1–3] были измерены тепловые эффекты растворения бромидов тетраметил-, тетраэтил- и тетрабутиламмония в смесях воды с гексаметилфосфортриамидом (ГМФТ).

В данной работе рассмотрены особенности сольватации бромида и тетрафторобората аммония в системе вода–ГМФТ и проанализировано влияние аниона на характер зависимостей энтальпий характеристик сольватации солей от состава смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводили на герметичном ампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой, описанном в [4]. Термометрическая и тепловая чувствительность установки составляли 5×10^{-6} К/мм и 5×10^{-3} Дж/мм шкалы регистрирующего прибора соответственно, а приборная погрешность не более 0.5%. Энтальпии растворения измеряли сравнительным методом. Тепловое значение калориметра до и после опыта определяли электрическим способом. В зависимости от ожидаемого эффекта устанавливали предел чувствительности на нановольтамперметре Р341 и сопротивление на магазине сопротивления МСР-60М с таким расчетом, чтобы максимально использовать шкалу самописца КСП-4. Затем записывали начальный период опыта, разбивали ампулу с солью и записывали главный и конечный периоды, после чего проводили калибровку электрическим током. Суммарная погрешность измерений, по нашей оценке, не превышает 1.5%.

ГМФТ очищали по той же схеме, что и ранее [1–3]: вымораживание–вакуумная перегонка–осушка молекулярными ситами–вакуумная перегонка. Температура перегонки не превышала 85°С. Содержание воды в конечном продукте, определенное титрованием по методу Фишера, составило 0.03 мас. %. Показатель преломления при 25°С (1.4572) хорошо согласовывался с приводящимся в [5]. Кроме того, измеряли энтальпию растворения ГМФТ в чистой воде. Полученное значение (–48.5 ± 0.5 кДж/моль) удовлетво-

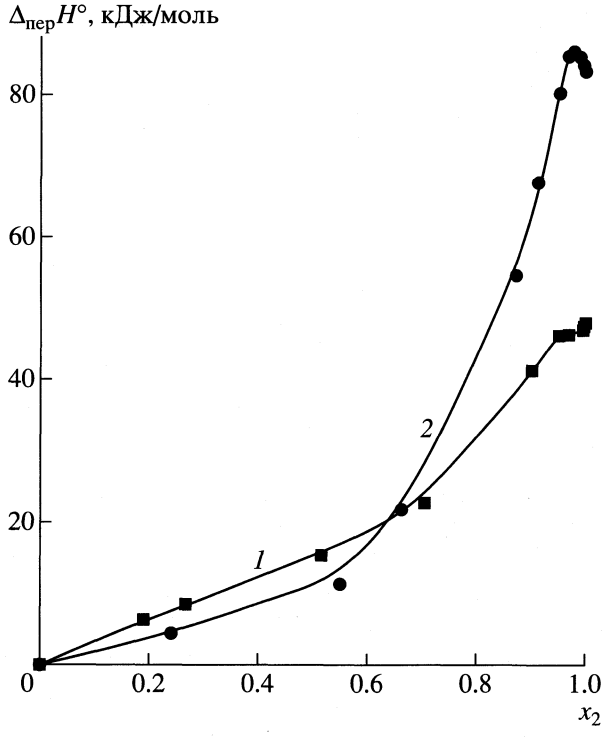


Рис. 1. Энтальпии переноса бромида (*1*) и тетрафторобората (*2*) аммония из ГМФТ в его смеси водой.

Таблица 1. Интегральные теплоты растворения бромида аммония и тетрафторобората аммония в системе ГМТФ–вода при 298.15 K (x_2 – мол. доли воды; m, моль/кг)

x_2	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$	x_2	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$	x_2	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$	x_2	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$
		NH_4Br						NH_4BF_4			
0	1.222	−30.29	0.951	1.371	15.31	0	1.243	−48.32	0.991	3.546	36.79
	1.578	−30.20		2.472	15.34		2.701	−49.00		7.103	36.80
	2.079	−30.06		3.850	15.40		3.594	−47.68	0.994	3.655	36.11
	3.124	−30.23	0.970	0.938	15.47		5.173	−47.01		5.482	36.08
0.188	1.902	−24.41		2.911	15.44	0.240	2.052	−44.09	0.9956	3.437	35.78
	3.310	−24.04					4.067	−43.40		6.976	35.84
0.265	2.203	−22.12	0.995	1.990	16.00	0.549	1.657	−36.32	0.9961	1.510	35.60
	4.075	−21.28		3.604	16.45		3.443	−36.30	0.999	3.994	35.15
	5.621	−21.25	0.997	1.853	16.63	0.663	1.447	−27.17	1	0.8308	34.32
0.513	2.023	−14.88		3.324	16.61		2.998	−25.96		1.460	34.45
	3.440	−15.20		5.137	16.70	0.874	2.122	5.63		1.720	34.51
0.704	1.746	−7.92	1	0.7314	16.78	0.916	3.205	19.04		1.825	35.15
	3.078	−8.02		2.664	16.85		3.318	19.02		1.864	34.60
0.903	1.934	10.02		4.656	16.94	0.953	2.240	31.41		2.391	34.90
	5.010	10.47		5.647	16.96		4.183	31.69		2.622	34.62
						0.968	2.347	36.37		2.916	34.84
							3.125	36.88		3.430	34.60
						0.980	1.632	37.37		3.764	34.38
							3.544	37.54			

Таблица 2. Стандартные теплоты растворения ($\Delta_p H°$, кДж/моль) бромида аммония и тетрафторобората аммония в системе ГМФТ–вода при 298.15 K (Φ_2 – объемная доля воды)

x_2	Φ_2	$\Delta_p H°$	x_2	Φ_2	$\Delta_p H°$
	NH_4Br			NH_4BF_4	
0	0	−30.88 ± 0.30	0	0	−48.80 ± 0.40
0.188	0.0231	−24.87 ± 0.12	0.240	0.0310	−44.46 ± 0.25
0.265	0.0360	−22.52 ± 0.11	0.549	0.112	−36.87 ± 0.23
0.513	0.0982	−15.85 ± 0.15	0.663	0.168	−27.03 ± 0.44
0.704	0.197	−8.20 ± 0.08	0.874	0.416	5.51 ± 0.08*
0.903	0.488	10.07 ± 0.17	0.915	0.520	18.84 ± 0.02
0.951	0.670	15.15 ± 0.05	0.953	0.674	31.34 ± 0.12
0.970	0.768	15.27 ± 0.05	0.968	0.756	36.40 ± 0.21
0.995	0.954	16.00 ± 0.19	0.980	0.825	37.25 ± 0.15
0.997	0.972	16.39 ± 0.04	0.991	0.914	36.51 ± 0.05
1	1	16.65 ± 0.05	0.994	0.948	35.80 ± 0.04
			0.9956	0.959	35.50 ± 0.02
			0.9961	0.963	35.41 ± 0.53*
			0.999	0.990	34.89 ± 0.52*
			1	1	34.40 ± 0.20

* Погрешность в случае единичного опыта принята равной 1.5%.

рительно согласуется с приводящимися в [6, 7] (−49.1 и −49.3 кДж/моль). Воду для исследования дважды перегоняли, электропроводность бидистиллята составляла 1.4×10^{-6} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$. Соли (Merck) дополнительной очистки не подвергали и лишь сушили под вакуумом при 90°C в течение 72 ч.

Для расчета стандартных энтальпий растворения при бесконечном разведении использовали уравнение, предложенное в [8]. Ассоциацией электролитов в чистом ГМФТ пренебрегали, поскольку ранее было показано [2, 3], что попытки ее учета в ГМФТ не приводят к существенному отличию энтальпий растворения при бесконечном разведении от рассчитанных по уравнению [8]. Величины плотности и диэлектрической проницаемости и их производные по температуре были взяты из работы [9].

Интегральные теплоты растворения NH_4Br и NH_4BF_4 приведены в табл. 1, а энтальпии растворения при бесконечном разведении в табл. 2. Энтальпии переноса электролитов из ГМФТ в его смеси с водой представлены на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим сначала особенности поведения электролитов в индивидуальных растворителях. Из данных табл. 2 видно, что растворение солей в ГМФТ значительно более экзотермично, чем в воде. Из энтальпий переноса солей из ГМФТ в воду может быть легко получено соотношение, связывающее разность энтальпий сольватации анионов в ГМФТ и воде: $[\Delta_{сол}H^0(BF_4^-, H_2O) - \Delta_{сол}H^0(Br^-, H_2O)] - 35.84 = [\Delta_{сол}H^0(BF_4^-, ГМФТ) - \Delta_{сол}H^0(Br^-, ГМФТ)]$. Видно, что разность в ГМФТ более отрицательна, чем в воде. Таким образом, логично предположить, что больший по размеру и поляризуемости анион BF_4^- лучше сольватируется гексаметилфосфортриамидом по сравнению с бромид-ионом. В воде наблюдается обратная ситуация. Приведенные в табл. 2 данные позволяют сделать одно интересное наблюдение. Видно, что разность энтальпий растворения NH_4BF_4 и NH_4Br в ГМФТ в пределах погрешности измерения равна взятой с обратным знаком разности энтальпий их растворения в воде. Отсюда следует, что энтальпии переноса солей из ГМФТ в воду связаны между собой следующим соотношением: $\Delta_{пер}H^0(NH_4BF_4, ГМФТ \longrightarrow H_2O) = \Delta_{пер}H^0(NH_4Br, ГМФТ \longrightarrow H_2O) + 2[\Delta_pH^0(NH_4Br, ГМФТ) - \Delta_pH^0(NH_4BF_4, ГМФТ)]$.

Перейдем теперь к рассмотрению особенностей сольватации солей в смешанном растворителе. Как видно из рис. 1, поведение растворенных веществ существенно различается в "водной" области составов бинарной смеси. Действительно, в области малых добавок воды энтальпии переноса NH_4BF_4 и NH_4Br отличаются в целом незначительно. Вместе с тем, начиная с $x_2 = 0.7$–0.8 (x_2 – мол. доли воды), наблюдается принципиальное различие в сольватации ионов Br^- и BF_4^-. Отметим, что именно при данном соотношении компонентов смеси уже наблюдается самоассоциация молекул воды [6, 10].

Поведение растворенных веществ в сильно разбавленной по органическому компоненту области составов смеси представляется принципиально важным. Из рис. 1 видно, что энтальпия переноса бромида аммония из ГМФТ в его смеси с водой возрастает во всем интервале составов смешанного растворителя, в то время как для NH_4BF_4 наблюдается максимум эндотермичности переноса при $x_2 = 0.980$. Таким образом, поведение ионов BF_4^- и Br^- существенно различается. Для проведения более полного сравнения было бы полезно рассчитать в рамках теории Мак-Миллана–Майера энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий электролит–ГМФТ в разбавленном водном растворе [11, 12]. Их коэффициенты составили -0.75 ± 0.15 и 2.04 ± 0.28 кДж кг/моль^2 для NH_4Br и NH_4BF_4 соответственно. Полученные величины имеют разные знаки, что указывает на различие в особенностях взаимодействия анионов с ГМФТ в водном растворе. Молекулярная картина подобного поведения ионов может быть достаточно сложной, однако, некоторые соображения по поводу наблюдаемого явления могут быть сделаны.

Выше было отмечено, что в неводной области составов смеси природа аниона слабо влияет на функции переноса солей. Таким образом, данный факт так или иначе связан с особенностями структуры воды и влиянием на нее молекулы ГМФТ. Отметим, что появление пика рассеяния рентгеновского излучения в системе вода–ГМФТ от контактных расстояний между молекулами гексаметилфосфортриамида приходится на концентрацию $x_1 = 0.02$ (x_1 – мол. доли ГМФТ) [13], в соответствии с точкой максимума для NH_4BF_4. Следовательно, от чистой воды вплоть до данной концентрации неэлектролита наблюдаемое различие определяется парным взаимодействием ионов BF_4^- и Br^- с ГМФТ. При увеличении концентрации ГМФТ все более значительную роль приобретают взаимодействия более высокой степени кратности, и тогда изменения в сольватации исследуемых солей постепенно становятся сравнимыми (рис. 1).

Следует отметить, что данное различие в поведении ионов BF_4^- и Br^- вряд ли может быть объяснено различием их размеров. Так, разность энтальпий переноса бромида и иодида натрия [14, 15] из воды в ее смесь с ГМФТ при $x_1 = 0.015$ составляет всего 0.1 кДж/моль. Поскольку ионы I^- и BF_4^- имеют близкие размеры, то следовало бы ожидать, что подобная ситуация наблюдалась бы и в случае NH_4Br и NH_4BF_4. Однако данные табл. 2 показывают, что это далеко не так. С целью извлечения дополнительной информации из полученных результатов воспользуемся предложенным нами ранее модельным подходом [3, 16, 17]. Основные его положения могут быть сформулированы следующим образом.

1. В смесях воды с органическими растворителями следует учитывать различие в размерах молекул. Это особенно важно для системы вода–ГМФТ, где молярные объемы компонентов различаются в ~10 раз [2]. Наиболее простой способ учета данного явления состоит в том, чтобы выражать состав бинарной смеси в объемных долях. Это позволяет в известной мере учесть эффекты упаковки молекул, в значительной степени определяющие структурные особенности как индивидуальных, так и смешанных растворите-

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (2)

Вещество	A_1	A_2	A_3	R	S	A_2/A_1
NH_4Br	47.47	110.41	–74.97	0.998	0.60	2.33
NH_4BF_4	82.97	37.13	107.68	0.999	0.38	0.45
NH_4NO_3	55.65	76.97	–13.45	0.999	0.77	1.38
NH_4I	82.68	141.69	–69.39	0.999	0.35	1.71

Примечание. Экспериментальные данные для NH_4NO_3 взяты из работы [21]; величины энтальпий переноса для NH_4I получены по методу разностей [22] с использованием энтальпий растворения NaBr и NaI [14, 15].

лей [18–20]. Кроме того, переход от мольных (x) к объемным долям (Ф) существенно повышает симметричность – "регулярность" зависимостей энтальпий переноса от состава смеси [20]. Так, энтальпии переноса NH_4BF_4 из ГМФТ в его смеси с водой могут быть удовлетворительно описаны в шкале мольных долей лишь полиномами высокой степени. Однако при переходе к объемным долям кубической параболы оказывается вполне достаточно (см. табл. 3). Зависимости энтальпий переноса солей от состава бинарной смеси, выраженного в объемных долях, приведены на рис. 2.

2. Если энтальпия переноса аддитивна по составу смешанного растворителя, то предпочтительной сольватации не наблюдается, и состав сольватной оболочки растворенного вещества Ф' соответствует составу растворителя в объеме Ф (Ф' = Ф).

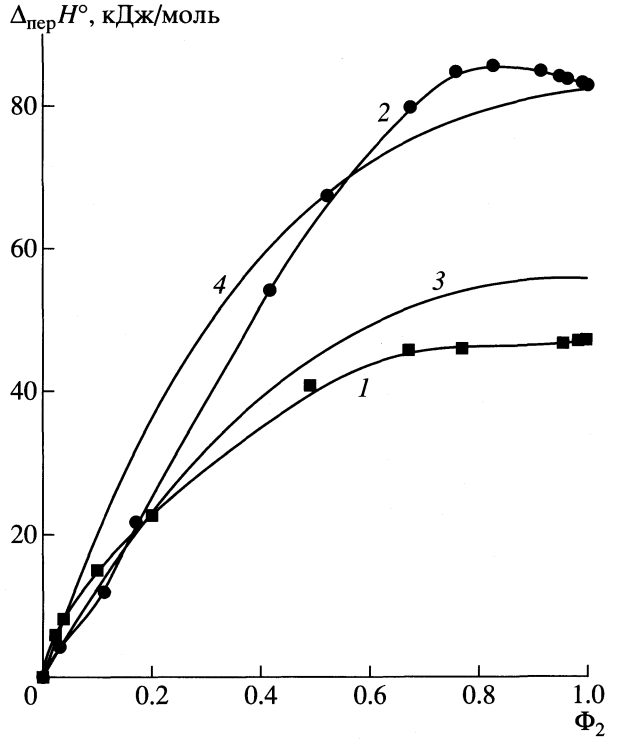


Рис. 2. Энтальпии переноса бромида (*1*), тетрафторобората (*2*), нитрата (*3*) и иодида (*4*) аммония из ГМФТ в его смеси водой. Состав смеси выражен в объемных долях.

3. Отклонение энтальпийных характеристик от аддитивности обусловлено двумя причинами: предпочтительной сольватацией и избыточной энергией реорганизации (неидеальностью) растворителя в сольватной оболочке растворенного вещества. В соответствии с принятыми допущениями, избыточная энтальпия сольватации будет определяться вкладами от предпочтительной сольватации $\Delta H°(P)$ и избыточной энтальпии реорганизации растворителя в сольватной оболочке растворенного вещества $(H^E)'$:

$$(\Delta H°)^E = \Delta H°(P) + (H^E)'. \qquad (1)$$

4. Состав сольватной оболочки связан с составом растворителя в объеме следующим соотношением:

$$\Phi_2' = P\Phi_2/(P\Phi_2 + \Phi_1),$$

где P – индекс предпочтительной сольватации. Величина $P = 1$ указывает на отсутствие предпочтительной сольватации; $P > 1$ означает, что растворенное вещество предпочтительно сольватировано вторым компонентом бинарной смеси, а $P < 1$ – первым. Параметр P линейно изменяется с составом смешанного растворителя.

Ранее было показано [16, 17], что условие линейной зависимости величин P от состава смеси выполняется только в том случае, когда соотношение коэффициентов полиномов $A_2/A_1 \le 0.5$. Отметим, что представленные в табл. 3 коэффициенты относятся к полиномиальному уравнению вида

$$\Delta_{пер}H° = A_1\Phi_2 + A_2\Phi_1\Phi_2 + A_3\Phi_1\Phi_2^2 = \\ = \Delta_{пер}H°_{ад} + (\Delta H°)^E. \qquad (2)$$

Здесь $\Delta_{пер}H°_{ад} = A_1\Phi_2$ – аддитивная энтальпия переноса, а $(\Delta H°)^E$ избыточная энтальпия сольватации. Как видно, величина $(\Delta H°)^E$ в уравнении (2) выражена через уравнение Редлиха–Кистера. Значения P и вклады от предпочтительной сольватации ($\Delta H°(P)$) определяются из следующих соотношений [16, 17]:

$$P = \frac{1 + (A_2/A_1)\Phi_1}{1 - (A_2/A_1)\Phi_2}, \qquad (3)$$

$$\Delta H°(P) = A_2\Phi_1\Phi_2. \qquad (4)$$

Если $A_2/A_1 \le 0.5$, то расчет можно вести прямо по уравнениям (3), (4), подставляя в них соответствующие величины A_2/A_1. Из табл. 3 видно, что это условие реализуется лишь для тетрафторобората аммония. Для всех остальных солей $A_2/A_1 \gg 0.5$. Для сохранения линейности зависимости величин

P от состава, согласно анализу, проведенному в работах [16, 17] следует принять, что $A_2/A_1 = 0.5$. Тогда уравнения (3), (4) перепишутся следующим образом:

$$P = (1 + 0.5\Phi_1)/(1 - 0.5\Phi_2), \quad (5)$$

$$\Delta H^\circ(P) = 0.5A_1\Phi_1\Phi_2. \quad (6)$$

Величины $(H^E)'$ могут быть вычислены в самом общем случае из уравнения (1). Однако, поскольку энтальпии переноса солей в исследуемых системах описаны соответствующими полиномиальными зависимостями, то расчет вклада от избыточной энтальпии реорганизации растворителя в сольватной оболочке растворенного вещества может быть проведен с использованием коэффициентов полиномов из табл. 3. Для NH_4BF_4 в системе ГМФТ–вода данные величины могут быть рассчитаны из уравнения

$$(H^E)' = A_3\Phi_1\Phi_2^2, \quad (7)$$

а в остальных случаях из выражения

$$(H^E)' = (A_2 - 0.5A_1)\Phi_1\Phi_2 + A_3\Phi_1\Phi_2^2. \quad (8)$$

Как видно из уравнений (3), (5), все растворенные вещества предпочтительно сольватированы вторым компонентом ($P > 1$), т.е. водой. Таким образом, эффект предпочтительной сольватации в исследуемых системах практически не зависит от природы аниона. Этот результат согласуется с выводом авторов [23] о том, что галогениды калия в смесях воды с ГМФТ предпочтительно гидратированы молекулами воды. Ясно, что предпочтительная сольватация вторым компонентом отнюдь не является результатом более сильного взаимодействия растворенных веществ с водой, поскольку энтальпии сольватации всех солей в ГМФТ значительно более отрицательны. Следовательно, определяющую роль здесь играют размеры молекул, т.е. эффекты упаковки.

На рис. 3 представлены избыточные энтальпии реорганизации растворителя в сольватных оболочках NH_4Br, NH_4BF_4, NH_4NO_3 и NH_4I. Все величины положительны, что указывает на ослабление связей растворитель–растворитель в сольватных оболочках растворенных веществ по сравнению с их состоянием в объеме смеси. Видно, что вклад $(H^E)'$ в значительной мере определяет отклонение энтальпий переноса солей от аддитивности, особенно в случае NH_4I и NH_4BF_4.

Теперь в рамках принятой модели можно попытаться объяснить отличие в сольватации ионов Br^- и BF_4^- в разбавленной по органическому компоненту в области составов смеси. Так, в точке максимума эндотермичности переноса тетрафторобората аммония ($\Phi_2 = 0.825$) вклады $\Delta H^\circ(P)$ и $(H^E)'$ составляют 3.63 и 3.59 кДж/моль для

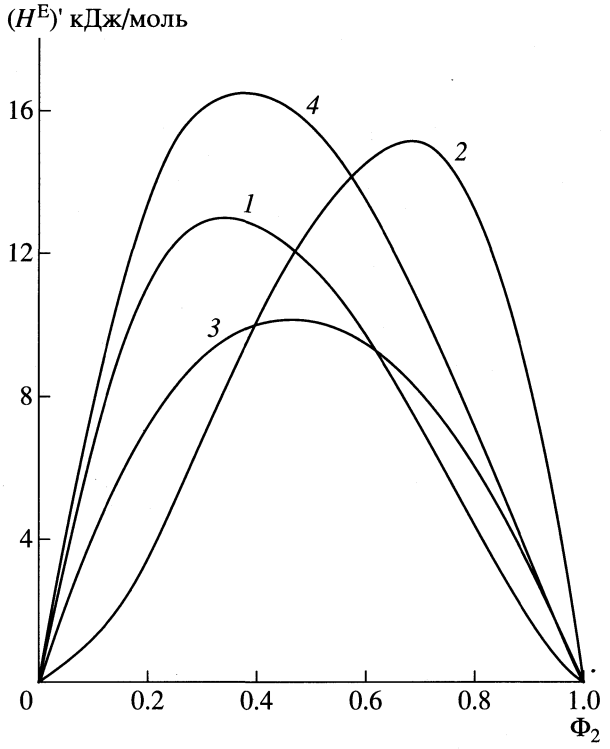


Рис. 3. Избыточные энтальпии реорганизации растворителя в сольватных оболочках бромида (*1*), тетрафторобората (*2*), нитрата (*3*) и иодида (*4*) аммония.

NH_4Br; 5.36 и 12.83 кДж/моль для NH_4BF_4. Приведенные данные показывают, что различие в поведении анионов в основном определяется величинами $(H^E)'$, т.е. различным состоянием растворителя в их сольватных оболочках. Таким образом, влияние предпочтительной сольватации носит второстепенный характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кустов А.В., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2192.
2. *Савельев В.И., Кустов А.В., Манин Н.Г., Королев В.П.* // Там же. 1999. Т. 73. № 4. С. 593.
3. *Kustov A.V., Bekeneva A.V., Savel'ev V.I., Korolyov V.P.* // J. Solut. Chem. In print.
4. Экспериментальные методы химии растворов / Под ред. Г.А. Крестова. Л.: Химия, 1995. 380 с.
5. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Справочник. Л.: Химия, 1988. 688 с.
6. *Зайчиков А.М.* Энтальпии смешения и межмолекулярные взаимодействия в бинарных системах вода–амид: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1993. 224 с.
7. *Chebib H., Jambon C., Merlin J., Perron G.* // J. Chim. Phys. 1984. V. 81. № 2. P. 99.
8. *Соловьев С.Н., Привалова Н.М., Воробьев А.Ф.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 9. С. 2719.

9. *Савельев В.И., Кустов А.В., Манин Н.Г.* Исследование плотности и диэлектрической проницаемости в системе вода–ГМФТ при 288.15–308.15 K. М., 1997. 10 с. – Деп. в ВИНИТИ 15.04.97, № 1256-В 97.
10. *Кесслер Ю.М., Лялина Р.Б., Братишко Р.Х., Балла И.* Инфракрасные спектры воды в смесях H_2O, D_2O и HDO с гексаметилфосфортриамидом. М., 1977. 18 с. – Деп. в ВИНИТИ 23.02.77, № 655-77.
11. *Perron G., Joly D., Desnoyers J.E. et al.* // Can. J. Chem. 1978. V. 56. P. 552.
12. *Bloemendal M., Rouw A.C., Somsen G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1986. V. 82. P. 53.
13. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты: теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 312 с.
14. *Вандышев В.Н., Королев В.П., Крестов Г.А.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 11. С. 2409.
15. *Taniewska-Osinska S., Jozwiak M.* // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. P. 339.
16. *Литова Н.А., Кустов А.В., Королев В.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2289.
17. *Волкова Е.Ю., Кустов А.В., Королев В.П.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. № 4. С. 104.
18. *Бушуев Ю.Г., Королев В.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 4. С. 592.
19. *Chatterjee P., Bagchi S.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 587.
20. *Hildebrand J.H., Prausnitz J.M., Scott R.L.* Regular and related solutions. N.Y.: Van Nostrand, 1970. 228 p.
21. *Vandyshev V.N., Korolyov V.P., Krestov G.A.* // Thermochim. Acta. 1990. V. 169. P. 57.
22. *Воробьев А.Ф.* // Теор. и эксперим. химия. 1972. Т. 8. № 1. С. 37.
23. *Воробьев А.Ф., Саркисов Л.С., Кесслер Ю.М., Падунова И.Д.* // Тр. МХТИ. 1982. Вып. 121. С. 3.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 283–289

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 669.14.018.28:621.762(042.3)

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НУКЛЕАЦИИ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ НА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ЧАСТИЦАХ

© 2001 г. А. П. Калинина*, А. Н. Черепанов*, В. А. Полубояров, З. А. Коротаева****

Российская академия наук, Сибирское отделение,
** Институт теоретической и прикладной механики, Новосибирск*
*** Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск*

Поступила в редакцию 08.06.99 г.

Предложена математическая модель зарождения и роста кристаллической фазы в металлах, модифицированных механически активированными керамическими наночастицами. Исследовано влияние размера частиц и типа их плакирующего металлического покрытия на процессы структурообразования и размер кристаллического зерна. Показано, что при прочих равных условиях с уменьшением характерного диаметра активированной частицы и увеличением разности работ выхода электрона между металлом плакирующего покрытия и расплава (если он расширяется при плавлении) дисперсность структуры возрастает.

В последние годы большое внимание уделяется применению ультрадисперсных порошков (УДП) для объемного упрочнения металлов и сплавов [1]. При этом наблюдается эффект измельчения кристаллического зерна. Несмотря на обширный экспериментальный материал, исследования замкнутых математических моделей для кристаллизации сплавов с участием керамических наночастиц и их влияния на размер зерна практически отсутствуют. Механически активированные частицы представляют собой керамическое ядро размером от сотых до десятых долей микрона с очень тонким слоем покрывающего их металла, вид которого не обязательно совпадает с видом основного компонента сплава. Массовая доля металла в порошке составляет ~10% от массы керамики.

Известно, что поверхностные и объемные свойства наночастиц отличаются от свойств макроскопических объемов вещества [2]. Размер области влияния наночастиц имеет порядок соответствующей длины де Бройля и составляет десятки и сотни ангстрем. Как отмечается в [2], наночастицы могут коагулировать, если расстояние между ними сравнимо с данным масштабом. Это находится в согласии с последними работами в области устойчивости коллоидных систем [3]. Кроме того, известно, что вокруг наночастиц вещества возникает двойной электрический слой, который может повысить их химическую активность до такой степени, что по свойствам и результатам воздействия иногда его можно отнести к веществу иного состава [4]. Например, модифицирование серого чугуна активированным ультрадисперсным порошком (УДП) SiC + Cr [5] может заметно изменить соотношение ферритной и перлитной фазы.

Таким образом, поведение системы с введенными наночастицами оказывается почти непредсказуемым в конкретных деталях. Теоретические разработки последнего времени для описания подобных систем базируются на конфигурационной теории строения вещества [6], однако, их эффективное применение требует учета всех химических составляющих рассматриваемого процесса и проведения громоздких расчетов. В то же время, пользуясь квазиклассическими подходами, можно получить качественные выводы, объясняющие некоторые наблюдаемые закономерности, не затрагивая особенности химического поведения.

В данной работе мы попытались объяснить следующие экспериментальные закономерности.

Во-первых, эффективность модифицирования (степень измельчения зерна кристаллической структуры или кристаллизационной ячейки) зависит от природы плакирующего металла. В исследуемых случаях большая эффективность достигалась при использовании плакирующего металла, работа выхода электрона которого была выше, чем у металла расплава, причем возрастала вместе с этой разностью. Для серого чугуна, модифицированного SiC (плакирующие металлы Ni и Cr), это выражалось в изменении степени дисперсности включений графита; для стали марки Ст30, модифицированной SiC и WC (плакирующие металлы Ni, Cr), уменьшался пространственный период чередования структурных составляющих [5].

Во-вторых, дисперсность структуры возрастает при уменьшении размера наночастиц. При использовании керамических частиц радиусом r_S = = 0.05 мкм происходит характерное измельчение зерна в 1.5–2 раза, в то время как применение более мелких частиц с r_S = 0.005 мкм позволяет до-

стигать измельчения в 4–8 раз. Подобный эффект наблюдался для расплава меди, модифицированного SiC (плакирующий металл – медь), а также для упомянутой выше стали, содержащей TiCN.

В настоящей работе на основе математической модели феноменологического типа в общих чертах объяснены наблюдаемые закономерности. Поскольку причины уникального поведения наночастиц (в том числе и химического) связаны с электрическим полем, то на основе метода, предложенного У. Тиллером [7], анализируются характерные особенности электрического поля, связанные со свойствами частиц. В методе У. Тиллера двойной электрический слой представляется как некоторый эффективный конденсатор. В качестве характерных свойств наночастиц рассматриваются их малый размер и наличие сквозных структур кристаллографического сдвига и нанопор, а также слоя плакирующего металла. Основанием для создания такого рода модели является сам факт существования эффекта измельчения кристаллического зерна для широкого класса керамических частиц и различных сплавов [1, 5].

Так как основной интерес при изучении эффекта измельчения кристаллического зерна представляет скорость охлаждения, то наиболее целесообразным представляется рассмотрение объемного затвердевания. Реальным объектом в этом случае является затвердевание отливок в сухих песчано-глинистых формах. Для описания процессов охлаждения и кристаллизации бинарного сплава используется ранее предложенная модель А.Н. Черепанова [1, 8], которая будет приведена ниже. С помощью численных расчетов и сравнения с экспериментальными данными найдено, что с уменьшением размера частицы (в пределах рассматриваемого диапазона) возрастает количество сквозных кристаллических дефектов и нанопор, что вызывает усиление электрического поля и, в конечном итоге, измельчение размера зерна. Эта закономерность лежит в основе интерпретации упомянутых выше экспериментальных фактов.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

Согласно экспериментальным данным [9], при механической обработке порошков тугоплавких соединений в центробежной планетарной мельнице в течение 5 с при вводимой шарами мощности 100 Вт/г размеры частиц становятся меньше размера вязко-хрупкого перехода (невозможна стабилизация дислокаций внутри объема). При этом возможно формирование нанопор и каналов с делокализованной π-орбиталью, которые в местах выхода на поверхность представляют собой парамагнитные центры (их возникновение обусловлено разрывом связи). Работа по смещению атомных плоскостей вдоль себя прямо пропорциональна силе связи между сдвигаемыми плоскостями, которая, в свою очередь, прямо пропорциональна числу атомов в сдвигаемых плоскостях. Из экспериментального фактора существования линейных нанопор и каналов проводимости следует [9], что энергетически наиболее выгоден сдвиг плоскости некоторой фиксированной ширины b. Тогда работа A будет прямо пропорциональна первой степени радиуса r_S.

Энергия, вводимая шарами в частицу во время удара, в среднем превышает энергию единичного кристаллического дефекта. Поэтому, если предположить, что при активации в частицах любого размера путем образования названных выше кристаллических структур запасается одна и та же энергия E, то их концентрацию N_K можно грубо оценить как $N_K = E/A$. В результате

$$N_K = X/r_S, \quad (1)$$

где X – коэффициент пропорциональности. Из сравнения (1) с экспериментальными данными [9] следует, что среди частиц размером ~0.01 мкм почти каждая десятая поверхностная молекула является парамагнитным центром.

В рассматриваемом случае оценивается общая концентрация сквозных кристаллических дефектов, хотя для образования нанопоры и канала проводимости с парамагнитными центрами требуется различная работа. Однако с учетом сопоставимости масштабов работы по их созданию, а также их похожей роли в повышении проводящих свойств частицы [10. 11] они рассматриваются совместно.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЭНЕРГИИ ЗАРОДЫША ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Электрическое поле в расплаве в окрестности системы частица–зародыш вызывается электроконтактным взаимодействием (ЭКВ) слоя плакирующего металла с расплавом, а также структурой самой наночастицы. Для определения энергетических вкладов от обоих полей воспользуемся моделью У. Тиллера [7], предложенной для оценки электроконтактного вклада.

На основе модели свободных электронов Друдэ [7], определяющей время свободного пробега электрона через проводимость металла, а также формулы Друдэ для диэлектрической проницаемости переменному электрическому полю, взятой в низкочастотном приближении, У. Тиллер получил оценки для эффективной диэлектрической проницаемости металла. Она оказалась пропорциональна квадрату его проводимости [7]. Для нахождения распределения электрического поля в пространстве им было найдено решение электростатического уравнения Лапласа. Пред-

полагалось, что распределение заряда удовлетворяет статистике Ферми. Гальваническую разность потенциалов между жидкой и твердой фазой металла ($\Delta\Phi_{LS}$) У. Тиллер аппроксимировал с помощью разности энергий Ферми данных фаз, взятой с обратным знаком, а в случае двух различных металлов использовал разность работ выхода электрона $\Delta\Phi_{ij}$ в окрестности рассматриваемой фазовой границы i, j. У. Тиллером было отмечено, что вследствие анизотропии строения вещества подобная аппроксимация является достаточно грубой, но ввиду отсутствия альтернативы остается единственно возможной. Был определен характерный пространственный диапазон локализации электрического поля λ_i – радиус экранирования Дебая–Хюккеля (РЭДХ). Полученный размер λ_i оказался прямо пропорционален проводимости металла, составляя ~10^{-8} м.

С помощью решения уравнения Лапласа У. Тиллер показал, что энергетический вклад электрического поля можно рассматривать как удельную энергию эффективного конденсатора, состоящего из двух последовательно соединенных диэлектриков толщиной λ_i, соответствующих рассматриваемым средам. Кроме того, для тонкой пленки было показано, что электрическое поле локализуется в расплаве только в том случае, если ее толщина меньше ее λ_i.

В первом приближении поле плакирующего слоя и поле частицы можно рассмотреть независимо и каждому из них сопоставить соответствующую разность потенциалов ΔU_{ij}. Часть площади частиц x, занимаемая выходами на поверхность рассматриваемых кристаллических дефектов, дает основной вклад в межфазные энергии. Это утверждение остается верным не только для потенциала наночастицы, но и для ЭКВ активирующего слоя. Область нанопор и каналов проводимости обладает максимальными проводящими свойствами и, следовательно, максимальным значением λ_i. Поэтому локализация потенциала ЭКВ в области расплава будет происходить в основном в местах локализации на поверхности нанопор и каналов проводимости.

Если емкость эффективного конденсатора, связанного с фазовой границей i, равна C_i, а разность потенциала ΔU, то электрический вклад определяется соотношением

$$\Delta W = -\frac{1}{2}C_i x \Delta U^2. \qquad (2)$$

Для активированной наночастицы в расплаве оценим электрические вклады удельных поверхностных энергий и параметра смачивания. Предположим, что поверхности зародыша и частицы имеют сфероидальную форму (система зародыш–частица представлена на рис. 1). В этом случае частицу, зародыш и расплав локально можно рассматривать как составляющие сферического конденсатора. При данных предположениях вклады электрического поля в поверхностные натяжения на границах расплав–зародыш $\sigma_{12}(\sigma'_{12} = \sigma''_{12} + \Delta W_{12}$, где два штриха обозначают поверхностное натяжение без учета кривизны и электроконтактного вклада; один штрих – поверхностное натяжение без учета кривизны), разность между энергиями зародыш–частица и зародыш–расплав $\sigma_{13} - \sigma_{23}$ ($\sigma'_{13} - \sigma'_{23} = \sigma''_{13} - \sigma''_{23} + \Delta W_{23}$) и параметр смачивания M ($M = \Delta M + (\sigma''_{13} - \sigma''_{23})/\sigma''_{12}$) имеют соответственно вид

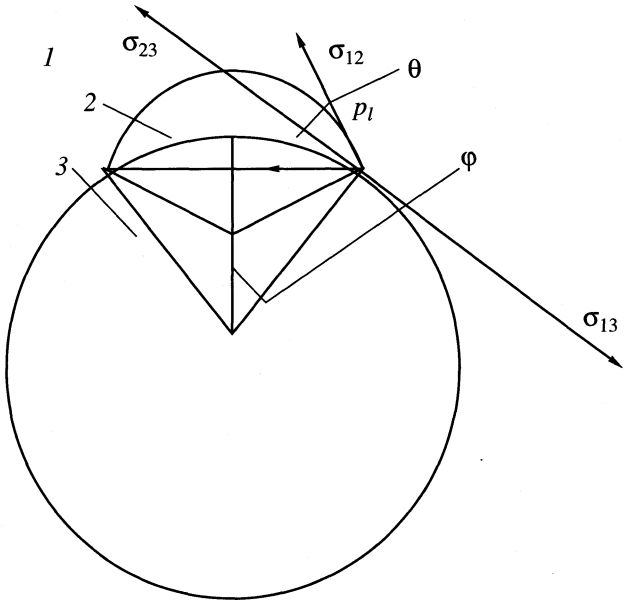


Рис. 1. Схема действия сил при образовании зародыша (*2*) на частице (*3*) в расплаве (*1*). Межфазные силы, возникающие между зародышем и сферической подложкой: σ_{ij} – поверхностные силы, p_l – сила линейного натяжения.

$$\Delta W_{12} = -\Delta W_{LS}\frac{2r_S(r_S+\lambda_1)\lambda_1 X}{(\lambda_1-b)(r_S+b)^3 N_0}\times \exp\left(-\frac{2b}{\lambda_1}\right)\left(\frac{\Delta U}{\Delta\Phi_{LS}}\right)^2, \qquad (3)$$

$$\Delta W_{23} = -\Delta W_{LS}\frac{2b\Delta\varepsilon_1\lambda_1 X}{N_0(r_S+b)r_S^2\varepsilon_1}\Delta U^2, \quad r_S \ll b \ll \lambda_1; \qquad (4)$$

$$\Delta M = 4\Delta W_{LS}X^{1/2}(r_S+\lambda_1)/(N_0^{1/2}r_S^{3/2})\times \times(\Delta U/\Delta\Phi_{LS})/\sigma_{12}, \quad b \gg \lambda_1, \qquad (5)$$

$$\Delta W_{12} = 0, \quad b \gg \lambda_1, \qquad (5a)$$

где b – разность расстояний между поверхностью зародыша и частицы; λ_1 – РЭДХ в расплаве; ΔW_{LS} – абсолютная величина вклада ЭКВ в σ''_{12} [7]; $\Delta\varepsilon_1$ – разность эффективных диэлектрических проницаемостей между расплавом и зародышем; N_0 – средняя концентрация всех поверхностных атомов.

Из (3)–(5) следует, что максимальное понижение поверхностных энергий зародыша происходит, когда граница его с расплавом лежит в области действия поля. Если предположить, что формирование критического зародыша соответствует этим условиям, и учесть, что протяженность поля возрастает вместе с проводимостью металла, то при повышении проводимости должен увеличиваться размер критического зародыша, а переохлаждение начала кристаллизации (критическое переохлаждение) должно уменьшаться. Как будет показано ниже, при этом размер кристаллического зерна уменьшается. Действительно, известные экспериментальные данные [5, 12] демонстрируют значительный эффект модифицирования для металлов с высокой проводимостью – меди и алюминия.

Порядок величины ΔW_{12} для ядра наночастицы сравним с поверхностным натяжением гомогенного зародыша. Если для полупроводников характерное значение $\Delta U \approx 1$ эВ [2], то для железа при $b \ll \lambda_1$ и $\Delta W_{LS} \approx 0.02$ Дж/м^2 [7], $r_S = 0.005$–0.05 мкм, $X = 3.5 \times 10^9$ м$^{-1}$ [8] из (3) имеем $\Delta W_{12} \approx 0.015$–$0.15$ Дж/м^2.

Разность работ выхода электрона двух металлов $\Delta U \approx 0.1$–0.2 эВ. Вместе с тем в зависимости от знака этой разности катализирующий эффект (изменение параметра смачивания) может быть как положительным, так и отрицательным. Для плоской подложки, согласно [7],

$$\Delta M \approx \Delta W_{LS} 3(\varepsilon_3/\varepsilon_1)^{1/2} \times \times (2\Phi_C - (\Phi_L + \Phi_S))/E_F/(\Delta V/V)/\sigma_{12}, \quad (6)$$

где $\Delta V/V$ – относительное изменение объема при плавлении, E_F – энергия Ферми, Φ_C, Φ_L, Φ_S – уровни Ферми подложки, расплава и твердой фазы. Правило, которое на основе этой формулы было предложено в [7] для легирования, можно распространить на выбор плакирующего металла: он должен иметь работу выхода электрона выше, чем металл расплава. Как упоминалось выше, полученные экспериментальные результаты данному правилу удовлетворяют.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БИНАРНОГО СПЛАВА

Объемное затвердевание бинарного сплава, состоящего из металлического компонента и малой доли примеси, описывается системой уравнений, включающей в себя уравнения зародышеобразования и теплопереноса в затвердевающей отливке. Для расчета скорости зародышеобразования вычисляется изменение межфазной энергии Гиббса системы ΔG. Она состоит из энергий поверхностей раздела и периметра смачивания:

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_C + \Delta G_L, \quad (7)$$

где

$$\Delta G_S = -2\pi r_S^2 \sigma'_{12} \cos\theta_0 (1 - \cos\varphi)(1 - a_0/r_C), \quad (7а)$$

$$\Delta G_C = 2\pi r_C^2 \sigma'_{12} (1 - \cos(\varphi + \theta))(1 - a_0/r_C), \quad (7б)$$

$$\Delta G_L = 2\pi r_S \sigma_L \sin\varphi, \quad (7в)$$

$$\sigma_L = -\sigma'_{12} a_0 \sin\theta f(\theta), \quad (8)$$

$$\sigma'_{12} = \sigma''_{12} + \Delta W_{12} \approx \sigma''_{12} - A/r_S. \quad (9)$$

Из выражений (7б)–(8) следует, что отношение линейной энергии ΔG_L к поверхностной ΔG_C примерно равно отношению числа атомов на периметре и поверхности зародыша. Это составляет 20–30%. Радиус критического зародыша соответствует максимуму потенциала Гиббса:

$$d\Delta G_0/dV = 0, \quad (10)$$

$$\Delta G_0 = -\chi \Delta T \rho V/T_e + \Delta G, \quad (11)$$

где ρ – плотность расплава, χ – теплота плавления, T_e – температура равновесного фазового перехода; σ'_{ij} – поверхностные натяжения на границе ij; A – некоторая постоянная, $A > 0$ при $r_S \ll b \ll \lambda_1$ (3), $A = 0$ при $b \gg \lambda_1$ (5а). Значение скорости гетерогенного зародышеобразования определялось из выражения [8]

$$I = 3\frac{P\rho}{\rho_S r_S}\frac{D_0}{a_0^4}\exp(-E_a/kT)\exp(-\Delta G_0/kT),$$

где P – массовая доля порошка в расплаве; D_0, E_a – параметры в законе Аррениуса для диффузии; ΔG_0 – энергия Гиббса критического зародыша; ρ и ρ_S – плотность расплава и частиц.

Уравнения кристаллизации сплава при объемном затвердевании включают в себя уравнение теплопереноса при охлаждении и аккумуляции тепла формой с учетом объемного выделения скрытой теплоты кристаллизации [13]

$$mC\frac{dT}{dt} = -F\frac{b_f}{(\psi t)^{1/2}}(T - T_f) + m\chi\frac{df_S}{dt}, \quad (12)$$

закон неравновесного рычага, связывающий концентрацию растворенного вещества с долей жидкой фазы [14]

$$c = c_0 f_l^{k-1}, \quad (13)$$

степенной закон для линейной скорости роста отдельных кристаллов [13]

$$u = K(T_l(C) - T)^2 \quad (14)$$

и уравнение для скорости прироста твердой фазы, полученное в [8] на основе подхода Колмогорова–Миркина

$$\frac{\partial f_S}{\partial t}=\frac{3\varphi u(t)}{(1-N_Z\varphi r_S^3)}\exp\left(-\varphi\int_0^t I(t')\left(r_S+\int_{t'}^t u(\tau)d\tau\right)^3 dt'\right)\times \quad (15)$$
$$\times\int_0^t I(t')\left(r_S+\int_{t'}^t u(\tau)d\tau\right)^2 dt'.$$

При этом m – масса отливки; C – теплоемкость металла; F – охлаждаемая поверхность отливки; $b_f=(\lambda_f c_f \rho_f)^{1/2}$ – коэффициент тепловой аккумуляции формы; λ_f, c_f и ρ_f – теплопроводность, теплоемкость и плотность материала формы соответственно; T_f – исходная температура формы; f_S – доля твердой фазы; ψ– параметр формы отливки; K – константа кинетического роста; c – концентрация растворенного компонента (c_0 – ее начальное значение, $f_l=1-f_S$); $T_l=T_A-\beta c$ – температура ликвидуса затвердевающего сплава; T_A – температура кристаллизации основного компонента (железа); φ – коэффициент формы кристаллов. Уравнения (12)–(15) дополняются граничными начальными условиями:

$$T=T_0 \text{ при } t=0,\quad f_l=0 \text{ при } T_l\le T\le T_0,\quad 0\le t\le t_n,$$

где T_0 – начальная температура расплава, t_n – время снятия перегрева.

Процесс зародышеобразования и кристаллизации начинается при $t>t_n$. Известно, что в окрестности критического переохлаждения относительно температуры ликвидуса ΔT_* (критическое переохлаждение определяется из условия $I(\Delta T_*)=10^6$ м$^{-3}$ с$^{-1}$) для скорости зародышеобразования I выполняется следующее равенство [13, 14]:

$$I = B\exp(-a/\Delta T^2)\approx K_\nu(\Delta T-\Delta T_*)^\nu, \quad (16)$$

где a, B – некоторые постоянные. На основе приближенного аналитического решения системы (12)–(15) и уравнения (16) получены функциональные зависимости радиуса кристаллизационной ячейки R_i, максимального радиуса кристалла r_{Ki}, выросшего за период нуклеации Δt_{Zi}, от изменения критического переохлаждения ΔT_{*i} и параметра тепловой аккумуляции формы b_{fi}:

$$\frac{R_1}{R_2}=\left(\frac{\Delta T_{*1}}{\Delta T_{*2}}\right)^{\frac{\nu(3m+2)+3m}{3(\nu+3)}}\left(\frac{b_{f1}}{b_{f2}}\right)^{-\frac{2(3\nu+1)}{3(\nu+3)}},$$

$$\frac{\Delta t_{Z1}}{\Delta t_{Z2}}=\left(\frac{b_{f1}}{b_{f2}}\right)^{\frac{2(1-\nu)}{\nu+3}}\left(\frac{\Delta T_{*1}}{\Delta T_{*2}}\right)^{\frac{(\nu-3m)}{\nu+3}}, \quad (17)$$

$$\frac{r_{K1}}{r_{K2}}=\left(\frac{b_{f1}}{b_{f2}}\right)^{\frac{2(1-\nu)}{\nu+3}}\left(\frac{\Delta T_{*1}}{\Delta T_{*2}}\right)^{\frac{\nu(1+m)}{\nu+3}}.$$

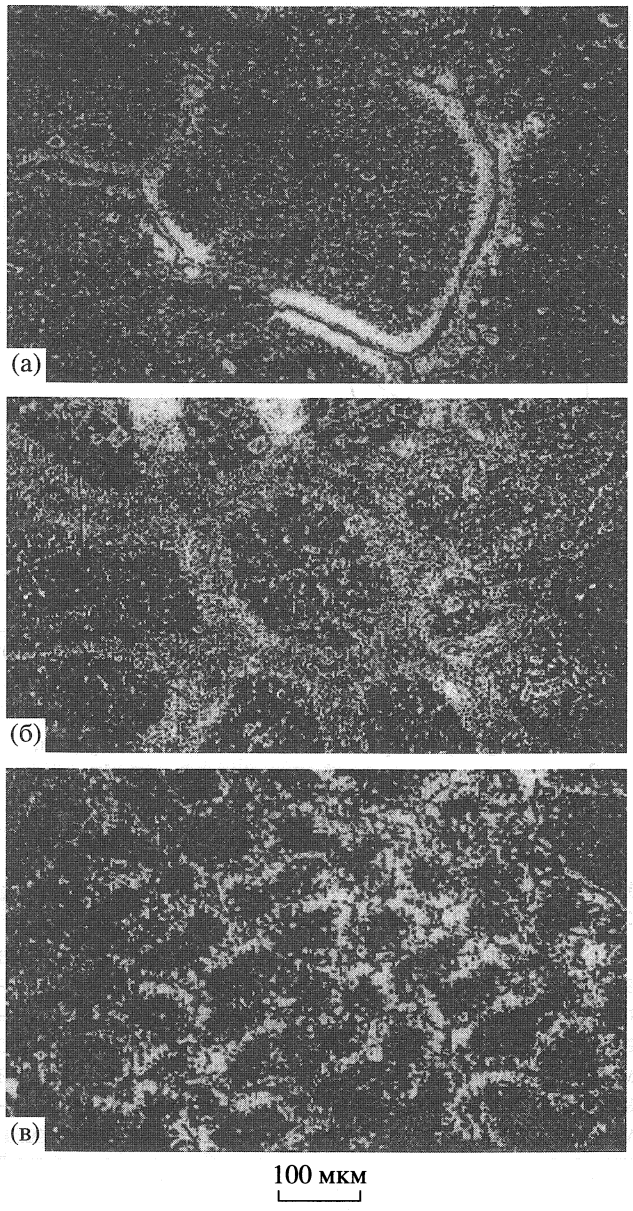


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки шлифов образцов: а – исходной меди, расплавленной при 1150°С; б и в – после введения УДП (SiC + Cu) – 0.04 и 0.004 мас. % соответственно.

Зависимость соотношения (17) от b_{f1} находится в согласии с характером известных эмпирических зависимостей об уменьшении размера зерна вместе с ростом скорости охлаждения. Справедливость зависимости (17) от ΔT_{*i} подтверждается на качественном уровне некоторыми экспериментальными данными по модифицированию серого чугуна УДП SiC [5]. Но следует отметить, что хотя размер зерна уменьшается с критическим переохлаждением, в то же время возрастает вероятность процессов коагуляции. На это указывает как увеличение продолжительности зародышеобразования, так и

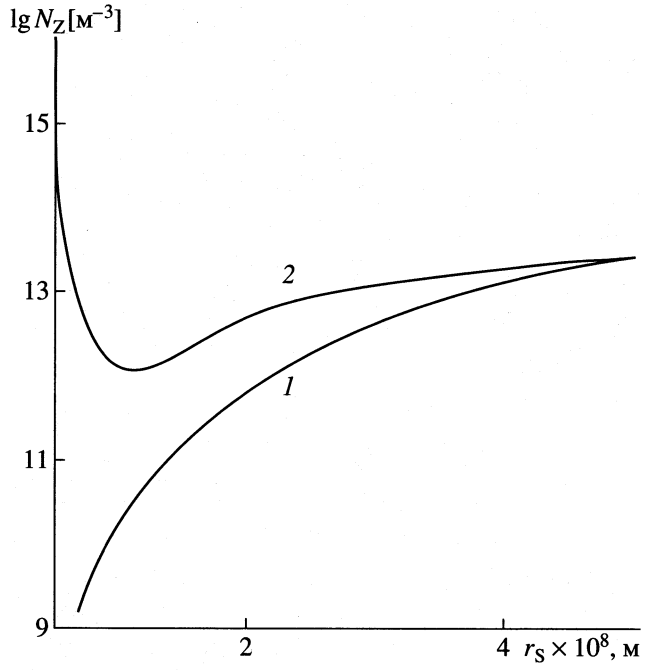


Рис. 3. Зависимости концентрации центров кристаллизации $\lg(N_Z)$ от радиуса частицы r_S: *1* – без учета, *2* – с учетом размерной зависимости межфазных энергий $\sigma_{12} = \sigma_0 - A/r_S$.

уменьшение максимального размера кристалла r_{Ki} с критическим переохлаждением.

Кроме того, с уменьшением размера частиц возрастает протяженность их электрического поля, что также способствует коагуляции [3]. Проведенные эксперименты по модифицированию меди УДП SiC [5] ($r_S \approx 0.005$ мкм) при понижении концентрации порошка в 10 раз показали примерно ту же эффективность измельчения зерна, что может свидетельствовать об отрицательной роли коагуляции (рис. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ

Экспериментальные результаты были получены для стали марки Ст30 и активированных наночастиц SiC (плакирующий металл – медь, r_S = = 0.05 мкм). В эксперименте В.П. Сабурова [1] для стали той же марки был использован УДП TiCN, полученный плазмохимическим синтезом (r_S = 0.005 мкм). Применение УДП другой химической структуры, полученного другим способом, вносит дополнительную погрешность в исследования. Некоторым косвенным свидетельством, что эти экспериментальные данные можно сопоставлять, являются эксперименты Г.Г. Крушенко [12] по модифицированию алюминия, в которых применение обоих УДП дало примерно одинаковый эффект. Кроме того, для порошков карбидов измельчение зерна в 5–8 раз (рис. 3) [5] удавалось достичь только при использовании мелкодисперсных керамических УДП.

Итак, более мелкий порошок является более эффективным (кривая *2* на рис. 3, $A > 0$ и M = const, две крайние точки – экспериментальные). В то же время численное решение данной системы с учетом одних эффектов кривизны (кривая *1*) показывает, что их влияние противоречит экспериментально наблюдаемой тенденции. Следовательно, для объяснения экспериментальных результатов в рамках данной модели необходимо либо введение зависимости σ_{12} и M от радиуса частицы (при этом граница зародыша с расплавом находится в области действия поля и справедливы формулы (3), (4)), либо одного параметра смачивания M от радиуса наночастицы (граница электрического поля внутри зародыша, что соответствует (5) и (5а)).

Для нахождения разброса величин ΔM и $\Delta\sigma_{12}$, соответствующих экспериментальным данным, система уравнений (7)–(15) решалась численно при различных значениях σ_{12} и M. При изменении M (σ_{12} = const, $A = 0$) было найдено, что разность параметров смачивания $\Delta M \approx 100$. Это значение не меньше, чем на порядок превышает его оценку согласно (5) и противоречит физическим представлениям данной модели. С другой стороны, если отвлечься от этой модели, то такой порядок изменения параметра смачивания можно было бы объяснить очень интенсивной химической реакцией на поверхности наночастицы. Но остается не ясным, благодаря каким механизмам осуществляется быстрый приток реагентов, если в области расплава нет электрического поля. Поэтому данный характер нуклеации представляется маловероятным.

Оценки вклада электрического поля в σ_{12} (см. выше) показали, что он может быть очень большим и сравнимым с $\sigma_{12}^{\text{г}}$ гомогенного зародыша, следовательно, может "свести на нет" влияние эффектов кривизны. Найденный из условия соответствия численного решения и экспериментальных результатов разброс значений $\Delta\sigma_{12}$ ($A > 0$ и M = const) действительно превышает 50% от $\sigma_{12}^{\text{г}}$, что не противоречит имеющимся оценкам.

Предположение о протяженном электрическом поле вокруг частиц в расплаве согласуется с тем, что введение наночастиц влияет на фазовый состав. Например, в сером чугуне происходит резкое изменение соотношения ферритной и перлитной фаз [5]. Действительно, электрическое поле может одновременно изменять протекание объемных химических реакций и способствовать подводу реагентов [4].

Таким образом, на основе проведенного численного исследования и сравнения с экспериментальными данными показано, что наиболее вероятный процесс нуклеации характеризуется формированием поверхности зарождающейся твердой фазы в

области действия электрического поля, напряженность которого должна возрастать с уменьшением радиуса частицы вследствие аналогичной зависимости концентрации нанопор и каналов с делокализованной π-орбиталью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сабуров В.П., Черепанов А.Н., Жуков М.Ф. и др.* Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. Новосибирск: Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 344 с.
2. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 264.
3. *Мартынов Г.А.* // Там же. 1999. Т. 73. № 10. С. 1744.
4. *Иванов В.Г., Глазков О.В., Гаврилюк О.В., Кармадонов Л.Н.* // Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры (получение, свойства, применение): Матер. межрег. конф. с междунар. участием. Красноярск, 1996. С. 82.
5. *Черепанов А.Н., Полубояров В.А., Жуков М.Ф. и др.* Упрочнение металлов и сплавов керамическими ультрадисперсными порошками. Новосибирск: Препринт/СО РАН. Ин-т теорет. и прикл. механики, 1998. № 6.
6. *Ильин А.П.* // Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры (получение, свойства, применение): Матер. межрег. конф. с междунар. участием. Красноярск, 1996. С. 80.
7. *Tiller W.A., Takanashi T.R.* // Acta metallurgica. 1969. V. 17. № 4. P. 114.
8. *Калинина А.П., Черепанов А.Н., Попов В.Н. и др.* Влияние ультрадисперсных тугоплавких соединений на структуру затвердевающего сплава. Новосибирск: Препринт/СО РАН. Ин-т теорет. и прикл. механики, 1999. № 5.
9. *Полубояров В.А., Андрюшкова О.В., Аввакумов Е.Г. и др.* // Сиб. хим. журн. 1991. Вып. 5. С. 115.
10. *Beznosyuk M.S., Beznosyuk S.A., Mezentzev D.A.* // Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры (получение, свойства, применение): Матер. межрег. конф. с междунар. участием. Красноярск, 1996. С. 88.
11. *Полубояров В.А., Андрюшкова О.В., Аввакумов Е.Г. и др.* // Сиб. хим. журн. 1993. Вып. 1. С. 27.
12. *Крушенко Г.Г., Балашов Б.А., Василенко З.А. и др.* // Литейное производство. 1991. № 4. С. 17.
13. *Баландин Г.Ф.* Основы теории формирования отливки. Ч. II. М.: Машиностроение, 1979. 283 с.
14. *Флемингс М.С.* Процессы затвердевания. М.: Мир, 1977. 424 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 290–293

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.539.1:541

КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗОЛА В АЦИКЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

© 2001 г. Л. А. Грибов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

Поступила в редакцию 24.11.99 г.

Рассмотрен вопрос об изомер-изомерном преобразовании бензол ⟶ 1,5-гексадиин. На основе сформированных ранее правил и анализа анимационных изображений низкочастотных скелетных нормальных колебаний изомерных структур предложен путь мономолекулярной реакции раскрытия цикла: бензол ⟶ призман ⟶ бициклопропенил ⟶ 1,5-гексадиин.

В работах [1–3] предложен новый подход к анализу возможных направлений мономолекулярных реакций изомеризации, основанный на решении полной проблемы состояний нераспадающей совокупности атомов заданного типа как линейной вариационной задачи, решаемой в базисе электронно-колебательных функций изомерных форм. В этой теории переход одной изомерной формы молекулы в другую становится возможным при образовании смешанного состояния с функциями

$$\psi_{1,2}^{(+,-)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{ev}^{(1)} \pm \psi_{ev}^{(2)}).$$

Здесь $\psi_{ev}^{(1)}$ и $\psi_{ev}^{(2)}$ – адиабатические (в простейшем случае) или неадиабатические (в более сложном) электронно-колебательные функции двух комбинирующих изомерных форм. Такие смешанные состояния могут образоваться даже при малой области наложения индивидуальных функций изомеров (ФИ) друг на друга при наличии у соответствующих комбинирующих изомеров практически одинаковых резонирующих уровней энергии.

Вероятность изомер-изомерных переходов определяется величиной интегралов перекрывания $S_{ev}^{(1,2)}$ электронно-колебательных функций комбинирующих изомерных форм. В достаточном для качественных рассуждений и полуколичественных оценок приближении $S_{ev}^{(1,2)} = S_e^{(1,2)} S_v^{(1,2)}$. Здесь $S_e^{(1,2)}$ – интеграл перекрывания электронных и $S_v^{(1,2)}$ – интеграл перекрывания колебательных сомножителей полных собственных функций изомерных форм.

Анализ интегралов $S_e^{(1,2)}$ и $S_v^{(1,2)}$ для конкретных случаев, рассмотренных в [3, 4], позволил предложить некоторые качественные правила, которые дают возможность в сочетании с наблюдением анимационных изображений нормальных колебаний молекул достаточно легко прогнозировать наиболее вероятные пути изомер-изомерных переходов. Попытка поиска цепочек изомер-изомерных преобразований, предпринятая в [4], показала, что такие преобразования вполне реальны между структурами, построенными по классическим правилам валентности с учетом ряда дополнительных известных из химии ограничений. Генерация всех таких структур предусматривается в так называемых экспертных системах для диагностики и исследования молекул по их оптическим и резонансным спектрам. Пример такой системы в коммерческом исполнении – система X-PERT [5]. Множественность изомерных форм и является необходимым условием изомер-изомерных переходов с радикальным изменением геометрической структуры, происходящих по цепочке шагов так, что локальное преобразование на каждом шаге оказывается при определенных условиях вполне вероятным для пар устойчивых изомерных форм.

Следствием общей теории является ряд качественных правил, которые приведены в работе [4] и даются здесь в уточненной редакции. Согласно этим правилам, необходимыми и достаточными условиями мономолекулярной химической реакции изомеризации являются следующие.

1. В области значения энергии хотя бы одной из точек пересечения потенциальных поверхностей (в простейшем случае параболических) изомерных форм данного элементного состава должны быть близкие или равные по величине энергии электронно-колебательных уровней комбинирующих изомеров.

2. При наличии в изомерах сохраняющихся элементов симметрии электронные составляющие электронно-колебательных функций изомеров должны иметь одинаковую симметрию.

3. Колебательные собственные функции резонирующих уровней энергии также должны иметь одинаковую симметрию и отвечать условиям сохраняющейся характеристичности (локальности), в том числе и для обертонов.

4. Наибольшая вероятность изомер-изомерного преобразования возникает тогда, когда геометрическая фигура одного изомера может быть переведена в фигуру другого изомера преимущественно за счет встречных движений атомов скелета, отвечающих в каждом изомере высшему обертону одного из низкочастотных нормальных колебаний.

5. Уровень энергии для смешанного резонансного состояния должен иметь достаточную степень заселенности. Если эта заселенность может быть достигнута за счет соударений, то реакция будет температурной. В противном случае требуется фото- или иное возбуждение. Энергии активации отвечает точка, для которой при выполнении условий 1 и 3 значение энергии оказывается наименьшим.

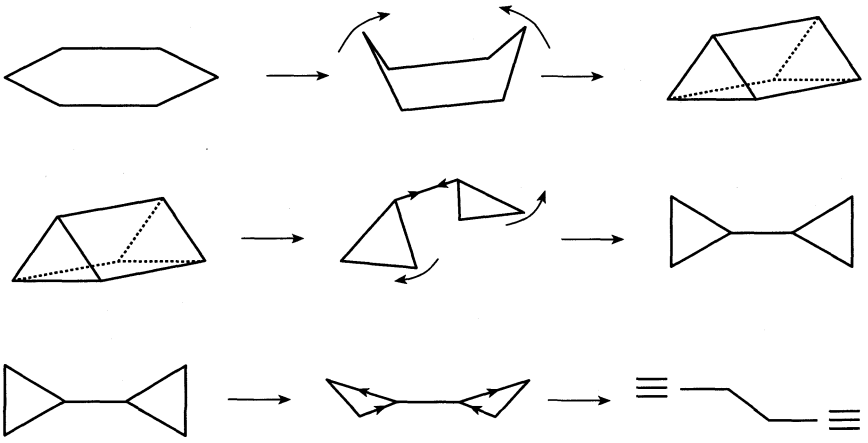
Обратим внимание на то, что в этих правилах подчеркивается особое значение колебаний атомов и их форм. Конечно, за счет малых по амплитуде колебаний (основных) переходы одной изомерной формы в другую вряд ли возможны, однако, ситуация меняется принципиально, если обратиться к обертонам с достаточно большими (3, 4, ...) колебательными квантовыми числами. Конечно, необходимо помнить, что существенная по величине и продолжительная заселенность обертонных уровней энергии возникает лишь при достаточно высоких температурах (если речь идет о температурных реакциях). В этом заключается одна из причин того, что реально изомер-изомерные преобразования возможны лишь за счет низкочастотных колебаний. В противном случае для заселения обертонных уровней потребуется нереалистический нагрев.

Отвечающие высоким обертонам колебания по своему характеру приближаются к классическим, и их амплитуды отвечают границам соответствующих сечений поверхностей потенциальной энергии (многомерным параболоидам в гармоническом приближении). Распространенные сейчас и введенные в программные комплексы (например, в комплекс LEV [6]) анимационные изображения колебаний молекул с резко увеличенными амплитудами смещений атомов из положений равновесия фактически и отвечают высокоэнергетическим обертонам для отдельных нормальных колебаний. Анализируя такие анимационные изображения колебаний и располагая набором сгенерированных изомерных структур, можно, отправляясь от некоторой начальной структуры и опираясь на приведенные выше правила, сравнительно легко и быстро подобрать такую цепочку преобразований, которая ведет к желаемому изомеру. Ранее [4] это было сделано для ненасыщенных ациклических структур разного атома состава. Теперь рассмотрим пример перехода кольцо–ациклическая форма, причем для случая далеко не тривиального: запрещенного "напрямую" преобразования молекулы бензола в 1,5-гексадиин (квантово-химические расчеты показывают, что он стабилен) и далее в любую другую изомерную ациклическую структуру. При этом мы сознательно ограничимся лишь качественными рассуждениями, чтобы подчеркнуть саму их логику.

Количественные факторы (энергетика) не рассматриваются. Общие выводы о цепочке изомер-изомерных преобразований следует поэтому рассматривать как указание на условия необходимые, но недостаточные. Выявление таких условий (важно, что последовательность преобразований устанавливается без применения достаточно громоздких расчетов) является первым шагом в теоретическом исследовании цепочки изомер-изомерных превращений. Лишь после этого шага целесообразно переходить к энергетическим оценкам.

Итак, рассуждаем следующим образом. Считаем, что нам известны (после генерации) все возможные изомерные структуры состава C_6H_6. Генератор структур после применения лишь формальных правил валентности выдает 217 структур. Простой анализ этих структур на основе общих химических закономерностей позволяет отбросить большую часть их. Но остается еще несколько десятков вполне допустимых. Теперь обратимся к анимационным изображениям колебаний молекул и посмотрим, нельзя ли превратить бензол в один из изомеров за счет всего одного колебания (обертона одного нормального колебания), причем низкой частоты (см. правила, приведенные выше, и обоснования их в [4]).

Посмотреть все низкочастотные колебания (ниже, например, 600 $см^{-1}$) молекулы бензола нетрудно. Среди таких колебаний имеется одно (~400 $см^{-1}$), при котором плоский бензол за счет встречных неплоских колебаний выхода противолежащих атомов С из плоскости кольца (рисунок) принимает форму "ванны". Видно, что при таком колебательном движении геометрическая фигура бензола начинает приближаться к фигуре призмана. В свою очередь, и в призмане имеется низкочастотное колебание, при котором атомы углерода движутся "навстречу" выходящим из плоскости кольца бензола атомам. Сближение противолежащих атомов углерода при достаточно большой амплитуде приведет к наложению их π-АО (они направлены перпендикулярно к поворачивающимся навстречу друг другу плоскостям, построенным на соответствующих тройках ато-



Этапы мономолекулярной реакции раскрытия бензольного кольца.

мов углерода) и к образованию химической связи. Бензол перейдет в призман.

Обратим внимание на то, что при таком перестроении атомов все время сохраняются плоскости симметрии: проходящая перпендикулярно к плоскости молекулы бензола через два противолежащих атома углерода и ей перпендикулярная, проходящая через середины связей С–С, остающихся в плоскости бензола. Напомним, что сохранение симметрийных свойств является важным условием протекания химических реакций.

Призман реально существует, хотя и не очень стабилен. Среди его колебаний низкой частоты легко обнаружить такое, при котором одна связь, соединяющая в призмане вершины противолежащих треугольников, сокращается, а две другие одинаковым образом растягиваются, но с вдвое меньшими амплитудами. Сокращение связи приводит к ее упрочению, а удлинение – к ослаблению. В результате при достаточно большой амплитуде будет получаться фигура, "стремящаяся" к фигуре бициклопропенила. При этом снова выделенные плоскости симметрии будут сохраняться (рисунок). Потерявшие при таком движении "связь" с противолежащими атомами углеродные π-АО образуют (вместе с σ-составляющей) двойные связи в треугольниках.

Принимая во внимание симметрию бициклопропенила (две взаимно перпендикулярные плоскости, проходящие соответственно через середину соединяющей треугольники С–С-связи и через биссектрисы треугольников), требование неизменности хотя бы одного элемента симметрии при изомеризации и анализируя формы нормальных колебаний с помощью анимационных изображений, найдем, что геометрическая фигура бициклопропенила может изменяться в сторону фигуры 1,5-гексадиина за счет валентного нормального колебания, антисимметричного относительно плоскости, проходящей через соединяющую треугольники связь С–С, и симметричного относительно другой плоскости симметрии, перпендикулярной этой связи. Как легко видеть, при таком колебании расположение плоскостей симметрии при изомерном переходе не меняется, что автоматически приводит и к сохранению нулевого момента импульса (последнее требование является одним из условий, определяющих возможность изомеризации [1–3] как внутримолекулярного процесса). Требуемая симметрией нормального колебания неизменность длины связи С=С в треугольнике приводит к приближению атомов углерода в нем к общей прямой линии. Одновременно происходит сближение атомов водорода, расположенных первоначально у "своих" атомов углерода. В результате создаются условия для "прыжка" атома водорода и образования группы CH_2. В дальнейшем полученный ациклический изомер может превратиться в другие по правилам, предложенным в [4].

В конечном счете, в результате трех последовательных изомер-изомерных преобразований, каждое из которых определяется подходящим низкочастотным колебанием, первоначальная плоская кольцевая структура превращается в линейную. При этом наибольший энергетический барьер возникает на первом шаге цепи изомер-изомерных преобразований. Еще раз заметим, что предлагаемая последовательность далеко не очевидна с самого начала, даже если опираться на большой чисто химический эмпирический опыт. Важно, что путь изомер-изомерного превращения нами определялся без использования этого опыта, а лишь на основе описанных выше чисто формальных приемов, легко выполнимых с помощью соответствующих уже имеющихся программ для ЭВМ. Конечно, в общем случае может оказаться, что путей изомер-изомерных превращений начального продукта в конечный будет не-

сколько. Тогда для выбора более оптимального необходимо производить оценки энергетических затрат и вероятностей переходов при температурных или фотохимических воздействиях. Изложенная в [1–4] теория и методы расчетов позволяют это сделать.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грибов Л.А.* // Журн. структур. химии. 1966. Т. 37. № 6. С. 994.
2. *Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю.* Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. М.: Наука, 1997. 475 с.
3. *Gribov L.A., Maslov I.V.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 521. P. 107.
4. *Грибов Л.А., Маслов И.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 441.
5. *Elyashberg M.E., Martirosian E.R., Karasev Yu.Z. et al.* // Anal. Chem. Acta. 1997. V. 337. P. 265.
6. Light Elucidation of Vibrations / Под ред. Л.А. Грибова. Описание программы и инструкция пользователю. М.: "Инлан", 1995.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 294–302

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ИЗОЛИРОВАННЫХ В ТВЕРДОМ АРГОНЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА СО ФТОРОМ

© 2001 г. С. Б. Осин*, Д. И. Давлятшин*, Дж. С. Огден**

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

***Саутхэмптонский университет, Химический факультет, Саутхэмптон, Англия*

Поступила в редакцию 30.11.99 г.

Изучены ИК-спектры продуктов, образующихся при пропускании молекулярного фтора над нагретыми до 100–1100°C молибденом и вольфрамом и изолированных в инертных матрицах при 12 K. Показано, что в системе W + F_2 основным продуктом реакции является гексафторид вольфрама. В системе Mo + F_2 идентифицированы полосы, принадлежащие молекулам MoF_6, $MoOF_4$, $(MoF_5)_3$, MoF_5, MoF_4 и, возможно, MoF_3. Полученные спектры интерпретированы с использованием результатов термодинамического расчета равновесного состава газовой фазы при различных температурах. Обсуждено строение фторидов разного состава.

Спектры и структура труднолетучих фторидов переходных металлов в газовой фазе изучались экспериментально в целом ряде работ. Как правило, использовалось испарение предварительно синтезированных твердых образцов с последующим исследованием равновесной газовой фазы либо непосредственно в высокотемпературных печах-кюветах, либо после изоляции паров в инертных матрицах. В ряде случаев для получения информации о соединениях низшей валентности исследовали перегретый пар, реакции продуктов испарения фторидов с другими твердыми веществами, преимущественно металлами, либо продуктов УФ-фотолиза изолированных в матрицах молекул.

В то же время практически отсутствуют данные о продуктах, образующихся в газовой фазе при прямой реакции галогена, в частности фтора, с нагретой поверхностью металла. Такого рода исследования важны как для понимания термодинамического поведения металлов и сплавов в агрессивных средах, так и для идентификации соединений (возможно, новых), возникающих на первых стадиях реакций. Так, выполненное нами недавно ИК-спектроскопическое изучение продуктов реакций фтора с нагретыми хромом и железом, изолированных в матрицах, не только подтвердило имеющиеся данные по частотам колебаний и структурам известных фторидов этих металлов, но и позволило получить новую информацию, в частности по трифториду железа [1].

Процессы фторирования твердых молибдена и вольфрама в широком интервале температур были изучены ранее [2, 3] масс-спектрометрическим методом с использованием SF_6 или гексафторида соответствующего металла в качестве фторирующих агентов. На основании полученных данных были рассчитаны энтальпии образования и энергии связей для молекул MeF_5, MeF_4, MeF_3, MeF_2 и MeF. Тот факт, что в системе Me + SF_6 при последовательном повышении температуры в газовой фазе детектировались все менее фторсодержащие молекулы позволил надеяться, что и реакции с молекулярным фтором также будут приводить к образованию фторидов металлов в разных степенях окисления. Масс-спектрометрические данные [4] по реакциям фтора с Ta, W и Re при высоких температурах хорошо согласуются с этим предположением. В настоящей работе изучены ИК-спектры продуктов, образующихся в газовой фазе при реакции фтора с твердыми молибденом и вольфрамом в проточном реакторе при различных температурах и изолированных в матрице из аргона, иденцифированы их частоты колебаний и обсуждена симметрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и методика исследований подробно описана ранее [1]. При исследовании системы Mo + F_2 молекулярный фтор пропускали через молибденовую трубку, наполненную молибденовой стружкой, а при исследовании системы W + F_2 – через никелевую трубку с вольфрамовой стружкой. Реакционную трубку фиксировали в алундовой печке, нагреваемой Mo/W-спиралью. Температуру варьировали от комнатной до ~1200°C. Фтор подавали через натекатель, предварительно откалиброванный по воздуху. Скорость подачи фтора оптимизировали по появлению в спектре полос продуктов реакции. Инертный газ подавали через отдельный ввод, а скорость его подачи варьировали таким образом, чтобы оцененное матричное разбавление было не менее 1 : 1000. Матрицы формировали в течение 0.5–6 ч. Начальные спектры регистрировали на спектрофотометре "Хи-

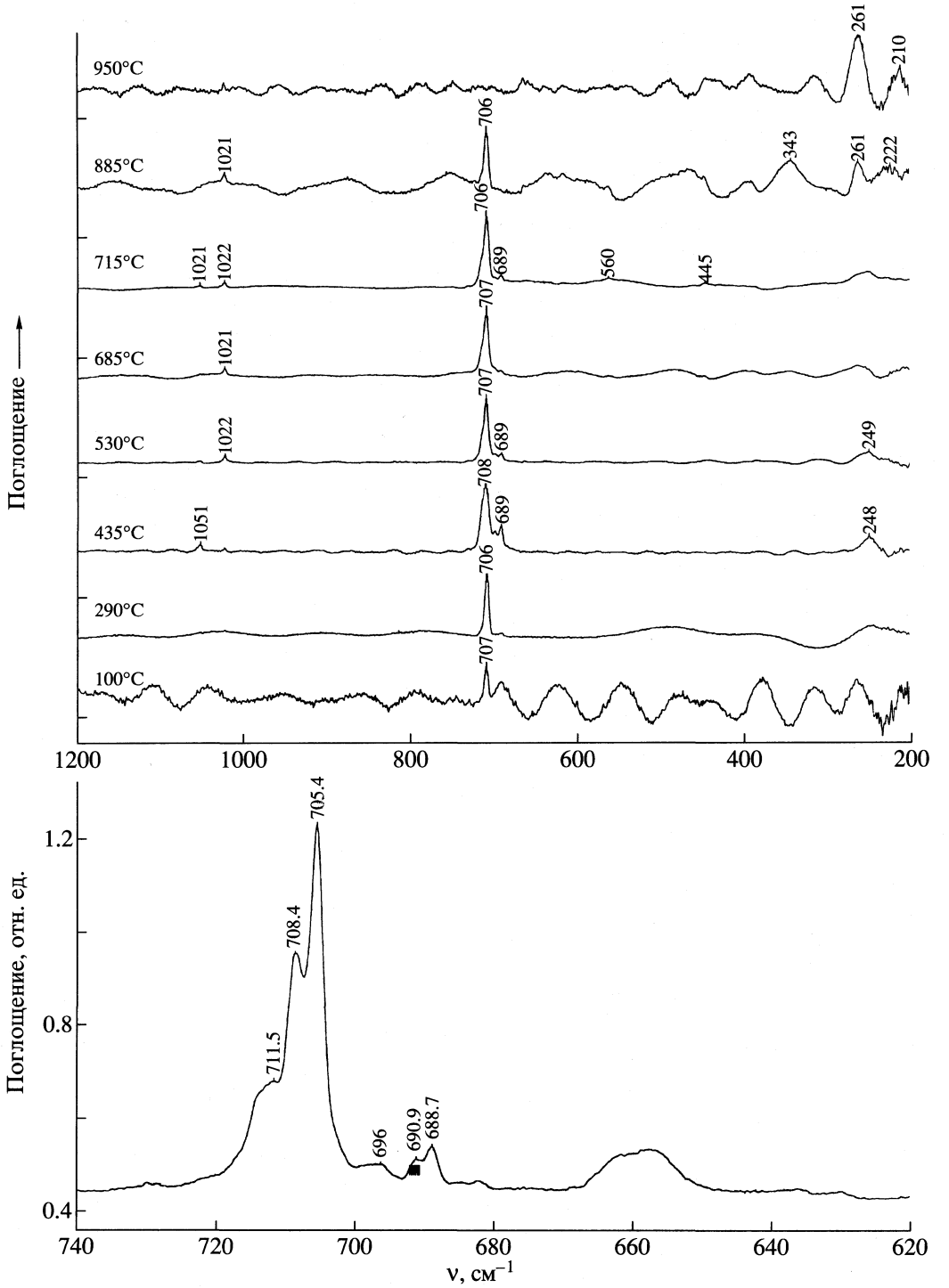


Рис. 1. ИК-спектры низкого разрешения изолированных в матрице из Ar продуктов реакции W + F_2 при различных температурах и типичный спектр высокого (1.3 $см^{-1}$) разрешения.

тачи-225" в области 1000–400 $см^{-1}$ со спектральной шириной щели 1–2 $см^{-1}$ с использованием в качестве подложки полированного медного куба, охлаждаемого парами жидкого гелия до 14–20 K [5]. Более детальные исследования проводили с использованием ИК-спектрофотометра "Perkin-Elmer 983" с разрешением 3–0.6 $см^{-1}$ и микрохолодильника с замкнутым циклом Air Products "Displex, CS-202", охлаждающего CsI-подложку до 12 K [1].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система W + F_2. Спектры продуктов, образующихся при гетерофазной реакции металлическо-

го вольфрама с фтором в высокотемпературном проточном реакторе, представлены на рис. 1. Видно, что в спектрах низкого разрешения при 100–900°C доминирует полоса в области 707 $см^{-1}$, которая при более высоком разрешении проявляется в виде дублета 708.5/705.3 $см^{-1}$. Как величина расщепления, так и соотношение интенсивностей компонент сохраняются примерно постоянными независимо от температуры в проточном реакторе. Интенсивность этой полосы (в расчете на одинаковое время формирования матрицы) зависит от температуры реактора и в меньшей степени – от скорости потока фтора. Она появляется в спектре при 80–100°C, максимально интенсивна в интервале 200–500°C и медленно уменьшается при дальнейшем увеличении температуры, практически исчезая при 900°C и выше. При этом в интервале 900–1100°C новых интенсивных полос не появляется. По своему положению и условиям появления в спектре эта полоса может быть с уверенностью отнесена к трижды вырожденному валентному колебанию молекулы WF_6 [6, 7] симметрии O_h [6–8]. Более того, образование молекул WF_6, как наиболее термодинамически устойчивых в условиях опыта, может быть достаточно надежно предсказано.

Расчеты равновесного состава пара в системе W + F_2 с использованием банка данных ИВТАНТЕРМО в целом согласуются с выполненным экспериментом. Так, согласно расчету, при задаваемом мольном соотношении W : F : O = = 5 : 100 : 1 молекулы WF_6 являются основным компонентом газовой фазы во всем исследованном интервале температур (поскольку используемый фтор содержал ~1% кислорода, этот элемент и образуемые им соединения также включались в расчет). Другая молекулярная форма, мономерный WF_5, появляется в сравнимых количествах лишь при недостижимых в нашем эксперименте температурах выше 1700°C, что коррелирует с масс-спектрометрическими данными [2, 4]. Тот факт, что полоса 707 $см^{-1}$ исчезает при температурах ниже 100°C и выше 900°C, может быть объяснен тем, что при низких температурах скорость реакции образования гексафторида вольфрама слишком мала, а при высоких – его общее количество в паре заметно снижается. Следует заметить, что испарение твердого WF_5, согласно масс-спектроскопическим данным [9], приводит к появлению в газовой фазе тримера пентафторида даже при комнатной температуре. Отсутствие в спектре полос, которые могли бы быть отнесены к тримеру пентафторида в условиях нашего эксперимента, также может быть объяснено кинетическими причинами при низких температурах и термодинамическими – при высоких.

С другой стороны, результаты термодинамического расчета зависят как от задаваемого общего давления, которое менялось в пределах 0.0001–0.00001 атм (что приблизительно соответствует обычному матричному эксперименту), так и от начального мольного соотношения элементов, присутствующих в системе. К сожалению, в условиях потока фтора ни общее давление при каждой температуре, ни реальное соотношение молей реагентов измерить не представляется возможным. Поэтому указанные результаты можно рассматривать лишь как отображение возможной тенденции изменения состава газовой фазы с изменением температуры, а при сравнении результатов расчета и эксперимента следует учитывать то обстоятельство, что измеряемые интенсивности полос разных молекул определяются не только их концентрацией, но и коэффициентами экстинкции, которые также в большинстве случаев неизвестны.

В любом случае термодинамические расчеты показывают, что в системе W + F_2 основным компонентом пара являются молекулы WF_6. При этом в спектре должна наблюдаться еще одна полоса трижды вырожденного колебания в низкочастотной области. Действительно, в спектре присутствует значительно более слабая и более широкая полоса в области 249 $см^{-1}$, которая может быть связана с колебанием $\nu_4(WF_6)$. Ее частота хорошо коррелирует со значением 250 $см^{-1}$ [6] для газовой фазы. То, что полоса ν_3 в области 707 $см^{-1}$ проявляется в виде дублета, а низкочастотная полоса ν_4 имеет большую полуширину, может быть связано с так называемым "матричным эффектом", т.е. частичным искажением симметрии молекулы за счет влияния матричного окружения. Такие расщепления достаточно часто наблюдаются в спектрах фторидов переходных металлов. С высокочастотной стороны от интенсивного дублета 708.5/705.3 $см^{-1}$ в спектре в виде плеча наблюдается еще одна, значительно более слабая компонента с максимумом около 712 $см^{-1}$. Природа этой полосы будет обсуждена ниже.

Кроме указанных, в спектрах зарегистрирован ряд более слабых полос. В первую очередь, пара полос с максимумами 689 и 1051 $см^{-1}$, синхронно изменяющихся при варьировании условий формирования матриц. Эти полосы, как было показано ранее, относятся к валентным колебаниям ν_1(W–O) и ν_7(W–F) молекулы WOF_4 [10]. Согласно выполненному нами термодинамическому расчету, в равновесной газовой фазе вторым по значимости компонентом является оксифторид вольфрама, содержание которого в исследуемом интервале температур должно быть более чем на порядок ниже, чем WF_6, и сохраняться постоянным либо расти в зависимости от заданных мольных соотношений и давления. Действительно, в эксперименте полосы оксифторида вольфрама регистрируются, начиная с 150°C, присутствуют в среднем интервале температур, однако, при достижении 850°C их интенсивность относительно полос WF_6 существенно снижается. Полоса 689 $см^{-1}$ в спектрах высокого разрешения проявляется также в виде обусловленного матричным расщеплением дублета 688.7/690.9 $см^{-1}$.

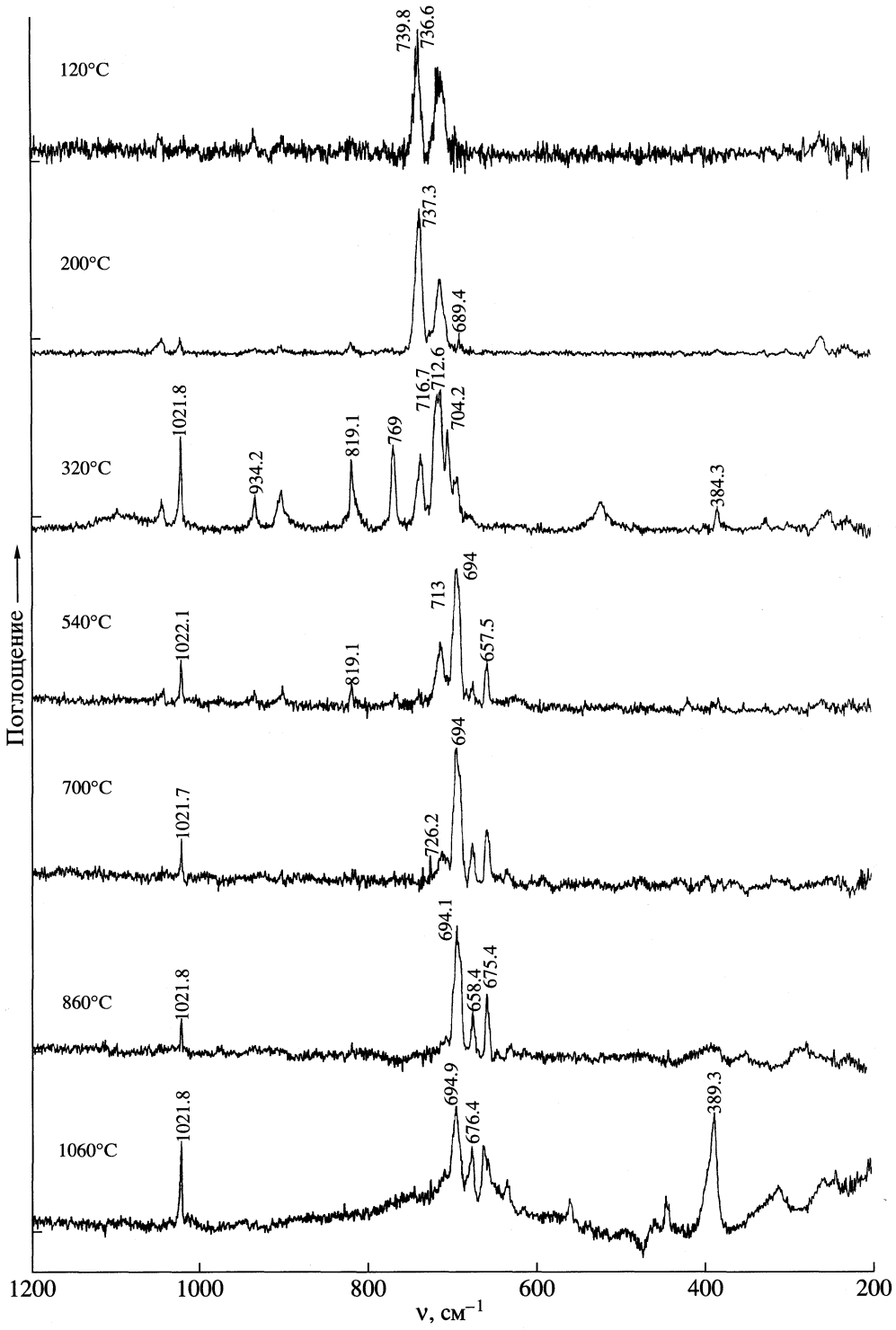


Рис. 2. ИК-спектры низкого разрешения изолированных в матрице из Ar продуктов реакции Mo + F_2 в условиях меньшего потока фтора при различных температурах.

Из слабых, но достаточно хорошо воспроизводимых полос следует отметить полосу 696.2 см$^{-1}$, которую можно предположительно отнести к полимеру гексафторида вольфрама, поскольку она исчезает при температурах выше 800°C, когда полоса WF_6 еще достаточно интенсивна, и полосу в области 682 см$^{-1}$, появляющуюся в спектре при температурах выше 700°C, природа которой неясна.

Система Mo + F_2. Как и в случае предыдущей системы, для системы Mo + F_2 вначале были исследо-

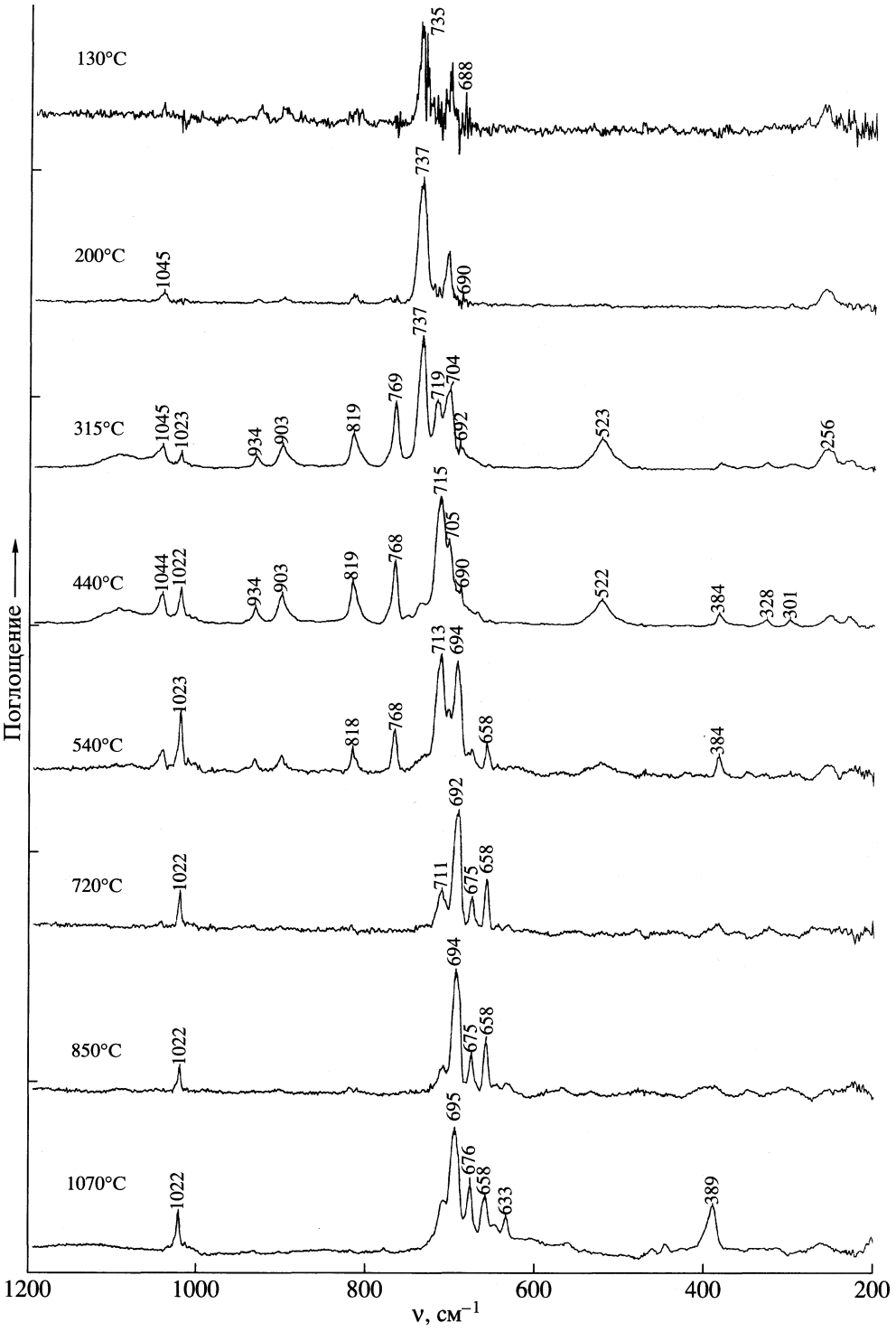


Рис. 3. ИК-спектры низкого разрешения изолированных в матрице из AR продуктов реакции Mo + F_2 в условиях большего потока фтора при различных температурах.

ваны зависимости положения и интенсивностей полос продуктов реакции в спектрах низкого (3 $см^{-1}$) разрешения от температуры реактора и скорости потока фтора. На рис. 2 представлены температурные зависимости интенсивностей наблюдаемых полос в условиях меньшей скорости потока фтора, на рис. 3 – в условиях большей скорости потока. Видно, что в обоих случаях характер изменения спектров аналогичен, хотя и не идентичен. Особенностью спектров, полученных в условиях большей скорости потока фтора, является более высокая интенсивность большинства полос.

При низких (до 200°C) температурах полосы очень слабы, хотя и явно присутствуют в спектрах. При 200°C наиболее интенсивна полоса с максимумом 737 $см^{-1}$. Полоса 707 $см^{-1}$ в спектрах, зарегистрированная при большей скорости фтора, или полоса 712 $см^{-1}$ с плохо разрешенным плечом 707 $см^{-1}$ в условиях меньшего потока фтора менее интенсивны. Кроме них зарегистрированы существенно более слабые полосы 1051, 1045, 1022, 689 и 261 $см^{-1}$. При повышении температуры реактора до 300°C вид спектра заметно меняется. Полоса 737 $см^{-1}$ уже не доминирует в спектре, и кроме нее и указанных выше присутствует ряд полос средней интенсивности с максимумами 934, 903, 819, 768, 719, 704, 692, 523, 384, 326, 256 $см^{-1}$. Дальнейший нагрев до 440°C приводит к резкому уменьшению интенсивности полосы 737 $см^{-1}$ и росту широкой полосы в области 715 $см^{-1}$ (положение максимума зависит от количества фтора) с плохо разрешенными низкочастотными плечами 705 и 692 $см^{-1}$ и появлению еще одной низкочастотной полосы с максимумом 228 $см^{-1}$. Повышение температуры реактора до 540°C резко изменяет спектры. В них полностью отсутствует полоса 737 $см^{-1}$, наиболее интенсивны полосы 713 и 694 $см^{-1}$ и появляются новые полосы – слабая при 675 $см^{-1}$ и более интенсивная при 658 $см^{-1}$.

Наблюдавшиеся ранее характерные полосы 768 и 523 $см^{-1}$ присутствуют только в спектрах, полученных в условиях высокой скорости потока фтора при указанной температуре. В этих спектрах достаточно интенсивны также полосы в высокочастотной области – 1022 и 1044 $см^{-1}$. Спектры, зарегистрированные при температуре реактора ~700°C (рис. 2, 3), практически идентичны как при низкой, так и при высокой скорости потока фтора. В них доминирует полоса 694 $см^{-1}$, и кроме нее присутствуют полосы средней интенсивности при 675 и 658 $см^{-1}$. Полоса, имевшая максимум 713–715 $см^{-1}$, несколько смещается в низкочастотную область до 711 $см^{-1}$. Другие полосы, наблюдавшиеся в более низкотемпературных спектрах (кроме 1022 $см^{-1}$), практически не видны. Дальнейшее повышение температуры до 1100°C не приводит к заметному изменению картины спектров, по крайней мере в области валентных колебаний Mo–F. Особенности спектров при максимальных температурах реактора – появление слабой полосы 633 $см^{-1}$, слабого плеча 647 $см^{-1}$ и относительное увеличение интенсивности полосы 675 $см^{-1}$. Кроме них в спектрах воспроизводятся уже наблюдавшиеся нами ранее [1, 11] полосы 560 и 445 $см^{-1}$.

В отличие от спектров системы W + F_2 спектры продуктов, образующихся в системе Mo + F_2, достаточно сложны. Проявляется явная температурная зависимость как положений, так и интенсивностей наблюдаемых полос вследствие изменения состава образующейся при реакции газовой фазы при изменении температуры.

Особо следует отметить, что полосы в высокотемпературных спектрах намного менее интенсивны, чем регистрируемые в области низких и средних температур, поэтому для получения спектров достаточной интенсивности требовалось в несколько раз большее время формирования матриц. Это обстоятельство может быть связано как с уменьшением концентрации продуктов гетерогенной реакции в газовой фазе в условиях высоких температур, так и меньшими молярными коэффициентами поглощения образующихся при этой температуре продуктов.

Интерпретация спектров продуктов реакций, образующихся в системе Mo + F_2, проводилась на основании сопоставления наблюдаемых полос с литературными данными по частотам колебаний фторсодержащих соединений молибдена, анализа изотопной структуры некоторых полос по Mo в спектрах высокого разрешения и сравнения последовательности появления разных полос в спектре с увеличением температуры с результатами термодинамических расчетов равновесного состава пара при различных температурах.

Полоса в области 737 $см^{-1}$ хорошо известна и отнесена ранее [6, 12–14] к трижды вырожденному валентному колебанию ν_3 молекулы MoF_6. Она имеет явную изотопную структуру по Mo (рис. 4а), которая в целом согласуется по интенсивностям компонент расщепления с рассчитанной для симметрии O_h, хотя согласие по величине расщепления менее удовлетворительно, что может быть связано с влиянием матрицы. Тем не менее это отнесение хорошо согласуется с результатами расчета равновесного состава с использованием базы данных ИВТАН ТЕРМО. По этому расчету при задаваемом мольном соотношении, например, Mo : F : O = 30 : 100 : 1 (рис. 5) молекулы MoF_6 являются основным компонентом пара при низких температурах, и их концентрация резко убывает с повышением температуры до 600°C, что хорошо коррелирует с экспериментом. Отметим, что в низкочастотной области синхронно с полосой 737 $см^{-1}$ изменяется полоса 261 $см^{-1}$, которая связана с трижды вырожденным колебанием ν_4 молекулы MoF_6 [12, 14].

Наблюдаемая в том же температурном интервале полоса 707 $см^{-1}$, проявляющаяся в виде дублета 708.5/705.5 $см^{-1}$ в спектрах высокого разрешения, а также дублет 1051 и 689 $см^{-1}$ уже обсуждались выше и были отнесены к матрично-расщепленному колебанию ν_3 молекулы WF_6, и соответственно к колебаниям ν_7 и ν_1 в молекуле WOF_4. Образование этих молекул можно объяснить наличием кислорода во фторе и присутствием его следов в испарителе в виде оксидов Mo и

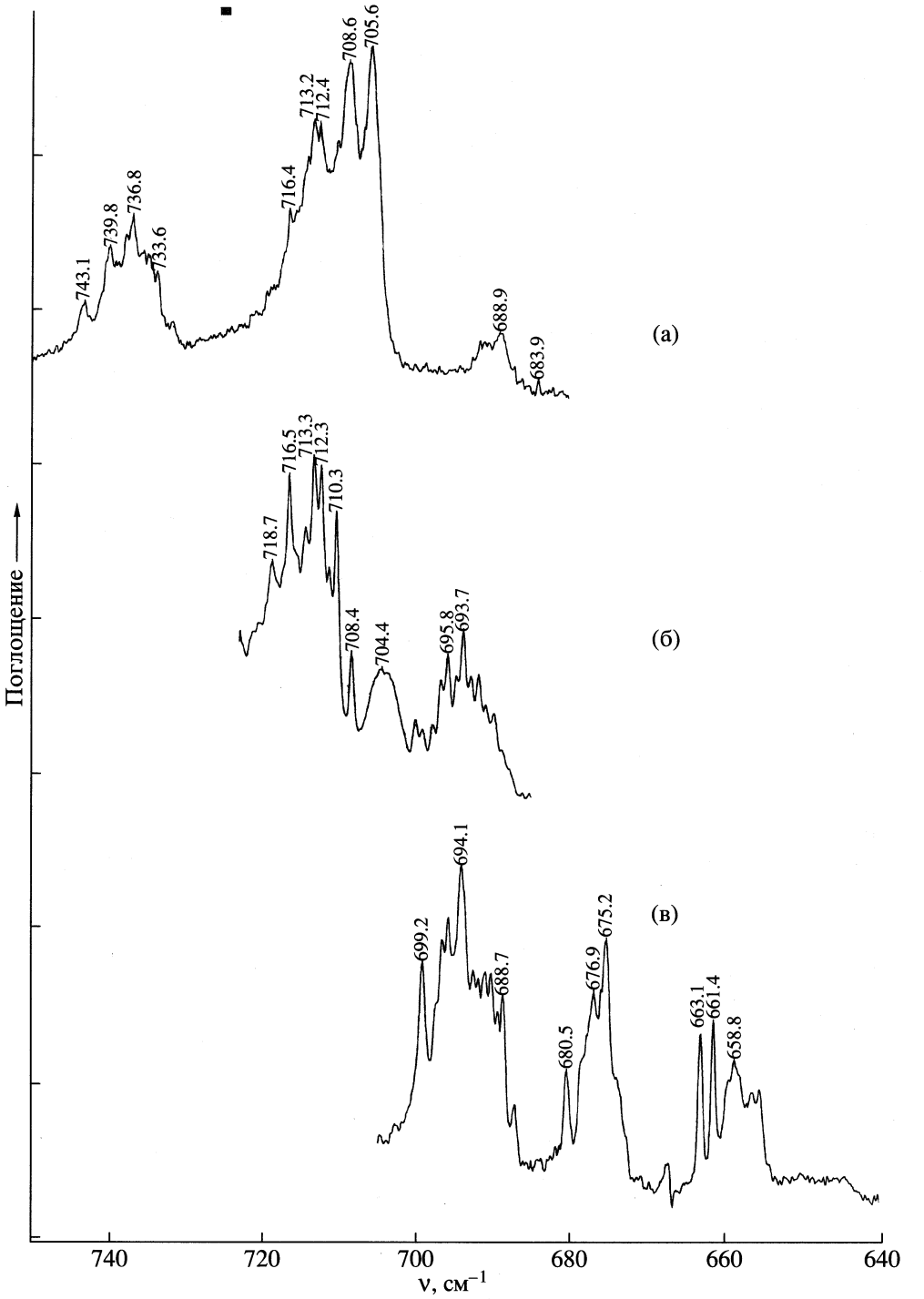


Рис. 4. Изотопная структура ИК-полос поглощения фторидов молибдена при различных температурах реактора: а – 185, б – 500, в – 1090°С; спектральная ширина щели 0.7 $см^{-1}$.

W, а также примесью вольфрама в молибденовых образцах.

Пара полос с максимумами 713 и 1044 $см^{-1}$, присутствующая в спектре при 250–500°С, также известна и отнесена ранее [10] к колебаниям ν_7 и ν_1 молекулы $MoOF_4$. Положение компонент изотопного расщепления по молибдену в этих полосах совпадает с данными [10], а термодинамический расчет действительно предсказывает значимые концентрации $MoOF_4$ в этом интервале температур (рис. 5), что хорошо согласуется с указанным отнесением.

Полосы 768, 715, 704, 692, 522, 230 $см^{-1}$ ведут себя симбатно и могут быть отнесены к одной и

той же молекуле. Характерная полоса в области 522 $см^{-1}$ свидетельствует о наличии в этой молекуле мостиковой связи Mo–F–Mo [6]. Такой молекулой, скорее всего, является молекула тримера пентафторида молибдена. Это отнесение согласуется и с ИК-спектрами продуктов испарения твердого MoF_5, изолированных в матрице из Ar [13] (хотя в указанной работе для полимеров пентафторида были обнаружены не все активные в ИК-спектре полосы), а также результатами комплексного анализа спектральных и электронографических данных, выполненного Н.И. Гиричевой и др. [15] и предложивших полный набор частот колебаний для молекулы тримера. Более того, масс-спектрометрические данные [16] свидетельствуют о том, что равновесный пар над твердым пентафторидом молибдена при комнатной температуре содержит полимерные формы, в основном тримеры. Некоторая неоднозначность идентификации в наших спектрах полосы в области 716 $см^{-1}$, наблюдаемой в [13] и воспроизведенной в расчете [15], может быть объяснена ее перекрыванием с полосой оксифторида Mo, что кстати объясняет и неустойчивое положение максимума полосы в области 712–715 $см^{-1}$ в спектрах низкого разрешения. В спектрах же высокого разрешения полоса ν_7 ($MoOF_4$) четко расщеплена на изотопные компоненты (рис. 4б), в то время как полосы, относимые к полимеру пентафторида, явно разрешенной изотопной структуры не имеют, хотя и довольно широки.

При 550°C и вплоть до 1100°C наиболее интенсивны полосы с максимумами 694 и 658 $см^{-1}$, относительная интенсивность которых остается приблизительно постоянной, что позволяет отнести их к одной и той же молекуле. Термодинамический расчет предсказывает, что в этих условиях в паре присутствуют в ощутимых количествах и соединения молибдена с меньшим содержанием фтора, в первую очередь пента- и тетрафторид (рис. 4), однако, какие из них будут регистрироваться спектрально, из расчета не следует, поскольку для них неизвестны молярные коэффициенты экстинкции. Тем не менее, можно считать, что отнесение полос 694 и 658 $см^{-1}$ к колебаниям ν_7 и ν_1 мономера пентафторида молибдена, предложенное в [14] на основании анализа ИК-спектров продуктов фотолиза молекул MoF_6, изолированных в твердом аргоне, достаточно обоснованно. Это отнесение согласуется с тем, что эти полосы имеют, хоть и недостаточно хорошо разрешенную, но явную изотопную структуру по молибдену (рис. 4в) и, следовательно, связаны с молекулой, содержащей Mo. Кроме того, из теоретико-групповых соображений следует, что для молекул XY_5 типов симметрии C_{4v} и D_{3h} в ИК-спектре в области валентных колебаний следует ожидать проявления двух близколежащих полос со сравнимыми интенсивностями. Соотношение интенсивностей полос, относимых к ν_7 и ν_1 молекул (MoF_5, более близкое к 4 : 1, чем 3 : 2, свидетельствует о том, что структура симметрии C_{4v} для этой молекулы более вероятна, чем D_{3h}. С другой стороны, можно ожидать, что для молекулы MoF_5 основное электронное состояние может оказаться вырожденным, и, следовательно, возможно понижение симметрии за счет эффекта Яна–Теллера.

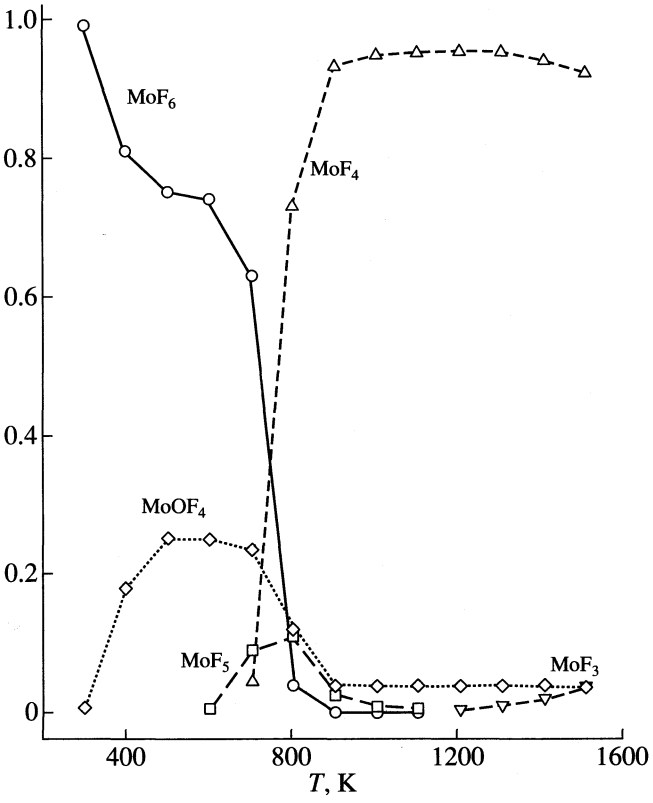


Рис. 5. Расчет состава (мол. доли) равновесного пара в системе Mo–F–O по данным базы ИВТАНТЕРМО (мольное соотношение Mo : F : O = 30 : 100 : 1, давление 10^{-5} атм).

Одиночная полоса с максимумом 675 $см^{-1}$, возникающая при ~700°C и растущая относительно пары полос 694 и 658 $см^{-1}$, отнесенных к MoF_5, при повышении температуры до 1100°C связывается нами с трижды вырожденным колебанием ν_3 молекулы MoF_4 тетраэдрического строения. Это отнесение основано на хорошей корреляции с термодинамическим расчетом, согласно которому в указанном интервале температур доминирует тетрафторид молибдена (рис. 5). Кроме того, эта полоса явно имеет изотопную структуру по Mo, и хотя ее анализ затруднен недостаточным разрешением компонент (рис. 4в), все же ее полуширина очень хорошо согласуется с рассчитанным расстоянием между крайними (^{92}Mo–^{100}Mo) компонентами расщепления для колебания $\nu_3(MoF_4)$ симметрии T_d. В связи с этим следует констатиро-

Частоты колебаний фторидов молибдена и вольфрама ($см^{-1}$)

ν, $см^{-1}$	Отнесение	ν, $см^{-1}$	Отнесение
Mo + F_2		Mo + F_2	
1044	$\nu_1(MoOF_4)$	675	$\nu_3(MoF_4)$
768	$\nu_{17}(MoF_5)_3$	658	$\nu_1(MoF_5)$
736	$\nu_3(MoF_6)$	633	$\nu_3(MoF_3)$
715	$\nu_{14}(MoF_5)_3$	522	$\nu_{20}(MoF_5)_3$
713	$\nu_7(MoOF_4)$	W + F_2	
705	$\nu_{18}(MoF_5)_3$	1051	$\nu_1(WOF_4)$
694	$\nu_7(MoF_5)$	708/705	$\nu_3(WF_6)$
692(?)	$\nu_{19}(MoF_5)_3$	689	$\nu_7(WOF_4)$

вать, что из двух возможных вариантов предположительного отнесения к MoF_4 наблюдаемых ранее в матричных ИК-спектрах полос 733 $см^{-1}$ [13] и 674 $см^{-1}$, вариант, предложенный в [14], является вполне реалистичным.

Слабая полоса 633 $см^{-1}$, заметная в спектре только при высоких температурах, может быть предположительно отнесена к колебанию ν_3 молекулы MoF_3 симметрии D_{3h}. К сожалению, из-за низкой интенсивности с уверенностью зарегистрировать ее изотопную структуру не удалось. То, что интенсивность полосы MoF_3 и должна быть невысокой, следует как из масс-спектрометрических данных [3, 4], так и из термодинамического расчета, свидетельствующего, что содержание в паре MoF_3 при этих температурах должно быть более чем на порядок ниже, чем MoF_4. С другой стороны, неразрешенность изотопной структуры в этой полосе может быть связана также и с ее перекрыванием с полосой деформационного колебания CF_4(630 $см^{-1}$, приведено измеренное нами значение для CF_4 в аргоновой матрице), присутствующего в качестве примеси при высоких температурах. Более детальный анализ изотопной структуры полос является предметом отдельного обсуждения.

Примесные полосы 1022 и 384 $см^{-1}$ принадлежат молекуле SiF_4 [17] и присутствуют в спектрах всех изучаемых нами систем. При высоких температурах практически всегда наблюдаются хорошо известные полосы 663.1 и 661.4 $см^{-1}$, относящиеся к колебанию ν_2 молекулы CO_2 в твердом аргоне. Полосы 934, 903 и 819 $см^{-1}$ являются общими для спектров большинства изученных систем (см. также [1]) и пока не отнесены. В некоторых спектрах наблюдались и другие, плохо воспроизводящиеся полосы, которые здесь не обсуждаются. В спектрах азотных матриц в целом наблюдалась аналогичная зависимость положений и интенсивностей полос продуктов реакций от температуры реактора, хотя прямой корреляции со спектрами аргоновых матриц, так же как и улучшения разрешения изотопной структуры полос получить не удалось. Основные результаты работы приведены в таблице.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-33204а) и Королевскому Обществу Великобритании (проект P726/alg) за поддержку этой работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Osin S.B., Davliatshin D.I., Ogden J.S.* // J. Fluor. Chem. 1996. V. 76. P. 187.
2. *Hildenbrand D.L.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 8. P. 3074.
3. *Hildenbrand D.L.* // Ibid. 1976. V. 65. № 2. P. 614.
4. *Philipart J.L., Caradec J.Y., Weber B., Cassuto A.* // J. Electrochem. Soc. Solid-State Sci. and Techn. 1978. V. 125. № 1. P. 163.
5. *Осин С.Б., Самсонова Е.Д., Шевельков В.Ф.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 11. С. 2009.
6. *Weinstock N.B., Goodman G.* // Adv. Chem. Phys. 1965. № 9. P. 169.
7. *McDowell R.S., Asprey L.B.* // J. Mol. Spectrosc. 1973. V. 48. P. 254.
8. *Kimura M., Schomaker V., Smith D.W., Weinstock B.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 9. P. 4001.
9. *Гусаров А.В., Первов В.С., Готкис И.С. и др.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. № 6. С. 1296.
10. *Levason W., Narayanaswamy R., Ogden J.S. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. P. 2501.
11. *Осин С.Б., Давлятшин Д.И., Шевельков В.Ф., Митькин В.Н.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 876.
12. *McDowell R.S., Sherman R.J., Asprey L.B., Kennedy R.C.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 10. P. 3974.
13. *Acquista N., Abramowitz S.* // Ibid. 1973. V. 58. № 12. P. 5484.
14. *Блинова О.В., Предтеченский Ю.Б.* // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. № 6. С. 1120.
15. *Гиричева Н.И., Гиричев Г.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 7. С. 3.
16. *Готкис И.С., Гусаров А.В., Первов В.С., Буцкий В.Д.* // Коорд. химия. 1978. Т. 4. В. 5. С. 721.
17. *Jones L.H., Swanson B.I., Ekberg S.A.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 5268.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 303–311

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ МЕЖДУ ХРОМОФОРАМИ В СЛОЖНОЙ МОЛЕКУЛЕ И ЭФФЕКТ "СВЕТОСОБИРАЮЩЕЙ АНТЕННЫ"

© 2001 г. В. А. Морозов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 24.03.2000 г.

С использованием простейших моделей сложных молекул дано классическое и квантовое описание динамики фотовозбужденных состояний би- и трихромофорных молекул при учете радиационного и нерадиационного диссипативных взаимодействий между их хромофорами. Установлены обусловленные этими взаимодействиями особенности временной зависимости перераспределения энергии фотовозбуждения молекулы между ее хромофорами в процессе высвечивания молекулой фотона флуоресценции. Эти особенности сопоставлены с необычной (с точки зрения теории, не учитывающей диссипативных взаимодействий) зависимостью от времени анизотропии флуоресценции таких молекул. Показано, что радиационное диссипативное взаимодействие между хромофорами может обусловливать эффект "светособирающей антенны" в молекулах, содержащих более двух хромофоров.

Знание закономерностей перераспределения энергии фотовозбуждения между различными группами атомов (хромофоров) в сложных молекулах лежит в основе объяснения природы многих важных фотофизических и фотохимических процессов, протекающих, например, в зрительных пигментах, в лазерных средах, содержащих сложные молекулы, в молекулярных агрегатах, представляющих интерес для квантовой электроники. Особо следует отметить процессы переноса энергии фотовозбуждения нескольких хромофоров молекулы на один из ее хромофоров (эффект "светособирающей антенны"), например, в молекулах, в которых осуществляется фотосинтез.

Перераспределения энергии возбуждения между хромофорами молекулы обусловлены разного рода взаимодействиями между ними. По характеру зависимости от времени эти перераспределения делят на обратимые ("когерентные") и необратимые ("некогерентные"). Обратимые перераспределения обусловлены "динамическими" взаимодействиями между самими хромофорами, спектр энергии которых дискретен, а причиной необратимого характера перераспределения энергии обычно считают "размытие фазы" этих когерентных перераспределений, которое происходит тогда, когда хромофоры взаимодействуют также с физическими системами, обладающими непрерывным спектром энергии ("диссипативными системами"). В качестве такой системы может быть поле излучения или (и) поле фононов, образуемых колебаниями атомов сложной молекулы ("тепловая баня").

Влияние взаимодействия хромофоров с диссипативными системами обычно учитывают введением в уравнения движения (определяющие, например, временную зависимость компонент матрицы плотности молекулы) соответствующих слагаемых, которые содержат константы, характеризующие скорость отмеченной фазовой релаксации (см., например, в [1]). Однако необратимое перераспределение энергии между динамическими системами, взаимодействующими с одной и той же диссипативной системой, возможно и в отсутствие динамического взаимодействия между ними. В таких случаях естественно говорить о диссипативном взаимодействии (ДВ) между динамическими системами. Используют также термин "диссипативные связи", а обусловленный такого рода взаимодействиями процесс необратимого перераспределения энергии называют "кросс-релаксацией".

Простейшим примером ДВ является взаимодействие двух колеблющихся тел, окруженных вязкой жидкостью, или взаимодействие двух расположенных рядом атомов в процессе излучения ими фотона в свободное пространство. В первом случае можно говорить о нерадиационном диссипативном взаимодействии (НДВ), а во втором – о радиационном диссипативном взаимодействии (РДВ).

Основные закономерности динамики макроскопических систем с НДВ, которые присущи только данному виду взаимодействий, хорошо известны и используются как для объяснения ряда важных физических явлений, так и на практике. При описании этих явлений исходят из общих уравнений гидродинамики, которые весьма слож-

ны. Однако для некоторых важных частных случаев описание удается существенно упростить и представить механизм НДВ в простой форме ценой введения в рассмотрение удачно выбранных характеристик этого взаимодействия и соответствующих эмпирических констант (подобно тому как в исключительно простой форме учитывается диссипация энергии электронов в металле законом Ома для токов в электрической цепи). Поэтому применение понятия НДВ и соответствующего формализма представляется полезным для объяснения динамики возбужденных состояний сложных молекул, валентные электроны хромофоров которых можно рассматривать как динамические системы, взаимодействующие с диссипативной системой – полем фононов, образуемых колебаниями атомов сложной молекулы. Знание закономерностей этой динамики необходимо для понимания многих важных физико-химических процессов, активно изучаемых в последние годы. Достаточно упомянуть процессы, протекающие в соединениях, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью.

Радиационное ДВ изучалось, в основном, применительно к атомным и молекулярным системам. Квантовая теория дает точные выражения для параметров систем, определяющих эффективность этого взаимодействия. Определены некоторые особенности динамики, например, заселенности фотовозбужденных состояний бихромофорных молекулярных систем с РДВ между их хромофорами. Эта динамика качественно отличается от соответствующей динамики в подобных системах без РДВ, что приводит к необычным (с точки зрения теории, которая не принимает во внимание диссипативные взаимодействия) их оптическим свойствам.

Используя часто употребляемые в квантовой химии термины, можно считать, что РДВ валентных электронов хромофоров молекулы является "взаимодействием через пространство", в то время как НДВ – "взаимодействием через промежуточные химические связи".

В приведенном ниже материале на примере рассмотрения преобразования света простейшими моделями би- и трихромофорных молекул изложены основные результаты проведенного автором в последние годы теоретического изучения влияния НДВ и РДВ валентных электронов хромофоров в молекулярных системах на динамику заселенности их фотовозбужденных состояний. Для простоты рассмотрение ограничено молекулами с одинаковыми по строению хромофорами. Вначале будет рассмотрено НДВ механических осцилляторов, понимание особенностей которого облегчено возможностью использования наглядных физических представлений о протекании макроскопических механических процессов.

НЕРАДИАЦИОННОЕ ДИССИПАТИВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Если колеблющееся тело ("осциллятор") окружено вязкой средой, то амплитуда его колебаний уменьшается под действием сил "вязкого" трения $F_T = -m\gamma v$, где m – масса тела, $\gamma > 0$ – эмпирическая константа ("константа затухания"), v – скорость осциллятора. При этом энергия осциллятора переходит в тепловую энергию среды ("диссипирует"). Для не слишком вязкой среды $\gamma \ll \omega_0$, где ω_0 – частота колебаний осциллятора в отсутствие среды.

Наряду с нагреванием среды осциллятор может вызывать такие ее возмущения, которые возбуждают колебания другого осциллятора в данной среде. Этот процесс можно описать как результат действия между осцилляторами силы "взаимного" трения $F_{12} = -m\Gamma(v_1 - v_2) = -F_{21}$, где цифра 1 относится к "первому", а цифра 2 – ко "второму" осциллятору, так что F_{12} – это сила, действующая на первый осциллятор, обусловленная движением в окружающей его вязкой среде второго осциллятора, v_1 (v_2) – скорость первого (второго) осциллятора; $\Gamma > 0$ – эмпирическая постоянная. Пусть для простоты векторы смещений осцилляторов параллельны (направлены по оси x). Тогда уравнения движения осцилляторов имеют вид

$$\begin{aligned} \ddot{x}_1 + 2\gamma\dot{x}_1 + 2\Gamma(\dot{x}_1 - \dot{x}_2) + \omega_0^2 x_1 &= 0, \\ \ddot{x}_2 + 2\gamma\dot{x}_2 + 2\Gamma(\dot{x}_2 - \dot{x}_1) + \omega_0^2 x_2 &= 0, \end{aligned} \qquad (1)$$

где x_1 (x_2) – отклонение первого (второго) осциллятора от положения равновесия.

Таким образом, затухание колебаний в рассматриваемой системе характеризуется матрицей констант затухания (или просто "матрицей затухания"), с диагональными элементами $\gamma + \Gamma$ и недиагональными $-\Gamma$.

Если $x_1(t = 0) \equiv x_{10}$, $x_2(t = 0) \equiv x_{20}$, $v_1(t = 0) = v_2(t = 0) = 0$, то решение системы (1) при $\omega_0 \gg \gamma, \Gamma$ с достаточной для наших целей точностью имеет вид

$$\begin{aligned} x_{1,2}(t) &= 2^{-1}\exp(-\gamma t) \times \\ &\times [x_{10} + x_{20} \pm (x_{10} - x_{20})\exp(-2\Gamma t)]\cos(\omega_0 t). \end{aligned} \qquad (2)$$

Знак "+" перед третьим слагаемым в квадратной скобке соответствует функции $x_1(t)$, а знак "–" соответствует функции $x_2(t)$.

Как видно из (2), НДВ не проявляет себя при $x_{10} = x_{20}$, причем осцилляторы колеблются "в фазе", "не замечая" друг друга; если же $x_{10} = -x_{20}$, то они колеблются "в противофазе". При этом НДВ проявляет себя наиболее просто: колебания каждого осциллятора затухают одинаково и быстрее, чем колебания изолированных друг от друга осцилляторов в той же среде. При $x_{10} \neq 0$, $x_{20} = 0$ колебания первого осциллятора постепенно затуха-

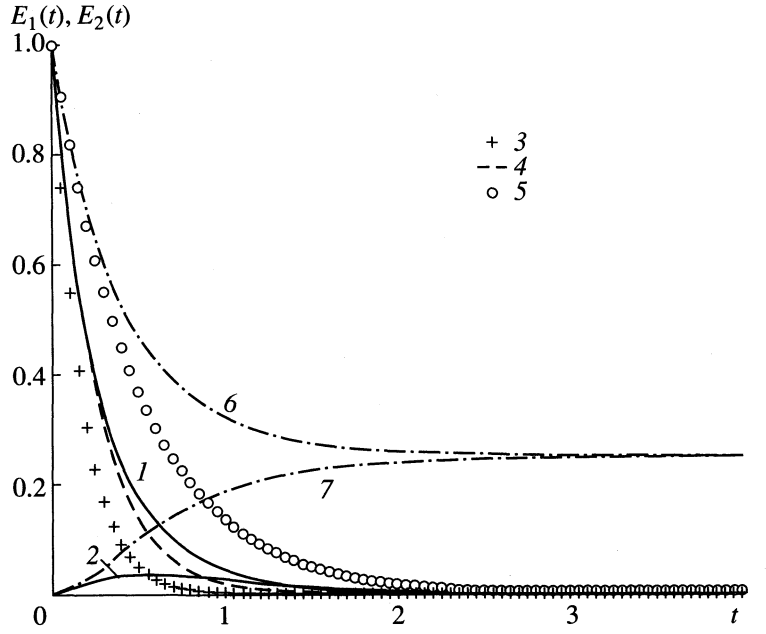


Рис. 1. Зависимости от времени энергии осцилляторов (пояснения в тексте).

ют, а второго – нарастают. Взаимное трение между осцилляторами возникает потому, что хотя они колеблются синфазно, амплитуды их колебаний различны, т.е. различны и скорости.

При малых значениях времени, таких что $\gamma t \ll 1$ и $\Gamma t \ll 1$, и начальном условии $x_{10} = 1$, $x_{20} = 0$ имеем следующие выражения для энергии осцилляторов:

$$E_1(t) = m\omega_0^2[x_1(t)]^2 \approx E_1(t=0)[1 - 2(\gamma + \Gamma)t], \quad (3)$$

$$E_2(t) = m\omega_0^2[x_2(t)]^2 \approx E_1(t=0)(\Gamma t)^2. \quad (4)$$

Таким образом, можно считать, что диагональные элементы матрицы затухания рассматриваемой системы осцилляторов $(\gamma + \Gamma)$ характеризуют начальную скорость затухания их колебаний, а недиагональные $(-\Gamma)$ – начальную скорость переноса энергии от первоначально возбужденного осциллятора к невозбужденному.

Увеличение амплитуды колебаний невозбужденного вначале осциллятора продолжается до момента времени t_m, который, как нетрудно показать, определяется выражением

$$t_m = (2\Gamma)^{-1} \ln[(\gamma + 2\Gamma)/\gamma]. \quad (5)$$

При $t > t_m$ колебания первоначально невозбужденного осциллятора начинают затухать, так что образуется "импульс возбуждения" этого осциллятора. Однако его колебания затухают медленнее, чем колебания первоначально возбужденного осциллятора, так что постепенно значения амплитуд обоих осцилляторов сравниваются. При этом они колеблются синфазно, практически не меняя своего относительного положения, и их относительная скорость практически на меняется, так что НДВ себя не проявляет (колебания осцилляторов затухают при этом только вследствие обычного трения их о среду).

Изменение со временем энергии осцилляторов при различных начальных условиях иллюстрируется на рис. 1 для случаев $\Gamma = \gamma$ и $\Gamma \neq 0, \gamma = 0$. По оси ординат отложены значения средних (на интервалах времени, много больших периода колебаний осцилляторов, но много меньших γ^{-1}) величин $E_{1,2}(t)$ в единицах $E_1(t=0)$, а по оси абсцисс – время в единицах γ^{-1}.

При $x_{10} = 1$, $x_{20} = 0$ кривая *1*, спадающая от значения 1, относится к первому осциллятору, а кривая *2* – ко второму. При $x_{10} = -x_{20}$ энергии обоих осцилляторов уменьшаются в 3 раза быстрее (кривая *3*), а если силой обычного трения пренебречь ($\gamma = 0$), оставляя прежним значение Г, то – в 2 раза быстрее (кривая *4*) по сравнению с уменьшением энергии одного осциллятора под влиянием обычного трения. Это уменьшение энергии отражено кривой *5*.

Изменения во времени энергии первоначально возбужденного и невозбужденного осцилляторов, происходящие только за счет НДВ между ними, т.е. при пренебрежении обычным трением ($\gamma = 0$), также изображены на рис. 1 соответственно кривыми *6* и *7* (для простоты сравнения с другими кривыми оставлено прежнее значение Г). Кривые *6* и *7* иллюстрируют главные черты динамики осцилляторов, определяемой НДВ: выравнивание их первоначально различных энергий в результате "некогерентного" переноса части энергии более возбужденного осциллятора к менее возбужден-

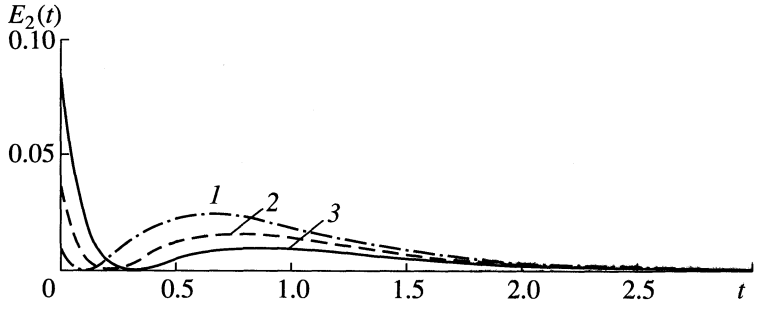


Рис. 2. Зависимости от времени энергии первоначально менее возбужденного осциллятора при $x_{20} = -0.1x_{10}$ (*1*), $-0.2x_{10}$ (*2*) и $-0.3x_{10}$ (*3*).

ному, и ослабление НДВ по мере этого процесса выравнивания. При $t \gg \Gamma^{-1}$ практически половина энергии первоначально возбужденного осциллятора перешла в тепловую энергию среды, а другая половина энергии поровну распределилась между осцилляторами, которые продолжают колебаться, не меняя своего относительного положения. Но, очевидно, стоит остановить один из осцилляторов, как колебания другого начнут затухать до полной его остановки. Если же движение одного из осцилляторов лишь немного "притормозить", то колебания другого также притормозятся ("синхронизуются по амплитуде"). Таким образом, хотя при $t \gg \Gamma^{-1}$ НДВ себя не проявляет, нельзя считать, что оно устранено (как, например, взаимодействие между атомами после излучения им фотона), если учесть возможность действия на осцилляторы внешних сил (переход к рассмотрению "открытых" систем). Понятие о такого типа "неустранимых взаимодействиях" – одно из главных в новой теории физических процессов, развиваемой И.Р. Пригожиным [2].

Пример характера изменения энергии первоначально менее возбужденного осциллятора приведен на рис. 2 (те же единицы, что на рис. 1).

Приведенные закономерности проявления НДВ в механических макроскопических колебательных системах известны давно и используются в технике для особого рода демпфирования нежелательных колебаний в различных механизмах (см., например, в [3]). Естественно возникает мысль об использовании представления о такого рода взаимодействии и данного простого формализма для исследования возможности объяснения аналогичных физических процессов в похожих на взаимодействующие осцилляторы молекулярных системах.

Впервые для молекулярных систем уравнения (1) были использованы в [4] при объяснении наблюдаемых аномалий оптических свойств некоторых сегнетоэлектриков. В качестве осцилляторов рассматривались оптические моды кристаллов, а в качестве среды, обеспечивающей обычное и "взаимное" трение ("interaction damping" [4]) осцилляторов – поле фононов других мод кристалла.

Есть все основания полагать, что НДВ играют важную роль и во многих других молекулярных системах, при описании которых адекватно применимо представление о взаимодействующих осцилляторах. Такие системы с различных точек зрения изучались разными авторами. Например, в [5] изучалось взаимодействие между гидратированными молекулами хлорофилла, образующими димеры, синглетные возбужденные электронные состояния которых нерадиационно распадаются к основному состоянию вследствие внутренней конверсии. В [6] рассматривался некогерентный перенос энергии электронного возбуждения в димерах типа димеров нафталина и др., внедренных в кристалл, а в [7] – в антенных комплексах фотосинтезирующих молекулярных систем. К более строгому и последовательному рассмотрению НДВ хромофоров в молекулярных системах методами квантовой теории целесообразно обратиться после изложения квантовой теории РДВ хромофоров в молекулярных системах.

РАДИАЦИОННОЕ ДИССИПАТИВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Колебания заряженных линейных осцилляторов с учетом их взаимодействия с полем собственного излучения ("трения") и с полем излучения соседнего осциллятора ("взаимного трения"), согласно классической электродинамике, (см., например, [8]) описываются следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \ddot{x}_1 + 2\gamma_R\dot{x}_1 + 2\gamma_R\dot{x}_2 + \omega_0^2 x_1 &= 0, \\ \ddot{x}_2 + 2\gamma_R\dot{x}_2 + 2\gamma_R\dot{x}_1 + \omega_0^2 x_2 &= 0. \end{aligned} \qquad (6)$$

Здесь, в отличие от системы уравнений (3), описывающей колебания незаряженных осцилляторов, величина γ_R не является эмпирической константой. Она равна $e^2\omega_0^2/3mc^3$, т.е. определяется параметрами осцилляторов (e – заряд осцил-

лятора, m – приведенная масса, c – скорость света). При выводе уравнений системы (6) предполагалось, что расстояние между осцилляторами много меньше длины волны излучения $\lambda = 2\pi c/\omega_0$.

Если под x подразумевать координату валентного электрона, отсчитываемую от центра тяжести хромофора, то можно считать, что такой "классический" хромофор обладает дипольным моментом $d = ex$. В таком случае говорят о дипольном осцилляторе или просто о диполе. Излучение диполями, описываемыми (6), согласуется с тем, которое следует из учета интерференции электромагнитных волн в волновой зоне диполей и с данными эксперимента. Например, когда диполи колеблются синфазно и с одинаковой амплитудой, полная интенсивность их "коллективного" излучения в 4 раза выше интенсивности излучения одного диполя, а не в 2 раза, как при излучении двух изолированных друг от друга диполей, т.е. имеет место "сверхизлучение".

Диссипация энергии возбуждения диполей по (6) учитывается четырехкомпонентной матрицей затухания. Ее диагональные элементы учитывают радиационное затухание колебаний изолированного диполя в свободном пространстве, а равные им положительные недиагональные элементы – РДВ между диполями. Напомним, что недиагональные элементы матрицы нерадиационного затухания осцилляторов отрицательны. При более строгом рассмотрении компоненты матрицы затухания являются функциями расстояния между положениями равновесия осцилляторов, а при обобщении на случай рассмотрения непараллельных векторов диполей недиагональные элементы этой матрицы (которые обозначим γ_i) следует считать также и функциями угла α между прямыми, вдоль которых они смещаются. (Об этих зависимостях при квантовом описании РДВ см. ниже).

Используя опыт анализа решений системы уравнений (1), нетрудно заключить по виду уравнений системы (6), что синфазные колебания диполей, возникающие при начальном условии $x_{10} = x_{20}$, затухают в 2 раза быстрее по сравнению с колебаниями единственного диполя, т.е. РДВ в случае синфазных колебаний диполей проявляет себя так же, как НДВ при колебаниях осцилляторов в противофазе. Соответственно, покоившийся вначале диполь вследствие РДВ с возбужденным диполем начинает смещаться в противофазе по отношению к смещениям этого диполя. Указанное различие фазовых соотношений между колебаниями электронных осцилляторов хромофоров, которое отражается различием знаков недиагональных элементов матриц затухания возбужденных состояний хромофоров, существенно проявляется в оптических свойствах молекулы, например, во временной зависимости анизотропии флуоресценции (см. ниже).

В других отношениях динамика заряженных осцилляторов, обусловленная РДВ между ними, отличается от динамики незаряженных осцилляторов, обусловленной НДВ между ними, вследствие различия констант γ_R и γ_i, с одной стороны, и констант γ и Γ с другой стороны. Так, если проекция смещения первого осциллятора на ось x при $t = 0$ была x_{10}, а второго – x_{20}, и их скорости при $t = 0$ были равны нулю, решение соответствующей системы уравнений при $\omega_0 \gg \gamma_R, |\gamma_i|$ с достаточной точностью имеет вид выражения (2) с заменой $\gamma + \Gamma \longrightarrow \gamma_R$ и $-\Gamma \longrightarrow \gamma_i$. Это же справедливо для выражений (3)–(5).

В квантовой теории динамика заселенности фотовозбужденных состояний (уровней) бихромофорной молекулы описывается выражениями $P_1(t) = |b_1(t)|^2$ и $P_2(t) = |b_2(t)|^2$, где функции $b_1(t)$ и $b_2(t)$ (амплитуды вероятностей возбужденных состояний первого и второго хромофоров) – решения уравнения Шредингера в представлении взаимодействия для молекулы и поля излучения. Выражения для этих функций были получены в работах [9–11] в предположении, что хромофоры являются двухуровневыми квантовыми системами с неперекрывающимися волновыми функциями. В эти выражения входят компоненты матрицы γ_{mn} (m, n = 1, 2), в которой $\gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_k$ – константы радиационного затухания состояний 1 и 2, а недиагональные элементы – комплексные величины: $\gamma_{12} \equiv (\gamma_i + iW)\exp(i\delta_1)$ и $\gamma_{21} \equiv (\gamma_i + iW)\exp(-i\delta_1)$, где экспонентны учитывают произвольные фазовые множители волновых функций поля излучения и молекулы. Важно отметить, что γ_{12} и γ_{21} не являются комплексно сопряженными величинами, и что не зависящие от постоянных фазовых множителей волновых функций системы вещественные величины γ_i и W могут иметь как положительное, так и отрицательное значение (см. [11]). Выражения γ_i и W как функций расстояния между хромофорами и углов, определяющих их взаимную ориентацию, вычислены в ряде работ разных авторов (см., например, работу [12] и приведенную там литературу).

В серии работ других авторов (см., например, работу [13] и приведенную там литературу) получено выражение для потенциальной энергии взаимодействия двух хромофоров, осуществляющегося путем обмена между ними виртуальными фотонами. Реальная часть полученного комплексного выражения для потенциала взаимодействия совпадает с $\hbar W$, а мнимая – с $\hbar\gamma_i$, т.е. используемые в указанных двух сериях работ различные подходы к описанию РДВ хромофоров молекулы полностью эквивалентны. Таким образом, мнимое слагаемое iW в недиагональных элементах матрицы затухания локализованных состояний молекулы учитывает динамическое взаимодействие ее хромофоров. В классической системе меха-

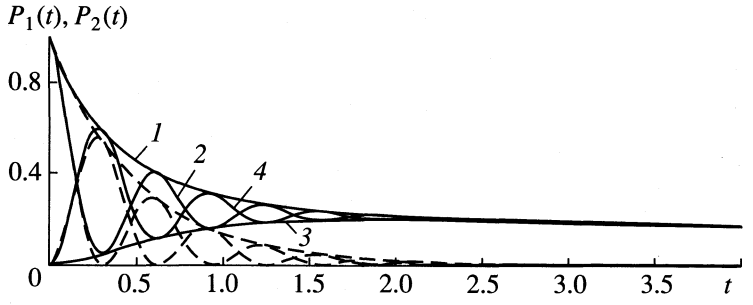


Рис. 3. Изменения во времени заселенности возбужденных состояний хромофоров бихромофорной молекулы: *1*, *2* – $P_1(t)$, *3*, *4* – $P_2(t)$ при $W = 0$ (*1*, *3*) и $5\gamma_k$ (*2*, *4*); пунктирные кривые – те же функции без учета РДВ между хромофорами.

нических осцилляторов такое взаимодействие моделируется соединяющей их жесткой пружиной.

Общий вид строгих квантовых выражений для γ_i и W как функций углов, определяющих ориентацию векторов диполей переходов хромофоров и расстояния между ними, довольно громоздок, однако, для многих сложных молекул можно полагать, что $\gamma_i \approx \gamma_k \cos\alpha$, где α – угол между векторами операторов диполей хромофоров, и $|W| \leq 10\gamma_k$ (см. [10]).

При облучении молекул "$\delta(t)$-импульсом" выражения для функций $b_1(t)$ и $b_2(t)$ по [9, 10] имеют вид

$$b_{1,2}(t) = 2^{-1}\{(\cos\theta_1 + \cos\theta_2)\exp[(-iW - \gamma_i)t] \pm$$
$$\pm(\cos\theta_1 - \cos\theta_2)\exp[(iW + \gamma_i)t]\} \times \quad (7)$$
$$\times \exp(-\gamma_k t - i\eta_{1,2}).$$

Здесь использована нормировка: $|b_1(t=0)|^2 = \cos^2\theta_1$ и $|b_2(t=0)|^2 = \cos^2\theta_2$; множитель $\exp(-i\eta_{1,2})$ учитывает произвольные начальные фазы волновых функций молекулы и поля излучения; θ_1 (θ_2) – угол между вектором оператора диполя первого (второго) хромофора и вектором поляризации поля импульса облучения. Из сравнения (7) с (2) и приведенного соответствия между классическим описанием НДВ и РДВ следует, что амплитуда колебаний $x_{1,2}(t)$ классических диполей с РДВ между ними совпадает с амплитудами заселенности $b_{1,2}(t)$ по (7) при $\cos\theta_1 = x_{10}$, $\cos\theta_2 = x_{20}$, $W = \eta_{1,2} = 0$, $\gamma_k = \gamma_R$.

При первоначальном возбуждении одного из хромофоров молекулы функции $P_{1,2}(t)$ для $W = 0$ подобны соответствующим зависимостям от времени энергии классических осцилляторов $E_{1,2}(t)$, которые приведены на рис. 1. Например, вероятность возбуждения первоначально невозбужденного хромофора нарастает от нуля при $t = 0$ до своего максимального значения при

$$t_m = (2\gamma_i)^{-1}\ln[(\gamma_k + \gamma_i)/(\gamma_k - \gamma_i)], \quad (8)$$

а затем плавно спадает к нулю.

Учет динамического взаимодействия ($W \neq 0$) приводит к осцилляциям функций $P_{1,2}(t)$. Зависимость от времени огибающей максимальных и минимальных значений этих осциллирующих функций обусловлена РДВ между хромофорами, так что, например, при фотовозбуждении одного из хромофоров минимальные значения функций $P_{1,2}(t)$ нарастают до момента t_m, а затем плавно уменьшаются до нуля. Пример такого поведения функций $P_{1,2}(t)$ для $\alpha = \pi/10$ и $\theta_2 = \pi/2$ (первоначально возбуждается первый хромофор) приведен на рис. 3. По оси абсцисс так же как и на рис. 4, отложено время в единицах γ_k^{-1}. Кривая *1*, плавно спадающая от максимального значения при $t = 0$, изображает функцию $P_1(t)$ при $W = 0$, а осциллирующая с затуханием кривая *2* – функцию $P_1(t)$ при $W = 5\gamma_k$. Кривая *3*, нарастающая от нуля при $t = 0$ до своего максимального значения при t_m, а затем плавно спадающая к нулю, изображает функцию $P_2(t)$ при $W = 0$, а начинающаяся с нуля осциллирующая с затуханием кривая *4* – функцию $P_2(t)$ при $W = 5\gamma_k$. Для сравнения штриховыми кривыми изображены те же функции, но без учета РДВ между хромофорами.

Таким образом, РДВ между хромофорами изменяет со временем амплитуды обусловленных динамическим взаимодействием между хромофорами осцилляций заселенности их возбужденных состояний. Такой необычный характер динамики заселенности возбужденных состояний хромофоров, естественно, отражается на временных характеристиках флуоресценции молекулы; в частности при непараллельных векторах диполей переходов хромофоров – на временной зависимости ее поляризационных характеристик. Экспериментально получаемые такие зависимости в последние годы широко используются как источник информации о динамике фотовозбужденных состояний сложных молекул. Часто при этом изучают временной ход анизотропии флуоресценции $r(t)$.

Особенности функции $r(t)$ бихромофорных молекул, обусловленные РДВ и НДВ между их хромофорами, установлены недавно в работах

автора [14–16]. Как и следовало ожидать, указанные зависимости носят необычный (если пользоваться представлениями, не учитывающими диссипативные взаимодействия хромофоров молекулы) характер. Наиболее яркое проявление такой необычности – "импульсный" характер $r(t)$, в противоположность плавному затуханию, предсказываемому другими теориями. (Отметим, что максимумы этих "импульсов" достигаются при t_m по (6).) Подобные зависимости $r(t)$ для молекул бактериородопсина, внедренных в плоские мембраны, получены в [17].

Как показано в [9–11], квантовые выражения для измеряемых характеристик молекулы и поля излучения при учете РДВ между хромофорами молекулы не зависят от знака $\gamma_i = \gamma_k \cos\alpha$, т.е. от знака $\cos\alpha$, что отражает независимость их от направлений векторов операторов дипольных моментов хромофоров (и значит, векторов матричных элементов этих операторов, которые часто называют "диполями переходов" и которые содержат произвольные постоянные "фазовые" множители). Указанное свойство отмеченных выражений должно, очевидно, сохраниться и при дополнительном учете НДВ хромофоров молекул. Данное обстоятельство будет использовано при полуфеноменологическом квантовом описании НДВ хромофоров молекул.

Формально учет НДВ хромофоров в квантовой теории можно провести в полной аналогии с учетом РДВ. При этом вместо оператора энергии взаимодействия валентных электронов хромофоров с полем излучения будет фигурировать оператор энергии взаимодействия этих электронов с полем фононов, образуемых колебаниями атомов молекулы, в том числе и атомами промежуточных химических связей. Соответственно вместо матрицы затухания γ_{mn} будет фигурировать другая матрица Γ_{mn}, величины элементов которой зависят от вида оператора энергии взаимодействия электронов с ядрами молекулы и соответствующих волновых функций. Если при квантовом расчете интенсивности флуоресценции молекул наряду с РДВ их хромофоров таким образом учесть их НДВ, то, как следует из расчетов [9–11], получится выражение, отличающееся от выражения без учета НДВ заменой $\gamma_{mn} \longrightarrow \gamma_{mn} + \Gamma_{mn}$. Из приведенного выше (ср. (1) и (6)) следует, что недиагональные элементы γ_{mn} и Γ_{mn} должны иметь противоположные знаки, а из условия инвариантности измеряемых характеристик молекулы и поля вторичного излучения от знаков диполей переходов следует, что они должны быть пропорциональны $\cos\alpha$. Таким образом, в эти измеряемые характеристики должна входить комбинация величин $(\gamma_k - \Gamma_k)\cos\alpha$ ($\Gamma_k > 0$), причем Γ_k может быть как меньше, так и больше γ_k. Отметим, что в [14] полагалось, что все $\Gamma_{mn} = \text{const} > 0$ и $\Gamma_{mn} \gg \gamma_{mn}$. С учетом полученного выше соответствующие результаты следует считать относящимися к случаю учета РДВ между хромофорами при $\gamma_{mn} = \Gamma_{nn}$ и $\cos\alpha \approx 1$.

Используя полученные в [14–16] формулы для $r(t)$ с заменой $\gamma_{mn} \longrightarrow \gamma_{mn} + \Gamma_{mn}$, можно показать, что НДВ приводит к уменьшению ("распаду") анизотропии флуоресценции от ее первоначального значения, так что при $\Gamma_k > \gamma_k$ зависимость $r(t)$ не имеет импульсного характера.

ЭФФЕКТ "СВЕТОСОБИРАЮЩЕЙ АНТЕННЫ"

В последние годы много внимания уделяется теоретическому и экспериментальному изучению эффекта "светособирающей антенны" в молекулах, содержащих несколько хромофоров. Этот эффект состоит в том, что энергия фотовозбуждения нескольких хромофоров молекулы переносится к одному хромофору, увеличивая влияние облучения на данный хромофор и, возможно, вероятность протекания важных химических превращений в молекуле, таких, например, которые имеют место при фотосинтезе (см. [18] и приведенную там литературу).

Эффект "светособирания" обычно рассматривают как следствие динамического взаимодействия между хромофорами (в качестве которого принимают диполь-дипольное взаимодействие) и диссипации энергии фотовозбуждения, которая учитывается различными полуфеноменологическими методами (см., например, в [7]). Недавно в [19] методами квантовой электродинамики проведено вычисление скорости необратимого двухфотонного переноса энергии от двух первоначально независимо возбужденных хромофоров молекулы на первоначально невозбужденный третий хромофор при учете, наряду с реальной, мнимой части тензора энергии электромагнитного взаимодействия между хромофорами, т.е. при учете РДВ между хромофорами.

Ниже будет дано квантово-электродинамическое описание динамики заселенности уровней возбуждения в простейшей модели трихромофорной молекулы, которая отражает эффект "светособирающей антенны" при возбуждении экситонного состояния двух ее хромофоров.

Рассмотрим преобразование импульса света трихромофорной молекулой с одинаковыми по строению хромофорами. Будем полагать, что их электронные облака не перекрываются, и между первым и вторым хромофорами, так же как и между вторым и третьим имеет место РДВ, а между первым и третьим – не имеет, поскольку векторы операторов их дипольных моментов взаимно перпендикулярны. Далее будем полагать, что угол α между векторами операторов дипольных моментов первого и второго хромофоров ра-

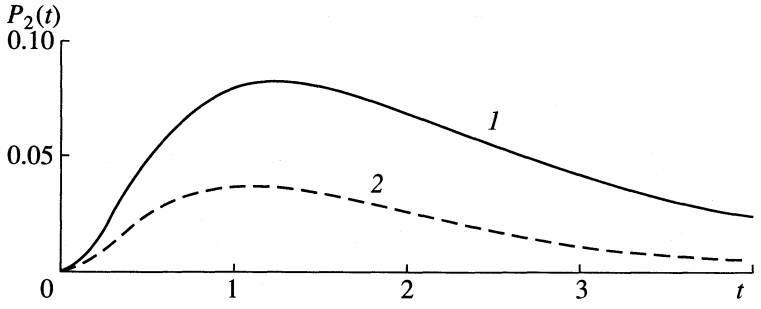


Рис. 4. Изменения во времени заселенности возбужденного состояния первоначально невозбужденного хромофора в трихромофорной (*1*) и бихромофорной (*2*) молекулах (пояснение в тексте).

вен углу между векторами операторов дипольных моментов второго и третьего хромофоров.

Пусть импульс света, поляризованного по оси x, распространяется вдоль оси z лабораторной прямоугольной системы координат и начинает взаимодействовать с молекулой в момент $t = 0$. Положим, что молекула ориентирована в пространстве так, что вектор оператора дипольного момента второго хромофора направлен вдоль оси z, а векторы операторов дипольных моментов первого и третьего хромофоров образуют одинаковые углы α с осью z и одинаковые углы с осью x ($\theta_1 = \theta_3$). Нетрудно показать, что при этом $\alpha > \pi/4$.

Хромофоры молекулы будем рассматривать как двухуровневые системы и обозначим амплитуду вероятности регистрации первого хромофора в возбужденном электронном состоянии в момент t индексами $b_1(t)$, второго хромофора – $b_2(t)$ и третьего – $b_3(t)$. Выражения для этих амплитуд получаем, как обычно (см., например, в [9, 10]), с использованием функций Грина $G_n(E)$ ($n = 1, 2, 3$) с формальной энергетической переменной E. С учетом обычно используемых приближений и сделанных выше допущений относительно строения молекулы и ее ориентации в пространстве система уравнений для рассматриваемой задачи имеет вид

$$\begin{cases} (E - E_e + i\hbar\gamma_k)G_1 + i\hbar\gamma_{12}G_2 = A_1, \\ i\hbar\gamma_{21}G_1 + (E - E_e + i\hbar\gamma_k)G_2 + i\hbar\gamma_{23}G_3 = 0, \\ i\hbar\gamma_{32}G_2 + (E - E_e + i\hbar\gamma_k)G_3 = A_3. \end{cases} \quad (9)$$

Здесь A_n – безразмерная функция частоты падающего света (подробнее см. в [9, 10]), пропорциональная его спектральной плотности и x-компоненте вектора матричного элемента оператора диполя перехода n-го хромофора из основного состояния в резонансное возбужденное электронное состояние (d_{nx}); E_e – энергия возбужденного состояния хромофора; γ_{12} и γ_{23} – недиагональные элементы матрицы радиационного затухания возбужденных электронных состояний хромофоров, γ_k – диагональные элементы этой матрицы. Для простоты записи опущено указание на зависимость от E функций $G_n(E)$.

При принятых выше допущениях относительно взаимного расположения хромофоров молекулы имеем $d_{1x} = d_{3x} \equiv d_x$, $d_{2x} = 0$, $\gamma_{12} = \gamma_{23} \equiv \gamma_i$ и $A_1 = A_3$. Как обычно, полагаем $\gamma_i = \gamma_k \cos\alpha$, где α – угол между векторами операторов дипольных моментов первого и второго хромофоров (равный углу между векторами операторов дипольных моментов второго и третьего хромофоров).

Решая приведенную выше систему уравнений, подставляя полученные функции $G_n(E)$ в интегральное выражение для $b_n(t)$ и полагая для простоты $W = 0$, при $\gamma_i > \sqrt{2}\,\gamma_k$ (т.е. при $\alpha > \pi/4$ – см. выше; напомним, что $\gamma_i = \gamma_k \cos\alpha$) находим интересующие нас амплитуды заселенности возбужденных электронных состояний хромофоров при облучении молекулы "$\delta(t)$-импульсом":

$$b_1(t) = (2\sqrt{2})^{-1}\exp(-\gamma_k t) \times \\ \times [\exp(-\sqrt{2}\gamma_i t) + \exp(\sqrt{2}\gamma_i t)] = b_3(t), \quad (10)$$

$$b_2(t) = 2^{-1}\exp(-\gamma_k t) \times \\ \times [\exp(-\sqrt{2}\gamma_i t) - \exp(\sqrt{2}\gamma_i t)]. \quad (11)$$

Выражения (10), (11) соответствуют экситонному возбуждению молекулы с использованием нормировки $\cos^2\theta_1 = 1/2$; они удовлетворяют начальным условиям: $[b_{1,3}(t = 0)]^2 = 1/2$ и $b_2(t = 0) = 0$.

Из сравнения (11) и (7) следует, что в рассматриваемой трихромофорной молекуле обусловленная РДВ между хромофорами начальная скорость возбуждения первоначально невозбужденного хромофора в 2 раза больше скорости возбуждения первоначально невозбужденного хромофора в соответствующей бихромофорной молекуле.

На рис. 4 изображены соответствующие (11) временные зависимости заселенности возбужденного состояния первоначально невозбужденного хромофора в трихромофорной молекуле при $\alpha = \pi/3$ и в соответствующей бихромофорной молекуле. Видно, что заселенность возбужденного со-

стояния первоначально невозбужденного хромофора в рассматриваемой трихромофорной молекуле в каждый момент времени больше, чем в бихромофорной молекуле, поглотившей также один фотон. Таким образом, можно считать, что при возбуждении экситонных состояний этой трихромофорной молекулы за счет РДВ возбужденных хромофоров с невозбужденным имеет место эффект "собирания" энергии фотовозбуждения двух хромофоров на первоначально невозбужденном хромофоре. Заметим, что максимальные значения заселенности возбужденного состояния первоначально невозбужденного хромофора в трихромофорной молекуле больше чем в 2 раза превосходят максимальные значения заселенности возбужденного состояния первоначально невозбужденного хромофора в соответствующей бихромофорной молекуле. Таков же характер рассматриваемых функций и соотношений между ними и при других допустимых значениях угла α.

Таким образом, продемонстрирован эффект "светособирающей антенны" молекулы за счет РДВ между ее хромофорами при возбуждении их экситонных состояний. Представляет интерес применить подобное рассмотрение, например, к интерпретации результатов экспериментального изучения этого эффекта в изолированной макромолекуле, представляющей собой тример аллофикоцианина, [20].

Итак, продемонстрированы особенности динамики заселенности фотовозбужденных состояний бихромофорных молекул, обусловленные РДВ и НДВ между их хромофорами. Из приведенного следует, что без учета РДВ и НДВ хромофоров в сложных молекулах нельзя составить полного представления о динамике их фотовозбужденных состояний, оптических свойствах и, в том числе, эффекте "светособирающей антенны".

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-33148). Приведенные в списке литературы работы автора 1996–1999 гг. также были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 93-03-5567 и № 97-03-33768).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агранович В.М., Галанин М.Д.* Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978.
2. *Пригожин И.Р., Стенгерс И.* Время, хаос, квант. М.: Прогресс, 1994.
3. *Ден Гартог Дж.П.* Механические колебания. М.: Физматгиз, 1960.
4. *Barker A.S., Hopfield J.J.* // Phys. Rev. 1964. V. A135. P. 1732.
5. *Freed K.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 3130.
6. *Lee H.W.H., Fayer M.D.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 5463.
7. *Leegwater J.A.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 14403.
8. *Файн В.М., Ханин Я.И.* Квантовая радиофизика. М.: Советское радио, 1965.
9. *Морозов В.А., Гутоп Ю.В.* // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 73. С. 509, 516, 522.
10. *Морозов В.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 119.
11. *Морозов В.А.* // Там же. 1999. Т. 73. С. 1999.
12. *Andrews D.L., Sherborn B.S.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 4011.
13. *Ficek Z., Tanas R., Kielich S.* // Optica Acta. 1986. V. 33. P. 1149.
14. *Морозов В.А.* // Докл. РАН. 1996. Т. 346. С. 60.
15. *Морозов В.А.* // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83. С. 227.
16. *Морозов В.А.* // Там же. 1998. Т. 85. С. 408, 414.
17. *Song Q., Harms G.S., Johnson C.K.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 15605.
18. *Ying-Zhong Ma, Codwell R.J., Gillbro T.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 881.
19. *Jenkins R.D., Andrews D.L.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 10834.
20. *Liming Ying, Sunney Xie X.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 10399.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 312–317

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 542.61

МИКРОРАССЛОЕНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ВОДА–ОРГАНИЧЕСКИЙ НЕЭЛЕКТРОЛИТ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СОРБЦИЯ ИЗ ИХ РАСТВОРОВ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2001 г. Г. Л. Старобинец, Ф. Н. Капуцкий, Т. Л. Юркштович, П. М. Бычковский

Белорусский государственный университет, Минск

Поступила в редакцию 17.11.99 г.

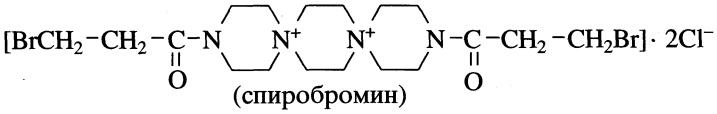
При 293 ± 1 K изучена молекулярная сорбция трех электролитов противоопухолевого действия двумя карбоксильными ионообменниками из их растворов в шести бинарных системах вода–органический неэлектролит. Рассмотрено влияние гидрофобной гидратации и микрорасслоения раствора на сорбционный процесс. Установлено, что зависимость $\lg(K_{d0}/K_d)$ от $(\sigma_0 - \sigma)$ (K_d – константа межфазного распределения электролита, σ – поверхностное натяжение раствора, индекс "0" относится к водному раствору) весьма чувствительна к структурным изменениям раствора, особенно к его микрорасслоению.

Бинарные смеси вода–органический неэлектролит (НЭ) составляют довольно большую группу растворов, обладающих уникальными структурными свойствами. Сравнительно небольшие добавки НЭ к воде укрепляют ее структуру [1]. При его мольной доле $N_2 \sim 0.2$ наступает микроскопическое расслоение раствора. Оно продолжается до высоких концентраций НЭ ($N_2 \geq 0.8$), при которых начинает формироваться структура индивидуального НЭ. О существовании этих структурных изменений убедительно свидетельствуют исследования, выполненные с помощью ряда инструментальных методов: ИК- и рамановской спектроскопией, рентгеноструктурным анализом, ЯМР, а также путем изучения физико-химических свойств растворов [1–5]. Полученные с помощью названных методов доказательства существования микрорасслоения не обладают визуальной наглядностью, характерной для обычных фазовых переходов, и это вызывает иногда сомнения в реальности его существования [6]. Микрорасслоение сопровождается образованием кластеров молекул воды и гидрофобных кластеров молекул НЭ, силовые поля полярных групп которых экранированы поверхностными ОН-осцилляторами кластеров воды [1]. Следует ожидать, что гидрофобные кластеры оказывают определенное влияние на экстракционные и сорбционные двухфазные равновесия органических веществ.

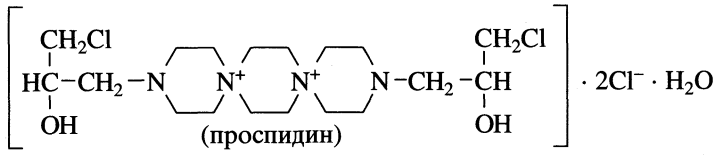
Цель настоящей работы показать сильное влияние структурных изменений растворов вода–НЭ различной природы (в особенности их способности к микрорасслоению) на молекулярную сорбцию из их растворов органических электролитов карбоксильными ионитами, а также показать, что при определенных условиях микрофазовый переход становится визуально наглядным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучена сорбция трех органических электролитов противоопухолевого действия: хлоридов спиробромина и проспидина (спиробромин и проспидин соответственно) и гидробромида окситиаминбромида (окситиамин) из растворов воды со следующими НЭ: метанол, этанол, изопропанол, *трет*-бутанол, диоксан и ацетон в диапазоне изменения N_2 от 0.1 до 0.9 при 293 ± 1 K. Сорбция из индивидуальных НЭ находилась экстраполяцией к $N_2 = 1$. Структурные формулы электролитов приведены ниже:



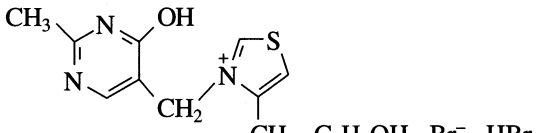
(спиробромин)



(проспидин)

Таблица 1. Параметры сорбции спиробромина МКЦ и КБ-4п2(H^+) из водно-этанольных растворов

N_2	МКЦ						КБ-4п2(H^+)					
	K, г/ммоль	K_0, ммоль/г	K_d	$\lg K_d$	$\Delta\lg K_d$	$-\Delta G_t$, кДж/моль	K, г/ммоль	K_0, ммоль/г	K_d	$\lg K_d$	$\Delta\lg K_d$	$-\Delta G_t$, кДж/моль
0.0	3450	0.41	1420	3.15		17.7	560	0.10	50.5	1.70		9.5
0.1	3020	0.33	1000	3.00	0.15	16.8	410	0.10	36.5	1.56	0.14	8.6
0.2	2570	0.28	710	2.85	0.30	16.0	280	0.10	24.0	1.38	0.32	7.7
0.3	2340	0.28	660	2.82	0.33	15.8	200	0.10	18.3	1.26	0.44	7.1
0.4	1990	0.17	340	2.53	0.62	14.2	170	0.10	16.2	1.21	0.49	6.8
0.5	1840	0.14	260	2.42	0.73	13.6	160	0.10	15.4	1.19	0.51	6.7
0.6	1580	0.11	170	2.22	0.93	12.5	130	0.10	11.9	1.08	0.62	6.1
0.7	1300	0.08	100	2.00	1.15	11.2	100	0.10	9.2	0.96	0.74	5.4
0.8	1260	0.06	80	1.89	1.26	10.6	80	0.10	7.6	0.88	0.82	5.0
0.9	1120	0.05	60	1.75	1.40	9.8	60	0.10	5.5	0.74	0.96	4.2
1.0	890	0.04	40	1.57	1.58	8.8	40	0.10	3.8	0.58	1.12	3.3



(окситиамин)

Их молекулярные массы составляют 566.9, 500.3 и 427.2 соответственно.

В качестве сорбентов использовали два карбоксильных ионита в водородной форме: монокрабоксилцеллюлоза (МКЦ) и КБ-4п2(H^+) с обменной емкостью 3.5 и 4.9 мг-экв/г соответственно. Закономерности молекулярной сорбции названных электролитов из водных растворов рассмотрены в [7, 8]. Там же описаны методики подготовки ионитов и измерений сорбции. Спиробромин и проспидин (завод медицинских препаратов "Фармакон", г. Санкт-Петербург) соответствовали Государственной фармакопее СССР, окситиамин синтезирован в Институте биохимии НАН Беларуси (г. Гродно) и там же очищен до фармакопейной квалификации, НЭ были квалификации "х. ч.".

Установлено, что сорбция электролитов из всех изученных систем описывается аналогом уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{\bar{c}} = \frac{1}{KK_0}\frac{1}{c} + \frac{1}{K_0}, \qquad (1)$$

где $\bar{c}$ и c – равновесные концентрации электролита в фазе ионита и раствора (ммоль/г) соответственно, K – константа сорбционного равновесия, K_0 – константа. На рис. 1 изображены типичные линейные зависимости между величинами $1/\bar{c} - 1/c$. Константы K_0 и K рассчитывались по отсекаемым на оси ординат отрезкам и наклонам линейных зависимостей $1/\bar{c} - 1/c$. Из уравнения (1), записанного в виде

$$\bar{c}/c = KK_0/(1 + Kc), \qquad (1a)$$

следует, что константы межфазного распределения электролитов (K_d) при их бесконечно малых равновесных концентрациях в обеих фазах могут быть рассчитаны по уравнению:

$$K_d = KK_0. \qquad (2)$$

Значения K_d могут быть также рассчитаны по наклону касательных к начальному участку изотерм сорбции в координатах $\bar{c} - c$. Оказалось, что расхождения между величинами K_d, рассчитанными обоими способами, не превышают 10–12 отн. %.

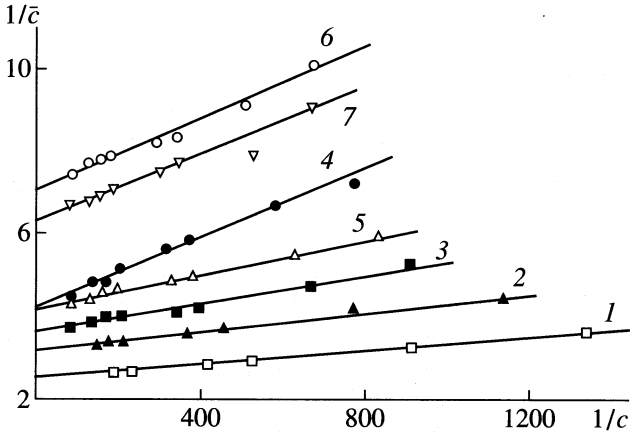


Рис. 1. Изотермы сорбции спиробромина МКЦ из водных (*1*) и водно-органических растворов (*2–7*) при N_2 = 0.3 (*2*, *3*), 0.4 (*4*), 0.5 (*5*, *6*) и 0.7 (*7*), НЭ: *2*, *7* – метанол, *3*, *6* – этанол, *4* – диоксан, *5* – ацетон.

Таблица 2. Параметры сорбции проспидина МКЦ и КБ-4п2(H^+) из водно-этанольных растворов

N_2	МКЦ						КБ-4п2(H^+)					
	K, г/ммоль	K_0, ммоль/г	K_d	$\lg K_d$	$\Delta\lg K_d$	$-\Delta G_t$, кДж/моль	K, г/ммоль	K_0, ммоль/г	K_d	$\lg K_d$	$\Delta\lg K_d$	$-\Delta G_t$, кДж/моль
0.0	2980	0.41	1220	3.09		17.3	270	0.10	25.5	1.41		7.9
0.1	2690	0.26	710	2.85	0.24	16.0	210	0.10	20.0	1.30	0.11	7.3
0.2	2240	0.20	450	2.65	0.44	14.9	160	0.10	15.1	1.18	0.23	6.6
0.3	2010	0.14	280	2.45	0.64	13.7	110	0.10	10.6	1.03	0.38	5.8
0.4	1700	0.13	220	2.35	0.74	13.2	90	0.10	8.4	0.92	0.49	5.2
0.5	1600	0.13	210	2.32	0.77	13.0	7	0.10	7.0	0.85	0.56	4.8
0.6	1260	0.10	120	2.08	1.01	11.7	50	0.10	5.0	0.70	0.71	3.9
0.7	1080	0.07	80	1.90	1.19	10.7	30	0.10	3.3	0.52	0.89	2.9
0.8	960	0.06	60	1.80	1.29	10.1	25	0.10	2.5	0.40	1.01	2.2
0.9	850	0.06	50	1.65	1.44	9.3	15	0.10	1.5	0.18	1.23	1.0
1.0	740	0.05	40	1.55	1.54	8.7	10	0.10	1.0	0.10	1.41	0.6

Таблица 3. Параметры сорбции окситиамина МКЦ и КБ-4п2(H^+) из водно-этанольных растворов

N_2	МКЦ						КБ-4п2(H^+)					
	K, г/ммоль	K_0, ммоль/г	K_d	$\lg K_d$	$\Delta\lg K_d$	$-\Delta G_t$, кДж/моль	K, г/ммоль	K_0, ммоль/г	K_d	$\lg K_d$	$\Delta\lg K_d$	$-\Delta G_t$, кДж/моль
0.0	1040	0.34	350	2.54		14.3	695	0.27	188	2.27		12.7
0.1	840	0.33	280	2.45	0.09	13.7	420	0.24	100	2.00	0.27	11.2
0.2	750	0.29	220	2.34	0.20	13.1	300	0.21	63	1.80	0.47	10.1
0.3	710	0.27	190	2.28	0.26	12.8	215	0.20	43	1.63	0.64	9.1
0.4	670	0.25	170	2.23	0.31	12.5	180	0.18	33	1.52	0.75	8.5
0.5	630	0.25	160	2.20	0.34	12.3	170	0.15	26	1.41	0.86	7.9
0.6	610	0.25	150	2.18	0.36	12.2	135	0.13	18	1.26	1.01	7.1
0.7	600	0.24	140	2.15	0.39	12.1	115	0.11	13	1.11	1.16	6.2
0.8	560	0.23	130	2.11	0.43	11.8	105	0.10	10	1.01	1.26	5.7
0.9	530	0.23	120	2.08	0.46	11.7	95	0.08	8	0.89	1.38	5.0
1.0	500	0.22	110	2.04	0.50	11.4	85	0.07	6	0.76	1.51	4.3

Мы пользовались среднеарифметическими значениями K_d из рассчитанных обоими методами. Изменение энергии Гиббса в сорбционном процессе рассчитывалось по уравнению

$$\Delta G_t = -2.3RT\lg K_d. \quad (3)$$

В табл. 1–3 приведены данные о параметрах сорбции электролитов из систем вода–этанол.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характерная особенность изученных сорбционных процессов заключается в том, что величина K_d – наибольшая при сорбции электролитов из водных растворов и уменьшается с увеличением концентрации НЭ в растворе. Это отчетливо видно из данных, приведенных в табл. 2–4. В каждой системе величина $\Delta\lg K_d = \lg K_{d0} - \lg K_d$ (индекс $_o$ относится к водному раствору), характеризующая сдвиг сорбционного равновесия при переходе от водного раствора к системе вода–НЭ, возрастает с увеличением концентрации НЭ.

Из данных табл. 1–3 можно сделать следующие выводы. Оба сорбента содержат набор энергетически неравноценных сорбционных центров. Наиболее сильные сорбционные центры прочно удерживают молекулы сорбата даже в среде индивидуальных НЭ. Поэтому во всем диапазоне изменения состава растворов из двух слагаемых энергии Гиббса сорбции – полярной и сольвофобной – всегда доминирует первое. Причина такого соотношения слагаемых рассматривается ниже.

Значения K_d при сорбции данного электролита на МКЦ, как правило, значительно больше, чем при его сорбции на КБ-4п2(H^+). Карбоксильные группы МКЦ находятся в силовом поле целлюлозных ОН-групп. Значения pK этих групп составляет ≈4 [9], для карбоксильных групп КБ-4п2(H^+) величина pK ≈ 7 [10]. Поэтому основная причина более существенного изменения энергии Гиббса сорбции на МКЦ – более сильные ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия сорбент–сорбат. Между значениями $\lg K_d$ на МКЦ и на КБ-4п2(H^+) соответственно существуют линейные зависимости.

Была обнаружена характерная особенность зависимости величины $\Delta \lg K_d$ от $\Delta\sigma$, где $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$, σ_0 – поверхностное давление воды, σ – бинарного раствора[1] [11, 12]. На рис. 2 представлены эти зависимости при сорбции спиробромина МКЦ из растворов вода–спирты, на рис. 3 при сорбции спиробромина МКЦ из растворов вода–ацетон и вода–диоксан, а также при сорбции проспидина и окситиамина из водно-этанольных растворов на КБ-4п2(H^+).

Во всех случаях на зависимостях $\Delta \lg K_d - \Delta\sigma$, описывающих уменьшение сорбции с возрастанием $\Delta\sigma$ (а следовательно, с возрастанием N_2) появляются четко выраженные изломы, характерные для фазовых переходов. Можно показать, что уменьшение сорбции электролита с возрастанием концентрации НЭ протекает симбатно изменению структуры бинарного раствора вода–НЭ. Укрепление структуры воды при малых значениях N_2 подтверждается возрастанием концентрации водородных связей между ее молекулами [1]. Возникающая при этом гидрофобная гидратация [3] органических радикалов молекул НЭ ослабляет их сольватационные взаимодействия с органическими радикалами спиробромина (или другого органического электролита) и сдвигает сорбционное равновесие в сторону сорбента. Таким образом, гидрофобная гидратация создает своеобразный буферный эффект, который характеризуется понижением величины $\Delta \lg K_d$ и торможением сдвига сорбционного равновесия в сторону внешнего раствора, несмотря на большое объемное содержание НЭ. Например, при $N_2 = 0.2$ объемное содержание этанола в бинарной смеси вода–этанол равно 46%.

Оправданность такой интерпретации влияния гидрофобной гидратации на сорбционные равновесия подтверждается сопоставлением (в концентрационной области укрепления структуры воды) значений $\Delta \lg K_d$ при сорбции КБ-4п2(H^+) окситиамина, с одной стороны, и спиробромина и проспидина, с другой. Видно, что значения $\Delta \lg K_d$ окситиамина в ~2 раза больше. Это может быть объяснено уменьшением молекулярной массы органических участков окситиамина и содержанием в них ароматических колец и полярных

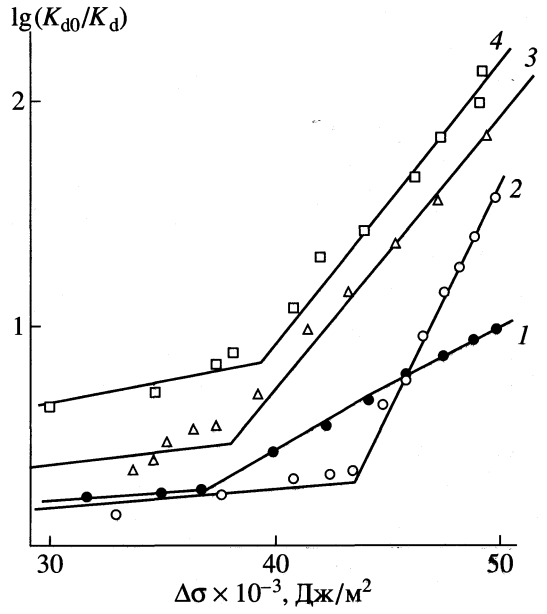


Рис. 2. Зависимости $\lg(K_{d0}/K_d)$–$\Delta\sigma$ при сорбции спиробромина МКЦ из систем вода–неэлектролит, НЭ: *1* – метанол, *2* – этанол, *3* – изопропанол, *4* – *трет*-бутанол.

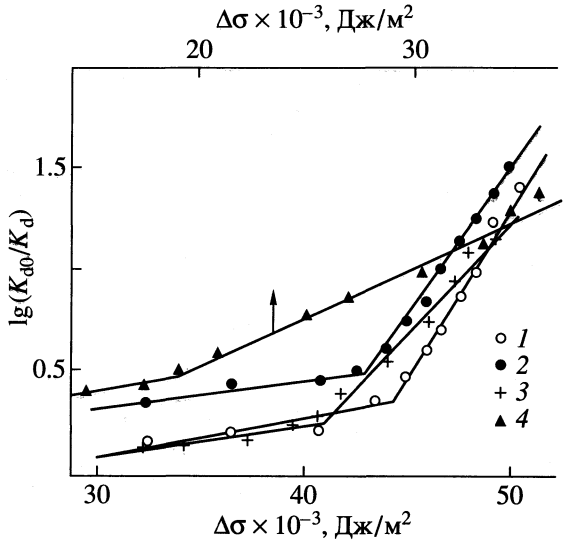


Рис. 3. Зависимости $\lg(K_{d0}/K_d)$–$\Delta\sigma$ при сорбции проспидина (*1*) и окситиамина (*2*) КБ-4п2(H^+) из системы вода–этанол, а также при сорбции спиробромина МКЦ из систем вода–ацетон (*3*) и вода–диоксан (*4*).

[1] Поверхностное натяжение бинарных растворов вода–диоксан и вода–*трет*-бутанол измерены в нашей лаборатории сталагмометрическим методом.

групп, что сопровождается сильным ослаблением гидрофобной гидратации и сдвигом сорбционного равновесия в сторону раствора.

При сорбции окситиамина на МКЦ эффект гидрофобной гидратации подавляется взаимодействием ОН-групп его радикалов с ОН-группами МКЦ. В этом случае начальные значения $\Delta \lg K_d$ существенно меньше, чем при сорбции окситиамина на КБ-4п2(H^+), т.е. сорбционное равновесие сдвигается в сторону сорбента, причем сорбция на МКЦ несколько превышает сорбцию на КБ-4п2(H^+). Лишь при высоких значениях N_2 проявляется общее правило: сорбция окситиамина МКЦ приблизительно на порядок больше его сорбции КБ-4п2(H^+). Это может быть объяснено резким уменьшением степени набухания МКЦ при высоких N_2, усилением самоассоциации ее ОН-групп, и в результате доминирующими (как и в случае спиробромина и проспидина) становятся ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия. Характерно, что при всех значениях N_2 величины $\Delta \lg K_d$ при сорбции спиробромина и проспидина очень близки. Отсюда, по-видимому, следует, что ОН-группы проспидина образуют Н-связи с его атомами Cl.

При $N_2 > 0.2$ природа структурных изменений иная. Клатратоподобные полости воды [13] не могут существовать при слишком высоких объемных концентрациях НЭ и разрушаются, но при этом вода сохраняет свою трехмерную сетчатую структуру, обусловленную водородными связями, и образует кластеры, окруженные молекулами НЭ. При этом ОН-осцилляторы молекул воды, находящихся на поверхности ее кластеров, образуют Н-связи с полярными группами кластеров молекул НЭ. Так возникает микрорасслоение растворов вода–НЭ, при котором растворы образуют две микроскопически различные области. Образование указанных областей подтверждается, например, изучением интенсивности рентгеновской дифракции [1], которая показывает, что число контактов между молекулами воды и НЭ в растворе намного меньше числа контактов между молекулами только воды или только НЭ соответственно. Это явное доказательство реального существования микрорасслоения бинарного раствора.

Резкое возрастание сродства спиробромина (и других изученных электролитов) к раствору при высоких значениях N_2 может быть понято, если принять, что органические участки спиробромина взаимодействуют с гидрофобными кластерами НЭ, а его полярные группы взаимодействуют с полярной пограничной областью кластеров вода–НЭ. Данная пограничная область более доступна полярным группам спиробромина, чем пространственно размытые полярные центры сорбента.

Большое влияние на повышенное сродство электролита к раствору вода–НЭ при высоких значениях N_2 оказывает также обращение знака сольвофобного эффекта, которое подтверждено экспериментально [14] при изучении сорбции алифатических аминокислот (от глицина до лейцина включительно) МКЦ из растворов вода–этанол. Были рассчитаны сольвофобные и полярные слагаемые энергии Гиббса сорбции, при помощи которых были определены инкременты CH_2-группы (I_{CH_2}) в $\lg K_d$ и инкременты полярной группы $I_{пол}$ (равные логарифму K_d глицина в зависимости от N_2). Оказалось, что $N_2 = 0.3$ величина $I_{CH_2} > 0$, при $N_2 = 0.3$ изотерма I_{CH_2}–N_2 пересекает ось составов ($I_{CH_2} = 0$) и при $N_2 > 0.3$ величина I_{CH_2} становится отрицательной, причем абсолютная величина I_{CH_2} растет вплоть до $N_2 = 1$.

Таким образом, при высоких концентрациях НЭ термодинамически выгодным становится перенос органических радикалов из фазы сорбента в фазу раствора. Вероятно, это основная причина нечувствительности зависимости $\Delta \lg K_d$–$\Delta\sigma$ к переходу структуры микрорасслоенного раствора к структуре индивидуального НЭ при $N_2 \geq 0.8$ (см. рис. 2–3). Однако зависимость $\Delta \lg K_d$–$\Delta\sigma$ проявляет высокую чувствительность к концентрационной зоне укрепления структуры воды (до $N_2 \approx 0.2$) и в особенности к широкой зоне микрорасслоения ($N_2 \approx 0.2$–0.8) и к микрофазовому переходу, что может быть объяснено следующим образом. При малых значениях N_2 производная $d \lg K_d / d\Delta\sigma$ мала, потому что скорость возрастания $\Delta\sigma$ велика (в силу высокой поверхностной активности НЭ), а скорость возрастания $\Delta \lg K_d$ мала благодаря низкому сродству сорбата к раствору с небольшой концентрацией НЭ (см. табл. 1–3). Наоборот, при высоких значениях N_2 величина этой производной резко возрастает, потому что скорость возрастания $\Delta\sigma$ очень мала (изотерма σ–N_2 проходит с очень небольшим наклоном к оси абсцисс), а величина $\Delta \lg K_d$ сильно возрастает благодаря высокому сродству сорбата к раствору (табл. 1–3). Поэтому уменьшение сорбции электролита из растворов вода–НЭ в зависимости от их состава тесным образом связано с характером протекающих в них структурных изменений, зависимость $\Delta \lg K_d$–$\Delta\sigma$ отражает эти изменения, в том числе появление микрофазового расслоения.

Изложенные выше соображения могут быть обобщены следующим образом. Рассмотрим для данного бинарного раствора две функции состава $\varphi_1(x)$ и $\varphi_2(x)$, отличающиеся тем, что скорость возрастания производной $d\varphi_1/dx$ мала в концент-

рационной области укрепления структуры воды и велика в концентрационной области микрорасслоения. Вторая функция отличается тем, что скорость возрастания производной $d\varphi_2/dx$ велика в области составов, соответствующих укреплению структуры воды, и мала в области составов, соответствующих микрорасслоению. Точка пересечения, полученная при графическом изображении $\varphi_1(x)$ от $\varphi_2(x)$ соответствует составу бинарного раствора, при котором происходит микрорасслоение. Отчетливая визуальность этого перехода получается потому, что на фоне слабого возрастания $\varphi_2(x)$ четко выступает сильное возрастание величины $\varphi_1(x)$. В настоящей работе в качестве двух функций, обладающих различной скоростью возрастания их производных от состава, взяты $\Delta \lg K_d(N_2)$ и $\Delta\sigma(N_2)$.

Во всех изученных системах с участием обоих ионитов описанный графический метод фиксирует микрофазовый переход при $N_2 \approx 0.3$. Вероятно, некоторое "опоздание" фиксации этого перехода обусловлено сравнительно невысокой точностью методики измерений сорбции (погрешность измерений не ниже 10 отн. %), не позволяющей достаточно точно оценить наклон начального участка зависимости $\Delta \lg K_d - \Delta\sigma$.

Таким образом, микрорасслоение растворов вода–НЭ сильно сдвигает молекулярные сорбционные равновесия органических электролитов в сторону растворов. Значения K_d на МКЦ, как правило, на порядок выше, чем на КБ-4п2(H^+). Отсюда следует целесообразность применения МКЦ для хроматографического разделения и очистки органических электролитов с использованием в качестве подвижных фаз растворов вода–НЭ. Зависимость $\Delta \lg K_d - \Delta\sigma$ весьма чувствительна к структурным изменениям растворов вода–НЭ, в особенности к их микрорасслоению. Это открывает возможности визуальной фиксации микрофазовых переходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klose M., Naberukhin Ju.* // Z. Phis. Chem. (DDR). 1986. V. 267. № 6. P. 1173.
2. *Franks F., Ives D.J.G.* // Quart Rev. Chem. Soc. (L.) 1966. V. 20. № 11. P. 1.
3. *Franks F., Ann N.* // J. Acad. Sci. 1965. V. 125. № 2. P. 277.
4. *Bonner B.D., Choi J.S.* // J. Solut. Chem. 1975. V. 4. P. 457.
5. *Maham J., Freeman G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 89. № 20. P. 4347.
6. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. С. 30–31.
7. *Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л., Старобинец Г.Л. и др.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1996. № 1. С. 52.
8. *Капуцкий Ф.Н., Старобинец Г.Л., Юркштович Т.Л. и др.* // Там же. 1996. № 2. С. 29.
9. *Капуцкий Ф.Н., Старобинец Г.Л., Бычковский П.М. и др.* // Вестник БГУ. Сер. 2. 1997. № 1. С. 6.
10. *Лурье А.А.* Хроматографические материалы: Справочник. М.: Химия, 1978. С. 104.
11. Справочник физических, химических и технологических величин Технической энциклопедии. Т. 10. М., 1933. С. 49.
12. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.: Химия, 1965. Т. 1. 1015 с.
13. *Маленков Г.Г.* // Физическая химия / Под ред. Я.М. Колотыркина. Химия, 1984. С. 50.
14. *Капуцкий Ф.Н., Старобинец Г.Л., Юркштович Т.Л. и др.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 2. С. 29.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 318–322

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИ АДСОРБЦИИ АММИАКА НА ПОВЕРХНОСТИ MgO

© 2001 г. И. К. Воронцова*, И. Д. Михейкин**

** Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва*

*** Московский государственный университет инженерной экологии*

Поступила в редакцию 18.11.99 г.

Изучена адсорбция аммиака на (001)-поверхности, ребре и угле кристалла MgO с использованием метода, учитывающего электростатическое взаимодействие на стадии формирования фокиана квантово-химического расчета. Результаты расчета сопоставлены с расчетными литературными данными, полученными с помощью метода функционала плотности, и с экспериментальными данными. Показано, что основной вклад в энергию молекулярной адсорбции аммиака на MgO действительно вносит электростатическое взаимодействие, которое может быть удовлетворительно описано в рамках традиционных квантово-химических методов расчета.

Адсорбция малых молекул на поверхности твердых тел играет существенную роль во многих каталитических процессах. Современные исследования поверхностных явлений располагают наряду с широким набором экспериментальных данных и методов возможностью теоретического, в том числе квантово-химического, описания взаимодействий адсорбированных молекул на поверхности, в частности на поверхности ионных кристаллов.

Хорошо известно, что взаимодействие адсорбат–адсорбент в том случае, когда в качестве адсорбента выступают ионные кристаллы, определяется в основном электрическим приповерхностным полем. Именно оно оказывает главное влияние на изменение электронной структуры молекул по сравнению с газовой фазой и вносит основной вклад в энергетику сорбции. Таким образом, задача теоретической оценки характера и величин этих изменений может быть сведена к расчету приповерхностного электростатического потенциала и к квантово-механическому расчету адсорбированной молекулы в приповерхностном электростатическом потенциале.

Одной из наиболее распространенных модельных систем для такого исследования может служить, например, аммиак, адсорбированный на кристалле MgO. Известно, что в соответствии с данными ИК-спектроскопии, полученными для порошка MgO [1–6], существуют три типа адсорбции молекулы аммиака: 1) за счет взаимодействия неподеленной пары электронов (НЭП) атома азота с электронодефицитным атомом Mg; 2) за счет образования водородной связи между водородом молекулы аммиака и кислородом поверхности (О-центр); 3) диссоциативная адсорбция с образованием амида (NH_2) на Mg-центре и ОН-группы на О-центре. Полагают, что адсорбция на катионе Mg является более сильной, чем на О-центре, однако, в обоих случаях она слаба. Небольшая доля диссоциативной адсорбции (~10%) указывает на то, что диссоциация молекулы аммиака происходит на ребрах и углах кристалла, т.е. на четырех- и трехкоординированных атомах поверхности. Экспериментальные значения теплоты адсорбции были получены методом лазерноиндуцированной термодесорбции (энергия активации десорбции 13.4–16.9 ккал/моль [7]) и методом волюмометрического измерения изотермы адсорбции (изостерическая теплота адсорбции 17 ± 3 ккал/моль [8]).

Исследования с использованием разнообразных теоретических методов [9–14] включают в рассмотрение также и электростатическую составляющую взаимодействия. Особый интерес в этом смысле представляет работа [15], авторы которой использовали метод функционала плотности, претендующий на большую точность расчета. В рамках кластерного приближения (метод погруженного кластера) были рассмотрены случаи молекулярной и диссоциативной адсорбции аммиака на различных активных центрах кристалла MgO: (001)-поверхности, ребре и угле. При этом в расчете (помимо молекулы аммиака) учитывали кластер состава $(MgO)_n$ (n = 6, 8, 12, 16, 36), погруженный в массив точечных зарядов (ТЗ) размером от 416 до 544 ТЗ. Результаты [15] удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными по теплотам адсорбции.

В настоящей работе мы попытались выполнить аналогичные расчеты с целью проверки применимости для оценки параметров сорбции

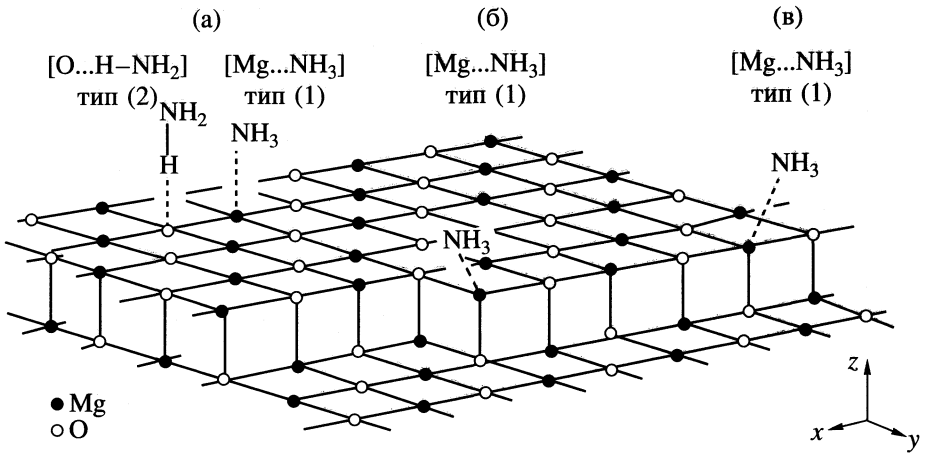


Рис. 1. Схематическое изображение моделей адсорбции молекулы аммиака на кристалле MgO: а – на (001)-поверхности по типу (1) и (2), б – на ребре по типу (1), в – на угле по типу (1).

существенно более "простого" и менее трудоемкого метода, чем метод функционала плотности в варианте погруженного кластера. Этот метод, ранее предложенный нами, основан на традиционном приближении CNDO(INDO) и учитывает влияние приповерхностного потенциала кристалла на адсорбированную молекулу на стадии формирования фокиана квантово-химического расчета (для методов, использующих слейтеровский базис) [16]. Отметим, что метод [16] обладает рядом достоинств именно с точки зрения расчетов влияния электростатического поля широкощелевых кристаллов на адсорбированные молекулы при физической адсорбции, так как, с одной стороны, он практически не ограничен размером выбранной модели кристалла, а с другой стороны, позволяет проводить расчеты для полей, достигающих внутримолекулярных значений. Кроме того, метод учитывает неоднородность поля у поверхности кристалла, что особенно важно для расчетов электронно-вырожденных в свободном состоянии молекул.

Указанный метод был реализован для случаев произвольного расположения ионов, составляющих кристалл, а также для регулярных кристаллов гранецентрированных кубических (ГЦК) и объемно-центрированных кубических (ОЦК) и успешно использован нами для решения ряда задач. А именно для расчета энергетики адсорбции воды на (001)-поверхности щелочно-галогенных кристаллов [17], анизотропии адсорбции полярных молекул [18], оценки влияния полярного растворителя на протекание реакции Меншуткина [19]. С помощью расчетов элементов поверхности потенциальной энергии радикала NO_2 на поверхности силикагеля был обсужден характер движения радикала, приводящий к усреднению параметров спин-гамильтониана радикала в соответствии с данными ЭПР-спектроскопии [20]. В рамках этого же подхода были исследованы электронная структура и магнитно-резонансные параметры кислородных адсорбированных частиц (O_n^-, n = 1, 2, 3) на дефектной и идеальной (001)-поверхности MgO [21–23].

Исходя из сказанного, мы ограничились случаями физической адсорбции, т.е. молекулярного взаимодействия, и не рассматривали диссоциативную адсорбцию. Рассмотренные нами модели адсорбции схематически изображены на рис. 1 и фактически повторяют использованные в [15]. Были рассмотрены два типа адсорбции: 1) за счет образования связи между НЭП атома азота и Mg-центром поверхности (регулярная (001)-поверхность, ребро, угол); 2) за счет образования водородной связи между водородом аммиака и O-центром (001)-поверхности. Адсорбция на реберном и угловом O-центре не рассматривалась, так как этот тип адсорбции (тип (2)) характеризуется существенно меньшим значением энергии взаимодействия, чем адсорбция по типу (1) и, по-видимому, не реализуется при малых степенях заполнения.

Поверхность (001) полубесконечного ионного кристалла MgO моделировали кулоновским кластером с решеткой типа ГЦК и параметром решетки d = 2.08 Å. Заряд решетки принимали равным $q = \pm 2$, как принято при расчетах подобных систем [10, 11, 22, 23], хотя ряд авторов [24–26] отмечает, что электростатическое взаимодействие в кристалле MgO лучше описывается при меньшем значении эффективного заряда ($q_{эф} = \pm(1–1.24)$). (Отметим, что аналогичные результаты, т.е. меньшее значение эффективного заряда по отношению к его формальному значению, были получены для кристалла KCl [27] и для ряда оксидов металлов (NiO, CoO, FeO, MnO) [28].) Размеры модельных кластеров, использованных в расчетах, варьировали от 3 × 3 × 4 до 15 × 15 × 14.

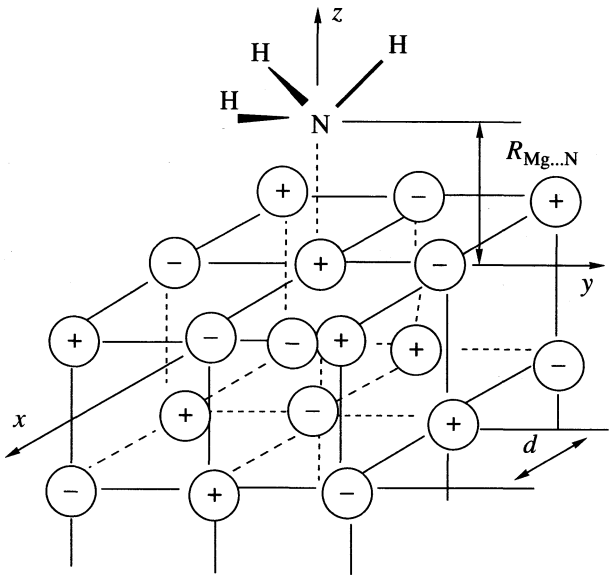


Рис. 2. Модельный кулоновский кластер, использованный для расчета адсорбции молекулы аммиака на (001)-поверхности MgO (тип (1) – за счет образования связи между Mg-центром поверхности и НЭП атома азота), d = 2.08Å, q = ±2.

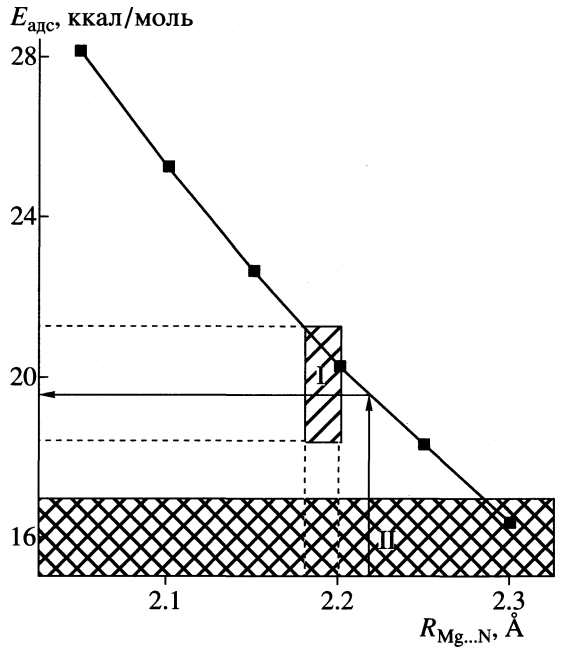


Рис. 3. Зависимость энергии электростатического взаимодействия ($E_{адс}$) от расстояния поверхность–адсорбированная молекула ($R_{Mg...N}$) для случая адсорбции по типу (1) на (001)-поверхности (кластер 15 × 15 × 14); I – область равновесных расстояний адсорбции и соответствующих значений энергии адсорбции [15], II – область экспериментальных значений теплоты адсорбции.

На рис. 2 приведен пример использованного нами модельного кулоновского кластера для случая адсорбции по типу (1) на (001)-поверхности.

Так как использованный нами метод не учитывает отталкивательных остов-остовных взаимодействий адсорбированная молекула–кристалл, мы оценивали геометрические параметры адсорбции по суммам табличных значений ион-ионных или атом-ионных радиусов соответствующих партнеров, которые оказались близки к равновесным значениям, полученным в [15]. Таким образом, была получена зависимость энергии электростатического взаимодействия, определяемой по формуле:

$$E_{адс} = E(\text{кластер} + NH_3) - E(\text{кластер}) - E(NH_3)),$$

от расстояния поверхность–адсорбированная частица (R). Расстояние R варьировали в интервалах: $R_{Mg...N}$ – от 1.9 до 2.3 Å, $R_{O...H}$ – от 1.7 до 1.9 Å. Геометрию молекулы аммиака принимали стандартной (R_{N-H} = 1.01 Å, ∠HNH = 109.5°).

Результаты расчетов для кластеров 15 × 15 × 14 в виде зависимостей энергии электростатического взаимодействия $E_{адс}$ от расстояния R приведены на рис. 3–6. Как и следовало ожидать, в расчетах взаимодействия нейтральных партнеров энергия взаимодействия слабо зависит от размеров кулоновского кластера, имея некоторую тенденцию к уменьшению (3–5%) уже при размерах кластера, превышающих 7 × 7 × 4. Отметим, что авторы [15] в своих расчетах использовали кластеры аналогичных размеров – до 544 ТЗ. Кроме

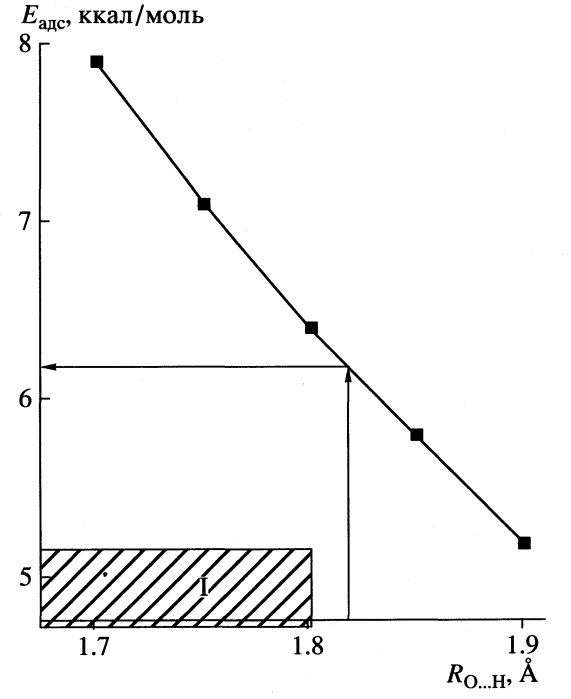


Рис. 4. Зависимость энергии электростатического взаимодействия ($E_{адс}$) от расстояния поверхность–адсорбированная молекула ($R_{O...H}$) для случая адсорбции по типу (2) на (001)-поверхности (кластер 15 × 15 × 14); I – область равновесных расстояний адсорбции и соответствующих значений энергии адсорбции [15].

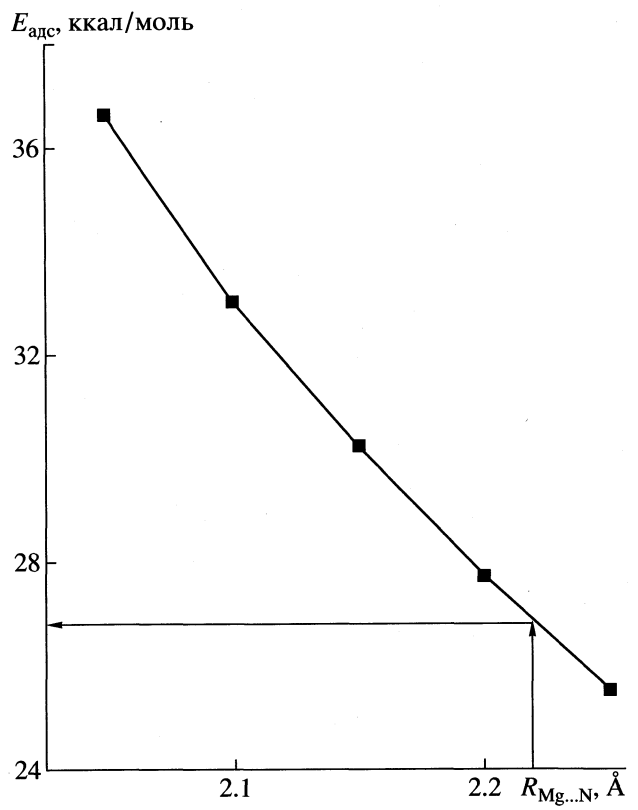


Рис. 5. Зависимость энергии электростатического взаимодействия ($E_{адс}$) от расстояния поверхность–адсорбированная молекула ($R_{Mg...N}$) для случая адсорбции по типу (1) на ребре (кластер 15 × 15 × 14).

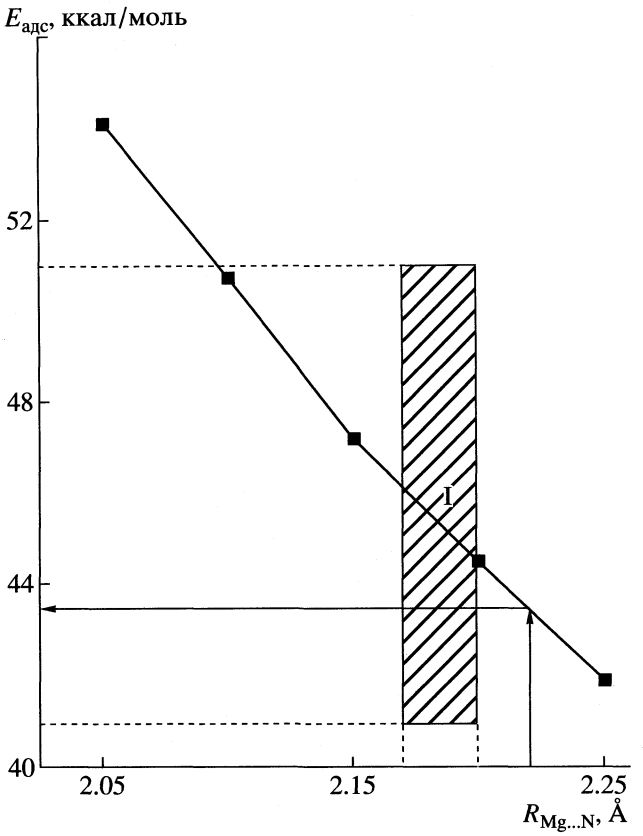


Рис. 6. Зависимость энергии электростатического взаимодействия ($E_{адс}$) от расстояния поверхность–адсорбированная молекула ($R_{Mg...N}$) для случая адсорбции по типу (1) на угле (для кластера 15 × 15 × 14); I – область равновесных расстояний адсорбции и соответствующих значений энергии адсорбции [15].

того, известно, что в расчетах подобного типа невозможно добиться эквивалентности даже по зарядовым состояниям катионов Mg и анионов O в рассчитываемом (погруженном) кластере. Авторы [15] не приводят, к сожалению, соответствующих данных, однако, следует ожидать, что поле у поверхности кластеров без кулоновского окружения существенно отличается от реального. Это может приводить к существенным ошибкам в расчетах на энергию.

В табл. 1 приведены экспериментальные и расчетные значения энергий адсорбции, полученные нами и авторами [15] для характерных расстояний адсорбции R ($R_{Mg...N}$ – тип (1), $R_{O...H}$ – тип (2)) и R' (где R и R' – равновесное расстояние адсорбции, полученное в [15] и в этой работе соответственно). Как видно из табл. 1, значения E, полученные авторами [15] с учетом электростатического вклада, и наши данные отличаются незначительно или практически совпадают. В то же время энергия адсорбции, полученная в [15] без учета взаимодействия с окружением рассчи-

Таблица 1. Расчетные (наши данные и [15]) и экспериментальные значения энергии адсорбции E (ккал/моль)

Адсорбция	Тип	$E(R)$	$E(R')$	E [15]	Адсорбция	Тип	$E(R)$	$E(R')$	E [15]
(001)	1	20.1	19.0	18.5 – 19.3 (21.3)	ребро	1	27.7	26.7	16.3–19.3 (21.4)
(001)	2	6.4	6.2	4.6–5.0 (5.2)	угол	1	45.5	43.5	41.1 (51.1)

Примечание. В случае адсорбции на поверхности (001), тип 2 значение R = 1.8 Å, R' = 1.82 Å, в остальных случаях R = 2.18–2.20 Å, R' = 2.22 Å. Данные [15] приведены как для случая учета электростатической составляющей (с учетом массива ТЗ – в скобках), так и без ее учета; ТЗ – точечный заряд, R – равновесное расстояние адсорбции ($R_{Mg–N}$ – тип 1, $R_{O–H}$ – тип 2), полученное нами по сумме ион-ионных и атом-ионных радиусов соответствующих партнеров.
Экспериментальные значения $E_{адс}$ = 13–17 ккал/моль [7.8].

Таблица 2. Ионные и атомные радиусы, Å, [29]

Ион	I	II	III	Атом	III
O^{2-}	1.32	1.40	1.36	H	0.46
Mg^{2+}	0.78	0.65	0.74	N	0.71
N^{3-}			1.48		

тываемого (погруженного) кластера, принимает меньшие значения, что объясняется, по-видимому, указанными выше причинами. Отметим еще раз, что равновесные расстояния адсорбции, полученные авторами [15], близки сумме соответствующих ионных радиусов (см. табл. 2). Это также указывает на корректность оценок геометрии адсорбции в расчетах для определения электростатической компоненты взаимодействия по предложенному нами методу.

Таким образом, результаты предпринятого нами исследования указывают на то, что основной вклад в энергию молекулярной адсорбции аммиака на MgO действительно вносит электростатическое взаимодействие. Это взаимодействие может быть удовлетворительно (на полуколичественном уровне) оценено с помощью традиционных квантово-химических методов расчета, не претендующих на большую точность.

Хотелось бы также отметить, что использование метода погруженного кластера требует тщательной отработки модели этого кластера. Действительно, в случае расчета даже нейтральных кластеров $(MgO)_n$, как показывает опыт, невозможно добиться эквивалентности ионов Mg и O в смысле их зарядового состояния, что, несомненно, даже при самом лучшем выборе метода квантово-химического расчета может привести к ухудшению оценок параметров адсорбции. Этот недостаток модельного кластера лишь частично устраняется погружением кластера в электрическое поле, окружающее выбранный кластер. Более подробное обсуждение данного вопроса выходит за рамки настоящей работы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32145а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tench A.J., Giles D.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1972. V. 68. P. 193.
2. *Tsygarenko A.A., Pozdnyakov D.V., Filimonov V.N.* // J. Mol. Struct. 1975. V. 29. P. 299.
3. *Coluccia S., Garroni E., Borello E.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1983. V. 79. P. 607.
4. *Coluccia S., Lavagnino S., Marchese L.* // Ibid. 1987. V. 83. P. 477.
5. *Echterhoff R., Knozinger E.* // J. Mol. Struct. 1988. V. 33. P. 174.
6. *Echterhoff R., Knozinger E.* // Surf. Sci. 1990. V. 230. P. 237.
7. *Arthur D.A., Meixner D.L., Boundart M. et al.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 8521.
8. *Sidoumou M., Panella V., Suzanne J.* // Ibid. 1994. V. 101. P. 6338.
9. *Lakhlin A., Girardet C.* // Surf. Sci. 1991. V. 241. P. 400.
10. *Borve K.J.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6281.
11. *Ferro Y., Allouche A., Cora F. et al.* // Surf. Sci. 1995. V. 235. P. 139.
12. *Chason-Teilor M.R., McCarthy M.I.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 7610.
13. *Pugh S., Gillan J.* // Surf. Sci. 1994. V. 320. P. 331.
14. *Sawabe K., Morokuma K., Iwasawa Y.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 7095.
15. *Nakajima Y., Doren D.J.* // Ibid. 1996. V. 105. P. 7753.
16. *Михейкин И.Д., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 2920.
17. *Михейкин И.Д., Абронин И.А., Жидомиров Г.М. и др.* // Там же. 1975. Т. 49. С. 1306.
18. *Михейкин И.Д., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б.* // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. С. 15.
19. *Михейкин И.Д., Абронин И.А., Жидомиров Г.М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 48.
20. *Михейкин И.Д., Абронин И.А., Жидомиров Г.М. и др.* // Теор. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. С. 248.
21. *Михейкин И.Д., Абронин И.А.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. С. 861.
22. *Mikheikin I.D., Abronin I.A., Vorontosova I.K.* // Colloid Surf. 1996. V. 115. P. 207.
23. *Воронцова И.К., Михейкин И.Д.* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. С. 384.
24. *Picaud S., Lakhlin A., Girardet C.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 3488.
25. *Russo S., Noguero C.* // Surf. Sci. 1992. V. 262. P. 245.
26. *Neyman K.M., Rosch K.* // Ibid. 1993. V. 297. P. 223.
27. *Harrison W.A.* Electronic structure and properties of solids. San Francisco: Freeman, 1990.
28. *Разумов М.Г., Чугреев А.Л.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 1. С. 87.
29. Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1971.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 323–328

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 547.466:66.081

КИНЕТИКА ПОГЛОЩЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ ГЕЛЕВЫМ КАТИОНИТОМ КУ-2-8

© 2001 г. С. И. Карпов, М. В. Матвеева, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 22.11.99 г.

Рассмотрена кинетика сорбции аминокислот на катионите КУ-2-8. Выявлено, что кинетические кривые имеют не традиционный плавный характер, а представляют собой кривые с чередующимися максимумами и минимумами. Отмечено аномально большое поглощение аминокислот на начальных стадиях процесса, превышающее в 2–5 раза обменную емкость. Установлено, что этот эффект связан с явлением необменного поглощения аминокислоты. Необменное поглощение охарактеризовано коэффициентами распределения K_p. Предложена схема поглощения аминокислот по ионообменному и необменному механизму на основании данных кинетики сорбции и ИК-спектроскопии.

Изучение кинетики ионного обмена представляет существенный интерес, так как помимо информации, используемой при разработке методов выделения и очистки веществ, дает возможность уточнить лежащие в основе теории представления о природе и механизме процессов сорбции, о структуре и свойствах ионитов [1].

Особенный интерес представляет кинетика сорбции биологически активных веществ, а именно аминокислот. Процессы поглощения аминокислот ионитами относятся к весьма сложным, так как в фазе сорбента наряду с кулоновскими силами имеют место дополнительные межмолекулярные взаимодействия [2–5]. Кроме этого, выделение соединений данного типа из смесей сопровождается рядом побочных явлений. Раскрытие закономерностей, наблюдаемых в подобных системах, позволит отказаться от эмпирического пути выбора ионообменников и условий сорбционных процессов. Сведения о кинетических характеристиках аминокислот при поглощении их ионитами малочисленны и противоречивы [6]. Поэтому цель данной работы – изучение кинетики сорбции катионитом КУ-2-8 в H^+-форме аминокислот, принадлежащих к различным классам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические кривые сорбции аминокислот получали методом ограниченного объема [5]. Контроль за их содержанием во внешнем растворе проводили в начале сорбции через 1–2 мин, а затем через 5 мин в течение 5–7 ч. Концентрацию аминокислот определяли спектрофотометрически и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [7]. Точность определения составляла ~3–5%.

Для исследования были выбраны аминокислоты, принадлежащие к различным классам: ароматические – фенилаланин, тирозин, триптофан; гетероциклическая – гистидин, моноаминокарбоновая – валин. В условиях нашего эксперимента они находились в растворе в форме катионов или цвиттер-ионов (табл. 1). Их концентрация изменялась от 0.002 до 0.100 моль/л.

Данные кинетического эксперимента представляли в виде зависимости количества сорбированной аминокислоты (Q) от времени (t) или степени завершенности процесса $F = Q_t/Q_\infty$ от времени (t). Для количественной оценки процессов необменного поглощения аминокислот использовали коэффициент распределения K_p. Это отношение количества вещества, сорбированного 1 мл набухшего ионита, к количеству этого вещества в 1 мл внешнего раствора [4]. Скорость ионообменной сорбции аминокислот оценивали величинами эффективных коэффициентов диффузии ($D_{эфф}$). Исходя из того, что в условиях нашего эксперимента имеет место внутридиффузионный меха-

Таблица 1. Зависимость ионной формы аминокислоты от pH раствора

Аминокислота	pH	Форма
Валин	1.00	однозарядный катион
	6.30	цвиттер-ион
Фенилаланин	1.00	однозарядный катион
	5.90	цвиттер-ион
Гистидин	4.40	однозарядный катион
	5.92	цвиттер-ион
Триптофан	4.30	цвиттер-ион
Тирозин	6.65	цвиттер-ион

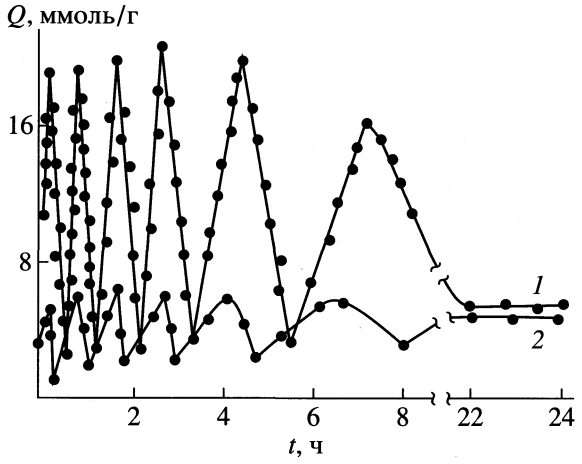


Рис. 1. Зависимость количества сорбированного фенилаланина Q от времени t при его концентрации в растворе 0.100 (*1*) и 0.002 моль/л (*2*).

низм кинетики сорбции, величину $D_{эфф}$ рассчитывали по формуле:

$$Fo = D_{эфф}t\pi^2/r_0,$$

где r_0 – радиус гранул катионита, см; Fo – числа Фурье. Таблицы значений Fo приведены в работе [6].

Инфракрасные спектры снимали на приборе "Specord 75 IR" (Германия) в интервале частот 4000–400 $см^{-1}$. Образцы ионитов и аминокислот представляли собой прессованные таблетки с KBr в соотношении 1 : 100 [4]. Расчет интенсивности пиков проводили методом базисной линии по отношении к максимуму 2960 $см^{-1}$, характеризующему валентные колебания метильных групп.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 1, кинетические кривые сорбции аминокислот имеют не плавный характер, а вид затухающей волны. Для всех рассматриваемых аминокислот, уже после 15–20 с контакта катионита с раствором наблюдается сначала аномально большое поглощение, превышающее в 2–5 раза обменную емкость ионита, а затем отток аминокислот из фазы смолы. На протяжении всего процесса обмена периоды сорбция–десорбция повторяются многократно, причем в начале обмена они составляют 3–5 мин, т.е. сменяют друг друга с большой скоростью. С увеличением времени контакта катионита с раствором аминокислот период следования максимумов и минимумов поглощения увеличивается. И через 22–24 ч количество сорбированной аминокислоты становится постоянным, незначительно превышающим величину обменной емкости ионита.

Аномальное увеличение или уменьшение содержания аминокислоты в фазе катионита в ходе кинетического эксперимента отмечается нами впервые. На наш взгляд, этот эффект связан с явлением необменного поглощения аминокислот. Ионит, приведенный в контакт с исходным раствором, способен поглощать аминокислоты, как и растворитель, в молекулярной форме. Происходит их распределение между жидкой фазой в ионите и внешним раствором. Известно [2], что адсорбция слабых электролитов, таких как органические кислоты и спирты, может быть необычайно высокой и значительно превышать обменную емкость ионита. Это и наблюдается в нашем эксперименте.

Как видно из кинетической кривой (рис. 1), при необменном поглощении аминокислот концентрация их в фазе смолы оказывается значительно выше, чем во внешнем растворе, и происходит ее выравнивание. Ионит "выталкивает" необменно сорбированную аминокислоту. Затем процессы сорбции–десорбции повторяются многократно.

Как следует из полученных кинетических кривых, наблюдается отток не всей необменно поглощенной аминокислоты. Часть ее остается в фазе ионита, так как поглощается за счет реакции ионного обмена, т.е. идет сорбция катионов аминокислот по ионному механизму (минимум на кинетических кривых). Видимо, это связано с тем, что аминокислота в фазе сорбента, где концентрация ионов водорода высока (pH < 1), переходит из цвиттер-ионной формы в форму катиона [3], поэтому помимо необменного поглощения аминокислот происходит их сорбция по ионообменному механизму.

Реакцию ионного обмена на первом этапе можно представить в следующем виде:

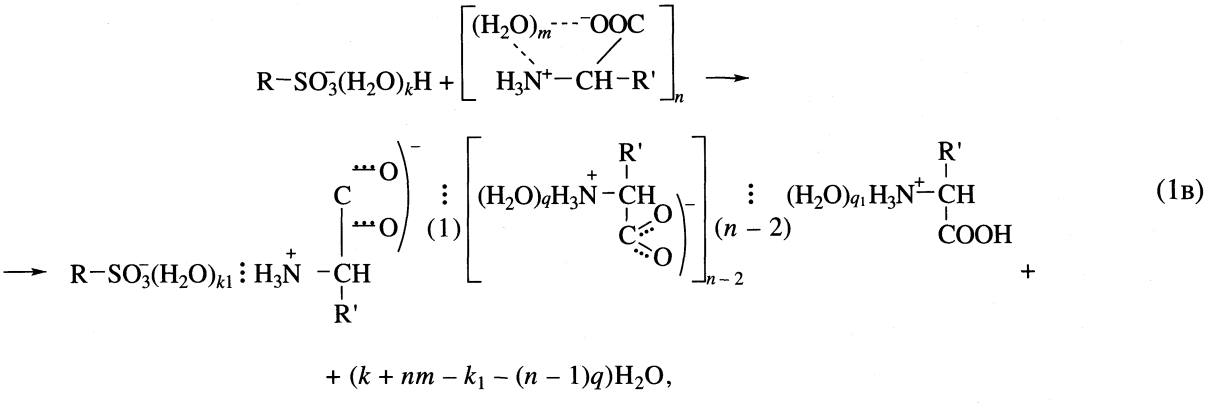
$$R{-}SO_3^-(H_2O)_pH^+ + H_3N^+{-}\underset{\displaystyle (H_2O)_m \cdots \; {}^-OOC}{\overset{\displaystyle \diagdown \quad \diagup}{CH}}{-}R' \longrightarrow \quad (1а)$$

$$\longrightarrow R{-}SO_3^-(H_2O)_k : H_3\overset{+}{N}{-}\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}{-}R' + (p + m - k)H_2O,$$

где R и R' – радикал матрицы ионита и радикал аминокислоты соответственно,

$$R{-}SO_3^-(H_2O)_pH^+ + H_3N^+{-}\underset{\displaystyle (H_2O)_m \cdots \; {}^-OOC}{\overset{\displaystyle \diagdown \quad \diagup}{CH}}{-}R' \longrightarrow \quad (1б)$$

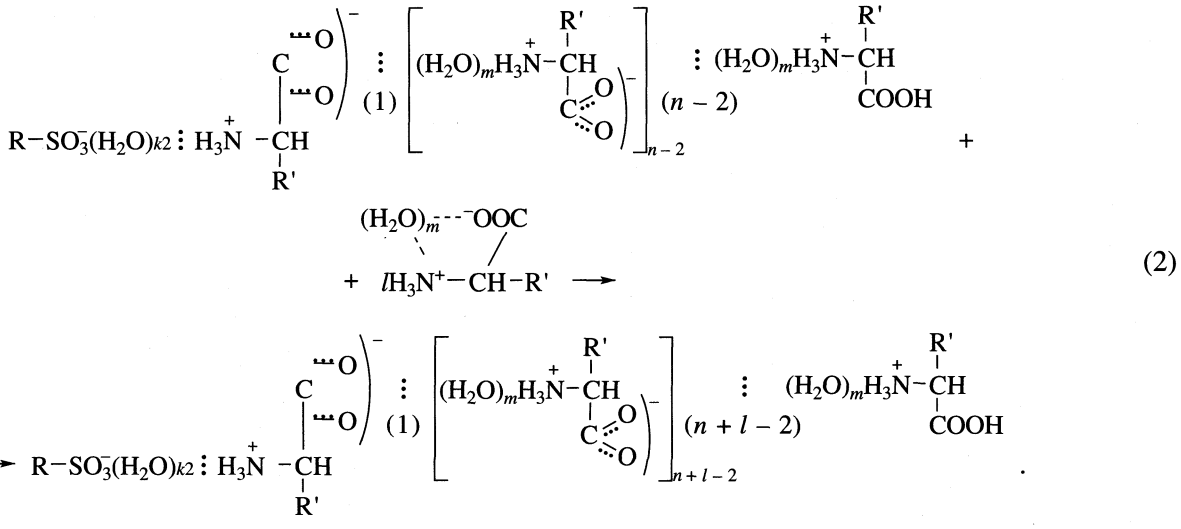
$$\longrightarrow R{-}SO_3^-(H_2O)_k : H_3\overset{+}{N}{-}\underset{\displaystyle COO^- : (H_3O)^+}{\overset{\displaystyle |}{CH}}{-}R' + (p + m - k - 1)H_2O,$$



(1в)

т.е. образуется ионная связь сульфогруппы ионита с катионом аминокислоты.

Наряду с ионообменной сорбцией идет молекулярное поглощение по схеме:



(2)

При разрыве менее прочных связей $COO^-(H_2O)_mN^+H_3$ происходит десорбция аминокислоты из фазы ионита. При этом возможно разрушение связей в различных положениях: 1, $n-2$ или $n+l-2$. Возникает избыточный отрицательный заряд на матрице сорбента в аминокислотной форме. Это приводит к новому "втягиванию" аминокислоты в фазу ионита. Следует заметить, что немаловажную роль в этом процессе может играть ион водорода, обладающий аномально высокой подвижностью. В начальные моменты времени процессы сорбции происходят в поверхностных слоях ионита. Ион водорода, связанный с сульфогруппой, находящейся более глубоко в ионообменнике, может "перескакивать" к образовавшейся группе COO^- с образованием более сильной связи в группе COOH или способствовать разрыву связи $COO^-(H_2O)_mN^+H_3$, что также приводит к образованию COOH-группы. Дальше сорбция идет либо по ионообменному механизму (реакции (1а)–(1в)), либо по схеме (2).

С увеличением времени контакта доля ионообменно сорбированной аминокислоты возрастает. Это подтверждают наши данные: количество сорбированной аминокислоты, соответствующее точкам минимумов на кинетической кривой, растет с увеличением времени (рис. 1). Справедливость изложенного подтверждают результаты анализа ИК-спектров образцов аминокислоты, катионита, контактирующего с раствором аминокислоты в течение 1.5 мин, и ионообменника, контактирующего 24 ч с фенилаланином. В случае чистой аминокислоты, не контактирующей с ионитом, интенсивность пиков 1610 $см^{-1}$ (колебания NH_3^+-группы) и 1530 $см^{-1}$ (колебания COO^--группы) намного превышает максимумы при тех же частотах для аминокислоты в фазе катионита. Интенсивность же пика 1700 $см^{-1}$ (колебания C=O в недиссоциированной HOOC-группе) [4] очень мала, что подтверждает общеизвестный факт: при pH 4–6 аминокислота в растворе преимущественно находится в виде цвиттер-иона. При контакте в течение 1.5 мин интенсивность пиков 1700, 1610 и 1530 $см^{-1}$ значительно ниже, чем интенсивность максимумов при тех же частотах для

Таблица 2. Относительное изменение интенсивности спектральных линий для фенилаланина (1) и ионита, контактирующего с аминокислотой 1.5 мин и 24 ч соответственно (2, 3)

N	ν = 1530	ν = 1600	ν = 1700	ν = 2550	ν = 3120	ν = 3185	ν = 3350
1	93.0	87.0	9.3	64.0	–	–	–
2	22.0	24.7	26.7	17.3	34.7	33.3	42.0
3	31.3	28.0	38.0	34.7	61.3	56.0	64.0

Примечание. Приведены величины пропускания $A = (I_\nu/I_{2960}) \times 100\%$, ν – волновое число, $см^{-1}$.

случая контакта ионита с аминокислотой в течение 24 ч. Это свидетельствует о том, что с течением времени происходит увеличение количества ионообменно сорбированной аминокислоты. Таким образом, при контакте с ионитом увеличивается доля аминокислоты в форме катиона, что способствует протеканию реакции ионного обмена. Кроме того, с течением времени происходит увеличение интенсивности пиков, соответствующих колебаниям молекул воды, связанных с группами $–COO^-$, –COOH и $–NH_3^+$ (3120, 3185 и 3350 $см^{-1}$ соответственно), см. рис. 2, табл. 2. Аномальный эффект поглощения наблюдался и для других аминокислот.

В то же время во "внутреннем растворе" содержится большое количество "свободной" аминокислоты. При этом идет взаимодействие присоединенной и свободной аминокислот за счет водородных связей с образованием более плотной трехмерной структуры (необменная сорбция):

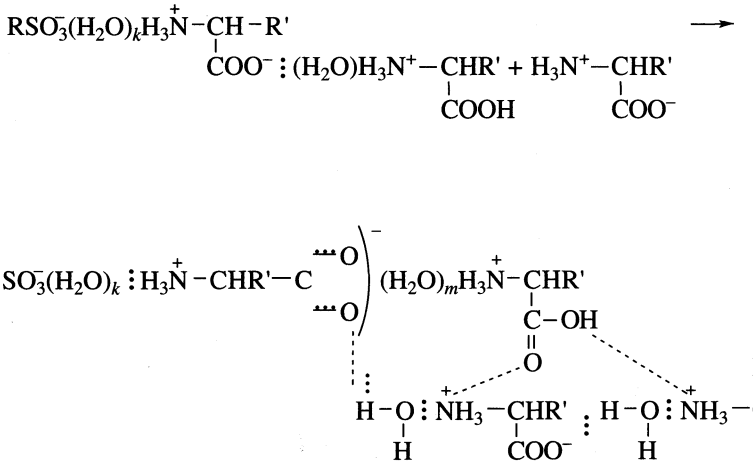


Таблица 3. Изменение константы распределения и коэффициентов диффузии в зависимости от pH и концентрации раствора *c*

Аминокислота	*c*, моль/л	pH	ΔK_p	$D_{эфф} \times 10^8$, $см^2/с$
Тирозин	0.002	6.6	3500–4000	6.5
Триптофан	0.002	4.3	2500–3000	1.0
	0.050	4.3	280–320	
Фенилаланин	0.002	5.9	2400–2600	11.5
	0.100	5.9	800–930	
	0.100	1.0	1100–1250	
Гистидин	0.002	4.4	1900–2200	0.3
	0.100	4.4	270–320	
	0.050	4.4	380–450	
Валин	0.002	6.3	2250–2350	10.2
	0.100	6.3	800–900	
	0.100	1.0	950–1070	

Такой характер взаимодействия подтверждается наличием на ИК-спектрах пиков с частотами 2500–2530 $см^{-1}$ (колебания связи $COO^-\cdots NH_3^+$) и ростом их интенсивности при увеличении времени контакта (рис. 2, табл. 2).

Необменное поглощение мы характеризовали коэффициентами распределения K_p. Эту величину рассчитывали для точек максимумов в предположении об установлении здесь локального равновесия. Величина K_p в нашем кинетическом эксперименте не остается постоянной: в начале процесса она велика, а затем уменьшается. Поэтому мы будем говорить об интервале изменения K_p (рис. 1, табл. 3).

Анализ полученных данных показал, что величина коэффициента распределения, а следовательно, и количество необменно поглощенной аминокислоты зависит от ее типа, растворимос-

ти, концентрации внешнего раствора и pH. Коэффициенты распределения для ароматических аминокислот больше по величине, чем для гетероциклической (гистидин) и моноаминокарбоновой (валин). Это вполне закономерно, если учесть тот факт, что структурные составляющие ароматических аминокислот и матрицы ионита подобны друг другу. Поэтому соединения, содержащие бензольное кольцо, в большей степени сорбируются сульфокатионитами необменно. Коэффициенты распределения для валина выше, чем для гистидина. Это может быть связано с тем, что гистидин присутствует в растворе в виде однозарядного катиона, а по теории необменного поглощения ионизированные соединения сорбируются хуже нейтральных.

Для ароматических аминокислот величины полученных коэффициентов распределения возрастают в ряду фенилаланин, триптофан, тирозин. В такой же последовательности уменьшается их растворимость и возрастает K_p. С увеличением концентрации внешнего раствора значение K_p уменьшается [2, 5]. Выявленные закономерности коррелируют с общими правилами необменного поглощения органических кислот ионитами [5], что подтверждает аналогичный механизм сорбции аминокислот сульфокатионитом КУ-2-8.

Особо следует отметить влияние величины pH на коэффициент распределения аминокислот. При сорбции валина и фенилаланина из растворов равных концентраций уменьшение pH до единицы приводит к увеличению K_p. В этих условиях аминокислоты находятся в форме однозарядных катионов (табл. 1), и поглощение их по необменному механизму должно быть меньшим. Поэтому наблюдаемый рост величины K_p может быть связан с явлением ионоэксклюзионного поглощения аминокислот гелевым ионитом [6].

Полагая, что количество поглощенной аминокислоты по ионообменному механизму будет отражать огибающая по точкам минимумов на кинетической кривой сорбции, мы оценивали скорость процесса. Данные, представленные в виде зависимости степени завершения процесса (F) от времени (t) дают представление об относительной скорости ионообменной сорбции аминокислот, которая возрастает в ряду гистидин–триптофан–тирозин–валин–фенилаланин (рис. 3).

Полученные величины коэффициентов взаимодиффузии (табл. 3) составляют 10^{-8}–10^{-9}, что вполне согласуется с имеющимися в литературе представлениями о более медленной диффузии органических ионов в фазе ионитов по сравнению с ионами металлов. Последнее дает основание полагать, что примененный нами способ выделения ионообменной составляющей из кинетической кривой сорбции, является вполне правомерным.

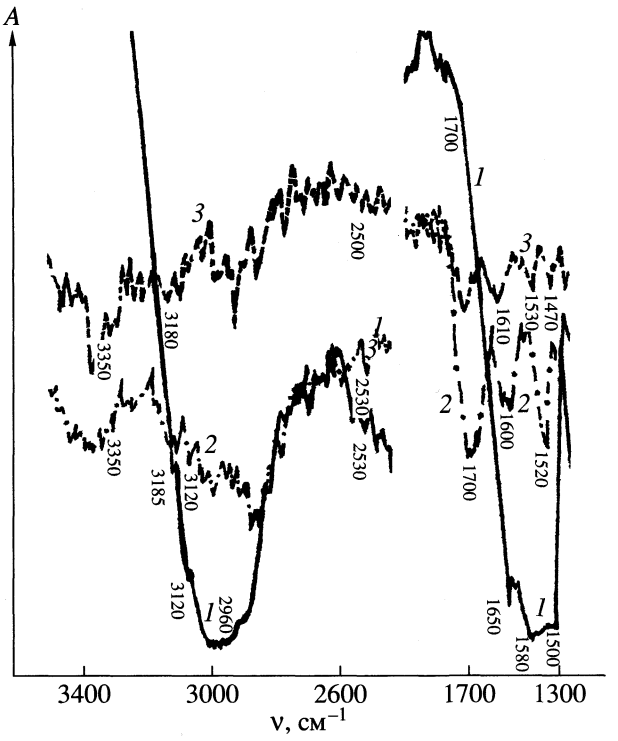


Рис. 2. ИК-спектры (A – пропускание, ν – волновое число) образцов (температура высушивания 25°C): *1* – фенилаланина; *2* и *3* – ионита, контактирующего с аминокислотой 1.5 мин и 24 ч соответственно.

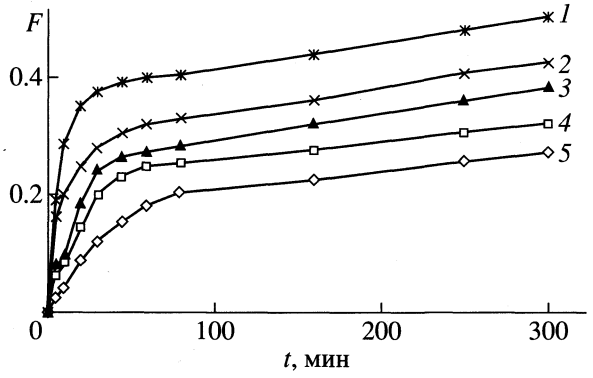


Рис. 3. Зависимости степени завершенности процесса (F) от времени (t); *1* – фенилаланин, *2* – тирозин, *3* – триптофан, *4* – валин, *5* – гистидин; концентрация растворов 0.002 моль/л.

Таким образом, процесс сорбции аминокислот катионитом КУ-2-8 является сложным. Помимо ионообменной сорбции наблюдается значительное необменное поглощение аминокислот. Количество необменного поглощения превышает обменную емкость катионита. Разрыв и образование

водородных связей и гидрофобных взаимодействий между ионами и молекулами сорбата в фазе ионита приводит к появлению на кинетических кривых максимумов и минимумов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кокотов Ю.А, Золотарев П.П., Елькин Г.Э.* Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986. 280 с.
2. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
3. *Либисон Г.С., Савицкая Е.М., Брус В.П.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37 № 3. С. 126.
4. *Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А.* Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
5. *Риман В., Уолтон Г.* Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. 375 с.
6. *Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К.* Ионная хроматография: Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 224 с.
7. *Шатаева Л.К., Кузнецова М.М., Елькин Г.Э.* Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Химия, 1979. 286 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 329–332

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544:547:27

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ХРОМАТОМЕМБРАННОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХЕМОСОРБЦИИ МИКРОПРИМЕСЕЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2001 г. О. В. Родинков, Л. Н. Москвин

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 27.05.99 г.

Предложены физико-химическая модель и математическое описание процесса хроматомембранной жидкостной абсорбции микропримесей из потока газовой фазы, который сопровождается химическим связыванием сорбатов. Адекватность предложенной модели проиллюстрирована на примере абсорбции формальдегида водой и водным раствором бисульфита натрия.

Динамическая абсорбция микропримесей газообразных веществ из потока газовой фазы жидкими поглотительными растворами – один из наиболее распространенных приемов пробоподготовки в анализе воздуха [1, 2]. Эффективность абсорбции определяется степенью диспергирования жидкой фазы и при прочих равных условиях увеличивается с ростом площади межфазной поверхности в системе жидкость–газ [3]. Это делает очевидными преимущества хроматографического варианта абсорбции, когда абсорбирующая жидкость находится на поверхности пористого носителя. При этом жидкая фаза может находиться: 1) в микро- и мезопорах смачиваемого носителя и прочно удерживаться адгезионными силами (фронтальный вариант традиционной газо-жидкостной хроматографии [4, 5]); 2) в макропорах несмачиваемого носителя, оставляя свободными микро- и мезопоры для потока газовой фазы (вариант хроматомембранной абсорбции [6, 7]). Оба варианта обладают близкой эффективностью и могут быть описаны в рамках теории эквивалентных теоретических тарелок [7].

Цель настоящего исследования – разработка тарелочной модели абсорбции микропримесей веществ из потока газа, сопровождающейся химическим связыванием сорбатов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Согласно теории эквивалентных теоретических тарелок, хроматографическая колонка представляется в виде ряда одинаковых последовательно соединенных тарелок, в каждой из которых устанавливается межфазное равновесие [8]. В случае газо-жидкостной хроматографии тарелка может рассматриваться как идеальный единичный абсорбер, в котором бесконечно малый объем подвижной газовой фазы dV мгновенно перемешивается в объеме газовой фазы (V_G) и приходит в равновесие со всем объемом жидкой фазы в тарелке-абсорбере (V_L). При этом дифференциальное уравнение материального баланса для i-й тарелки может быть записано в виде [9]

$$c_{i-1}dV = V_L dc_{Li} + V_G dc_i + c_i dV, \quad (1)$$

где c_{i-1} и c_i – концентрация компонента в подвижной газовой фазе $(i-1)$- и i-й тарелок соответственно, моль/дм^3; V – объем газовой фазы, прошедшей через тарелку, дм^3; c_{Li} – концентрация компонента в стационарной жидкой фазе i-й тарелки, моль/дм^3. В соответствии с условием равновесия

$$c_{Li} = Kc_i, \quad (2)$$

где K – коэффициент распределения сорбата (безразмерная величина, равная отношению его концентрации в стационарной жидкой фазе к концентрации в подвижной газовой фазе при равновесии). В случае химического взаимодействия сорбата в правую часть уравнения (1) необходимо ввести слагаемое, отражающее указанный процесс:

$$c_{i-1}dV = V_L K dc_i + V_G dc_i + c_i dV + V_L v_{cr} dt, \quad (3)$$

где v_{cr} – скорость химической реакции сорбата, моль/(дм^3 мин); t – время хемосорбции, мин. Учитывая ничтожно малую концентрацию сорбата в жидкой фазе по сравнению с концентрацией реагента, можно пренебречь изменением концентрации реагента в процессе хемосорбции. При этом условии химическая реакция взаимодействия сорбата с реагентом может рассматриваться как реакция псевдопервого порядка [10], скорость которой прямо пропорциональна концентрации сорбата в жидкой фазе:

$$v_{cr} = kc_{Li} = kKc_i, \quad (4)$$

где k – формальная константа скорости реакции сорбата с реагентом, мин$^{-1}$. Время хемосорбции t

связано с объемной скоростью газовой фазы через тарелку (W, дм^3/мин) очевидным соотношением:

$$t = V/W. \quad (5)$$

При постоянной объемной скорости газовой фазы можем записать

$$dt = dV/W. \quad (6)$$

Подставив выражения (4) и (6) в уравнение (3) и проделав несложные преобразования, приходим к следующему дифференциальному уравнению:

$$(c_{i-1} - c_i - V_L k K c_i/W)dV = (V_L K + V_G)dc_i. \quad (7)$$

Введя обозначения:

$$r = V_L k K/W, \quad (8)$$

$$a = V_L K + V_G, \quad (9)$$

можно записать

$$[a/(c_{i-1} - c_i - rc_i)]dc_i = dV. \quad (10)$$

В случае абсорбции микропримесей изотерма распределения как правило линейна, и интегрирование подобного уравнения не представляет особых трудностей. В частности, для первой тарелки ($c_i = c_1$), на вход которой постоянно подается проба газа с концентрацией сорбата c_0, имеем $c_{i-1} = c_0$. Интегрируя уравнение (10) и вычисляя константу интегрирования, исходя из условия $c_1 = 0$ при $V = 0$, приходим к следующему решению:

$$c_1 = c_0\{1 - \exp[-(V/a)(r+1)]\}/(r+1). \quad (11)$$

Подставив в уравнение (10) вместо c_{i-1} найденное решение (11) для первой тарелки и проинтегрировав полученное уравнение, можно найти взаимосвязь между концентрациями сорбата на выходе из второй тарелки c_2 и в пробе c_0:

$$c_2 = c_0\{1 - \exp[-(V/a)(r+1)] \times \times [1 + (V/a)(r+1)]\}/(r+1)^2. \quad (12)$$

Нетрудно убедиться, что взаимосвязь между концентрацией сорбата на выходе из абсорбирующей системы c, содержащей n тарелок, и c_0 может быть выражена следующим уравнением:

$$c = c_0\left\{1 - \exp[-(V/a)(r+1)] \times \times \sum_{S=0}^{n-1}[(V/a)(r+1)]^S/S!\right\}/(r+1)^n, \quad (13)$$

где S – счетчик суммирования; ! – символ факториала. Для выяснения влияния числа тарелок n на эффективность динамической абсорбции при одном и том же объеме абсорбента в абсорбционной системе V_L' ($V_L' = nV_L$) целесообразно перейти к новым константам:

$$A = (KV_L' + V_G') = na, \quad (14)$$

$$R = V_L' kK/W = rn, \quad (15)$$

где V_G' – объем газовой фазы в абсорбционной системе ($V_G' = nV_G$). Используя обозначения (14) и (15), из уравнения (13) получаем

$$c = c_0\left\{1 - \exp[-(nV/A)(R/n+1)] \times \times \sum_{S=0}^{n-1}[(nV/A)(R/n+1)]^S/S!\right\}/(R/n+1)^n. \quad (16)$$

Полученное уравнение позволяет оценить отношение концентраций сорбата на выходе и входе в абсорбционную систему в зависимости от объема пропущенной пробы при известных значениях коэффициента распределения сорбата K, объема жидкого абсорбента в ячейке V_L', константы скорости химической реакции сорбата с реагентом k, объемной скорости пробы через ячейку W и числа эквивалентных теоретических тарелок n.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью проверки адекватности предложенной модели проводили изучение динамической абсорбции формальдегида из потока воздуха водой и водным раствором $NaHSO_3$ (10 г/дм^3) в хроматомембранной ячейке и абсорбере с пластинкой из пористого стекла при барботировании, заполненных равными объемами абсорбирующего раствора $V_L' = 1.3$ см^3. Выбор формальдегида и бисульфата натрия обусловлен тем, что скорость их химического взаимодействия в водном растворе сопоставима со скоростью растворения формальдегида в воде. Модельные воздушные смеси формальдегида (0.5 мг/дм^3) получали путем барботирования потока воздуха через водный раствор формальдегида (3.5 г/дм^3). Регулирование и поддержание расхода воздуха осуществляли с помощью регулятора расхода газа газового хроматографа, измерение расхода – мыльно-пленочным расходомером.

Измеряли концентрации формальдегида в потоке воздуха на входе (c_0) и выходе (c) из хроматомембранной ячейки и абсорбера. С этой целью соответствующие потоки направляли в дозирующую петлю газового хроматографа ЛХМ-80, снабженного пламенно-ионизационным детектором, мало чувствительным к парам воды, и насадочной колонкой с хромосорбом-101 (100 × 0.3 см).

Определяли зависимости величины c/c_0 от объема пропущенной пробы V (выходные кривые удерживания). На основании результатов хроматографического анализа было установлено постоянство концентрации формальдегида на входе в абсорбирующую систему в течение проведения эксперимента, а коэффициент распределения (K) формальдегида между водной и газовой фазой при 20°C составлял 6900 ± 300.

Экспериментальные подробности проведения хроматомембранной абсорбции изложены ранее [7]. В настоящей работе использовали хроматомембранную ячейку с массообменным слоем из бипористого политетрафторэтилена, имеющего размеры 10 × 1 × 0.5 см. Площадь поперечного сечения, перпендикулярного потоку воздуха, составляла 10 см^2, высота слоя – 0.5 см.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из уравнения (16), в зависимости от величины R можно выделить два крайних случая. При $R/n \ll 1$, т.е. когда скорость химической реакции пренебрежимо мала или химическое связывание сорбата вообще отсутствует ($R = 0$, уравнение (16) преобразуется в аналогичное предложенному ранее [11] для описания процесса многоступенчатой газовой экстракции:

$$c = c_0\left[1 - \exp(-nV/A)\sum_{S=0}^{n-1}(nV/A)^S/S!\right]. \qquad (17)$$

В соответствии с выражением (17), при прочих равных условиях концентрация сорбата на выходе из абсорбирующей системы c должна существенно уменьшаться с ростом числа эквивалентных теоретических тарелок n. Это подтверждается экспериментальными данными, представленными на рис. 1, где сопоставлены выходные кривые удерживания формальдегида при барботировании (когда максимально возможное значение $n = 1$) и в хроматомембранной ячейке, в которой для исследованного диапазона линейных скоростей потока воздуха согласно ранее [7] полученным результатам $n \approx 2$. На этом же рисунке приведены зависимости, рассчитанные по уравнению (17) для $n = 1$ и 2.

В случае достаточно быстрого химического связывания сорбата, т.е. когда $R/n \gg 1$, при любых значениях nV/A из уравнения (16) следует, что

$$c < c_0(n/R)^n. \qquad (18)$$

При достаточно больших значениях объема пропущенной пробы V вместо неравенства (18) можно использовать приближенное равенство:

$$c \approx c_0(n/R)^n = c_0(nW/V'_L kK)^n. \qquad (19)$$

Справедливость предложенной физико-химической модели и выражений (18) и (19) подтверждается экспериментальными данными, рис. 2, где приведены выходные кривые удерживания формальдегида водным раствором бисульфита натрия. Как видно из рис. 2, на всех полученных зависимостях, начиная с определенных значений V, имеется область, в которой проскоковая концентрация формальдегида практически не зависит от объема пропущенной пробы. В этой области, поскольку величина $V'_L kK$ является постоянной, в соответствии с выражением (19), при равных расходах пробы W (кривые *1'* и *2*) различия в проскоковых концентрациях определяются различной эффективностью массообмена в системе жидкость–газ (различным числом тарелок n), а при

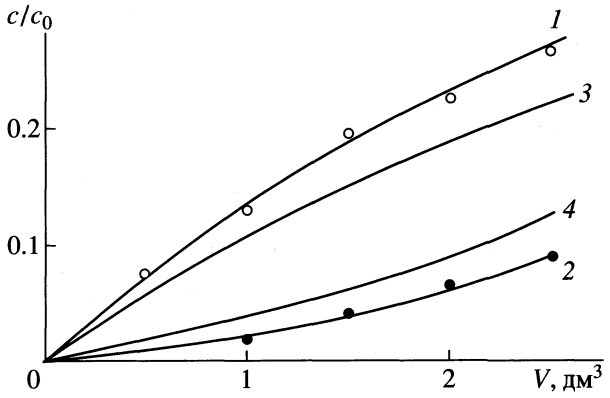


Рис. 1. Выходные кривые абсорбционного удерживания формальдегида водой из потока воздуха, W = = 50 дм^3/мин, V'_L = 1.3 см^3; *1* – барботирование, *2* – хроматомембранная абсорбция, *3* и *4* – выходные кривые, рассчитанные по уравнению (17) для n = 1 и 2 соответственно.

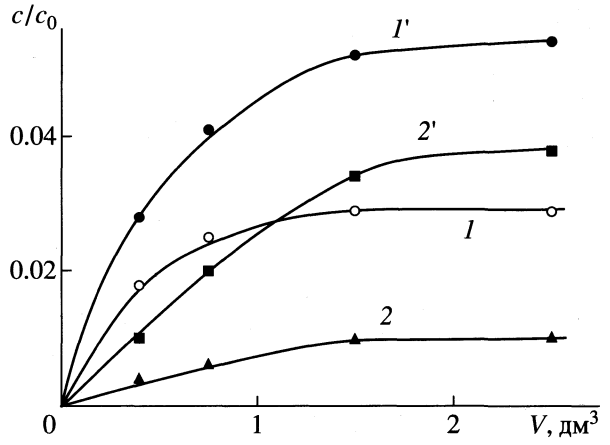


Рис. 2. Выходные кривые абсорбционного удерживания формальдегида водным раствором бисульфита натрия; *1* и *1'* – барботирование при W = 50 и 100 дм^3/мин; *2* и *2'* – хроматомембранная абсорбция при W = 100 и 200 дм^3/мин соответственно.

одинаковой эффективности массообмена (кривые *1* и *1'*, *2* и *2'*) – различными расходами пробы.

В частности, если допустить, что для барботирования при $W = 50$ см^3/мин значение $n = 1$, то исходя из экспериментально полученного для области плато значения $c/c_0 = 0.028$ (кривая *1*) и уравнения (19), округляя результаты вычислений до двух значащих цифр, получаем $V_L' kK = 1800$ см^3/мин. Подставив это значение в уравнение (19), при $W = 100$ см^3/мин и $n = 2$ получаем $c/c_0 = 0.012$, а при $W = 200$ см^3/мин и $n = 2$ величина $c/c_0 = 0.049$. С учетом экспериментальных погрешностей, рассчитанные подобным образом значения c/c_0 удовлетворительно совпадают с экспериментально найденными (см. кривые *2* и *2'* соответственно). Это также свидетельствует в пользу адекватности предложенной модели.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку настоящей работы (код проекта № 99-03-32654).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Муравьева С.И., Буковский М.И., Прохорова Е.К. и др.* Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Химия, 1991. 368 с.
2. *Другов Ю.С., Беликов А.Б., Дьякова Г.А., Тульчинский В.М.* Методы анализа загрязнений воздуха. М.: Химия, 1984. 384 с.
3. *Рамм В.М.* Абсорбция газов. М.: Химия, 1976. С. 30.
4. *Novak J., Vasak V., Janak J.* // Anal. Chem. 1965. V. 37. P. 660.
5. *Vitenberg A.G.* // J. Chromatogr. 1991. V. 556. P. 1.
6. *Москвин Л.Н., Родинков О.В., Катрузов А.Н.* // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 8. С. 835.
7. *Родинков О.В., Москвин Л.Н., Синицына Т.В., Григорьев Г.Л.* // Там же. 1998. Т. 53. № 4. С. 373.
8. *Кейлеманс А.* Хроматография газов: Пер. с англ. / Под ред. С.З. Рогинского. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. С. 168.
9. *Гольберт К.А., Вигдергауз М.С.* Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. С. 46.
10. *Киреев В.А.* Курс физической химии. М.: Химия, 1975. С. 632.
11. *Мариничев А.Н., Витенберг А.Г.* // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 10. С. 2385.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 333–341

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИДИФФУЗИОННОГО ПРОЦЕССА ДЛЯ ТЕРНАРНОГО ОБМЕНА РАВНОВАЛЕНТНЫХ ПРОТИВОИОНОВ ПРИ ИХ ОДИНАКОВЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ПОДВИЖНОСТЯХ

© 2001 г. А. И. Калиничев, Е. В. Колотинская

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 12.11.99 г.

Предложенная авторами ранее (для бинарного обмена) модель кинетического процесса распространена на трехкомпонентные селективные системы: варианты обменов трех равновалентных противоионов – (B + E)/$\mathfrak{R}$A ("сорбция") или A/($\mathfrak{R}$B + $\mathfrak{R}$E) ("регенерация"). Основной постулат этой модели представлен положением, что в течение процесса ионного обмена внутри зерна селективного ионита, противоионы i неподвижны в связанном состоянии ($\mathfrak{R}$i) и диффундируют в свободном. Модель основана на уравнениях баланса масс для каждого иона, включая коион (Y), где потоки ионов описаны соотношением Нернста–Планка. На основе компьютерного моделирования проведен теоретический анализ и рассмотрено влияние (при равных диффузионных коэффициентах) трех противоионов ($D_A = D_B = D_E$), констант ассоциации (K_{RA}, K_{RB} и K_{RE}) на движение образующихся в зерне ионита концентрационных волн диффундирующих компонентов (B, E, A, Y) и на скорость внутридиффузионного селективного кинетического процесса в зерне. Результаты влияния основных факторов на движение концентрационных волн в кинетическом процессе представлены в псевдо-трехмерном пространстве {концентрация, радиус, время}. Показано возникновение нестандартного эффекта – максимума на кинетической кривой (сорбция – временная десорбция), который возникает только для обмена – "сорбции" и единственно для одного из двух входящих противоионов B, E, а именно того, который занимает более низкое положение в ряду селективности. На начальном этапе при этом для концентрационных волн происходит вытеснение к центру зерна концентрационной фронтальной волны менее селективного входящего противоиона волной более селективного противоиона.

Обсуждение результатов многочисленных исследований кинетики ионного обмена как для неселективных, так и для селективных систем представлено в ряде оригинальных и обзорных работ [1–4]. Показано, что в большом числе случаев диффузионный механизм кинетического процесса осложнен рядом дополнительных взаимодействий. Большинство работ основано на соотношениях Нернста–Планка для потоков обменивающихся противоионов. При этом отмечено значительное влияние электрического поля в зерне ионита на скорость кинетического процесса [1–7].

Теоретические рассмотрения [1–3, 5–8] основываются на предположении о том, что обменивающиеся ионы сохраняют свою индивидуальную природу, а процесс состоит в перераспределении вытесняющего (B) и вытесняемого (A) противоионов посредством диффузии между контактирующими фазами ионита и раствора. Такой подход справедлив для большего числа многочисленных ионообменных систем, включая обмен разновалентных ионов в сильнокислотных или сильноосновных формах ионообменника, где скорость обмена определяется взаимодиффузией противооионов B и A в зерне смолы. Для внутридиффузионной кинетической стадии обмен характеризуется образованием или очень резкой подвижной (к центру зерна) границы для прямого селективного обмена – "сорбции": B/$\mathfrak{R}$A (поведение "оболочка–ядро") или размытой границы для обратного процесса ("регенерации"): A/$\mathfrak{R}$B, а закономерности процесса подчиняются так называемому правилу "меньшинства" [1].

Однако, с математической точки зрения, такой подход, основанный только на одном диффузионном уравнении массопереноса для бинарных обменов или двух уравнений – для бинарных и тернарных обменов (где потоки ионов описываются соотношениями Нернста–Планка), становится непригодным для ионного обмена, включающего химические реакции ассоциации между фиксированными группами обменника ($\mathfrak{R}$) и противоионами B, E, A (или противоионами и коионами Y) [1, 2, 4, 8]. Указанные выше осложнения ионообменных кинетических процессов ведут к взаимозависимости потоков диффундирующих ионов, обусловленной так называемыми "интерференционными" эффектами. Интерференционные эффекты диффузантов определяются модифицирующим влиянием общего для компонентов переменного электрического поля, возникающего в зерне ионита [1–12].

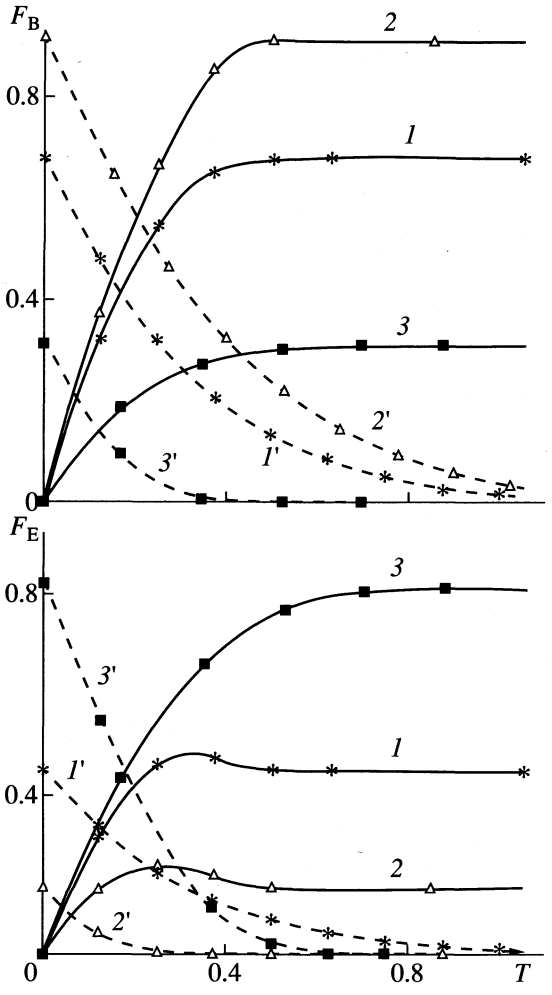


Рис. 1. Кинетические кривые $F_B(T)$, $F_E(T)$, полученные при численных вычислениях для ряда вариантов – от P1 до P3 (*1–3* – "сорбция") и от P1_*re* до P3_*re* (*1'–3'* – "регенерация").

Авторы работ [5–7] представили теорию внутридиффузионного массопереноса ионов в тернарных системах обменов ионов: $H^+/Na^+/Zn^{2+}$ на основе соотношений Нернста–Планка при соотношении коэффициентов диффузии ионов: $D_{Na} > D_H > D_{Zn}$ (без учета коиона). Показано как экспериментально (на ионите Dowex 50WX10 [6]), так и теоретически (с использованием системы двух диффузионных уравнений массопереноса [7]) следующее: при "прямых" обменах ("сорбции"): $[(Na^+ + Zn^{2+})/\Re H]$ или $[(H^+ + Zn^{2+})/\Re Na]$ за счет различий диффузионных подвижностей противоионов концентрационный профиль в зерне и соответствующая кинетическая кривая $F(t)$ для быстрейшего из двух входящих диффундирующих ионов (Na^+ или соответственно H^+) имеют максимумы, т.е. этот ион (Na^+ или H^+) в соответствующие моменты времени движется внутрь зерна против концентрационного градиента за счет сил электрического поля. При "обратном" обмене ("регенерации"): $H^+/(\Re Na + \Re Zn)$ (или другом обмене: $(H^+ + Na^{2+})/\Re Zn$) как на концентрационном профиле, так и на кинетических кривых входящих противоионов максимумы отсутствуют.

В отличие от [5–7], в данной работе такое поведение ионов (наличие максимумов) в тернарной селективной системе обусловлено различием в селективностях компонентов, так как их диффузионные подвижности одинаковы. Влияние селективности на скорость кинетических процессов: как обмена – "сорбции", так и обмена – "регенерации", полученное численными расчетами на основе авторской модели, представлено на рис. 1.

Цель данной работы – рассмотреть на основе авторской модели [4, 13–18] кинетический селективный процесс обменов: $(B + E)/\Re A$ ("сорбция") и $A/(\Re B + \Re E)$ ("регенерация") трех равновалентных противоионов: B, E (которые в обмене – "сорбции" вначале находятся в исходном растворе, а для обмена – "регенерации" – в смоле) и A (который для обмена – "сорбции" вначале находится в смоле, а для обмена – "регенерации" – в растворе). В отличие от ранее представленных результатов той же модели, но для бинарного обмена противоионов: $B/\Re A$ [4, 13–17], в данной работе рассмотрена трехкомпонентная система, описываемая системой трех дифференциальных уравнений баланса масс.

Для исследования кинетического внутридиффузионного процесса при наличии быстрой химической реакции между противоионами B, E, A и фиксированными группами $\Re$ [4, 13–18] в данной работе использован феноменологический подход неравновесной термодинамики [19] с включением уравнений Нернста–Планка для потоков ионов. В рассматриваемой модели соотношения Нернста–Планка применяются в многокомпонентных кинетических системах, и поэтому далее для тернарной ионообменной системы противоионов B, E/A (с учетом коиона Y) решается одновременно связанная система трех нелинейных диффузионных уравнений в частных производных, описывающая процесс массопереноса в нелинейной системе с вариантностью [12] равной трем (i = B, A, Y).

Существует аналогия между определяющими процесс уравнениями баланса масс для многокомпонентной диффузии и многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии [20]. В обоих случаях образуются многокомпонентные концентрационные волны в сорбционной среде. В динамических сорбционных процессах распространяющиеся многокомпонентные волны концентраций разделены в пространстве и движутся в сорбционной среде с различными скоростями. В процессах многокомпонентной диффузии в сорбенте интерпретация многокомпонентных диффундирующих волн несколько отличная [13, 20], так как эти волны не характеризуются скоростями (т.е. не являются "гиперболическими", как в

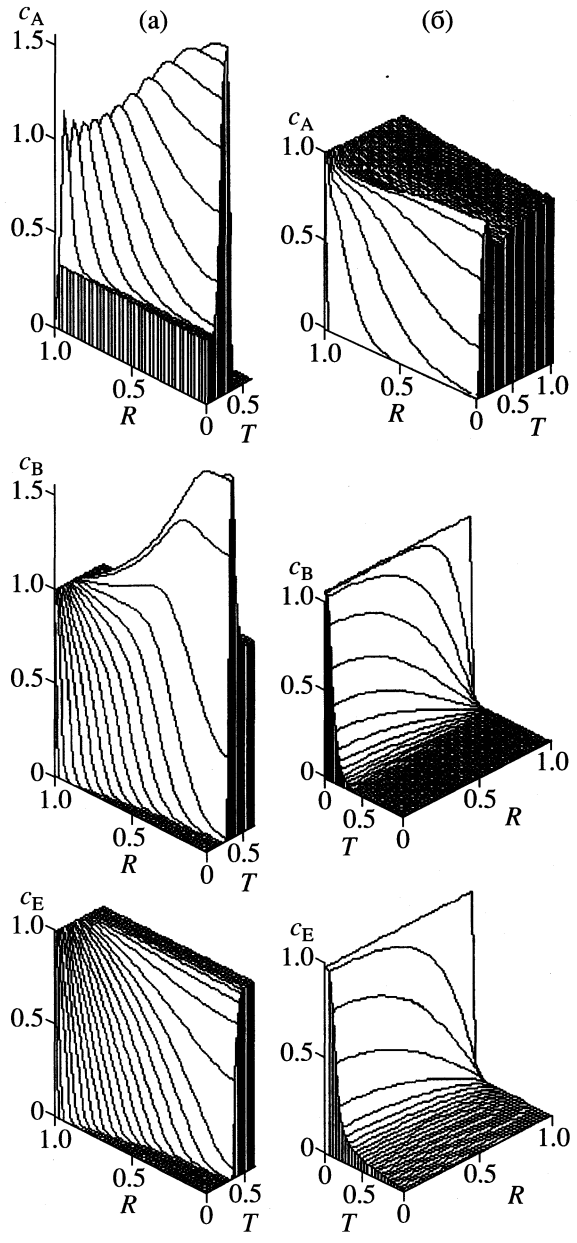


Рис. 2. Расчетные распределения c_A, c_B, c_E) диффундирующих волн внутри зерна ионита для вариантов: а – P1*a* ("сорбция") и б – P1*a_re* ("регенерация") (ряд селективности E > B > A).

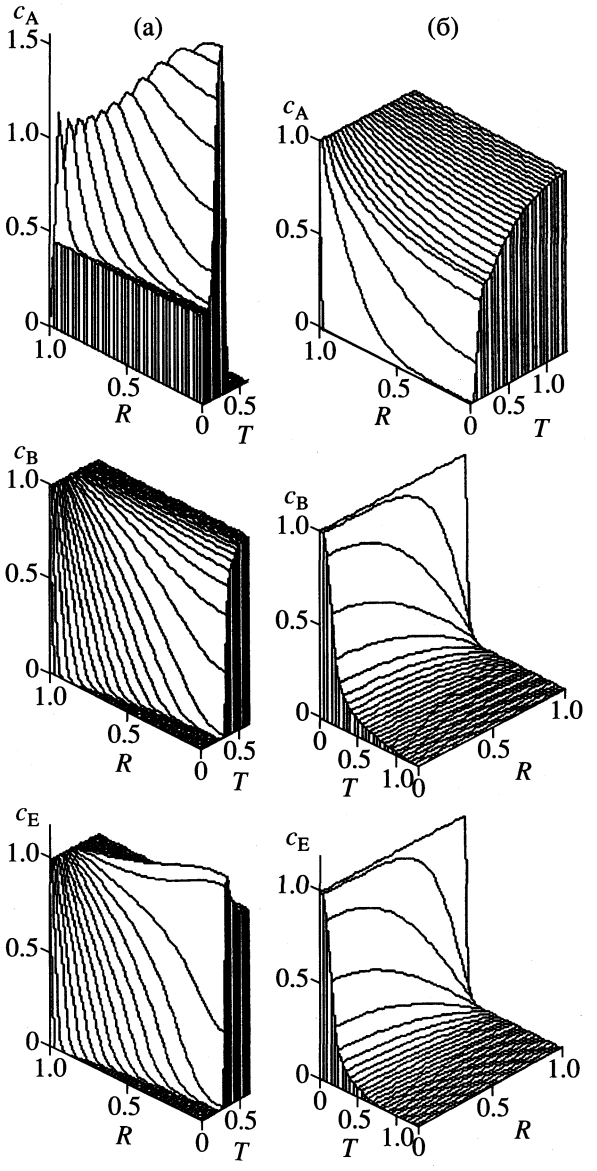


Рис. 3. Расчетные распределения (c_A, c_B, c_E) диффундируемых волн внутри зерна ионита для вариантов: а – P1 ("сорбция") и б – P1_*re* ("регенерация") (ряд селективности B > E > A).

динамических процессах), хотя их распространение и происходит, но только посредством диффундирования). Наличие таких диффузионных волн в зерне сорбента для трех компонентов–противоионов B, E, A – продемонстрировано на рис. 2, 3 с помощью компьютерных расчетов на основе авторской модели многокомпонентной внутридиффузионной ионообменной кинетики в нелинейных селективных системах [4, 11, 13–17].

Для наглядной интерпретации многокомпонентного диффузионного кинетического процесса в работе специально используется современное представление концентрационных распределений в псевдо-трехмерном пространстве: {концентрация c, расстояние R, время T} [13, 17, 18]. Использование в этом пространстве временной оси T (см. рис. 2, 3) позволяет представить протекание процесса во всем временном диапазоне. Это представление процесса показывает распространение упомянутых выше диффузионных концентрационных волн вдоль радиуса ($0 < r < r_0$) зерна ионита с наличием на них максимумов для целого ряда вариантов обменов – "сорбции": (B + E)/ЯA (рис. 2а, 3а). В этих случаях на кинетических кривых также имеются максимумы (рис. 1, F_E – кривые *1*, *2*),

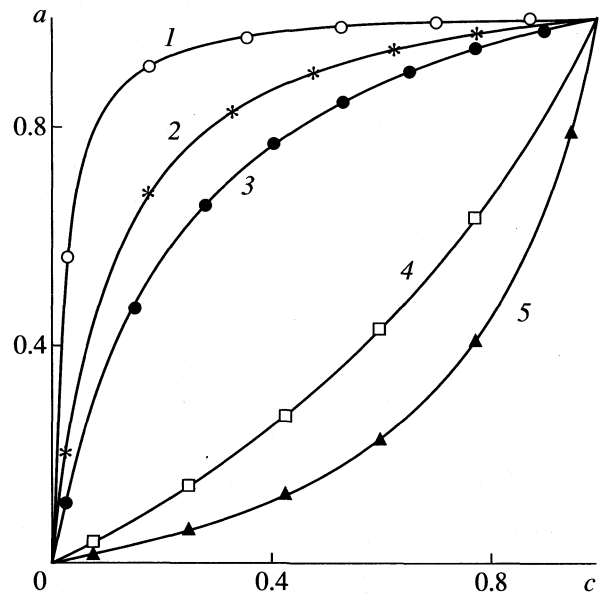


Рис. 4. Ионообменные изотермы для селективного (*1–3*) и неселективного (*4*, *5*) бинарных обменов (B/A; E/A), для нескольких вариантов тернарных систем B/E/A; вариант P1a: *1* (E/A) + *3* (B/A); вариант P1: *2* (B/A) + *3* (E/A); вариант P2: *3* (B/A) + *4* (E/A), вариант P3: *5* (B/A) + *4* (E/A).

обусловленные наличием вначале повышенного потока соответствующего противоиона (того, из двух входящих в зерно типов ионов (B, E), который обладает наименьшей селективностью: ион B на рис. 2а и ион E на рис. 3а) в фазу ионита, а затем частичной десорбцией и выходом его из ионита в раствор. Соответствующий эффект продемонстрирован в [5–7, 9, 12] теоретически и экспериментально для тернарной ионообменной системы на основе других теоретических подходов и моделей без явного учета селективности компонентов. Авторы работы [9] продемонстрировали этот эффект на основе упрощенной феноменологической модели, включающей макроскопическое электрическое поле и соответствующие феноменологические кинетические уравнения.

Константы диссоциации K_{Ri} комплексов $\mathfrak{R}i$ (i = = A, B, E) рассматриваются независимыми от степени обмена F. В случае слабо диссоциирующих комплексов (когда $K_{Ri}/c_0 \ll 1$) фактор селективности K_{Rj}/K_{Ri} определяет форму бинарной изотермы i/j: $a_i = f_i(c_i, c_j)$ входящего противоиона в фазе смолы (рис. 4). Изотерма ионного обмена i/j благоприятна для входящего иона i ("выпуклая"), если ионит селективен по отношению к этому иону, т.е. если последовательность компонентов в сорбционном ряду: i > j (рис. 4, кривые *1–3*) и неблагоприятна ("вогнутая") для иона i, если ионит селективен по отношению к вытесняемому иону j, т.е. j > i (рис. 4, кривые *4*, *5*). Соотношение $K_{Rj}/K_{Ri} > 1$ справедливо в первом случае, обратное соотношение ($K_{Rj}/K_{Ri} < 1$) – во втором случае.

В обозначениях данной статьи для бинарного обмена i/j термином "селективный" ионный обмен обозначен обмен, проходящий при выпуклой изотерме входящего иона i (рис. 4, кривые *1–3*): когда сродство ионита к входящему иону i выше, чем к вытесняемому иону j (i > j). "Неселективным" ионным обменом i/j считается обмен, проходящий при вогнутой изотерме входящего иона i (рис. 4, кривые *4*, *5*), когда сродство ионита к иону i ниже, чем к вытесняемому иону j (j > i). (Для обмена разновалентных ионов кривизна выпуклых и вогнутых изотерм (и соответственно селективность ионита) сильно зависит также и от зарядов z_i противоионов [18].)

Диффузионная модель, предложенная в [4, 13–18] для изучения ионообменной кинетики в слабодиссоциирующих и комплексообразующих ионитах и используемая здесь для тернарной системы, описывает эти сорбенты как многокомпонентные системы в отличие от ранее рассматриваемых других моделей [1–3, 8]. При этом кинетические эффекты интерференции (взаимного влияния) взаимодействующих компонентов в процессе диффузии учитываются посредством взаимозависимости потоков J_i и J_j (2) для всех диффундирующих компонентов – противоионов (i, j = A, B, E).

Рассматриваемый диффузионный кинетический процесс описывается системой нелинейных диффузионных уравнений, где эффективные коэффициенты самодиффузии D_{ii} и перекрестные диффузионные коэффициенты D_{ij} зависят от концентрации диффундирующих (A, B, E) противоионов, а также от концентрации коиона Y и от равновесных констант K_{Ri}, описывающих устойчивость комплексов ($\mathfrak{R}i$) в фазе ионита [4, 13–18]. Присутствие коионов в фазе ионита обусловлено компенсацией доннановского исключения в этих случаях [1, 2, 8]. Решение включает четыре вида ионов, а именно противоионы A, B, E и коион Y, но за счет электронейтральности задача сводится к нелинейной системе трех диффузионных уравнений баланса масс.

Основная цель данной работы – исследовать взаимное влияние противоионов как на кинетическое поведение рассматриваемой нелинейной системы, так и на концентрационные распределения многокомпонентных волн, диффундирующих в зерне ионита. Следует упомянуть, что, как указано в [21], в принципе возможен и другой подход к рассмотрению внутридиффузионных кинетических процессов, включающий уравнения баланса масс с дополнительными источниками и стоками, величина которых определяется количествами различных компонентов, возникающих в процессах разнообразных химических реакций (модель Хванга–Гельфериха [2, 12]). Однако на основе та-

кого подхода в работе [12] был рассмотрен только один вариант трехкомпонентного простого ионного обмена для неселективных систем (и без результатов расчета концентрационных распределений), в котором, кстати, для прямого обмена был впервые получен теоретически небольшой максимум на кинетической кривой для одного из двух входящих в зернопротивоионов.

Все физические предпосылки рассматриваемой здесь модели и соответствующие физико-химические ограничения обсуждались ранее [4, 13–18]. Одним из существенных ограничений является исключение из рассмотрения возможности набухания зерна ионита. Также введено упрощающее предположение: концентрация иона B в свободном состоянии c_B одна и та же в растворе и на границе зерна r_0 в поверхностном слое ассоциированного зерна ионита, что отвечает отсутствию доннановского исключения электролита в ассоциированном слое $\Re B$. То же предположение принималось для вычислений в работах [1, 12, 13–18].

В данной кинетической диффузионной модели рассматривается ионный обмен

$$\Re A + (B + E) \Leftrightarrow (\Re B + \Re E) + A,$$

включающий химическую реакцию ассоциации противоионов (B и A) с фиксированными группами $\Re$. Основным физическим постулатом модели является положение, согласно которому, противоионы могут существовать в ионите в двух состояниях: свободном и связанном (с фиксированными группами $\Re$). Постулировано, что противоионы неподвижны в связанном состоянии и диффундируют в свободном состоянии. В идеальном случае концентрации в свободном и связанном состояниях (концентрации c_i и a_i соответственно) выражаются равновесными соотношениями через константы диссоциации K_{Ri} комплексов ($\Re i$) [4, 13–18]. Таким образом, для равновесия диссоциации–ассоциации имеем

$$\frac{K_{Ri}}{a_R} = \left(\frac{c_i}{a_i}\right)^{1/z_i}, \quad i = B, E, A, \qquad (1)$$

где $a_R = a_0 - z_A a_A - z_B a_B - z_E a_E$, a_0 – емкость ионита.

Согласно данной модели, массоперенос в слабодиссоциирующих ионообменниках происходит не за счет всей массы противоионов, как предполагается в классической модели массопереноса для сильно диссоциирующих ионитов [1–3], но исключительно путем диффузии свободных противоионов (с концентрацией c_i).

Обсуждаемые ионнообменные системы в предположениях, представленных в [4, 13], описываются с использованием безразмерных концентраций U_i и c_i следующими (подробно рассмотренными в [4, 11, 13–18]) уравнениями: уравнения материального баланса, соотношение электронейтральности, уравнения Нернста–Планка для потоков ионов, условие отсутствия электрического тока.

Рассматриваемый прямой ионообменный процесс ("сорбция") ограничен условием, при котором ионит, содержащий вначале ион A в качестве единственного противоиона, находится в непрерывно обновляемом растворе, содержащем ионы B, E (условие "бесконечно большого объема раствора") [1, 2, 4–8, 13–18]. В противоположность обычным процессам ионного обмена (с доннановским исключением коионов из фазы ионита) в уравнение электронейтральности включена концентрация коионов c_Y, так как коионы присутствуют в ассоциированном слое зерна ионита.

В отсутствие электрического тока градиент электрического потенциала φ может быть исключен из уравнений Нернста–Планка (4), а одна из величин c_i исключается из рассмотрения использованием соотношения электронейтральности. Наиболее симметричный вид дифференциальные уравнения приобретают окончательно после исключения величины c_Y [4, 13–18]. После подстановки преобразованных выражений для диффузионных потоков ионов (в сферическом зерне ионита) в уравнения баланса масс уравнения для потоков ионов J_i и J_j могут быть описаны в виде обобщенного закона Фика:

$$J_i = -\sum_j (D_{ij}\mathrm{grad}c_j); \quad i, j = A, B, E,$$
$$\mathrm{grad}c_j = \frac{1}{R}\frac{\partial c_j}{\partial R}, \qquad (2)$$

где

$$D_{ij} = D_i(\delta_{ij} + z_i c_i[D_Y(\omega \partial a_R/\partial c_i + z_j) - D_j z_j]/W),$$
$$W = \sum_i z_i c_i(\bar{D}_i z_i - D_Y z_Y) - \omega D_Y z_Y a_R, \qquad (3)$$
$$\omega = -1 \text{ при } z_Y > 0, \quad \omega = 1 \text{ при } z_Y < 0,$$
$$\frac{\partial a_R}{\partial c_i} - \frac{|z_i| a_R^{|z_i|}}{K_{Ri}^{|z_i|} Q}, \quad Q = 1 + \sum_i \frac{z_i c_i a_R^{|z_i|-1}}{K_{Ri}^{|z_i|}}.$$

Здесь $\bar{D}_i = D_i/D_0$, D_0 – масштаб для диффузионного коэффициента, $R = r/r_0$, $(0 < R < 1)$ – безразмерная координата вдоль радиуса сферического зерна ионита, $U_i = a_i/c_0$ – безразмерная концентрация $(0 < U_i < a_0/c_0)$, c_0 – концентрация на границе зерна (при $R = 1$).

Эффективные коэффициенты диффузии D_{ij} (3) составляют матрицу 3 × 3, где каждый из ее компонентов зависит от концентраций ионов – c_i, c_j и c_Y. Соотношения для этих коэффициентов D_{ij} представлены здесь, включая случаи разновалентных ионов. Для получения диффузионной матрицы достаточно только четырех величин ин-

Величины безразмерных параметров для тернарных ионообменных систем, используемых в компьютерном моделировании ($a_0/c_0 = 25$, $D_A = D_B = D_E = D_O$, $D_Y/D_0 = 0.1$)

"Прямой" обмен	K_{RB}/c_0	K_{RE}/c_0	K_{RA}/c_0	"Обратный" обмен	K_{RA}/K_{RB}	K_{RA}/K_{RE}	Ряд селективности
P1	0.001	0.002	0.01	P1_re	10	5	B > E > A
P1*а*	0.001	0.0001	0.005	P1*а*_re	5	50	E > B > A
P1*б*	0.001	0.002	0.005	P1*б*_re	5	2.5	B > E > A
P1*в*	0.002	0.001	0.01	P1*в*_re	5	10	E > B > A
P2	0.001	0.01	0.005	P2_re	5	0.5	B > A > E
P2*а*	0.001	0.005	0.002	P2*а*_re	2	0.4	B > A > E
P2*б*	0.005	0.025	0.01	P2*б*_re	2	0.4	B > A > E
P3	0.005	0.002	0.001	P3_re	0.2	0.5	A > E > B
P3*а*	0.005	0.01	0.001	P3*а*_re	0.2	0.1	A > B > E
P3*б*	0.005	0.002	0.001	P3*б*_re	0.5	0.2	A > B > E

дивидуальных коэффициентов диффузии противоионов – D_A, D_B, D_E и коиона – D_Y. Эффективные коэффициенты диффузии D_{ii} определяют диффузионный поток J_i компонента i, связанного с его же концентрационным градиентом. Эффективные перекрестные коэффициенты D_{ij} ($i \neq j$) характеризуют эффекты взаимного влияния компонентов i, j (кросс-эффекты [19] или эффекты интерференции – см. выше) [4, 13, 17, 18].

В результате численного решения системы трех нелинейных диффузионных уравнений (вида (2) [17, 18]) вместе с соответствующими начальными и граничными условиями получены кинетические кривые $F(T)$ (рис. 1) и безразмерные концентрационные профили диффундирующих в сферическом зерне компонентов – c_i (рис. 2, 3). Метод конечных разностей использован для численного решения нелинейных дифференциальных диффузионных уравнений в широкой области безразмерных параметров модели: констант диссоциации (K_{Ri}) для одной и той же емкости ионита a_0/c_0 (таблица).

При $D_A = D_B = D_E$ классификация всех возможных принципиально отличающихся вариантов обмена может быть проведена на основе хорошо известного критерия – ряда селективности компонентов (по порядку их расположения в сорбционном ряду сродства к сорбенту-иониту). Для системы обмена трех противоионов: (B + E)/ℜA ("сорбция") возможны три основных случая (см. таблицу):

варианты P1 (от P1 к P1a и далее), для которых входящие противоионы (B, E) сорбируются лучше выходящего (A), т.е. сорбционный ряд имеет вид: B > E > A или E > B > A;

варианты P3 (от P3 и далее), для которых входящие противоионы (B, E) сорбируются хуже выходящего (A), т.е. сорбционный ряд имеет вид: A > E > B или A > B > E;

варианты P2 (от P2 и далее), для которых выходящий противоион (A) занимает промежуточное положение в сорбционном ряду, т.е.: B > A > E или E > A > B.

Соответствующие обратные обмены: A/(ℜB + + ℜE) – ("регенерация") обозначения P1_*re*; P3_*re*; P2_*re*. В таблице представлена часть таких ионообменных систем, для которых проведены компьютерные расчеты.

Для слабодиссоциирующих ионитов (когда $K_{Ri}/c_0 \ll 1$) фактор селективности K_{Rj}/K_{Ri} характеризует тип (форму) бинарных ионообменных изотерм противоионов i/j в фазе ионита: $U_i = f_i(c_i, c_j)$, (рис. 4). В таблице перечислены как различные варианты "прямого" ионного обмена – "сорбции" (P1; P2; P3), так и соответствующие варианты "обратного" обмена – "регенерации" (P1_*re*; P2_*re*; P3_*re*). Все обсуждаемые результаты относятся только к кинетике обмена равновалентных ионов. Данные, полученные для разновалентных ионов в случае тернарного ионного обмена, будут представлены в последующих публикациях. Результаты (в таком же псевдотрехмерном пространстве), полученные для бинарного обмена противоионов (B, A) как равно-, так и разновалентных ионов, обсуждены ранее [13, 17, 18].

На рис. 1 представлены кинетические кривые степень обмена (F) – время (T) для "прямых" обменов – "сорбция" (*1–3*) и для соответствующих "обратных" обменов – "регенерация" (*1'–3'*). Соответствующие концентрационные профили компонентов c_i (i = B, E и A) в концентрационных волнах в зерне сорбента-ионита для различных степеней заполнения зерна ($0 < F < 1$) представлены для избранных вариантов (P1), а также дополнительно для варианта P1a, на рис. 2, 3 в псевдо-трехмерном пространстве (концентрация, радиус, время).

В таком представлении интерпретация ионообменного процесса и его развития в течение всего

периода времени становится наглядной. Концентрационные профили волн для "прямого" обмена представлены на рис. 2а, 3а, соответствующие концентрационные профили для обратных обменов (P1, P1a_*re*) – на рис. 2б, 3б. Из этих рисунков следует очевидное различие в концентрационных волнах c_i между прямым (а) и соответствующим обратным (б) обменами. Концентрационные профили c_i для одинаковых диффузионных подвижностей зависят от комбинированного действия факторов селективности K_{Rj}/K_{Ri}.

Рассматриваемый здесь на основе предложенной обобщенной модели кинетический процесс ионного обмена, сопровождающийся ассоциацией–диссоциацией противоионов, отличается от нелинейных сорбционных процессов (где форма изотермы определяет концентрационные профили и скорость процесса) и от процессов обычного ионного обмена (где концентрационные профили c_B, c_A определяются диффузионными факторами D_A/D_B [1]). В данной модели для ионного обмена равновалентных ионов одновременно оба фактора – (селективность K_{Rj}/K_{Ri} и диффузионный фактор D_A/D_B) играют роль в ионообменном кинетическом процессе, сопровождающемся реакцией диссоциации–ассоциации [4, 17, 18]. В рассматриваемом здесь случае обмена трех равновалентных противоионов при одинаковых коэффициентах диффузии изменяются только факторы селективности противоионов (из рис. 4 видно, что кривизна ионообменных изотерм зависит от соотношения констант диссоциации. Поэтому только соотношение селективностей противоионов определяет вид концентрационных профилей и характерные времена релаксации (окончания) процессов (см. таблицу и рис. 1–3).

Уравнения рассматриваемой модели [4, 13, 17] в данной работе распространены на варианты систем, включающих три противоиона. На рис. 2, 3 показаны концентрационные волны c_i, c_j для "прямых" обменов (B + E)/ℜA равновалентных ионов для "обратных" обменов A/(ℜB + ℜE) (см. также таблицу). Эти результаты подтверждают ранее полученные выводы о комбинированном влиянии упомянутых факторов селективности.

Все факторы селективности изменяются существенно (таблица), особенно, если сравнить те варианты "сорбции – регенерации", для которых селективность иона A наименьшая или наибольшая: вариант P1c вариантом P1_*re* (рис. 3 и 4) или вариант P3 с вариантом P3_*re* (рис. 4). Естественно, что профили концентрационных волн и скорость кинетического процесса значительно отличаются в этих парах ионнообменных процессов (рис. 1 и 3). Наиболее велико различие во временах релаксации между обменами "сорбция – регенерация" в вариантах, где ион A наименее (в варианте P1) или наиболее (в варианте P3) селективен (таблица): варианты P1 – P1_*re* (где $T_{1_re} \gg T_1$) (рис. 1) или варианты P3–P3_*re* (где $T_{3_re} \ll T_3$). Это различие объясняется либо высокой (в варианте P3_*re*, рис. 1), либо низкой (в варианте P1_*re*, рис. 1) эффективностью процесса регенерации A/(ℜB + ℜE).

В пределах вариантов одного и того же типа (а именно P1a (рис. 2) и P1 (рис. 3)) с изменением коэффициентов селективности изменяются величины амплитуд в концентрационных волнах, при этом качественный вид концентрационных распределений сохраняется. Вариант P1a (рис. 2) того же типа, что и вариант P1 (рис. 3), если учесть положение компонентов в ряду селективности и для варианта на рис. 2 поменять местами ионы B и E (см. таблицу и рис. 2, 3). Большое различие в максимумах концентрационных волн для вытесняемых вперед (по радиусу зерна) противоионов B (рис. 2) и E (рис. 3) обусловлено большим различием соответствующих коэффициентов селективности для иона-вытеснителя: иона E ($K_{RA}/K_{RE} = 50$ – вариант P1a, рис. 2) и иона B ($K_{RA}/K_{RB} = 10$ – вариант P1, рис. 3).

Когда ион A занимает промежуточное положение в сорбционном ряду (варианты P2, P2_*re*), то в варианте регенерации P2_*re* ион E очень быстро вытесняется ионом A (рис. 1, F_E), так как A > E, но ион B очень медленно вытесняется ионом A (рис. 1, F_B), так как B > A. За счет медленного вытеснения иона B время окончания всего процесса P2_*re* самое большое и даже $T_{2_re} > T_3$ (рис. 1, F_B – кривые *2'* и *3*).

При одинаковых подвижностях ($D_B = D_E = D_A$) максимум кинетической кривой (сорбция – временная десорбция) возникает только для "обмена–сорбции", варианты P1a (рис. 2а, волна c_B с большим максимумом) и варианты P1, P2 (рис. 1, F_E – кривые *1*, *2* и рис. 3а – волна c_E с максимумом). Максимум возникает только (единственно) для одного из двух входящих противоионов – B, E, а именно того, который занимает более низкое положение в ряду селективности, т.е. противоион E (рис. 3а, c_E), если ряд селективности – B > E > A (варианты P1) или B > A > E (варианты P2) или противоион B (рис. 2а, c_B), если ряд селективности – E > B > A (вариант P1a) или E > A > B (см. таблицу).

На начальном этапе происходит вытеснение концентрационной фронтальной волны менее селективного входящего противоиона (варианты P1, P2, – c_E, рис. 3а) концентрационной волной более селективного противоиона (c_B, рис. 3а) – явление известное во фронтально-вытеснительной многокомпонентной хроматографии (с отмеченным ранее различием между концентрационными волнами в диффузионной кинетике в сравнении с хроматографическими концентрационными волнами). Вытесняемый менее селективный входящий противоион (c_E на рис. 3а и c_B на рис. 2а)

концентрируется впереди волны более селективного иона (c_B на рис. 3а и c_E на рис. 2а). Затем по достижении максимумом вытесняемой волны c_E (рис. 3а) центра зерна ($T = 0.35$, F_E, рис. 1, кривые *1*, *2*) происходят "отражение" вытесняемой волны и частичная десорбция этого концентрируемого компонента (частичный выход образованного избытка этого компонента обратно в раствор), после чего кинетический диффузионный процесс асимптотически завершается во времени (варианты Р1, Р2; F_E, рис. 1, кривые *1*, *2*). К моменту, когда максимум передней концентрационной волны достигает центра зерна ($T > 0.4$), средняя концентрация вытесняемого иона А становится очень малой (c_A, рис. 2а, 3а). В предшествующие моменты, когда кинетическая кривая наименее селективного противоиона достигает максимума, его диффузия вблизи поверхности зерна (под действием образованного противоионами электрического поля) проходит в направлении навстречу концентрационному градиенту этого противоиона ($T < 0.35$, рис. 1, рис. 2а, c_B, рис. 3а, c_E). После этого момента проходит частичный выход избытка наименее селективного противоиона из зерна (F_E, рис. 1, кривые *1*, *2*), в то время как второй противоион продолжает некоторое время диффундировать внутрь зерна (F_B, рис. 1, кривые *1*, *2*).

Влияние абсолютных величин селективностей компонентов проявляется при сравнении концентрационных профилей для вариантов одного типа Р1 и Р1а (рис. 3а и 2а). Поскольку коэффициент селективности K_{Rj}/K_{Ri} наименее селективного противоиона (Е для случая Р1 – рис. 3, таблица) и В для случая Р1а (рис. 2, таблица) меньше для варианта Р1а по сравнению с вариантом Р1 (10 и 50, таблица), то максимум наименее селективного противоиона В гораздо больше в варианте Р1а (рис. 2а, c_B), чем в варианте Р1 (рис. 3а, c_E).

Концентрационные максимумы в волне (и соответствующие максимумы на кинетической кривой $F(T)$) никогда не образуются в случаях как сорбции, так и регенерации: для вариантов Р3 – Р3_*re* (рис. 1) (когда входящие ионы В, Е сорбируются менее селективно, чем выходящий противоион А, см. таблицу). Максимум концентрации в этом варианте не образуется из-за того, что ионы В, Е сорбируются хуже, чем ион А и не могут его активно вытеснить. Следовательно эти ионы не накапливаются и не концентрируются: концентрационные волны ионов В, Е диффундируют внутрь без максимумов.

Наиболее резкие концентрационные профили противоионов В (поведение оболочка–ядро) и соответственно небольшое время релаксации процесса ($T = 0.5$, рис. 1, c_B – кривые *1*, *2*) получено для вариантов Р1 (c_B, рис. 3а) "прямого" ионного обмена–сорбции (В > А). В обоих вариантах имеет место эффект вытеснения менее селективного из входящих ионов Е, хотя в варианте Р1 ион А вытесняется из зерна интенсивнее (ср. профили c_A на рис. 3а), так как в варианте Р1 ион А наименее селективен. По той же причине резкие концентрационные профили иона А и соответственно очень малое время релаксации процесса получаются при регенерации для варианта ионного обмена Р3_*re* ($T \leq 0.4$, рис. 1, кривые *3'*), так как А > Е > В. В то же время в варианте Р1_*re* (ряд селективности В > Е > А, таблица) профиль того же иона А размытый, и время релаксации большое (c_A, рис. 3б; $T > 1$, см. рис. 1, F_B – кривая *1'*).

Таким образом, на основе компьютерного моделирования внутридиффузионного кинетического процесса для селективного тернарного ионного обмена равновалентных ионов при одинаковых коэффициентах диффузии противоионов показано, что скорость взаимодиффузии ионов и профили концентрационных волн компонентов, диффундирующих в зерне ионита, зависят от их расположения в ряду селективности и от величин факторов селективности компонентов K_{Rj}/K_{Ri} (таблица). Максимумы на кинетических кривых и на концентрационных волнах c_i наименее селективного противоиона i (и соответствующий немонотонный процесс сорбции–десорбции этого иона) реализуются только для процессов "прямого" селективного обмена – "сорбции" – (В + Е)$\Re$А двух наиболее селективных входящих противоионов (В, Е) в тернарной системе ионного обмена и не реализуется для процессов "обратного" обмена – "регенерации" – А/($\Re$В + $\Re$Е).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Helfferich F.* // Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange / Ed. by L. Liberty, F. Helfterich. Hague: M. Nijhoff, 1983. Ch. 5.
2. *Helfferich F., Hwang Y.* // Ion Exchanger / Ed. by K. Dorfner. N.Y.: Walter de Gruyter, 1991. Ch. 6.2 (Ion Exchange Kinetics).
3. *Bunzl K.* // Ino Exchange and Solvent Extraction. V. 12 / Ed. by J. Marinsky, Y. Marcus. N.Y.: M. Dekker, 1995. Ch. 6.
4. *Kalinitchev A.I.* // Ibid. Ch. 4.
5. *Kataoka T., Yoshida H.* // J. Chem. Eng. Jpn. 1975. V. 8. P. 451.
6. *Yoshida H., Kataoka T.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. P. 1179.
7. *Yoshida H., Kataoka T.* // Chem. Eng. J. 1988. V. 39. P. 55.
8. *Helfferich F.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1178.
9. *Dolgonosov A.M., Khamisov R.Ch., Krachak A.N., Prudkovsky A.* // React. & Funct. Polym. 1995. V. 228. P. 13.
10. *Franzreb M., Holl W.H., Eberle S.H.* // Ind&Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 2670.

11. *Калиничев А.И., Семеновская Т.Д., Чмутов К.В.* // Сорбция и хроматография / Под ред. П.Е. Тулупова. М.: Наука, 1979. С. 144.
12. *Hwang Y.L., Helfferich F.* // React. Polym. 1987. V. 5. P. 237.
13. *Kalinichev A.I.* // Solvent Extarction and Ion Exchange. V. 16 / Ed. by D. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warshvasky. N.Y.; Basel; Hong Kong: M. Dekker, 1998. № 1. P. 345.
14. *Kalinichev A.I., Kolotinskaya E.V., Semenovskaya T.D.* // J. Chromatogr. 1982. V. 17. C. 243.
15. *Semenovskaya T.D., Kalinichev A.I., Kolotinskaya E.V.* // Ion Exchange Technology / Ed. by M. Streat, D. Naden. Chichester: Ellis Horwood, 1984. P. 257.
16. *Kalinichev A.I., Semenovskaya T.D., Kolotinskaya E.V.* // Proc. Intern. Symp. on Metal Speciation, Separation and Recovery. Chicago, 1986. P. IV–39.
17. *Калиничев А.И., Колотинская Е.В.* // Теор. основн. хим. технологии. 1997. Т. 31. С. 384.
18. *Калиничев А.И., Колотинская Е.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 483.
19. *Де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964 с.
20. *Tondeur D., Bailly M.* // Chem. Eng. Process. 1987. V. 222. P. 91.
21. *Petruzelli D., Helfferich F., Liberti L. et al.* // React. Polym. 1987. V. 7. C. 2.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 342–347

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.544:681.3

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ И ПРИСУТСТВИЯ СЛАБОГО ОСНОВАНИЯ НА ПРОФИЛЬ ГРАДИЕНТА pH В ХРОМАТОФОКУСИРОВАНИИ

© 2001 г. А. Б. Тессман, А. В. Иванов, М. С. Вакштейн, П. Н. Нестеренко

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

Поступила в редакцию 16.11.99 г.

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено влияние состава стартового раствора и элюента на образование участков увеличения pH на профиле нисходящего внутреннего градиента pH. Предложены уравнения для расчета степени протонирования анионообменного сорбента в зависимости от параметров системы. Рассмотрено совместное влияние ионной силы подвижных фаз и присутствия слабого основания в элюенте на профиль градиента pH. Показано, что правильный выбор ионной силы стартового раствора и элюента ($I_{ср} > I_э$) позволяет получать практически линейные градиенты в диапазоне до 2 ед. pH при использовании элюента простейшего состава.

Формирование внутреннего градиента pH в хроматофокусировании заключается в предварительном уравновешивании анионообменной хроматографической колонки стартовым раствором (**СР**) с высоким значением pH, содержащим слабое основание, и в последующем пропускании элюента с более низким pH, составленного из слабых органических кислот или амфолитов [1]. Параметры подвижной фазы, влияющие на профиль внутреннего градиента pH, можно разделить на две группы: оказывающие сильное влияние (природа и концентрация кислоты в элюенте) и параметры, действие которых носит сложный, неявный характер. К таким параметрам можно отнести ионную силу СР и элюента и наличие в элюенте "неудерживаемого" слабого основания (которое обычно используют для подведения pH элюента). Влияние природы и концентрации кислоты подробно рассмотрено нами ранее [2–4]. Отдельные случаи, связанные с влиянием ионной силы и присутствием слабого основания элюента, впервые рассмотрены в [3, 5]. Однако детальное изучение их влияния потребовало развития теоретических принципов формирования градиентов pH и проведения дополнительных экспериментов, подтверждающих сделанные ранее предположения [6]. Очевидно, что наиболее сильно влияние параметров проявится в системах, содержащих небольшое количество компонентов – однудве слабых кислоты, формирующих градиент pH. Данная статья посвящена изучению совместного влияния ионной силы и наличия слабого основания в элюенте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали хроматографическую систему, состоящую из изократического насоса высокого давления "Beckman-114M" (США) или "Altex-110A" (США), хроматографической колонки из нержавеющей стали (250 × 4.6 мм), заполненной сорбентом Tetren-SiO_2 (7.5 мкм) на основе кремнезема Силасорб Si-600 с привитыми группами тетраэтиленпентамина [7], самодельной проточной ячейки для измерения pH [8], цифрового pH-метра "TOA Electronics-HM-20S" (Япония) с комбинированным электродом GST-5211C, перистальтического насоса низкого давления "Varioperex-2120" ("LKB-Bromma", Швеция) и самописца "LKB-Bromma" (Швеция).

В качестве стартовых растворов использовали 25 мМ растворы триметоксиаминометана (Трис)-HCl или Трис-$H_2C_2O_4$ (pH 7.5, в отдельном эксперименте – 6.1); в качестве элюентов – 2–20 мМ растворы щавелевой кислоты; в ряде экспериментов значение pH элюента (pH 3.5–3.8) создавали добавлением рассчитанного по программе "Acid-Base Calculator" [9] количества 50 мМ раствора Трис. Ионную силу СР и элюента создавали добавлением рассчитанного количества 4 М раствора NaCl. Все растворы готовили из препаратов фирмы "Merck" (Германия) квалификации "ч.д.а.". Для расчета степени протонирования сорбента использовали специально написанное MS Excel-приложение "Alpha" с элементами VBA.

Хроматографическую колонку уравновешивали СР до значения pH, соответствующего начальной точке градиента, затем пропускали элюент с pH 3.5. Кислотность контролировали в потоке и регистрировали сигнал цифрового pH-метра с помощью самописца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теоретические принципы. Характерные участки профиля градиента pH связаны с процессами, протекающими внутри анионообменной ко-

лонки при пропускании СР, а затем элюента. Регистрируется концентрация протонов в эффлюенте, поэтому о состоянии групп сорбента можно судить только косвенно, используя модельные представления. Сорбент, например, Tetren-SiO_2, содержит слабоосновные аминогруппы. Стартовый раствор содержит смесь слабого основания и его соли, которая получается при добавлении кислоты для создания pH раствора. Анион кислоты в соответствии с принципами может быть либо жестким (в случае добавления HCl), либо мягким основанием (в случае добавления слабой органической кислоты). В первом случае реакцию протонирования аминогрупп сорбента с одновременным связыванием ионов Cl^- из стартового раствора можно описать следующим уравнением с соответствующей константой равновесия:

$$\overline{NH_2} + H^+ + Cl^- = \overline{NH_3^+} + \overline{Cl^-}, \quad (1)$$

$$K'_p = \overline{[NH_3^+]}\,\overline{[Cl^-]}/\overline{[NH_2]}[H^+][Cl^-]. \quad (2)$$

Протонированная аминогруппа сорбента – мягкая кислота, поэтому сродство аниона органической кислоты, например, оксалата, к аминогруппе будет выше, чем у иона Cl^-. Тогда во втором случае при протонировании аминогрупп возможно образование структуры, подобной ионной паре

$$\overline{NH_2} + H^+ + A^- = \overline{NH_3^+A^-}, \quad (3)$$

$$K''_p = \overline{[NH_3^+A^-]}/\overline{[NH_2]}[H^+][A^-]. \quad (4)$$

Приведенные уравнения пока не содержат двух важных параметров, существенно влияющих на величину константы протонирования аминогрупп сорбента. Такими параметрами являются ионная сила подвижной фазы (I) и степень протонирования сорбента (α). Учет этих параметров связан с полиэлектролитной природой сорбента [4]. Запишем выражение для K'_p (2), включающее ионную силу и степень протонирования, при следующих допущениях: а) равновесные концентрации протонированных аминогрупп и ионов Cl^- в фазе сорбента равны; б) ионная сила соответствует концентрации ионов Cl^- в подвижной фазе. Отсюда, считая, что степень протонирования в данном случае определяется как

$$\alpha = \frac{\overline{[NH_3^+]}}{\overline{[NH_3^+]} + \overline{[NH_2]}} = \frac{\overline{[NH_3^+]}}{q}, \quad (5)$$

где q – максимальная емкость сорбента (общее количество функциональных групп на единицу массы сорбента), получаем для K'_p

$$K'_p = \alpha^2 q/(1-\alpha)I[H^+]. \quad (6)$$

Логарифмируя, получаем выражение, связывающее константу кислотности привитых групп сорбента с pH раствора и его ионной силой, степенью протонирования (оттитрованности) и максимальной емкостью сорбента

$$pK_a = pH + \lg\frac{\alpha^2}{1-\alpha}q - \lg I. \quad (7)$$

Рассмотрим экспериментальные системы [4–6], включающие анионообменный сорбент Tetren-SiO_2 с емкостью 0.35 ммоль/г и СР с pH 7.5, который кроме слабого основания (например, Трис или гексамина) может содержать сильный электролит (до 1 M NaCl). Для создания pH используют либо сильную кислоту – HCl [1], либо слабую органическую кислоту (например, щавелевую), входящую в состав элюента [4, 5].

Рассчитаем степень протонирования сорбента после пропускания различных стартовых растворов. Для СР первого типа (например, Трис–HCl, отсутствие NaCl, ионная сила низка и определяется концентрацией HCl) при условии, что величина $\lg K'_p$ для сорбента с привитыми аминогруппами типа Tetren–SiO_2 по данным [10] является фиксированной (~8.0), степень протонирования вычисляется из квадратного уравнения (6). В случае добавления сильного электролита в стартовый раствор проявляются полиэлектролитные свойства сорбента Tetren–SiO_2, следовательно, величину $\lg K'_p$ уже нельзя считать фиксированной. Раннее мы использовали функциональную зависимость $\lg K'_p$ от ионной силы и степени протонирования, конкретный вид которой задавался полиномом, описывающим кривые потенциометрического титрования Tetren–SiO_2, полученные при различной ионной силе [3]. В этом случае для решения уравнения (6), где $\lg K'_p = f(I, \alpha)$, необходимо использовать численные методы [11]. В таблице приведены примеры расчета степени протонирования для фиксированной и переменной величины $\lg K'_p$.

Рассмотрим теперь СР второго типа (Трис-$H_2C_2O_4$), в котором для создания pH используют слабую органическую кислоту, входящую в состав элюента. Степень протонирования в данном случае определяется как

$$\alpha = \frac{\overline{[NH_3^+]} + \overline{[NH_3^+A^-]}}{\overline{[NH_3^+]} + \overline{[NH_2]} + \overline{[NH_3^+A^-]}} = 1 - \frac{\overline{[NH_2]}}{q} \quad (8)$$

и при отсутствии NaCl в подвижной фазе рассчитывается из уравнения

$$\alpha = 1 - 1/(1 + K''_p[H^+][A^-]), \quad (9)$$

Расчет степени протонирования (α, %) сорбента Tetren–SiO_2 без учета и с учетом его полиэлектролитных свойств при пропускании стартовых растворов различного состава

I	I	II	III	IV	V	VI
0.001	10	9	17	14	30	26
0.01	26	15	32	19	41	28
0.1	60	22	62	25	66	32
0.5	84	25	85	28	86	35
1.0	91	26	91	29	91	37

Примечание. В качестве численного метода для решения уравнений (6) и (10) при $\lg K'_p = f(I, \alpha)$ использовали метод Ньютона [11]. Расчет проводили с использованием программы "Acid-Base Calculator" и MS Excel-приложения "Alpha". Римскими цифрами обозначены: I – $\lg K'_p = 8.0$; II – $\lg K'_p = f(\alpha, I)$; III – $\lg K'_p = 8.0$, $\lg K''_p = 8.5$; IV – $\lg K'_p = f(\alpha, I)$, $\lg K''_p = 8.5$; V – $\lg K'_p = 8.0$, $\lg K''_p = 9.0$; VI – $\lg K'_p = f(\alpha, I)$, $\lg K''_p = 9.0$; I и II – уравнение (6), III–VI – уравнение (10).

где $[A^-]$ – равновесная концентрация оксалат-иона, равная при pH 7.5 его общей концентрации, а $\lg K''_p$ является фиксированной величиной. Следует отметить, что на подобных аминосодержащих сорбентах оксалат удерживается по одной карбоксильной группе [4, 12]. Вторая карбоксильная группа может связывать любой катион, находящийся в подвижной фазе.

Величина $\lg K''_p$ из литературных данных неизвестна, а экспериментально получить ее из кривых потенциометрического титрования сорбента слабой кислотой даже при высокой ионной силе практически невозможно, так как скачок на кривой титрования не будет выражен. Однако можно попытаться оценить величину $\lg K''_p$ по сравнению с величиной $\lg K'_p$, даже несмотря на различную размерность этих констант. Как уже было отмечено выше, сродство оксалата к аминогруппам должно быть выше, чем у Cl^-, и можно предположить, что значение $\lg K''_p$ будет больше, чем $\lg K'_p$ и составит ~8.5–9.0. Отсюда степень протонирования сорбента, рассчитанная по уравнению (9), при пропускании СР, содержащего Трис и слабую кислоту (25 мМ Трис 10 мМ $H_2C_2O_4$, pH 7.5) будет равна 9%, если $\lg K''_p = 8.5$, и 24%, если $\lg K''_p = 9.0$.

При добавлении сильного электролита в СР при расчете степени протонирования необходимо использовать две константы протонирования – с одновременным связыванием оксалата (K''_p) и хлорида (K'_p). Считая, что $\lg K'_p$ и $\lg K''_p$ – фиксированные величины, степень протонирования сорбента рассчитываем из уравнения

$$(1 + K''_p[H^+][A^-])x^2 + (K'_p[H^+]I/q)^{1/2}x - 1 = 0, \quad (10)$$

где $x = (1 - \alpha)^{1/2}$.

При высоких концентрациях NaCl в стартовом растворе с учетом полиэлектролитных свойств сорбента Tetren–SiO_2 величину $\lg K'_p$ описываем как функцию от I и α [3] и решаем уравнение (10) с помощью численных методов. Рассчитанные степени протонирования сорбента для данного случая при фиксированной и переменной величине $\lg K'_p$ приведены в таблице. Видно, что для СР, содержащего сильную кислоту, добавленную для создания требуемого pH, и сильный электролит, при очень низкой ионной силе (0.001) полиэлектролитная природа сорбента не влияет на степень протонирования, и для расчета можно использовать уравнение (6), которое в этом случае будет квадратным. С увеличением ионной силы степень протонирования, рассчитанная без учета полиэлектролитности сорбента, резко возрастает и при $I = 1$ составляет 91%, тогда как с учетом полиэлектролитной природы сорбента получаем только 26%. Таким образом, при высокой ионной силе (начиная с 0.1) использование фиксированной величины $\lg K'_p$ приводит к завышению результатов в 3–4 раза по сравнению с истинной степенью протонирования. Поэтому для расчета степени протонирования при $I \geq 0.1$ следует рассматривать $\lg K'_p$, как функцию, например, от I и α.

Для СР второго типа, в который для создания pH добавляли слабую кислоту, при высокой ионной силе (выше 0.1) сохраняется тенденция к завышению степени протонирования, рассчитанной по уравнению (10) без учета полиэлектролитности сорбента, в 2–3 раза по сравнению с истинной степенью протонирования. Проявление полиэлектролитной природы сорбента обусловлено влиянием высокой ионной силы. Из таблицы видно, что при высокой ионной силе основной вклад в величину α вносит процесс протонирования сорбента с одновременным связыванием ионов Cl^- (уравнение (1)). Это означает, что для расчета степени протонирования в таких системах можно использовать фиксированное значение $\lg K''_p$ (уравнение (4)). Увеличение $\lg K''_p$ от 8.5 до 9.0 изменяет степень протонирования при ионной силе выше 0.1 максимум в 1.3 раза.

Экспериментальная проверка. Первый блок поставленных экспериментов был направлен на подтверждение приведенных выше теоретических положений о влиянии ионной силы подвижных фаз. Цель второго блока экспериментов –

подтверждение влияния слабого основания на профиль градиента pH, теоретически рассмотренного нами в [5, 6]. Третий блок экспериментов связан с изучением совместного влияния ионной силы и слабого основания.

Влияние ионной силы. На рис. 1 (кривые *1–3*) приведен ряд градиентов pH, полученных экспериментально при пропускании СР с различной ионной силой через анионообменную колонку с сорбентом Tetren–SiO_2. Ионную силу СР в каждом эксперименте изменяли от 0.03 до 1 добавлением NaCl. После пропускания СР во всех случаях через колонку пропускали элюент одного и того же состава, не содержащий сильный электролит. Начальные участки кривых *1–3* представляют собой плато, совпадают по величине pH и по протяженности в объемах эффлюента; следовательно, степень протонирования сорбента изменяется незначительно, несмотря на резкое различие в ионной силе СР. Это подтверждает, что в таких системах необходимо учитывать полиэлектролитную природу сорбента, а величину α рассчитывать по уравнению (6) с использованием переменной $\lg K'_p$. Рассчитанная степень протонирования при изменении I от 0.03 до 1 изменяется от 18 до 26%. Участок градиента с плавным снижением pH от 7.5 до ~6 связан с постепенным титрованием слабоосновных групп сорбента слабой кислотой из элюента, а также с процессом ионного обмена ионов Cl^- на оксалат. Небольшое различие в протяженности этого участка градиента жестко коррелирует с небольшим различием в степени протонирования сорбента: 18–22–26% при ионной силе 0.03–0.1–1 соответственно. Дальнейшее резкое снижение pH эффлюента связано с выходом ионов Cl^- из колонки.

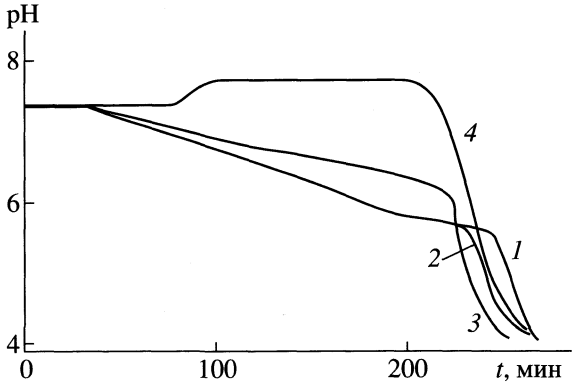


Рис. 1. Влияние ионной силы на профиль градиента pH (колонка 250 × 4.6 мм, заполнена Tetren-SiO_2 (7.5 мкм), скорость подвижной фазы 1 мл/мин, стартовый раствор 25 мМ Трис-HCl (pH 7.5), (элюент 2 мМ $H_2C_2O_4$ (pH 2.95), при $I_{ср}$ = ~0.03 (*1*), 0.1 (*2*), 1.0 (*3*), 0.02 (*4*) и $I_э$ = ~0.4 (*1–3*), ~0.5 (*4*).

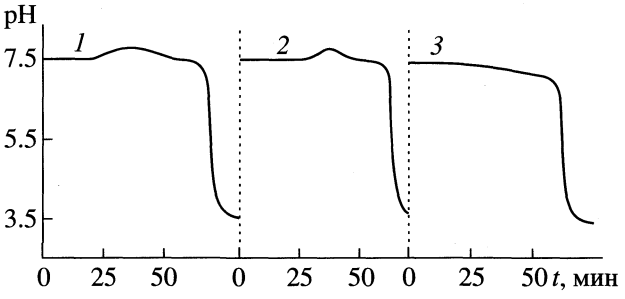


Рис. 2. Влияние слабого основания на профиль градиента pH (СР: 25 мМ Трис–10 мМ $H_2C_2O_4$–NaCl (pH 7.5); Э: 20 мМ $H_2C_2O_4$–22.5 мМ Трис (pH 3.5, I ~ 0.03) при $I_{ср}$ = ~0.2 (*1*), 0.1 (*2*), 1.0 (*3*). Остальные условия, см. рис. 1.

В случае, когда ионная сила элюента высока, и концентрация сильного электролита (NaCl) на один–два порядка выше, чем концентрация слабой кислоты в элюенте, на профиле градиента наблюдали увеличение pH выше значения pH стартового раствора (рис. 1, кривая *4*). Степень протонирования сорбента после пропускания СР не выше 25%, отсюда при пропускании элюента с низким pH идет допротонирование аминогрупп сорбента (уравнения (1), (3)). Но так как концентрация ионов Cl^- значительно выше, чем оксалат-иона, преобладает протонирование сорбента с одновременным связыванием хлорид-иона (1), из колонки выходит смесь NaCl и $Na_2C_2O_4$, что приводит к увеличению pH эффлюента до 7.8, что согласуется с расчетом по программе [9].

Из рис. 1 видно, что форма градиента pH связана не только с природой и концентрацией активного компонента (т.е. щавелевой кислоты), но очень сильно зависит от ионной силы СР и элюента (отличие кривых *1–3* от кривой *4*). Правильный выбор ионной силы ($I_{ср} > I_э$) позволяет получить градиент с плавным, линейным участком в диапазоне (pH) от 7.5 до 6, который можно использовать для разделения смеси белков или аминокислот, имеющих pI в данном диапазоне. Важно отметить, что подобный градиент pH с линейным участком удалось получить, используя элюент с единственным активным компонентом. Это существенно снижает стоимость метода хроматофокусирования.

Влияние слабого основания в элюенте при $I_{ср} > I_э$. На рис. 2 представлены градиенты pH, полученные при различной ионной силе СР и постоянной ионной силе элюента (в отсутствие NaCl). Для того, чтобы показать, как меняются положение и форма участка градиента, связанного с влиянием слабого основания, при увеличении ионной силы СР, кривые на рис. 2 размещены последовательно. При отсутствии NaCl в стартовом растворе и элюенте на профиле градиента pH наблюдали увеличение pH от 7.5 до 7.6 (кривая *1*). Это связано с элюированием Триса из колонки, где он

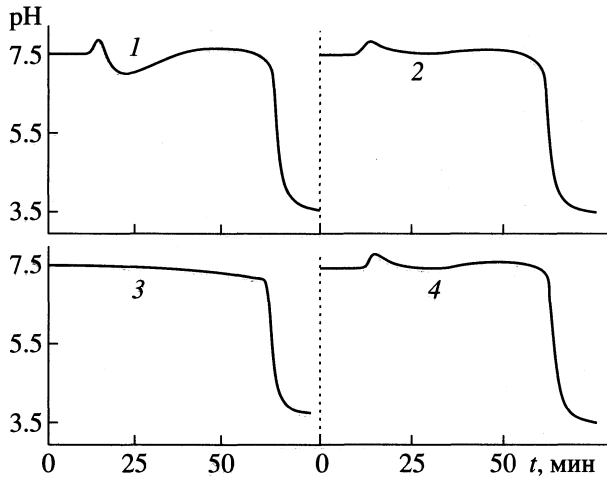


Рис. 3. Совместное влияние слабого основания и сильного электролита: СР: 25 мМ Трис–10 мМ $H_2C_2O_4$–NaCl (pH 7.5); Э: 20 мМ $H_2C_2O_4$–22.5 мМ Трис–NaCl (pH 3.5) при $I_{ср}$ = ~0, $I_э$ = 0.5 (*1*); $I_{ср}$ = ~0, $I_э$ = ~0.1 (*2*); $I_{ср}$ = ~0.01, $I_э$ = ~0.01 (*3*); $I_{ср}$ (NaCl) = ~0.01, $I_э$ (KI) = = ~0.5 (*4*). Остальные условия см. рис. 1.

удерживался на сорбированной щавелевой кислоте (т.е. в системе происходит катионный обмен за счет динамического модифицирования поверхности сорбента). Такой участок на профиле градиента pH можно считать хроматографическим пиком Триса. Большая ширина пика свидетельствует о сильном размывании хроматографической зоны удерживаемого Трис. При $I_{ср}$ ~ 0.1 на профиле градиента воспроизвелся этот участок (ΔpH ~ ~ 0.1 ед., максимум при 45 мин), однако, пик стал более узким при той же высоте (кривая *2*). При $I_{ср}$ ~ 1 на профиле градиента не наблюдали увеличения pH (кривая *3*), т.е. доля удерживаемого Триса в этих условиях крайне мала. С увеличением ионной силы СР доля протонированных аминогрупп сорбента со связыванным ионом Cl^- возрастает, соответственно число мест для сорбции Триса уменьшается. При пропускании элюента, содержащего щавелевую кислоту, помимо допротонирования сорбента со связыванием оксалата, идет конкурентный процесс анионного обмена ионов Cl^- на оксалат, препятствующий сорбции Трис. Усиление анионного обмена и приводит к исчезновению пика на кривой *3*.

Влияние слабого основания в элюенте при $I_{ср} < I_э$. На рис. 3 (кривые *1–3*) представлены градиенты pH, полученные при различной ионной силе элюента, создаваемой NaCl. При $I_э$ ~ 0.5 на профиле градиента pH наблюдали два участка с увеличением pH: первый узкий острый пик – при 20 мин, второй, более размытый – при 45–48 мин (кривая *1*). Оба пика связаны с присутствием слабого основания (Трис) в элюенте, но первый пик соответствует неудерживаемому на сорбенте Трису, что объясняется низкой степенью протонирования сорбента (~10%) после пропускания СР и протеканием двух процессов при пропускании элюента: допротонированием сорбента и анионным обменом ионов Cl^- на оксалат. Сначала идет процесс допротонирования с преимущественным связыванием иона Cl^-, концентрация которого в 25 раз выше, чем оксалат-иона, что препятствует удерживанию Триса. Соответственно пик Триса при 20 мин имеет узкую заостренную форму. По мере пропускания элюента доля оксалат-иона в твердой фазе возрастает за счет анионного обмена, что приводит к удерживанию Триса из состава элюента и к появлению широкого размытого пика Триса (45 мин), аналогично представленному на рис. 2. Снижение ионной силы элюента приводит к размыванию первого пика Триса и практически полному исчезновению второго пика, поскольку по мере допротонирования сорбента доля оксалата в твердой фазе возрастает по сравнению с предыдущим случаем, т.е. к моменту выхода неудерживаемого Триса доля оксалат-иона в твердой фазе достаточна для удержания Триса из элюента, и происходит частичное перекрывание хроматографических зон неудерживаемого и удерживаемого Триса. Второй пик становится существенно менее выраженным.

При равенстве ионной силы СР и элюента (0.01) на профиле градиента pH пики не наблюдали (рис. 3, кривая *3*). Это объясняется тем, что оксалат-иона в элюенте в 2 раза больше, чем ионов Cl^- и Триса из элюента удерживается за счет катионного обмена, а процесс анионного обмена незначителен, что приводит к элюированию Триса вместе со щавелевой кислотой. Нивелировать пик удерживаемого Триса на профиле градиента можно иным способом – за счет анионного обмена в случае, когда элюент содержит электролит, отличный от электролита в СР. При создании ионной силы (~0.5) в элюенте за счет добавления KI на профиле градиента pH наблюдали только пик неудерживаемого Триса при 20–22 мин (рис. 3, кривая *4*), а второй пик практически исчезал. Ион I^- проявляет большее сродство к аминогруппам сорбента, чем ион Cl^- [13] как мягкое основание, соответственно доля аминогрупп, связанных с оксалатом, уменьшается.

Таким образом, влияние ионной силы на профиль градиента pH носит сложный характер. Для его расчета необходимо использовать приведенные выше формулы в зависимости от состава системы. Правильный выбор ионной силы стартового раствора и элюента ($I_{ср} > I_э$) позволяет получать практически линейные градиенты в диапазоне до 2 ед. pH при использовании элюента простейшего состава.

Авторы выражают благодарность начальнику СПЛ АО "Соликамскбумпром" В.Ф. Углицких за предоставленное оборудование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хроматофокусирование Полибуфером на ПБИ. (russian translation). Stockholm-Uppsala: Pharmacia, 1981. 430 p.
2. *Гармаш А.В., Тессман А.Б., Иванов А.В., Нестеренко П.Н.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1872.
3. *Гармаш А.В., Тессман А.Б., Иванов А.В., Нестеренко П.Н.* // Там же. 1997. Т. 71. № 11. С. 2054.
4. *Тессман А.Б., Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Гармаш А.В.* // Там же. 1999. Т. 73. № 8. С. 1476.
5. *Тессман А.Б., Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Гармаш А.В.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд. ВГУ, 1999. Т. 24. С. 20.
6. *Иванов А.В., Тессман А.Б., Нестеренко П.Н., Рунов В.К.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1069.
7. *Нестеренко П.Н., Иванов А.В., Галева Н.А., Сеневиратне Дж.Б.Ч.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 8. С. 814.
8. *Иванов А.В., Тессман А.Б.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 4. С. 241.
9. *Тессман А.Б.* // Тез. докл. Межд. конф. "Ломоносов-98". М.: Изд-во МГУ, 1998. С. 6.
10. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
11. *Банди Б.* Методы оптимизации. М.: Радио и связь, 1988. 128 с.
12. *Subramonian S., Clifford D.* // Reactive Polymers. 1988. V. 9. P. 195.
13. *Haddad P.R., Heckenberg A.L.* // J. Chromatogr. 1984. V. 300. P. 357.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 348–351

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.11

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВЕЩЕСТВА-ПРИМЕСИ В СОПРИКАСАЮЩИХСЯ ФАЗАХ

© 2001 г. Э. В. Вейцман

ОАО ЦНИТИ "ТЕХНОМАШ", Москва

Поступила в редакцию 26.03.99 г.

Получены выражения для химического потенциала вещества в системе конденсированная фаза–межфазовая область раздела (МОР)–газ, справедливые как для равновесного, так и для неравновесного случаев. В эти выражения включена сумма "идеальной" (кинетической) и "реальной" (потенциальной) частей, т.е. отражающих зависимость химического потенциала от кинетической энергии молекул (атомов) и от энергии взаимодействия их между собою.

Как известно, химический потенциал вещества $\mu_{i(s)}$ (Дж; сорта i, s и т.д.) определяется следующим образом:

$$\mu_{i(s)} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_{i(s)}}\right)_{S, V, n_{s(i)}} \sim \left(\frac{\partial U}{\partial \rho_{i(s)}}\right)_{S, V, \rho_{s(i)}}, \qquad (1)$$

где U – внутренняя энергия системы (Дж), V – объем, S – энтропия, $n_{i(s)}$ – число частиц сорта i (или s); $\rho_{i(s)}$ – парциальная плотность вещества сорта i (s) в смеси (кг/м^3, моль/м^3).

Пусть мы имеем систему конденсированная фаза (жидкость, твердое тело)–межфазовая область раздела (МОР)–газовая фаза. Если последняя представляет собой идеальную газовую смесь, то для химического вещества сорта i (s), находящегося в ней, мы можем записать

$$\mu_{i(s)} = \mu_{0, i(s)} + RT\ln(\rho_{i(s)}/\rho^{\circ}_{+i(s)}) = \\ = \mu^{*}_{0, i(s)} + RT\ln\rho_{i(s)}, \qquad (2)$$

где $\mu_{0, i(s)}$ – стандартное значение удельного химического потенциала, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль K); $\rho^{\circ}_{i(s)}$ – стандартное значение плотности вещества сорта i (s), моль/м^3.

Если размерность $\mu_{i(s)}$ – Дж/кг, то в (2) R заменяем на $R/M_i = \bar{R}$, где M_i – молярная (атомная) масса вещества, кг/моль; а размерность $\rho_{i(s)}$ – кг/м^3.

Если газовая фаза находится в состоянии равновесия с конденсированной и если вещество-примесь i, растворенное в веществе-растворителе, не диссоциирует при переходе в него, то мы можем записать

$$[\rho_i] \rightleftharpoons \{\rho_i\}, \qquad (3)$$

$$K_p = \{\rho_i\}/[a_i], \qquad (4)$$

$$\mu_i = \mu^{*}_{0, i} + \bar{R}T\ln\{\rho_i\} = \mu^{*}_{0, i} + \bar{R}T\ln K_p + \\ + \bar{R}T\ln[a_i] = \mu^{*}_{0, i} + \bar{R}T\ln K_p + \bar{R}T\ln f_i + \\ + \bar{R}T\ln[\rho_i] \approx \tilde{\mu}^{*}_{0, i} + \bar{R}T\ln[\rho_i]\ldots, \qquad (5)$$

где $[\rho_i]$ – парциальная плотность вещества сорта i в конденсированной фазе, $[a_i]$ – его активность в ней, $\{\rho_i\}$ – парциальная плотность вещества сорта i в газовой фазе, K_p – константа равновесия процесса (3), f_i – коэффициент активности вещества сорта i в конденсированной фазе.

Мы считаем, что величины $[a_i]$ и f_i (двухкомпонентная система) меняются незначительно при данных T и p, тогда $\mu^{*}_{0, i}$ является стандартным значением химического потенциала, но уже для конденсированной фазы.

Если вещество-примесь диссоциирует при переходе из газа в конденсат, например, по реакции $X_2 \rightleftharpoons 2X$, то

$$K_p = \{\rho_i\}/[a_i]^2, \qquad (6)$$

$$\mu_i = \mu^{*}_{0, i} + \bar{R}T\ln K_p + 2\bar{R}T\ln f_i + \\ + 2\bar{R}T\ln[\rho_i] = \tilde{\mu}_{0, i} + \bar{R}^{*}T\ln[\rho_i], \qquad (7)$$

где $\bar{R}^{*} = 2\bar{R}$ – газовая постоянная, деленная на атомную массу вещества-примеси, т.е. после ее диссоциации.

Основная цель настоящей работы – найти выражения для химического потенциала в системе конденсирования фаза–МОР–газ в случае, когда газ идеальным не является, т.е. когда уравнение (2) уже не действительно, а система может и не находиться в состоянии термодинамического равновесия.

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЧИСТОГО ВЕЩЕСТВА В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ (ТВЕРДОЕ ТЕЛО)–МОР–ГАЗ

Как известно, внутренняя энергия U складывается из двух частей: кинетической и потенциальной, т.е.

$$U = U_{\text{I}} + U_{\text{II}};$$

U_{I} – обусловлена кинетической энергией движущихся микрочастиц (молекул, атомов); U_{II} – взаимодействием между ними. Тогда и химический потенциал μ мы можем разбить на две части, т.е. $\mu = \mu_{\text{I}} + \mu_{\text{II}}$.

Зависимость $\rho = \rho(x)$ в МОР имеет вид, представленный на рис. 1. Удельный же потенциал $\psi(x)$, Дж/кг, межчастичных взаимодействий в изучаемой системе равен [1]

$$\psi(x) \equiv \mu_{\text{I}}(x) = \\ = -4\pi k\lambda^2[\rho(x) + \lambda^2\rho''(x) + \lambda^4\rho^{\text{IV}}(x) + \ldots], \quad (8)$$

где k, м^3/(кг с^2), и λ, см, – коэффициенты, характеризующие взаимодействием двух модельных частиц (квазитонов). Очевидно, в гомогенных фазах $\psi(x) = -4\pi k\lambda^2\rho$.

С другой стороны, при отсутствии межчастичных взаимодействий мы имеем для всей системы в целом

$$\mu \approx \mu_{\text{II}} = \mu_0^* + \bar{R}T\ln\rho(x) + \\ + a_2\rho''(x) + a_4\rho^{\text{IV}}(x) + \ldots, \quad (9)$$

$$a_2 = \left(\overline{\frac{\partial\mu_{\text{II}}}{\partial\rho''}}\right)_{\rho,\,\rho^{\text{IV}},\,\ldots,\,P}, \quad a_4 = \left(\overline{\frac{\partial\mu_{\text{II}}}{\partial\rho^{\text{IV}}}}\right)_{\rho,\,\rho'',\,\rho^{\text{VI}},\,\ldots,\,P}, \ldots \quad (10)$$

Черта над частными производными означает, что имеет место их усреднение по всему интервалу $-l_1$–l_2.

В гомогенных фазах $\mu_{\text{II}} = \mu_0^* + \bar{R}T\ln\rho$.

Тогда в них

$$\mu = -4\pi k\lambda^2\rho + \mu_0^* + \bar{R}T\ln\rho. \quad (11)$$

Согласно [1], при плоской поверхности раздела имеем

$$4\pi k\lambda^2\rho_{1(2)} = \frac{\bar{R}T\ln(\rho_1/\rho_2)}{\rho_1 - \rho_2}\rho_{1(2)}, \quad (12)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотность вещества соответственно в жидкости (твердом теле) и в ее парах. В результате суммирования кинетической ("идеальной") и потенциальной ("реальной") частей химического потенциала получим

$$\mu_{1(2)} = \mu_0^* - \frac{\bar{R}T\ln(\rho_1/\rho_2)}{\rho_1 - \rho_2}\rho_{1(2)} + \bar{R}T\ln\rho_{1(2)}. \quad (13)$$

При равновесии $\mu_1 = \mu_2$.

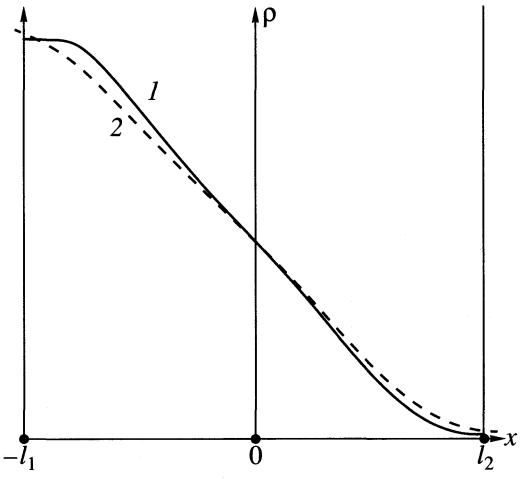


Рис. 1. Профили плотности вещества в МОР; *1* – равновесие, *2* – неравновесное состояние; $-l_1$ и l_2 – граничные точки соответственно между жидкой фазой и МОР и между МОР и газовой фазой.

Удостоверимся в правильности (13). При $\rho_1 \gg \rho_2$

$$\mu_2 \approx \mu_{\text{II}} = \mu_0^* + \bar{R}T\ln\rho_2, \quad (14)$$

$$\mu_1 = \mu_0^* - \bar{R}T\ln(\rho_1/\rho_2) + \bar{R}T\ln\rho_1 = \\ = \mu_0^* + \bar{R}T\ln\rho_2 = \mu_2. \quad (15)$$

Выражение (13), таким образом, справедливо и для реальных жидкостей и газов, но до тех пор, пока $\rho_1 \gg \rho_2$. Если между ρ_1 и ρ_2 очень большого различия нет, уравнение (13) становится не достаточно точным, давая лишь порядок величин $\mu_{1(2)}$. Покажем это.

При $T \longrightarrow T_{\text{кр}}$, когда $\rho_1 \longrightarrow \rho_2$, выражение (12) становится неопределенным. Раскрывая неопределенность, мы получаем

$$4\pi k\lambda^2\rho_{\text{кр}} = \bar{R}T.$$

Умножая левую и правую части на удельный объем вещества при критической температуре ($v_{\text{кр}}$, м^3/кг), имеем

$$\tilde{a} = 4\pi k\lambda^2 = \bar{R}Tv_{\text{кр}}. \quad (16)$$

Формула (16) практически не отличается от константы Ван-дер-Ваальса $a = (9/8)\bar{R}Tv_{\text{кр}}$, входящей в уравнение состояния для реальных газов и характеризующей межчастичное притяжение в веществе. Как известно, уравнение состояния Ван-дер-Ваальса описывает состояние реальных газов в лучшем случае полуколичественно.

Из (12) имеем

$$4\pi k\lambda^2(\rho_1 - \rho_2) = \bar{R}T\ln(\rho_1/\rho_2) = \Delta U, \\ K_p = \rho_2/\rho_1 = \exp(-\Delta U/\bar{R}T), \quad (17)$$

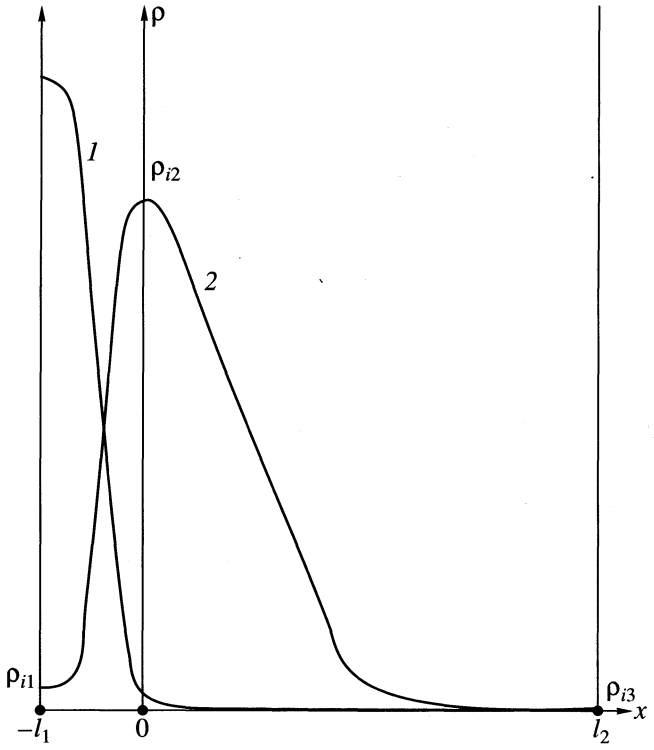


Рис. 2. Профили парциальных плотностей вещества-растворителя ρ_s (*1*) и вещества-примеси ρ_i (*2*) в МОР (равновесие); ρ_{i1}, ρ_{i2}, ρ_{i3} – парциальная плотность вещества-примеси соответственно в точках $-l_1$, 0, l_2.

где ΔU – энергия активации процесса испарения, K_p – константа равновесия этого процесса.

Расчеты, проведенные по (17) для воды при 323 и 623 K, дают $\Delta U = 1.42 \times 10^6$ и 5.85×10^5 Дж/кг, соответственно, а значения удельной теплоты парообразования Q при 318 и 623 K равны 2.388×10^6 и 8.93×10^5 Дж/кг, т.е. величины Q и ΔU одного порядка, и, стало быть, подводимое к системе тепло идет в первую очередь на разрушение сил притяжения между молекулами конденсированной фазы.

Зависимость (13) может быть использована и в случае, когда изучаемая система в равновесии не находится, т.е. $\mu_1 \neq \mu_2$. Если, например, нам требуется оценить величину μ_1 в какой-то точке x конденсированной фазы (в этом случае вообще-то $\mu_1 = \mu_1(x)$, см. рис. 1), то при расчете "потенциальной" части $\mu_1(x)$ считаем, что величине $\rho_1(x)$ соответствует такая плотность ρ_2 вещества в газовой фазе, которая находилась бы в равновесии при данных значениях T и p с жидкостью, имеющей плотность ρ_1 ($x = x_1$). Очевидно, и в этом случае получаемые результаты будут тем точней, чем величина ρ_1 больше величины ρ_2.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ВЕЩЕСТВ-ПРИМЕСЕЙ, РАСТВОРЕННЫХ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

Недиссоциирующая примесь (равновесие). Рассмотрим теперь систему, содержащую два вещества, причем вещество-примесь поверхностно-активно. Оно может и диссоциировать в веществе-растворителе. Эпюры парциальных плотностей обоих веществ представлены на рис. 2.

Как следует из [2], мы можем записать по аналогии с (8)–(10) для вещества-примеси сорта i в подынтервале $-l_1$–0, т.е. в поверхностном слое конденсированной фазы:

$$\psi_i \equiv \mu_{\text{I},i} = -4\pi\gamma[\rho_i + \delta\rho_i'' + \varepsilon\rho_i^{\text{IV}} + \ldots], \qquad (18)$$

$$\mu_{\text{II},i} = \mu_{\text{II},i}(\rho_i, \rho_i'', \rho_i^{\text{IV}}, \ldots) = \mu_{0,i}^* + \bar{R}T\ln\rho_i(x) + a_2\rho_i'' + a_4\rho_i^{\text{IV}} + \ldots, \qquad (18a)$$

$$a_2 = \left(\overline{\frac{\partial\mu_{\text{II},i}}{\partial\rho_i''}}\right)_{T,\rho_i,\rho_i^{\text{IV}},\ldots,p}, \quad a_4 = \left(\overline{\frac{\partial\mu_{\text{II},i}}{\partial\rho_i^{\text{IV}}}}\right)_{T,\rho_i,\rho_i'',\ldots,p}, \ldots, \qquad (19)$$

где γ, δ, ε, ... – коэффициенты, характеризующие притяжение (отталкивание) между модельными частицами (квазитонами).

$$4\pi\gamma = \bar{R}T\frac{\ln(\rho_{i2}/\rho_{i1})}{\rho_{i2} - \rho_{i1}}, \qquad (20)$$

где ρ_{i1} и ρ_{i2} – плотность вещества-примеси в точках $-l_1$ и 0.

С другой стороны, для подынтервала 0–l_2 (т.е. для поверхностного слоя газа) в случае, когда количество вещества-растворителя в нем намного меньше количества поверхностно-активной примеси, имеем

$$4\pi k_i\lambda_i^2 = \bar{R}T\frac{\ln(\rho_{i3}/\rho_{i2})}{\rho_{i3} - \rho_{i2}}, \qquad (21)$$

где k_i и λ_i – величины, аналогичные величинам k и λ в (12); ρ_{i3} – парциальная плотность вещества-примеси в точке l_2.

В результате из (18), (18а) и (20) для химического потенциала вещества-примеси в точках $-l_1$ и 0 получаем

$$\mu_{i1} = \tilde{\mu}_0^* - \frac{\bar{R}T\rho_{i1}}{\rho_{i2} - \rho_{i1}}\ln(\rho_{i2}/\rho_{i1}) + \bar{R}T\ln\rho_{i1}, \qquad (22)$$

$$\mu_{i2} = \tilde{\mu}_0^* - \frac{\bar{R}T\rho_{i2}}{\rho_{i2} - \rho_{i1}}\ln(\rho_{i2}/\rho_{i1}) + \bar{R}T\ln\rho_{i2}. \qquad (23)$$

С другой стороны, используя (17), (18а) и (21), имеем для этой же величины, но уже в точках 0 и l_2:

$$\mu_{i2} = \mu_0^* - \frac{\bar{R}T}{\rho_{i3}-\rho_{i2}}\rho_{i2}\ln(\rho_{i3}/\rho_{i2}) + \bar{R}T\ln\rho_{i2}, \quad (24)$$

$$\mu_{i3} = \mu_0^* - \frac{\bar{R}T}{\rho_{i3}-\rho_{i2}}\rho_{i3}\ln(\rho_{i3}/\rho_{i2}) + \bar{R}T\ln\rho_{i3}. \quad (25)$$

При $\mu_{i2} \gg \rho_{i1}, \rho_{i3}$ будем иметь из (22) и (23) $\mu_{i1} \approx \approx \mu_{i2}$, а из (24) и (25): $\mu_{i2} \approx \mu_{i3}$, так как

$$\left|\bar{R}T\ln\rho_{i2}\right| \gg \frac{\bar{R}T\rho_2}{\rho_1}\ln(\rho_1/\rho_2),$$

$$\left|\bar{R}T\ln\rho_{i3}\right| \gg \frac{\bar{R}T}{\rho_{i2}}\rho_{i3}\ln(\rho_{i2}/\rho_{i3}).$$

Очевидно, чтобы значения μ_{i2} по (23) оказалось бы равным этой же величине по (24), требуется $\tilde{\mu}_0^* \neq \mu_0^*$. Это вполне естественно. Формулы (22) и (23) получены независимо от (24) и (25), поэтому, чтобы сшить выражения для μ_i, необходимо неравенство друг другу $\tilde{\mu}_0^*$ и μ_0^*. Ниже это будет проиллюстрировано на конкретном примере. Аналогичные зависимости могут быть получены и для вещества-растворителя.

Диссоциирующая примесь (равновесие). Если вещество-примесь поверхностно-активно и вдобавок при растворении диссоциирует по реакции $X_2 \rightleftharpoons 2X$ (например, O_2, растворяясь в жидком железе, диссоциирует по реакции $O_2 \rightleftharpoons 2O$), то приведенные выше зависимости будут справедливы при условиях: а) в подынтервале $(0 + \varepsilon) - l_2$ ($\varepsilon \ll l_2$) примесь находится преимущественно в молекулярном состоянии; б) реакция диссоциации протекает главным образом в подынтервале $-l_1$–0 и сильно сдвинута вправо, поэтому в поверхностном слое конденсированной фазы примесь находится в основном в молекулярном состоянии, при этом толщина l_1 поверхностного слоя жидкости составляет всего несколько атомных размеров (см. [3]).

Парциальная плотность ρ_{i2} определяется по методике [3]; тут следует учесть, что ρ_{i2} является вообще-то суммарной величиной, т.е. она складывается из парциальных плотностей примеси в молекулярном и атомарном состояниях. Следует также учесть, что при указанных условиях величина $\bar{R}$ в (22) и (23) будет в ~2 раза выше, чем в (24) и (25), поскольку молекулярная масса примеси в 2 раза выше, чем ее атомная масса.

Покажем теперь, что при $\rho_{i2} \gg \rho_{i1}, \rho_{i3}$ величина μ_{i1} по (22), т.е.

$$\mu_{i1} \approx \tilde{\mu}_0^* + \bar{R}T\ln\rho_{i1},$$

окажется практически равной μ_{i3} по (25), т.е.

$$\mu_{i3} \approx \mu_0^* + \bar{R}T\ln\rho_{i3}.$$

Доказательство проводим, используя конкретный случай: растворение O_2 в жидком железе.

Константа растворения K_p процесса растворения O_2 в жидком железе будет равняться

$$K_p = \{p_{O_2}\}/[a_O]^2, \quad (26)$$

где $\{p_{O_2}\}$ – парциальное давление O_2 в газовой фазе; $[a_O]$ – активность атомарного кислорода в жидком металле. Тогда

$$\mu_{i3} = \mu_0^* + \bar{R}T\ln\{p_{O_2}\} = \mu_0^* + \bar{R}T\ln K_p + 2\bar{R}T\ln[a_0] = \mu_0^* + \bar{R}T\ln K_p + 2\bar{R}T\ln f_i + 2\bar{R}T\ln\rho_{i1}, \quad (27)$$

где f_i – коэффициент активности атомов кислорода в расплаве. Как известно, $f_i = f_i(\rho_i)$. Представим f_i в виде суммы $f_i + \Delta f_i$, где f_i – коэффициент активности при какой-то фиксированной парциальной плотности ρ_i, Δf_i – некая добавка, обусловленная изменением f_i в связи с изменением ρ_i. Разлагая $\ln(f_i + \Delta f_i)$ по степеням Δf_i, будем иметь

$$\ln(f_i + \Delta f_i) = \ln f_i + \Delta f_i/f_i - (\Delta f_i)^2/2f_i^2 + \ldots.$$

Если

$$\left|\ln f_i\right| \gg \left|\Delta f_i/f_i - (\Delta f_i)^2/2f_i^2 + \ldots\right|,$$

т.е., если изменениями f_i в связи с изменениями ρ_i можно пренебречь при данных T и p, то $\ln(f_i + \Delta f_i) \approx \approx \ln f_i$, прием величина f_i будет зависеть лишь от T и p. Тогда

$$\mu_{i3} \approx \tilde{\mu}_0^* + 2\bar{R}T\ln\rho_{i1} \approx \mu_{i1}, \quad (28)$$

так как для атомарного кислорода величина $\bar{R}$ в 2 раза больше, чем для молекулярного кислорода. Если же в системе равновесия нет, то, как и в случае системы, содержащей одно вещество, мы можем использовать для определения химического потенциала μ_{i1} вещества в конденсате формулы, полученные для равновесного случая, но при этом должны оперировать значениями ρ_i в точке 0 и в газовой фазе, равновесными при данных T и p с заданным значением $\rho_{i1}(x)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вейцман Э.В.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 4. С. 817.
2. *Вейцман Э.В.* // Докл. АН. 1992. Т. 326. № 1. С. 470.
3. *Вейцман Э.В.* // Металлы. 1998. № 1. С. 121.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 352–355

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.422.25:541.65

ДИНАМИКА СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

© 2001 г. Р. С. Кашаев, З. Ш. Идиатуллин

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 21.04.99 г.

Импульсным методом ЯМР с использованием разработанного релаксометра ЯМР 08РС определены параметры ядерной магнитной спин-спиновой релаксации в образцах нефтей широкого диапазона плотностей (ρ = 770–900 кг/м^3). Получены зависимости между временами релаксации и вязкостью. Обнаружен обмен между группами протонов с различной молекулярной подвижностью. Определены коэффициенты самодиффузии протонов. На основе полученных экспериментальных данных предложена молекулярно-динамическая модель структуры нефти.

Исследование динамических и структурных характеристик в нефтяных дисперсных системах представляет собой методически сложную, но актуальную задачу, поскольку имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Данная информация необходима для развития теории строения нефтяных дисперсных систем и важна для разработки технологий нефтепереработки и нефтедобычи. Широкие возможности в этом плане открывает метод импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Структурно-групповой анализ (СГА) нефтей на основе метода ЯМР высокого разрешения (ЯМР ВР) нашел широкое применение для исследования распределения атомов в структурных фрагментах молекул в условной "средней" молекуле, ее компонентах и нефтяных остатках. Однако СГА должен быть дополнен структурно-динамическим анализом (СДА) молекулярных параметров, характеризующих динамику молекулярной подвижности. Метод СДА [1] может дать уникальную информацию о временах релаксации, корреляции и обмена, энергиях активации, компонентном составе и фазовых переходах, а в сочетании с ЯМР ВР – о коэффициентах многокомпонентной самодиффузии по конкретной линии спектра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образцов для исследований использовали нефти широкого диапазона плотностей (ρ = 770–900 кг/м^3) различных месторождений Татарстана и Поволжья. Кинематическую вязкость ν(сСт) определяли на вискозиметре ВПЖ-2 (по ГОСТ 10028-62) при 20 ± 0.5°С. Погрешность измерений вязкости составляла 1%. Динамическую вязкость η определяли из соотношения $\eta = \nu\rho$, плотность образца измеряли ареометром.

Импульсным методом ЯМР с использованием разработанного нами релаксометра ЯМР-РС/БК-08, технические характеристики которого приведены в [2], определяли параметры ядерной магнитной спин-спиновой релаксации. Измерения $T_{2a,b}$ производили с использованием методики Карра–Парселла–Мейбум–Гилла (90°–τ–[180°–2τ–]$_n$) [3]. Погрешность амплитудных измерений не превышала 2%. Спектры ЯМР ВР снимали на спектрометре BS-587 (Tesla) на частоте протонов 100 МГц.

Во всех образцах была обнаружена полиэкспоненциальность огибающей сигналов спин-эха, разделяющейся как минимум на два времени релаксации и соответствующая группам протонов с различной молекулярной подвижностью. На рис. 1 представлены зависимости времен спин-спиновой релаксации T_{2b} и $\eta T_2/T$ от η, на рис. 2 – зависимость скорости релаксации T_2^{-1} от τ^{-1}. Зависимость T_{2a} от η можно описать соотношением

$$[\eta(T_{2a})^{3/2}]/T = 78.3. \quad (1)$$

Теоретическая кривая $\eta T_2/T = 4.06$, хорошо согласующаяся с временами релаксации для образцов с малыми значениями вязкости и плотности, также приведена на рис. 1. Предполагалось, что для маловязких нефтей, как наиболее близких к углеводородам (УВ), должно соблюдаться соотношение $\eta T_2/T$ = const. Такое соотношение в условиях высокотемпературного приближения $\omega\tau \ll 1$, когда $T_1 = T_2$, действительно наблюдалось для $\eta T_1/T$ авторами работы [5] в *н*-парафинах. В пределах ошибки 1% ими было получено соотношение $(\eta T_1) = 2.69$ при 295 K. Однако для нефти, как мы уже показали, наблюдается отклонение $\eta T_2/T$ от const, и как видно из зависимости $\eta T_{2a}/T$ оно растет с ростом вязкости нефтей.

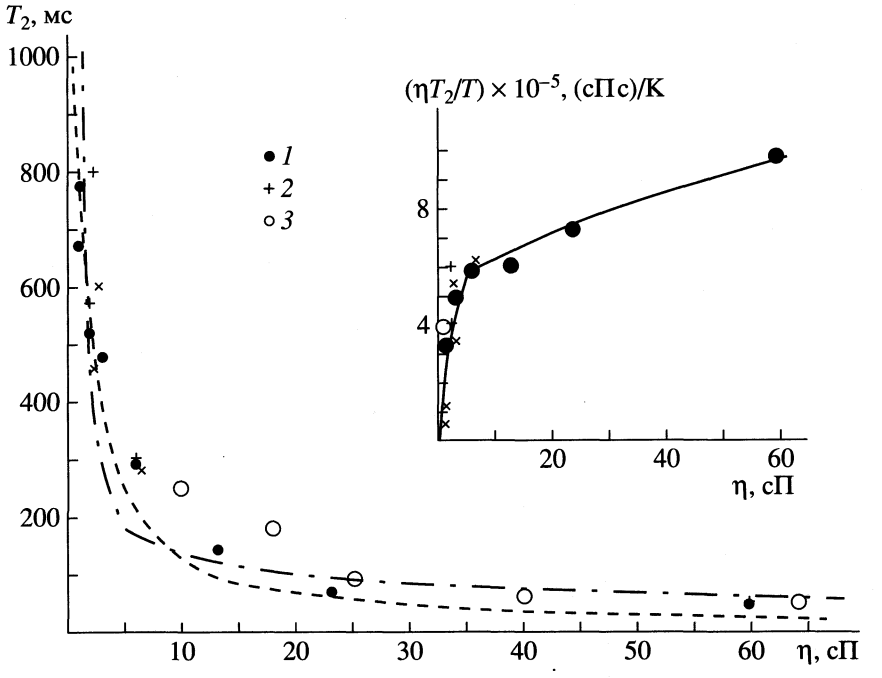


Рис. 1. Зависимости времен спин-спиновой релаксации T_2 и параметра $\eta T_2/T$ от вязкости; экспериментальные точки для нефтей (*1*), для слабо концентрированных эмульсий (*2*) и данные [4] (*3*), пунктир – теоретическая описываемая соотношением $\eta T_2/T = 4.06 \times 10^5$ (сП с)/К.

По-видимому, в нефтях возможен обмен между протонами сольватной оболочки и среды. Для решения данного вопроса проведены измерения T_{2a} в зависимости от величины τ – интервала между 90°- и 180°-импульсами в последовательности КПМГ. Согласно [6, 7], при наличии обмена должна существовать зависимость:

$$T_{2a}^{-1} = (T_{2a0})^{-1} + P_a P_b (\delta\omega)^2 \times \times \tau_c [1 - (2\tau_c/\tau)\mathrm{th}(\tau_c/\tau)], \quad (2)$$

где $(T_{2a0})^{-1}$ – скорость релаксации в отсутствие обмена, $\delta\omega$ – разность химических сдвигов между группами *a* и *b* протонов, участвующих в обмене, τ_c – среднее время жизни в одном состоянии. Результаты наших измерений для нефти с $\rho = 894$ кг/м^3 для значений τ от 100 мкс до 10 мс приведены на рис. 2. Как видно из графика, наблюдается уменьшение T_{2a} по мере увеличения интервала между 180°-импульсами, что свидетельствует о наличии обмена. Зависимость может быть описана выражением

$$T_{2a}^{-1} = 8.47 - 2.23 \times 10^{-3} \tau^{-1}, \quad (3)$$

совпадающим с (2) для $\delta\omega \approx 5.6 \times 10^2$ Гц. Величина T_{2a} стремится к значению $T_{2a0} = 130 \pm 5$ мс при уменьшении τ и стабилизируется при $\tau > 400$ мкс.

В спектре ЯМР ВР для исследованной нефти наблюдаются следующие пики: *A* – от протонов ароматики с химическим сдвигом 6.83 м. д., пик α

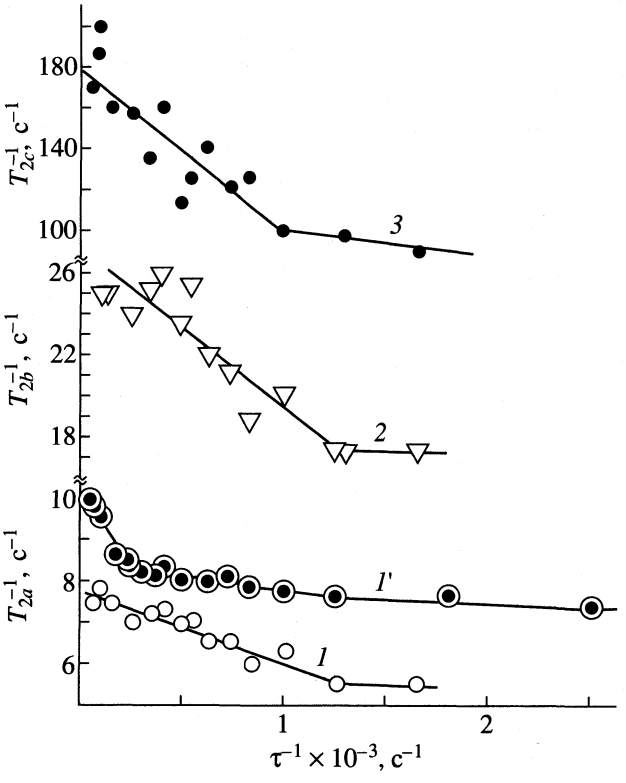


Рис. 2. Зависимости скоростей времени спин-спиновой релаксации $(T_2)^{-1}$ от интервала τ между импульсами в последовательности КПМГ для нефти с $\rho = 884$ (*1–3*) и 887 кг/м^3 (*1'*).

Результаты анализа пиков в спектре ЯМР ВР нефтей

Пик	$D_i \times 10^7$, см^2/с	P_i, %	$s_{отн}$, %
A	25	28.4	11
	8.2	71.6	2.6
α	23	78	5.9
	4.4	22	9.7
β	15	76.7	11
	3.7	23.3	1.4
γ	28	60	9.5
	5.7	40	3.2

с химическим сдвигом 2.09, соответствующий CH-, CH_2-, CH_3-группам в β-положении к ароматическому кольцу, пик β с химическим сдвигом 1.21 м. д. от метиленовых и метиновых протонов алкильных цепей и нафтеновых циклов и пик γ с химическим сдвигом 0.83 м. д., соответствующий метильным протонам, удаленным от ароматики. Обмен может идти между протонами ароматических соединений в сольватной оболочке и протонами парафинов и нафтенов дисперсионной среды, пики между которыми имеют разность химических сдвигов $\delta\omega$= 5.62 м. д.

Измерения коэффициентов самодиффузии в импульсном градиенте магнитного поля [8] могут дать дополнительную информацию о молекулярной подвижности компонентов нефти. Был использован метод измерений коэффициентов самодиффузии D_i, описанный в [9] и сочетавший фурье-спектроскопию ЯМР в импульсном градиенте магнитного поля. Методика измерений состояла: из включения в интервале 90°–τ–180° двух импульсов магнитного поля с меняющимся градиентом G_{ZN}; фурье-преобразования половины сигнала спин-эха; измерения площади пика линии спектра соответствующей анализируемой компоненты в зависимости от коэффициента k, учитывающего длительность магнитного импульса и интервал между импульсами. Данная методика позволяет анализировать любую компоненту, имеющую линию в спектре ЯМР ВР и определять компоненты D_i при многокомпонентной диффузии. Анализировались пики A, α, β, γ. Результаты анализа, а именно коэффициенты самодиффузии D_i, веса P_i компонентов КСД и ошибки $s_{отн}$ определения D_i сведены в таблицу.

Как видно из таблицы, для всех пиков спектра ЯМР ВР удается выделить две компоненты D_i, свидетельствующие об отличающихся почти на порядок двух степенях молекулярной подвижности протонов. Это указывает на то, что часть протонов находится в малоподвижной (упорядоченной) дисперсной фазе, а часть – в маловязкой дисперсионной среде. Весовые соотношения свидетельствуют о том, что большая часть протонов ароматики, включая полициклические углеводороды (≈70%) и меньшая часть протонов CH_2- и CH_3-групп содержится в малоподвижной дисперсной фазе (сложных структурных единицах).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно установившимся представлениям, нефти являются гетерогенными дисперсными системами, в которых дисперсная фаза способна к образованию надмолекулярных структур, названных сложными структурными единицами (ССЕ) с ядром из высокомолекулярных компонентов нефти – асфальтенов, частично смол, кристаллов парафина и сольватной оболочкой из циклических и ароматических молекул углеводородов компонентов нефти [10]. Пять–шесть молекул асфальтена могут образовывать углеродистое ядро диаметром 8.5–20 Å и отношением H/C = 1.15. Смолы входят в состав ССЕ, образуя внешнюю оболочку ядра и вместе с ароматическими углеводородами – сольватную оболочку с соотношением H/C ≈ 2, близким к H/C в дисперсионной среде.

На основании полученных экспериментальных данных предложена следующая структурно-динамическая модель ССЕ нефти: 1) в ядре ССЕ протоны обладают минимальной подвижностью, удовлетворяющей условию "жесткой решетки"; 2) протоны внутренней сольватной оболочки 1 из молекул смол обладают только вращательной подвижностью парафиновых цепочек, протоны сольватной оболочки 2 из молекул ароматики и циклических углеводородов интенсивно обмениваются с молекулами дисперсионной среды.

Для диффузионного характера движения вращательный и поступательный вклады во времена релаксации при высокотемпературном приближении равны

$$T_{1rot}^{-1} = T_{2rot}^{-1} = 3\gamma_i^4 h^2 r_{ij}^{-6} \tau_{rot}/2, \quad (4)$$

$$T_{1tr}^{-1} = T_{2tr}^{-1} = \pi\gamma_i^4 h^2 N_j / 2aD_{tr}. \quad (5)$$

Учет наличия ССЕ приведет к изменению выражения для времен спин-спиновой релаксации в результате вклада от протонов P_N в ядре ССЕ, P_S в сольватных оболочках S и P_M в среде M:

$$T_2^{-1} = P_N(9\gamma^4 h^2 \sum r_{ij}^{-6})_N + P_S((3/2)\gamma^4 h^2 r_{ij}^{-6}\tau_{rot})_{S,M} + P_M((\pi/2)\gamma_i^4 h^2 N_j / aD_{tr})_M. \quad (6)$$

Данные формулы отражают тот факт, что мы должны учитывать вращательный вклад как для сольватной оболочки, так и для среды, а трансляционный вклад – только для протонов дисперсной среды. В то же время даже в условиях высокотемпературного сужения $\omega\tau_c \ll 1$ в спин-спиновой релаксации кроме упомянутых следует учитывать укорочение T_2 вследствие наличия "жесткой ре-

шетки", а следовательно, и неусредненных диполь-дипольных взаимодействий.

В Ромашкинской нефти в среднем 4% асфальтенов и 12% смол, и расчет решеточной суммы с учетом межпротонных расстояний для ядер из асфальтенов в предположении ОЦК-решетки дает следующее значение: $\left(\sum r_{ij}^{-6}\right)_{nucl} = 0.058$ Å^{-6}, а от протонов на поверхности ядра с $r_{ij} = 8$ Å (по модели [11]) даст решеточную сумму $\sum r_{ij}^{-6} = 3.56 \times 10^{-5}$ Å^{-6} и время релаксации $T_{2rl} = 0.59$ мс. Соответственно вращательные и поступательные вклады от протонов сольватной оболочки 1 с $r_{ij} = 2.6$ Å, сольватной оболочки 2 с $r_{ij} = 2.2$ Å, среды с $r_{ij} = 2.2$ Å будут: $(T_2^{-1})_N = 1.69 \times 10^3$ с$^{-1}$ с долей протонов в ССЕ $P_N = 6.9\%$; $((3/2)\gamma^4 h^2 \tau_{rot} r_{ij}^{-6})_{S1} = 74.73 \times 10^{10} \tau_{rot}$ с долей $P_{S1} = 20.77\%$; $((3/2)\gamma^4 h^2 r_{ij}^{-6} \tau_{rot})_{S2} = 1.56 \times 10^7 \tau_{rot}$ с долей $P_{S2} = 72.3\%$; $((3/2)\gamma^4 h^2 r_{ij}^{-6} \tau_{rot})_M = 1.56 \times 10^7 \tau_{rot}$. При этом вклад от "жесткой решетки" будет

$$T_{2rl}^{-1} = 2/[(3/4)\gamma^4 h^2 I(I+1) \sum r_{ij}^{-6}]^{1/2}, \qquad (7)$$

так как для гауссовой формы линии можно принять $\delta\omega = (\Delta\omega_2^2)^{1/2}$, где $\delta\omega_2^2$ – второй момент линии. Поскольку существует обмен между поверхностью ядра (сольватной оболочкой 1) и сольватной оболочкой 2 (средой), усредненное время спин-спиновой релаксации будет определяться:

$$T_2^{-1} = P_{rl} T_{2rl}^{-1} + P_M T_{2M}^{-1}. \qquad (8)$$

Теоретическая зависимость T_{2a} в соответствии с этим соотношением также приведена на рис. 2. Видно хорошее совпадение с экспериментом.

Таким образом, учет процессов упорядочения в виде образования сложных структурных единиц в нефтяных дисперсных системах и модификация соотношений для расчета времен релаксации в теории ЯМР-релаксации на основе предложенной модели, дают хорошее согласие с экспериментальными результатами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кашаев Р.С.* Структурно-динамический анализ импульсным методом ЯМР (нефтяных дисперсных систем). Казань: Грандан, 1999. 129 с.
2. *Идиятуллин З.Ш., Темников А.Н., Кашаев Р.С.* // ПТЭ. 1992. № 5. С. 237.
3. *Meiboom S., Gill D.* // Rev. Sci. Instruments. 1958. № 29. P. 688.
4. *Jones S.A.* // Bruker Minispec Application Note. № 21.
5. *Кашаев С.-Х.Г., Ле Б., Зинятов М.З.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 157. № 6. С. 1438.
6. *Allerhand A., Gutowshy A.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 41. P. 2115.
7. *Zimmerman J.R., Brittin W.E.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 1328.
8. *Stejscal E.O., Tanner J.E.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 288.
9. *Fedotov V.D., Zuev Yu.F., Archipov V.P., Idiatullin Z.Sh.* // Appl. Magnetic Resonance. 1996. V. 11. P. 7.
10. *Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.С.* Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
11. *Zalka L., Manky T.* // Acta Academ. Scient. Hung. 1973. V. 4. P. 375.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 356–360

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 537.311.3+539.216.1

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ В УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ

© 2001 г. И. А. Мисуркин*, С. В. Титов*, М. М. Деев, Т. С. Журавлева****

**Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва*

***Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва*

Поступила в редакцию 17.12.99 г.

Рассмотрена аномальная температурная зависимость электрического удельного сопротивления $\rho(T)$ углеродных волокон в области от 11 до 350 K. Волокна получены из полиакрилонитрила термообработкой при 1400, 1600, 1800, 2000, 2200, 2400 и 2600°C. Развита гетерогенная модель электропроводности и получено хорошее описание экспериментальных температурных зависимостей проводимости углеродных волокон, в том числе и в области температур с положительным температурным коэффициентом $d\rho/dT > 0$. Показано, что основное предположение гетерогенной модели – сосуществование разных фаз в материале – отражает наличие нескольких разных механизмов переноса заряда в веществе сложного состава.

В металлах электрическое сопротивление растет при увеличении температуры, в диэлектриках и изоляторах, наоборот, сопротивление уменьшается с ростом T. В последнее время исследуются материалы, в которых удельное сопротивление ρ в одной области температур обнаруживает "металлическое" поведение ($d\rho/dT > 0$ или положительный температурный коэффициент (ПТК)), а в другой – "диэлектрическое": $d\rho/dT < 0$. Обратимый переход металла в диэлектрик при изменении температуры наблюдается в композитных материалах, состоящих из полиэтилена или эпоксидной смолы с разными веществами в качестве наполнителя или отвердителя: металлический порошок, сажа (carbon black), полипиррол или другие органические вещества (см. работу [1] и литературу в ней). Среди материалов с ПТК-эффектом отмечены также керамические материалы на основе $BaTiO_3$ или V_2O_3 [2]. В керамических оксидах типа $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ типичное металлическое поведение $\rho(T)$ наблюдается при $T \leq 320$ K, а при $T > 320$ K материал (поликристаллический или монокристалл) ведет себя как диэлектрик ($d\rho/dT < 0$) [3].

Материалы с ПТК-эффектом сильно различаются по своему строению, и поэтому возможны разные объяснения ПТК-эффекта в них. При введении металлической фазы в диэлектрик (полимер, эпоксидная смола) при определенной концентрации этой фазы (называемой порогом протекания) в материале появляется проводящая сетка. Наиболее интересны материалы, в которых концентрация металлической фазы находится вблизи порога протекания. Тогда нагревание таких материалов может способствовать как созданию проводящей сетки, так и ее разрушению вследствие объемного расширения матрицы или наполнителя. Это является одним из объяснений ПТК-эффекта в таких композитах, в которых вблизи некоторой критической температуры сопротивление изменяется на несколько порядков величины [1]. Однако, как отмечено в [1], в композитах на основе эпоксидной смолы тепловые объемные расширения невелики. Более того, среди отмеченных выше материалов с ПТК-эффектом есть такие, в которых нет явно выраженных фаз. Примером могу служить монокристаллы $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ [3].

В нашей работе [4] был рассмотрен другой класс веществ, в которых обнаружен ПТК-эффект. Это углеродные волокна (УВ), полученные термообработкой волокон из полиакрилонитрила. В УВ, полученных при разных температурах термообработки t_{tt} (1400, 1600, 1800, 2000, 2200, 2400, 2600°C), на зависимостях ρ от T наблюдались области с ПТК-эффектом (см. рис. 1 и 2). Для УВ с $t_{tt} = 1400$°C (в дальнейшем будем обозначать эти волокна как УВ-1400) в области $T \simeq 200$ K наблюдается минимум $\rho(T)$, затем следует область с ПТК-эффектом; $\rho(T)$ при $T \simeq 320$ K достигает максимума, после которого наблюдается уменьшение ρ с ростом T. Наличие минимума и максимума $\rho(T)$ наиболее четко видно для двух образцов УВ-2000 (см. рис. 2). Для других УВ максимум обозначен менее четко, а для УВ-2600 его не видно. Отметим, что различие между значениями ρ в максимуме и минимуме ($\Delta\rho$) наибольшее для УВ-1400 и убывает с ростом t_{tt}.

В работе [5] мы рассмотрели гетерогенную модель электропроводности волокнистого мате-

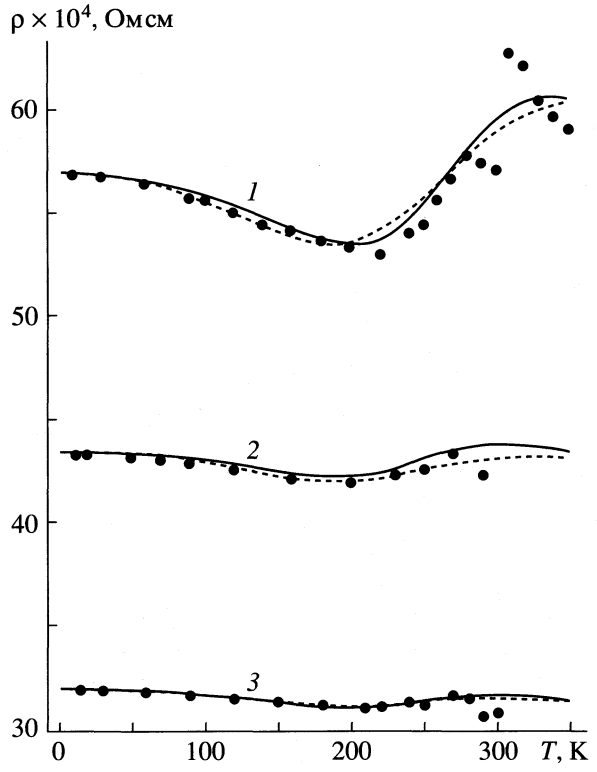


Рис. 1. Экспериментальные температурные зависимости удельного сопротивления УВ-1400 (*1*), УВ-1600 (*2*) и УВ-1800 (*3*) – точки [4] и аппроксимация этих данных теоретическими кривыми ρ(*T*) с параметрами из таблицы при T_0 = 2400 (сплошные линии) и 1500 K (пунктир).

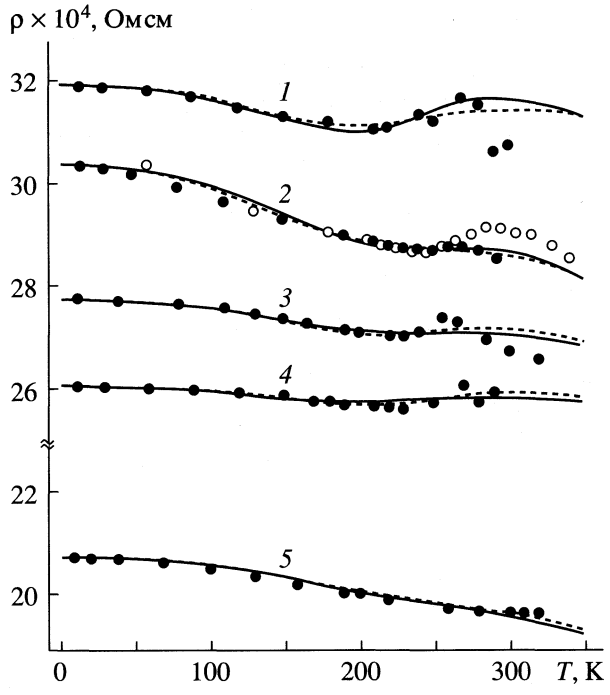


Рис. 2. Экспериментальные данные по температурной зависимости удельного сопротивления УВ-1800 (*1*), УВ-2000 (*2*), УВ-2200 (*3*), УВ-2400 (*4*) и УВ-2600 (*5*) – точки [4] и аппроксимация этих данных теоретическими кривыми ρ(*T*) с параметрами из таблицы при T_0 = 2400 (сплошные линии) и 1500 K (пунктир). Для УВ-2000 приведены данные для двух разных образцов (два типа точек).

риала, предложенную Кайзером и Грахамом [6], и написали общую формулу для ρ(*T*). Из этой формулы при определенном выборе параметров получалась формула Кайзера–Грахама [6], которая применялась для объяснения ПТК-эффекта в допированных проводящих полимерах и углеродных материалах [6, 7]. В [5] мы ограничились тем, что для УВ-1400 описали область температур с ПТК-эффектом от 10 до 320 K (до максимума) по формуле Кайзера–Грахама для гетерогенной модели и рассмотрели различные температурные зависимости для проводимости металлической и диэлектрической фаз. В настоящей работе мы модифицировали общую формулу для ρ(*T*) из [5] и описали *зависимости* ρ(*T*) для каждого УВ и *регулярные изменения этих зависимостей* в ряду УВ с возрастанием $t_{тт}$.

ГЕТЕРОГЕННАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

В гетерогенной модели Кайзера–Грахама [6] материал (волокнистой природы) по предположению состоит из параллельно расположенных волокон такого строения: в каждом волокне длины *L* есть участки "металлической" фазы суммарной длины L_1, перемежающиеся участками "диэлектрической" фазы суммарной длины L_2 ($L_1 + L_2 = L$). Формально можно считать, что есть один "металлический" участок длины L_1 и один "диэлектрический" длины L_2, соединенные последовательно. Тогда удельное сопротивление одного волокна

$$\rho = a\rho_1 + b\rho_2, \quad a = L_1/L, \quad b = L_2/L, \quad a + b = 1. \tag{1}$$

Согласно Кайзеру–Грахаму [6], $a \gg b$. Для ρ_1 и ρ_2 были предложены формулы [6]

$$\rho_1 = A_0 \exp[-T_0/T], \tag{2}$$

$$\rho_2 = C_1 \exp[T_1/T]^d \quad d = 1/2, 1/3, 1/4 \tag{3}$$

или

$$\rho_2 = C_2 \exp[T_1/(T + T_2)], \tag{4}$$

где T_0, T_1, T_2, A_0, C_1, C_2 – параметры модели. Удельное сопротивление образца, состоящего из одинаковых параллельно расположенных волокон с удельным сопротивлением (1), по-прежнему дается формулой (1).

В нашей работе [5] гетерогенная модель была обобщена. Во-первых, мы допустили, что "диэле-

ктрическая" фаза 2 состоит из двух фаз, расположенных параллельно: фаза с удельным сопротивлением (3) или (4) и фаза неупорядоченного металла с удельной проводимостью $\sigma_{n.m.}$, не зависящей от температуры. В результате удельное сопротивление фазы 2 дается формулой

$$\rho_2(T) = B/\{1 + k\exp[-(T_1/T)^d]\}, \quad (5)$$

$d = 1/2, 1/3, 1/4$, или

$$\rho_2(T) = B/\{1 + k\exp[-T_1/(T_2 + T)]\}. \quad (6)$$

Удельные проводимости фаз, составляющих фазу 2, равны

$$\alpha\sigma_{n.m.} = 1/B, \quad (7)$$

$$\beta\sigma_{v.r.h.}(T) = (k/B)\exp[-(T_1/T)^d], \quad (8)$$

$d = 1/2, 1/3, 1/4$, или

$$\beta\sigma_{tunn}(T) = (k/B)\exp[-T_1/(T_2 + T)]. \quad (9)$$

Здесь α и β – доли поперечных сечений двух параллельно расположенных фаз, $\alpha + \beta = 1$; $\sigma_{v.r.h.}(T)$ – удельная проводимость фазы с прыжковой проводимостью или с "переменной длиной прыжка" по Мотту [8]; $\sigma_{tunn}(T)$ – удельная проводимость фазы с туннелированием носителей заряда по Шенгу [9].

Во-вторых, мы предположили, что кроме волокон с удельным сопротивлением (1) в материале присутствуют волокна другого сорта, целиком состоящие из фазы 2 с удельным сопротивлением (5) или (6). Предложив, что сечения всех волокон первого и второго сорта одинаковы, введем относительные доли p и q волокон первого и второго сорта, $p + q = 1$. Тогда удельное сопротивление ρ для УВ, составленного из параллельно расположенных волокон двух сортов, дается формулой

$$1/\rho = q/\rho_1 + p/\rho_2 \text{ или } \rho = \rho_1\rho_2/(q\rho_2 + p\rho_1). \quad (10)$$

В [5] мы пренебрегли присутствием волокон второго сорта (без "металлической" фазы), положили $p \ll q$ и получили из (10) формулу Кайзера–Грахама [6]: $\rho \simeq \rho_1$, где значение ρ_1 задано формулой (1). В настоящей работе продолжена модификация гетерогенной модели проводимости. Мы положили в формуле (1)

$$a = 1, \quad b = 0. \quad (11)$$

Далее, согласно (2), при $T = 0$ сопротивление "металлической" фазы равно нулю. Обычно в металлах при $T = 0$ сопротивление имеет конечное значение. Поэтому мы вводим новый параметр $\rho_0 = \rho_1(0) \neq 0$ и записываем удельное сопротивление "металлической" фазы в следующем виде:

$$\rho_1(T) = \rho_0[1 + \exp(A - T_0/T)]. \quad (12)$$

Перепишем формулу (10) для удельного сопротивления УВ в виде

$$\rho(T) = \frac{\rho_1\rho_2}{q\rho_2 + p\rho_1} = \rho_2(T)M(T), \quad (13)$$

где

$$M(T) = 1/[p + q\rho_2(T)/\rho_1(T)]. \quad (14)$$

Формула (13) представляет удельное сопротивление УВ в виде произведения двух множителей: первый множитель $\rho_2(T)$ с ростом T убывает, а второй множитель при малых $T \leq 100$ K практически постоянен (если $q \ll 1$), а затем с ростом T растет (вследствие сильного роста $\rho_1(T)$ и убывания отношения $\rho_2(T)/\rho_1(T)$) и опять становится постоянным с дальнейшим ростом T. Таким образом, при $q \ll 1$ формула (13) может описать экспериментальные данные для УВ (рис. 1 и 2): произведение убывающей функции и функции, возрастающей только на некотором интервале значений ее аргумента, может описать функцию, которая убывает, имеет минимум, затем участок роста, максимум, и опять убывает.

Параметры модели. Мы описали экспериментальные данные (рис. 1 и 2) с помощью функции $\rho(T)$ – формула (10) или (13), где $\rho_1(T)$ дано формулой (12), а $\rho_2(T)$ – формулой (5) с $d = 0.25$. При $q \ll 1$ вклад металлической фазы в проводимость (см. формулу (10)) относительно невелик и обеспечивает только небольшой всплеск сопротивления УВ в некоторой области температур (см. рис. 1 и 2). При подборе параметров модели было учтено, что разные параметры определяют разные участки зависимости ρ от температуры. Кроме того, для УВ с разными t_{tt} должно быть более или менее регулярное (монотонное) изменение параметров функции $\rho(T)$ с ростом t_{tt}. Например, параметр q должен убывать с ростом t_{tt}, т.е. вклад "металлической" фазы в проводимость должен регулярно уменьшаться с ростом t_{tt}. При подборе параметров мы по возможности сохраняли параметры ρ_0, A, T_0, T_1 одними и теми же для УВ с разными t_{tt}. Величина $d\rho/dT$ при $T < 150$ K в основном определяется только параметром k. Мы нашли, что $d\rho/dT$, а значит, и параметр k, немонотонно изменяются при росте t_{tt}. Эти немонотонные изменения k относительно невелики и, по-видимому, отражают естественный разброс характеристик материала УВ, полученного таким сложным способом, как отжиг при определенной температуре, когда протекает много сложных химических реакций.

Параметры B, q и ρ_0 не являются независимыми, как следует из формул (5), (10) и (12). Можно написать условия инвариантности, связывающие "новые" параметры B', q', ρ_0' со "старыми" B, q, ρ_0, когда значения функции $\rho(T)$ остаются неизменными. Опустив эти условия, в дальнейшем для оп-

Параметры теоритической кривой $\rho(T)$ (формулы (5), (10) и (12), с $d = 0.25$) при $T_0 = 2400$ и 1500 K, $T_1 = 550000$ K, $\rho_0 = 1$ и параметры УВ с разными t_{tt} (q,$\alpha\sigma_{n.m.}$ и $\beta\sigma_{v.r.h.}(300)$)

t_{tt}, °C	$B \times 10^4$, Ом см	A	$\ln k$	$q \times 10^3$	$\alpha\sigma_{n.m.}$, $Ом^{-1}см^{-1}$	$\beta\sigma_{v.r.h.}(300)$, $Ом^{-1}$ $см^{-1}$
			$T_0 = 2400$ K			
1400	80	8.7	5	5.1	125	27
1600	48	9.5	4	2.2	208	17
1800	34.5	9.5	4	2.4	290	23
2000	32.7	9	4.45	2.4	306	38
2200	29	9.2	3.7	1.6	345	19
2400	27.1	9.2	3.2	1.5	370	13
2600	21	9.2	3.9	0.6	476	35
			$T_0 = 1500$ K			
1400	103	5.0	5.5	7.9	97	34
1600	51.5	5.3	4.4	3.7	194	23
1800	35.2	5.3	4.0	3.0	284	23
2000	34.1	5.3	4.6	3.7	293	42
2200	29.2	5.3	3.7	1.8	342	20
2400	27.2	5.3	3.2	1.6	268	13
2600	21.2	5.3	3.9	1.1	472	34

ределенности положим $\rho_0 = 1$ (B, ρ_0 и ρ в статье даны в мкОм м или в 10^{-4} Ом см).

Теоретическая кривая $\rho(T)$ должна проходить через точку $\rho_{exp}(T = 0) = B_1$. Из этого условия находим выражение для q через другие параметры:

$$q = \left(\frac{B}{B_1} - 1\right)\Big/\left(\frac{B}{\rho_0} - 1\right) = \left(\frac{B}{B_1} - 1\right)/(B - 1). \quad (15)$$

Было найдено несколько наборов параметров (A, T_0, T_1, k, B) для УВ с разными t_{tt}. В таблице приведены два набора параметров; две теоретические кривые $\rho(T)$ на рис. 1 и 2 построены с этими наборами параметров. Параметры получены следующим образом. Параметры $T_0 = 2400$ и 1500 K отвечают фононам с энергиями 1670 и 1042 $см^{-1}$ соответственно. Фононы с такой энергией, по-видимому, присутствуют в материале УВ и отвечают за "металлическое" удельное сопротивление (12) [10–12]. Для заданной величины T_0 параметр A подбирался так, чтобы теоретический минимум на кривой $\rho(T)$ совпадал с экспериментальным. Параметр k подбирался так, чтобы теоретическая кривая $\rho(T)$ проходила через экспериментальные точки при $T \le 150$ K. Параметр B подбирался так, чтобы теоретическая кривая вблизи максимума $\rho(T)$ проходила близко к экспериментальным точкам. Таким образом, при подборе многих параметров мы не использовали стандартных программ оптимизации, так как параметров много и они отвечают за разные участки кривой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице для УВ с разными t_{tt} приведены параметры q, вычисленные по формуле (15), а также вклад в проводимость от фазы неупорядоченного металла $\alpha\sigma_{n.m.}$ и вклад от фазы с прыжковой проводимостью $\beta\sigma_{v.r.h.}(300)$ при $T = 300$ K, вычисленные по формулам (7) и (8) (с $d = 0.25$) соответственно. Как следует из данных таблицы, параметр q с хорошей точностью убывает при росте t_{tt} волокна. Это означает, что с ростом t_{tt} относительный вклад "металлической" фазы в удельную проводимость УВ уменьшается. Это следует из формулы (10), которую перепишем в виде

$$\sigma(T) = q\sigma_1(T) + p[\alpha\sigma_{n.m.} + \beta\sigma_{v.r.h.}(T)], \quad (16)$$

где $q \ll 1$, $p = 1 - q \simeq 1$, $\sigma(T)$ и $\sigma_1(T)$ – удельные проводимости УВ и его "металлической" фазы соответственно

$$\sigma(T) \equiv 1/\rho(T), \quad \sigma_1(T) \equiv 1/\rho_1(T). \quad (17)$$

Итак, первый вклад в удельную проводимость УВ (см. (16)) относительно мал и с ростом T быстро убывает (см. формулы (12) и (17)). Как следует из таблицы, второй вклад в $\sigma(T)$: $p\alpha\sigma_{n.m.} \simeq \alpha\sigma_{n.m.}$, не зависящий от T, является основным вкладом в проводимость, так как в $\gtrsim 10$ раз превышает третий вклад (от прыжковой проводимости) при $T = 300$ K. В температурном интервале $T < 200$ K вклад от прыжковой проводимости еще меньше. Поэтому немонотонность в изменении параметра k, который определяет величину этого вклада, не очень важна.

Вклад неупорядоченного металла в проводимость $\alpha\sigma_{n.m.}$ монотонно растет с ростом t_{tt}. Вклад от прыжковой проводимости меняется немонотонно с ростом t_{tt}, что (как отмечалось выше) может быть обусловлено естественным разбросом характеристик материала, которые заметны только для относительно малого вклада в проводимость.

Для двух разных наборов параметров из таблицы результаты для вкладов $\alpha\sigma_{n.m.}$ и $\beta\sigma_{v.r.h.}(300)$ получились практически одними и теми же. Соответствующие теоретические кривые $\rho(T)$ тоже близки (см. рис. 1 и 2). Поэтому один набор параметров нельзя предпочесть другому. Главные результаты нашего обсуждения:

1) не зависящий от температуры вклад фазы неупорядоченного металла является основным вкладом в проводимость УВ, который растет с ростом t_{tt};

2) относительный вклад "металлической" фазы в проводимость уменьшается с ростом t_{tt};

3) вклад прыжковой проводимости в проводимость УВ меняется нерегулярно с ростом t_{tt} и составляет небольшую долю (≤10%) от вклада фазы неупорядоченного металла.

Фазы гетерогенной модели и разные механизмы проводимости. Что представляют собой фазы, рассмотрение которых лежит в основе гетерогенной модели проводимости? С одной стороны, из структурных экспериментов у нас нет дополнительной информации о том, что материал УВ разделен на разные фазы. С другой стороны, объяснение сложной зависимости $\rho(T)$ потребовало формального введения трех фаз с разными зависимостями проводимости от температуры. Нам представляется разумным следующий выход из сложившейся ситуации. Материал УВ имеет довольно сложную структуру: фрагменты углеродных каркасов полимерных цепей, ароматические кольца, стопки ароматических колец или фрагментов графитовых плоскостей и т.д. Электроны располагаются на этих элементах структуры (D, F, G, ...) и под действием электрического поля осуществляют перескоки с одного элемента на другой, что и служит причиной электропроводности материала. В микротеории проводимости следует рассматривать вероятность W перехода заряда (электрона или дырки) между разными элементами структуры материала:

$$W = W_{D\to D} + W_{D\to F} + W_{F\to F} + \ldots, \qquad (18)$$

где полная вероятность перехода разбивается на сумму вероятностей перехода между структурами разного типа, расположенными на разных расстояниях. Естественно допустить, что переходы между разными элементами структуры (или элементами, расположенными на разных расстояниях) приведут к разным механизмам проводимости, в том числе с разными зависимостями от температуры. При последовательном выводе (с учетом усреднений по начальным состояниями и суммированием по конечным состояниям) можно получить формулу для удельной проводимости сложного материала именно в виде суммы членов, отвечающих разным механизмам проводимости. Это выражение можно представить в виде суммы членов, имеющих разную температурную зависимость:

$$\sigma(T) = a_1\sigma_1(T) + a_2\sigma_2(T) + a_3\sigma_3(T) + \ldots \qquad (19)$$

Формула (19) формально может быть рассмотрена как формула для проводимости материала с *несколькими параллельно включенными фазами* (см. формулу (16)).

Таким образом, рассмотренная выше гетерогенная модель проводимости для однородного в среднем материала сложной структуры просто отражает тот факт, что в таком материале одновременно работают несколько механизмов переноса заряда, вклады которых в проводимость можно отделить и оценить, если проанализировать температурную зависимость проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-33176) и Международного научно-технического центра (код проекта № 872).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fournier J., Boiteux G., Seytre G., Marichy G.* // J. Chim. Phys. 1998. V. 95. P. 1510.
2. *Huybrechts B., Ishizaki K., Tkata M.* // J. Mat. Sci. 1995. V. 30. P. 2463.
3. *Карькин А.Е., Шулятев Д.А., Арсенов А.А. и др.* // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. С. 671.
4. *Dejev M.M., Klimenko I.V., Zhuravleva T.S.* // Synth. Met. 1995. V. 71. P. 1769.
5. *Misurkin I.A., Titov S.V., Dejev M.M., Zhuravleva T.S.* // Mater. Chem. Phys. 2000. V. 64. P. 37.
6. *Kaiser A.B., Graham S.C.* // Synth. Met. 1990. V. 36. P. 367.
7. *Kaiser A.B., Dusberg G., Roth S.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 1418.
8. *Момт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1.
9. *Sheng P.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 2180.
10. *Frölich H., Mott N.F.* // Proc. Roy. Soc. A. 1939. V. 171. P. 496.
11. *Frölich H.* // Adv. Phys. 1954. V. 3. P. 325.
12. *Kivelson S., Heeger A.J.* // Synth. Met. 1988. V. 22. P. 371.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 361–363

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.17+541.11'03–04

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ BaO + $CuSO_4$ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

© 2001 г. А. А. Кабанов

Красноярский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 28.12.99 г.

Показано, что реакция BaO + $CuSO_4$ начинается при 335 ± 0.5°C. По величине электропроводности высокопроводящего продукта реакции (CuO) изучена кинетика реакции. Предложен механизм реакции.

Для исследования реакций типа

$$T_1 + T_2 \longrightarrow T_3 + T_4 \qquad (1)$$

(T – соединения в твердой фазе) весьма эффективны [1, 2] различные электрофизические методы. В качестве модельной реакции в данной работе взята известная реакция:

$$BaO + CuSO_4 \longrightarrow BaSO_4 + CuO + Q. \qquad (2)$$

Еще в 1924 г. Хедвал [3] определил экзотермический эффект этой реакции и ее конечные твердые продукты. Реакция (2) вошла в ряд монографий [4–6] как классический пример реакции типа (1). Однако до настоящего времени в периодической печати практически нет данных о кинетике реакции, не проведены специальные исследования возможного газовыделения и детально не изучен механизм реакции. Все это – цель настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали реактив BaO марки "ч". Анализ его состава по методикам ТУ 6-09-5397-88 показал наличие (мас. %): BaO – 97, нерастворимых в HCl веществ – 0.2, хлоридов – 0.01, железа – 0.005, свинца – 0.002. Второй компонент ($CuSO_4$) получали из реактива $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ марки "ч. д. а." путем обезвоживания при 150°C в течение 3 ч. Состав $CuSO_4$ (безв.), проведенный по методикам ГОСТ 4165-78, показал наличие (мас. %): $CuSO_4$ – 99.0, нерастворимых в H_2O веществ – 0.004, азота – 0.004, хлоридов – 0.0005, железа – 0.005, мышьяка – 0.001%, неосажденных сероводородом веществ в виде сульфидов – 0.10. Кроме этого в электрофизических исследованиях использовали реактив $BaSO_4$ марки "ч. д. а." ГОСТ 3152-75 и реактив CuO марки "ч. д. а." ГОСТ 16539-79.

Для всех веществ отбирали смесь фракций с размером частиц ∅ < 0.08 мм, которую прокаливали 3 ч при 220°C и стабилизировали не менее 10 суток над P_2O_5. Для измерения электропроводности препараты помещали в кварцевую трубку ∅32 мм слоем толщиной 3 мм и зажимали постоянным усилием (масса блока) между алюминиевой фольгой и стальными блоками массой 1270 г. Большая масса блоков и стабилизация тока печи позволяли поддерживать температуру разложения с точностью ±0.5 K. Электропроводность отдельных веществ (исходных и продуктов разложения) и смеси исходных компонентов измеряли в специальной ячейке тераомметром типа Е6-3 на постоянном напряжении в 105 В в условиях выполнения закона Ома.

Реакционную смесь компонентов массой 6.0 г готовили из эквимолярных количеств BaO + $CuSO_4$. Систему "стальной блок–Al-фольга–реакционная смесь–Al-фольга–стальной блок" помещали в муфельную печь. Температуру образцов измеряли хромель-копелевой термопарой, помещаемой в стальной блок, в сочетании с электронным самописцем. При измерении электропроводности (с погрешностью ±10%) напряжение на образец подавали периодически лишь на момент измерения.

Тепловой эффект реакции (2) оценивали отдельно с использованием электронного самописца ENTIM-306 чувствительностью 0.1 мВ при нагревании смеси в алундовом тигле и с использованием Pt–(Pt–Rh)-термопары, помещаемой в образец. При этом нагревание смеси компонентов проводили со скоростью 7.0 ± 0.5 K/мин. Рентгенофазовый анализ проб реакционной смеси проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3. Выделение газов оценивали ионизационным масс-спектрометром типа МИ-1305. Анализ проводили при токе эмиссии в 1.5 мА и ускоряющем напряжении в 4 кВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По началу экзотермического пика реакции (рис. 1) оценена температура начала реакции t_p = = 335 ± 0.5°C. Это на 10 K ниже полученной ранее [3, 4, 6]. Причина, видимо, в различной дисперсности и методике нагревания. Измерения электропроводности исходных веществ и в ходе реакции (2) показывают (рис. 2), что CuO – самый высокопроводящий компонент смеси, который может определять электропроводность данной смеси. На рис. 3 представлено изменение электропровод-

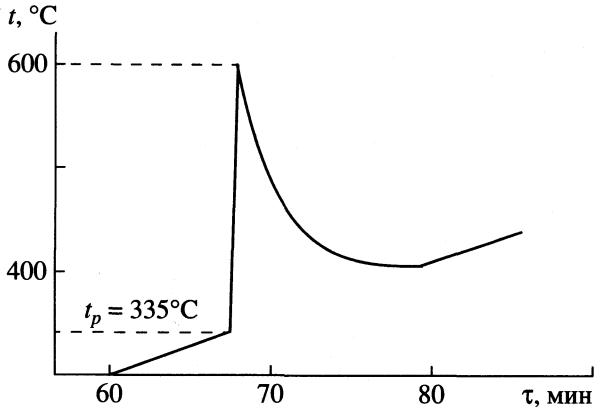


Рис. 1. Изменение температуры смеси в ходе реакции.

ности смеси в изотермических условиях. Электропроводность смеси (σ) рассчитывали по формуле

$$\sigma = s/\rho\Delta, \quad (3)$$

где s – площадь электрода (см^2), ρ – удельное объемное сопротивление CuO (Ом см), Δ – расстояние между ближайшими частицами CuO в промежутке между электродами (см).

Рентгенофазовый анализ образцов смеси показал формирование в процессе реакции только CuO и $BaSO_4$, (измеряли от значения $\alpha \geq 25\%$) в виде отдельных фаз (α – степень превращения реакции $BaO + CuSO_4$, рассчитываемая по формуле:

$$\alpha = \frac{|\sigma_i - \sigma_0|}{\sigma_0} \times 100\%, \quad (4)$$

σ_0 – исходная электропроводность смеси, σ_i – значение электропроводности смеси в ходе реакции (2).

Отбор проб через 4 ч протекания реакции (2) и их рентгенофазовый анализ показал отсутствие в смеси $CuSO_4$, т.е. при $\alpha = 100\%$ можно, действительно, считать реакцию завершенной (рис. 3).

В ходе реакции сплавления частичек смеси не наблюдалось, а цвет смеси постепенно изменялся от белого до темно-серого, обусловленного появлением и увеличением содержания CuO в смеси. Охлаждение смеси, ее перемешивание и повторный нагрев до 335°C практически не изменял значения конечной электропроводности, что также подтверждает завершение реакции.

Предполагая, что скорость реакции (2) лимитируется разложением $CuSO_4$, ее механизм можно представить в виде двух стадий:

$$CuSO_4 \xrightarrow{\text{(лим.)}} CuO + SO_3, \quad (5)$$

$$SO_3 + BaO \longrightarrow BaSO_4. \quad (6)$$

Если это так, то газообразные продукты в форме SO_3 не должны выделяться. Мы проверили это, применив масс-спектрометрический анализ (таб-

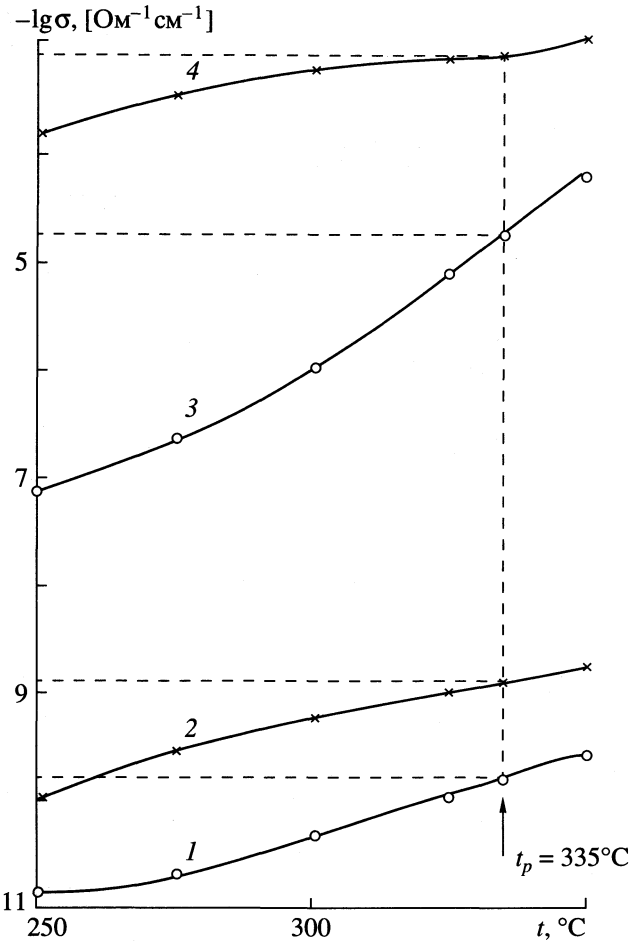


Рис. 2. Зависимости электропроводности от температуры исходных компонентов и продуктов реакции (2) при скорости нагрева 2.0 ± 0.5 K/мин; *1* – $BaSO_4$, *2* – $CuSO_4$, *3* – BaO, *4* – CuO.

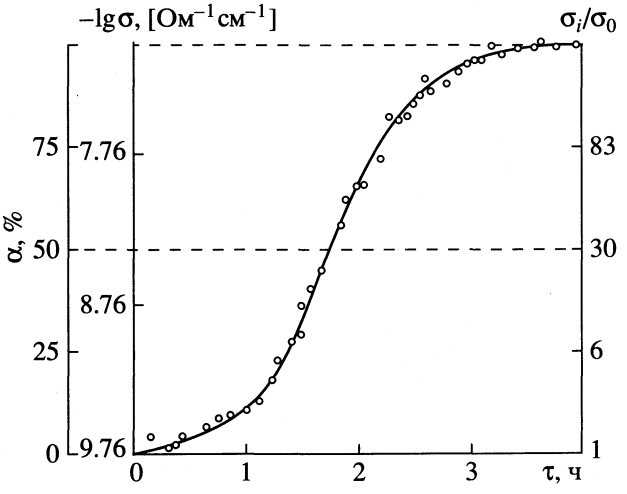


Рис. 3. Изменение степени превращения (α) и относительной электропроводности (σ_i/σ_0) смеси в процессе реакции (2) при 335 ± 0.5°C.

Результаты масс-спектрального анализа выделяющихся газов (ионный ток, отн. ед.)

Образец	N_2^+	CO^+	H_2O^+	O_2^+	CO_2^+	SO^+	SO_2^+	SO_3^+
BaO	–		–	следы	–	–	–	–
$CuSO_4$	1.00	1.00	0.50	2.30	4.50	6.50	4.50	0.07
$CuSO_4$ + BaO	–	–	0.02	4.00	0.20	0.003	0.004	–

Примечание. За базу принят ионный ток от N_2^+; 1 отн. ед. соответствует 4×10^{-3} мас. %; прочерк обозначает, что при измерениях ничего не обнаружено.

лица), который проводился через 100 мин после начала реакции в изотермических условиях при 335°C. Как было установлено, газообразные продукты в форме SO_3 не выделяются, что подтверждает предлагаемый механизм реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кабанов А.А.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 11. С. 2029.
2. *Кабанов А.А.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 4. С. 817.
3. *Hedval J.* // Z. anorgan. und allgem. Chem. 1924. B. 140. S. 243.
4. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Ч. 2. С. 206.
5. *Реми Г.* Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. Т. 2. С. 782.
6. *Будников П.П., Гинстлинг А.М.* Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1971. С. 132.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 364–365

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.1:536.422

ЭФФЕКТ "СУХОГО СЛИПАНИЯ" ПРИ СУБЛИМАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

© 2001 г. Б. А. Мосиенко

Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья, Новосибирск

Поступила в редакцию 08.02.2000 г.

Обнаружено слипание частиц порошка твердого диоксида углерода в процессе сублимации. Предположено, что это явление обязано пленке промежуточного состояния сублимирующего вещества в нестабильном виде.

"Сухое слипание" – так можно условно назвать явление, обнаруженное мною при наблюдении за порошком твердого диоксида углерода ("сухого льда"). Наблюдения проводились визуально (невооруженным глазом и с помощью лупы) в нормальных условиях. Как известно, при нормальном давлении "сухой лед" превращается в газ, минуя жидкую фазу, т.е. происходит сублимация. Температура твердого CO_2 при этом равна –78°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Небольшие порции порошка твердого диоксида углерода с размером частиц (крупинок) 0.5–2 мм помещаются на плоскую горизонтальную площадку из полированного камня ("предметный столик"). Частицы несимметричны и имеют разнообразную сложную форму. Размеры и форма частиц в процессе сублимации существенно изменяются за считанные секунды. Благодаря интенсивному испарению образуется газовая подушка, уменьшающая сцепление частиц с предметным столиком. Под действием нескомпенсированной реактивной силы возгоняющегося газа частицы совершают хаотическое поступательное и вращательное движение по поверхности "столика" со средней скоростью поступательного движения порядка нескольких миллиметров в секунду. На фоне этого движения оказалось удобным наблюдать взаимодействие частиц "сухого льда" между собой. Обнаружено, что когда частицы сближаются вплотную, они сцепляются и образуют ассоциат. В дальнейшем такой ассоциат движется как единое целое, как бы скрепленный жестким каркасом. Таким образом, наблюдается слипание частиц "сухого льда", в чем и состоит эффект "сухого слипания". При экранировании предметного столика металлической сеткой поведение крупинок диоксида углерода не изменяется, что свидетельствует о непричастности естественного электрического поля к обсуждаемому вопросу.

Иногда удается увидеть, как крупинка CO_2, имеющая весьма удлиненную форму, сталкивается своим концом с другой крупинкой или ассоциатом и прилипает к нему этим концом. Вся эта группа продолжает двигаться по поверхности предметного столика, в то время как удлиненная частица качается в горизонтальной плоскости относительно точки прилипания, как на шарнире, представляя собою некое подобие физического маятника (рисунок). Величина отклонений частицы от нормального положения (амплитуда) зависит от начальных условий в момент столкновения частиц и может достигать 70°. Причину колебаний такой частицы понять легко. Поток газа, истекающего с поверхности ассоциата, оказывает на боковую поверхность качающейся частицы тем большее давление, чем больше она откло-

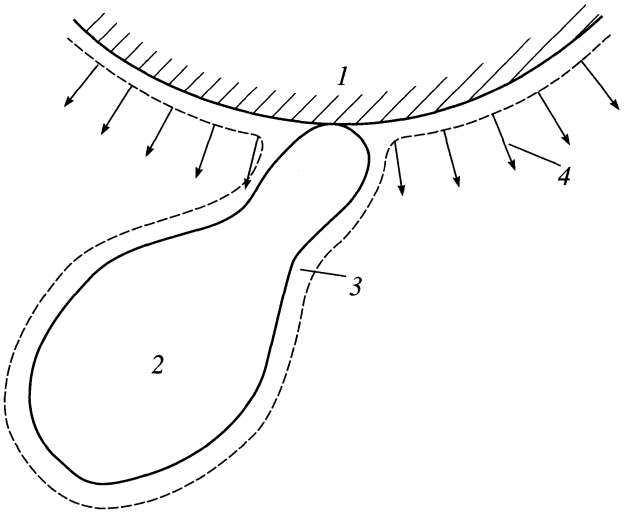


Схема частицы порошка "сухого льда", совершающей колебания относительно точки прилипания: *1* – ассоциат твердых частиц диоксида углерода, *2* – колеблющаяся частица, *3* – предполагаемая жидкоподобная пленка, *4* – векторы скорости возгонки газа CO_2 с поверхности пленки, окружающей ассоциат.

нится от нейтрального положения и приблизится к поверхности ассоциата. Давление на боковую поверхность является возвращающей силой. Но какая сила удерживает частицу на "шарнире"? Трудно избавиться от впечатления, что вокруг твердых частиц "сухого льда" имеется какая-то жидкоподобная пленка, обладающая значительными силами поверхностного натяжения.

Есть и другие свидетельства существования указанного эффекта. Наблюдается целый ряд фактов, подобных хорошо знакомым нам явлениям, обязанным смачиванию жидкостью твердых тел малых размеров. Упомянем некоторые из них. При соприкосновении (с некоторым нажимом) поверхности монолитного куска "сухого льда" с крупинками диоксида углерода крупинки прилипают к этой поверхности. Порошок "сухого льда" свободно пересыпается из сосуда в сосуд, но слипается в комок, если оказать на него давление твердым предметом. Тот же порошок, помещенный в термос, через некоторое время слипается уже самопроизвольно. Заметим, что путем смешивания сырого песка с сухим нетрудно приготовить влажную смесь, которая ведет себя аналогичным образом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диоксид углерода – единственное вещество (причем, вещество простое и доступное), сублимацию которого можно наблюдать визуально в нормальных условиях. Наблюдения за "сухим льдом", несомненно, сыграли важную роль в формировании существующих представлений о сублимации. Согласно этим представлениям, переход из твердого состояния в газообразное при сублимации происходит непосредственно. Однако есть основания предполагать, что это более сложный процесс и идет в два этапа через какое-то промежуточное состояние. Данное допущение опирается на правило промежуточных ступеней Оствальда, согласно которому, переход неустойчивого состояния вещества в устойчивое там, где это вообще возможно, совершается через промежуточные состояния [1, 2].

Явление "сухого слипания" обнаружено в результате поиска экспериментального подтверждения указанного допущения. Было проведено спектроскопическое исследование аммиака и диоксида углерода в инфракрасном диапазоне при сублимации. Обнаружен промежуточный спектр аммиака, радикально отличающийся от спектра его жидкости [3]. Сравнительный анализ спектров показывает, что этому промежуточному спектру отвечает какая-то, по-видимому, бесструктурная модификация жидкости ("вторая жидкость" аммиака). Но для диоксида углерода получить четкий промежуточный спектр не удалось. Предположено, что для него подобное промежуточное состояние существует лишь в нестабильном виде. Попытки найти внешние проявления этого состояния и привели к обнаружению обсуждаемого эффекта.

Объяснить наблюдаемое явление тривиальными причинами не удается. Но аналогия с влажным песком дает намек на возможное объяснение. Отметим, что предположение о наличии вокруг крупинок CO_2 жидкой пленки воды не выдерживает критики. Однако, если предположить, что на поверхности твердых частиц "сухого льда" образуется пленка нестабильного жидкоподобного промежуточного состояния самого сублимирующего вещества, явление получает простое и исчерпывающее истолкование.

Сделаем необходимое пояснение. Вещество в нестабильном промежуточном состоянии не может существовать самостоятельно, в отсутствие твердого тела. Но на границе между твердым и газообразным состояниями оно может существовать в виде буферного приповерхностного слоя (пленки) сколь угодно долго благодаря динамическому равновесию между процессами образования и распада. В этом смысле оно вполне стабильно. Если толщина буферного слоя в несколько раз меньше минимальной длины волны видимого света (400 нм), то интерференция между лучами света, отраженными от верхней и нижней поверхностей пленки, не будет наблюдаться; такая пленка будет невидимой. Между тем, толщина ее при указанном ограничении может составлять многие десятки и даже сотни молекулярных слоев. Этого вполне достаточно, чтобы обеспечить наблюдаемое слипание частиц порошка "сухого льда".

Затронутые здесь вопросы относительно природы процесса сублимации требуют дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оствальд В.* Принципы химии. М., 1910. 312 с.
2. *Николаев Л.А.* Физическая химия. М.: Высш. шк., 1972. С. 195.
3. *Мосиенко Б.А., Паукштис Е.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 758.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 366–368

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ КРОСС-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ГРУПП, ВНЕДРЕННЫХ В ЦЕПИ ПОЛИАМИДНОЙ МАТРИЦЫ

© 2001 г. Г. Н. Герасимов, Е. Л. Попова, Н. В. Козлова, Э. Н. Телешов, Л. И. Трахтенберг

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 11.02.2000 г.

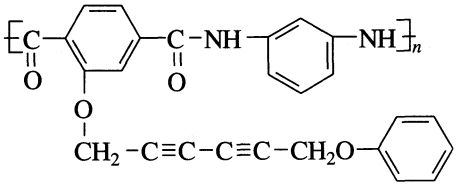
Исследован процесс термической кросс-полимеризации диацетиленовых групп, внедренных в боковые заместители цепей полиамида, в области температур, близких к температуре стеклования полимера. Обнаружена специфическая ступенчатая кинетика: в изотермических условиях реакция останавливается при определенной предельной конверсии диацетиленовых групп, но возобновляется при повышении температуры, достигая соответственно более высокого предела конверсии. Предложен и рассмотрен релаксационный механизм процессов "застывания" и "оживания" реакции в данной системе.

Как известно, реакции твердофазной полимеризации сопровождаются механическими деформациями как растущих полимерных цепей, так и решетки твердого тела [1–3], поскольку релаксационные процессы в решетке в той или иной степени заторможены, что препятствует образованию равновесной системы, где полимерные цепи и окружающая среда полностью "подстроены" друг к другу. Энергия деформаций при образовании активированного комплекса реакции роста цепи полностью или частично определяет потенциальный барьер реакции. Эта энергия зависит от структуры реагирующей системы и релаксационных характеристик твердого тела и может меняться в ходе полимеризации [1].

Одно из проявлений влияния деформаций на процесс твердофазной полимеризации – "застывание" и "оживание" реакции в кристаллических мономерах, обнаруженные в работах [4–6]. Постполимеризация некоторых облученных кристаллов останавливается под действием давления, но возобновляется с прежней скоростью после снятия давления [4]. Похожие эффекты наблюдались при изменении температуры реакции. Полимеризация облученных кристаллов представляет собой своеобразный ступенчатый процесс: в изотермических условиях прекращается при некоторой предельной конверсии мономера, но возобновляется в результате повышения температуры, достигая более высокого предела и т.д. [5, 6].

Аналогичный ступенчатый процесс был обнаружен и в стеклообразной системе [7]. Предполагается, что остановка изотермической реакции обусловлена образованием микрополости вокруг активного центра, а "залечивание" этого дефекта при повышении температуры приводит к восстановлению реакции. Однако истинный механизм такого ступенчатого процесса пока не выяснен. В этой связи особое значение приобретает исследование кинетических особенностей твердофазной полимеризации в зависимости от структуры и свойств матрицы и химической природы реакции. В данной работе явление "застывания" и "оживания" полимеризации было обнаружено при изучении влияния температуры на кинетику кросс-полимеризации диацетиленовых фрагментов, внедренных в цепи полиамидной матрицы. Предложен и рассмотрен механизм процесса с учетом возникновения в ходе кросс-полимеризации межцепных связей и соответствующего изменения релаксационных характеристик матрицы.

В качестве исходной реакционной системы был выбран полиамид (ПА)

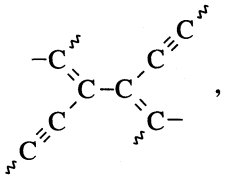


с диацетиленовыми группами в боковых заместителях полимерных цепей. Синтез ПА описан в [8]. Полученный ПА является аморфным, и в нем отсутствуют упорядоченные диацетиленовые агрегаты, характерные для полимеров с диацетиленовыми группами в основных полимерных цепях [8]. Термические реакции при нагревании ПА и связанные с этим тепловые эффекты не дают возможности определить температуру стеклования ($T_{ст}$) ПА. Однако известно, что ее значение для полиамидов аналогичного строения лежит в интервале 150–300°C [9]. В данной работе терми-

ческую кросс-полимеризацию диацетиленовых групп проводили в атмосфере аргона при 210–240°C, т.е. вблизи $T_{ст}$ (ПА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику термической кросс-полимеризации таких групп исследовали методом ИК-спектроскопии в пленках ПА, полученных из раствора ПА в N-метилпирролидоне. Спектры измеряли на спектрометре "Перкин-Ельмар 580". В спектре исходных пленок (рис. 1) присутствуют две характерные полосы поглощения диацетиленовых групп при 2180 $см^{-1}$ (антисимметричное колебание) и 2260 $см^{-1}$ (симметричное колебание). Реакция приводит к уменьшению интенсивности этих полос и появлению полосы ацетиленовых групп при ~2210 $см^{-1}$ (рис. 1). При этом ПА полностью теряет растворимость, что свидетельствует об образовании в ходе кросс-полимеризации межцепных сшивок. Вероятнее всего, в данном случае кросс-полимеризация дает сшивки с полидиацетиленовой структурой типа 1, 2 [10]:



в которой ацетиленовые группы не входят в систему сопряженных связей, и потому полоса поглощения этих групп в ИК-спектре близка к полосе поглощения изолированных связей C≡C в области 2200–2250 $см^{-1}$ [11].

Кинетические кривые кросс-полимеризации, определенные по уменьшению интенсивности полос поглощения диацетиленовых групп, представлены на рис. 2. Как видно из этих данных, в изотермических условиях реакция останавливается при определенной предельной конверсии диацетиленовых групп, но возобновляется даже при незначительном повышении температуры, достигая соответственно более высокого предела конверсии. В конечном счете такой ступенчатый процесс приводит к полному превращению диацетиленовых групп ПА в полидиацетиленовые структуры.

Необходимо отметить, что исследованная нами система как по структуре, так и по характеру реакции резко отличается от кристаллических виниловых мономеров или стеклообразных растворов этих мономеров, кинетика полимеризации которых, как указывалось выше, демонстрирует аналогичную температурную зависимость.

Таким образом, ступенчатое изменение выхода полимера с температурой является характерной особенностью твердофазной полимеризации. Вероятнее всего, остановка реакции при постоянной температуре обусловлена увеличением энер-

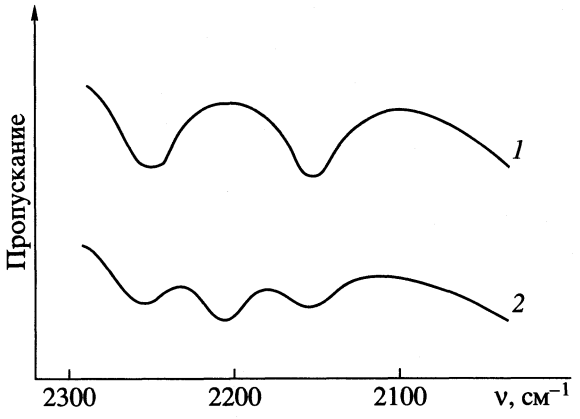


Рис. 1. ИК-спектры ПА: *1* – исходный, *2* – после кросс-полимеризации диацетиленовых групп ПА при 215°C в течение 40 мин.

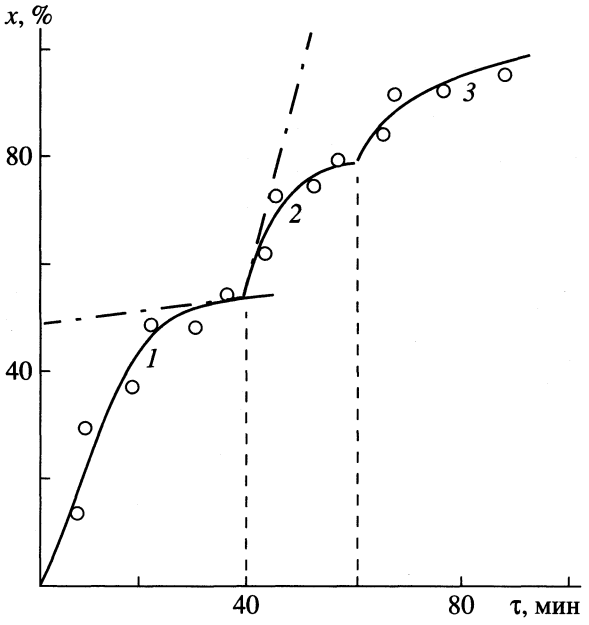


Рис. 2. Кинетические кривые термической кросс-полимеризации диацетиленовых групп ПА при 215 (*1*), 230 (*2*) и 245°C (*3*); *x* – конверсия диацетиленовых групп; штрихпунктирные линии показывают изменение скорости полимеризации в результате "размораживания" кросс-полимеризации при повышении температуры от 215 до 230°C.

гии деформаций реакционной системы, связанных с процессом полимеризации. При кросс-полимеризации очевидная причина этому – образование в полимерной матрице межцепных связей. В то же время "реанимация" полимеризации при повышении температуры не является классическим арениусовским процессом: энергия активации такого процесса, которую можно оценить по скачку скорости полимеризации при повышении температуры после остановки реакции в изотермических

условиях (рис. 2), составляет немыслимую величину – ~120 ккал/моль. Наблюдаемые аномалии объясняются тем, что в исследованном аморфном ПА влияние среды на полимеризацию в связи с возникающими в среде механическими деформациями определяется свободным объемом системы $V_f = V - V_0$ [12], где V – истинный объем, а V_0 – объем наиболее плотной упаковки молекул с координационным числом 12, характерным для плотноупакованных молекулярных систем [13], и наименьшей энергией.

В действительности в неупорядоченной решетке аморфной фазы при $T > 0$ существуют плотноупакованные конфигурации с бóльшими энергией и объемом, относительное содержание которых определяется распределением Больцмана, а также "дырки" в решетке [14]. В ходе изотермической полимеризации происходит усадка системы и уменьшение V_f. Это приводит к увеличению сопротивления среды при перестройке системы в ходе реакции и соответственно к повышению потенциального барьера реакции роста цепей. Барьер структурной релаксации полимера, характеризующий его сопротивление кросс-полимеризации, в данном случае, согласно [12], обратно пропорционален V_f. Вблизи $T_{ст}$ свободный объем составляет малую величину, и даже очень незначительное увеличение V_f при повышении температуры в результате термического расширения полимера приводит к резкому снижению сопротивления среды и "реанимации" полимеризации. Для количественного анализа ступенчатой кинетики в данной системе необходимо термодинамическое исследование.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-33416а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абкин А.Д., Шейнкер А.П., Герасимов Г.Н.* // Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973. С. 7.
2. *Трахтенберг Л.И., Телешов Э.Н., Герасимов Г.Н.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 369.
3. *Gerasimov G.N.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1990. V. 187. P. 215.
4. *Bamford C.H., Bibby A., Eastmond G.C.* // Polymer. 1968. V. 9. P. 629.
5. *Каплан А.М., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. С. 1387.
6. *Chachaty C., Forchioni A.* // J. Polymer Sci. 1972. A1. V. 10. P. 1905.
7. *Беспяткина В.С., Сабирова Т.М., Герасимов Г.Н., Абкин А.Д.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. С. 628.
8. *Попова Е.Л., Герасимов Г.Н., Фомин С.М., Телешов Э.Н.* // Высокомолекуляр. соединения. 1995. Т. А37. С. 1850.
9. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
10. *Gerasimov G.N., Popova E.L., Fomin S.M. et al.* // Macromol. Rapid Commun. 1995. V. 16. P. 155.
11. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
12. *Grest C.S., Cohen M.H.* // Adv. Chem. Phys. 1980. V. 48. P. 455.
13. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
14. *Adams G., Gibbs J.H.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 369–371

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 577.150.3

СТАБИЛЬНОСТЬ ЩЕЛОЧНОЙ ФОСФАТАЗЫ ИЗ *E. coli*

© 2001 г. Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай, О. М. Полторак

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

Поступила в редакцию 11.04.2000 г.

Обсужден механизм изменения активности олигомерных ферментов в результате диссоциации на протомеры межбелковых контактов на примере щелочной фосфатазы (АР) из *E. coli*. Показано, что кривые термоинактивации, полученные в различных условиях, имеют индукционные периоды, которые могут быть объяснены наличием структурных изменений в конформационном замке димера АР. Выявлено, что стабильный димер АР становится лабильным и способным к диссоциации после разрушения двух из трех контактов, которые принимают участие в образовании его конформационного замка. Показано, что дестабилизаторы (2.5 М мочевина и 0.02 М $MgSO_4$) способствуют распаду конформационного замка и увеличивают константу скорости диссоциации лабильного димера, но не влияют на константу скорости денатурации протомеров.

Свойства межбелковых контактов в олигомерных ферментах и их влияние на каталитическую активность могут быть изучены и объяснены двумя независимыми методами – структурными и химической кинетики. В работе [1] показано, что результаты обоих методов удовлетворительно согласуются для щелочной фосфатазы из *E. coli* (АР, ЕС 3.1.3.1). Она катализирует гидролиз фосфомоноэфиров, причем реакция протекает в две стадии с образованием фосфофермента в качестве промежуточного соединения. Активный центр очень консервативен для АР из различных источников [2]. Структурный анализ межбелкового контакта в АР из *E. coli*, основанный на данных рентгеноструктурного анализа (РСА) [3], показал [1], что минимальное число кинетических стадий и число контактов между субъединицами в димере АР совпадает и равно трем. В работе [1] предложен механизм, описывающий потерю каталитической активности при диссоциации димера АР:

$$E_2(3)_{stab} \longleftrightarrow E_2(2) \longleftrightarrow E_2(1)_{lab} \longleftrightarrow 2E_1 \longrightarrow 2E_d, \quad (1)$$

где $E_2(3)_{stab}$ – нативный стабильный димер с тремя неразрушенными контактами; $E_2(2)$ – менее стабильный изомер АР, имеющий два неразрушенных контакта; $E_2(1)_{lab}$ – лабильный димер с одним интактным контактом; E_1 – неактивный мономер, способный к обратимой диссоциации ($K_{дис} = k_1/k_{-1}$); E_d – денатурированный мономер, а k_d – константа скорости денатурации.

Конформационный замок, стабилизирующий структуру димера $E_2(3)_{stab}$ имеет два идентичных контакта I–III и III–I и контакт II–II внутри димера вблизи активного центра. Контакт I–III (III–I) имеет площадку ~420 Å^2, 12 водородных и 40 гидрофобных связей. Контакт II–II имеет площадку 400 Å^2, 15 водородных и 25 гидрофобных связей. В контактном участке II–II присутствует три молекулы воды, а в контактном участке I–III (III–I) – восемь молекул воды.

В данной работе проведен детальный кинетический анализ механизма разрушения конформационного замка при термоинактивации АР из *E. coli*. С этой целью использовали бактериальный лиофилизированный препарат АР из *E. coli* фирмы "Sigma". В качестве субстрата использовали таблетированный препарат *n*-нитрофенилфосфата (NPP) той же фирмы, содержащий 50 мг препарата в одной таблетке. Реакцию проводили в 0.1 М бикарбонатном буферном растворе, pH 8.5. Для получения кинетических кривых термоинактивации АР в растворы фермента добавляли дестабилизаторы: 2.5 М мочевины или 0.02 М $MgSO_4$. В отсутствие дестабилизаторов практически не удается получить информативные кинетические кривые в области низких температур (50–70°С) вследствие очень высокой прочности конформационного замка АР. В этих условиях димеры не диссоциируют до 70°С, а выше 70°С происходит быстрая и необратимая денатурация белка без кинетически наблюдаемых промежуточных стадий. В связи с этим термоинактивацию проводили в присутствии мочевины, инициирующей стадию раскрытия конформационного замка.

На рис. 1 приведены кинетические кривые термоинактивации АР при 50, 60 и 70°С, полученные в присутствии 2.5 М мочевины. Эти данные показывают, что при 50°С фермент стабилен, причем в первый час наблюдается повышение активности фермента на 25% в результате диссоциации присутствующих в препарате неактивных тетрамеров [4]. Таким образом, первым результатом воздействия мочевины на белок стало разрушение неактивные ассоциатов АР в растворах. При 60°С уже наблюдаются кинетические кривые термоинактивации с индукционным перио-

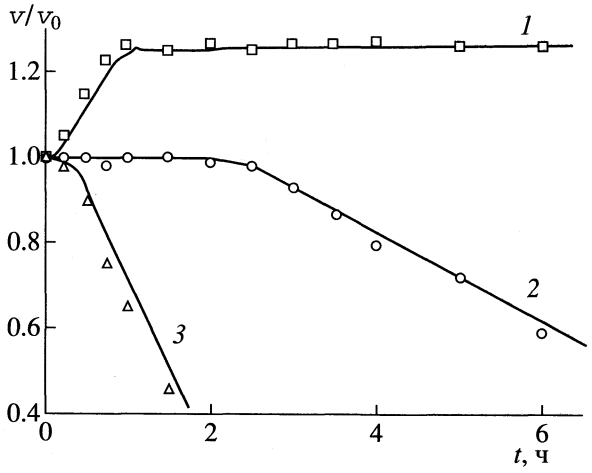


Рис. 1. Кинетика термоинактивации АР из *E. coli* в 0.1 М бикарбонатном буфере (pH 8.5) в присутствии 2.5 М мочевины при 50 (*1*), 60 (*2*) и 70°С (*3*). Начальная концентрация белка 3×10^{-7} М.

дом. Согласно схеме (1), подобные кинетические кривые характеризуют возникновение неактивных и денатурированных мономеров. При 70°С индукционный период сокращается, а скорость возникновения неактивных и денатурированных субъединиц увеличивается. На рис. 2 кинетические кривые термоинактивации АР представлены в полулогарифмических координатах, что позволяет оценить значение параметра R (отрезок, отсекаемый на оси ординат при аппроксимации конечного участка зависимости $\ln(v/v_0)$ от t к $t = 0$), откуда вычисляется величина $\delta = R - 1$. Согласно работе [5] минимальное число скрытых стадий в схеме (1), предшествующих инактивации, можно найти с помощью приближенного соотношения

$$n = (0.13 + \delta)/(0.13 - 0.05\delta). \quad (2)$$

Подобный расчет дает $n \approx 3.45$. Значение $n = 3$ соответствует числу контактов в конформационном замке АР из *E. coli* и предполагает наличие как минимум двух лабильных и активных промежуточных продуктов в схеме (1). Кривая *2* на рис. 2 не имеет индукционного периода при 60°С, поскольку она описывает поведение образца АР, подвергнутого нагреванию при 50°С в течение 18 ч до потери каталитической активности. Константа скорости инактивации составляет 9.3×10^{-5} $с^{-1}$, что в ~3 раза превышает эффективную константу скорости инактивации непредобработанного фермента (3.4×10^{-5} $с^{-1}$). Отсутствие индукционного периода на кинетической кривой *2* и значительное ускорение процесса инактивации демонстрируют наличие скрытых изменений под влиянием мочевины на уровне межбелкового контакта. Из рис. 2 также видно, что нативный фермент, помещенный в инкубационную среду, содержащую 2.5 М мочевину, при 70°С претерпевает инактивацию по последовательному диссоциативному механизму согласно схеме (1). Кинетическая кривая *3* имеет две стадии: период постоянства активности и стадию потери активности по экспоненциальному закону. Эффективная константа скорости первого порядка при этом равна 2.7×10^{-4} $с^{-1}$.

На рис. 2 показаны двухстадийные кинетические кривые инактивации АР, соответствующие стадии распада конформационного замка и начального этапа инактивации, связанного с распадом лабильного димера на неактивные протоме-

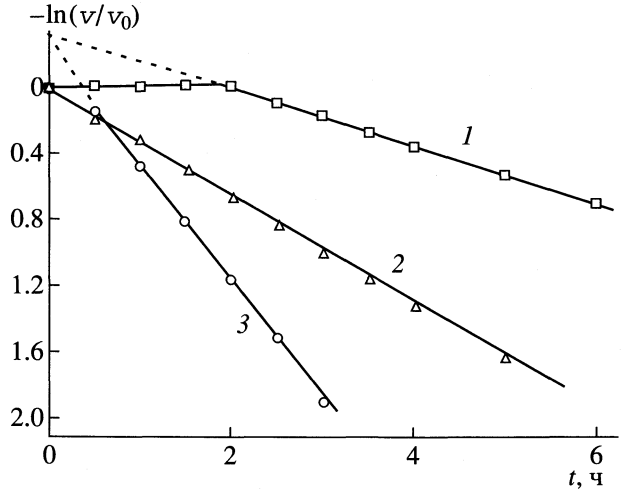


Рис. 2. Кинетические кривые инактивации АР из *E. coli* при 60°С для нативного образца (*1*) и образца, предварительно нагретого при 50°С в течение 18 ч (*2*); при 70°С для нативного образца (*3*). Начальная концентрация белка 3×10^{-7} М.

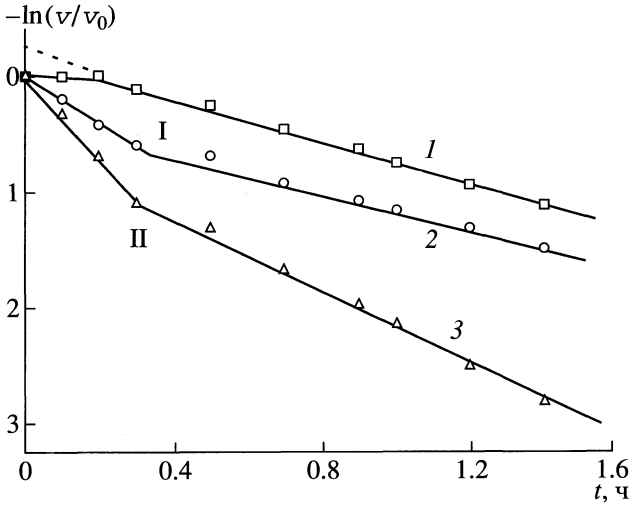


Рис. 3. Кинетические кривые термоинактивации АР из *E. coli* при pH 8.5 и 70°С в присутствии 2.5 М мочевины (*1*), 0.02 М $MgSO_4$ (*2*) и 2.5 М мочевины и 0.02 М $MgSO_4$ (*3*). Начальная концентрация белка 3×10^{-7} М; I и II – точки излома на кривых *2* и *3* соответственно.

Кинетические параметры термоинактивации АР из *E. coli* при 70°С и pH 8.5 в присутствии различных эффекторов, $[E]_0 = 3 \times 10^{-7}$ М

Эффекторы	n	$k_1 \times 10^4$, c^{-1}	$k_d^{эф} \times 10^4$, c^{-1}	v_τ/v_0	$k_d \times 10^4$, c^{-1}	$K_{dis} \times 10^7$, М
2.5 М мочевины	3.5	2.7 ± 1.1	–	–	–	–
0.02 М $MgSO_4$	–	4.9 ± 1.9	2.4 ± 0.96	0.58	4.5	3.6
0.02 М $MgSO_4$ и 2.5 М мочевины	–	7.7 ± 2.1	4.2 ± 1.7	0.32	4.1	17.3

ры, появление которых в процессе термоинактивации для щелочных фосфатаз животного происхождения показано электрофоретическим методом [6]. На рис. 3 приведены кинетические кривые термоинактивации АР из *E. coli* в присутствии 2.5 М мочевины, 0.02 М $MgSO_4$ и их комбинации. Варьирование эффекторов, влияющих на стабильность АР из *E. coli*, позволило получить кинетические кривые *2* и *3* на рис. 3, отвечающие последовательному механизму диссоциативной термоинактивации лабильных димеров:

$$\underset{\text{(акт.)}}{E_{2lab}} \overset{K_{dis}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(неакт.)}}{2E_1} \xrightarrow{k_d} 2E_d. \qquad (3)$$

Чтобы вычислить кинетические параметры уравнения (3) по данным рис. 3, использовали соотношения, приведенные в работе [7]. Соответствующие выражения для расчета кинетических параметров из опытных данных имеют вид

$$K_{dis} = 4[E]_0(1 - y)^2/y, \qquad (4)$$

$$F(v/v_0) = 2(v/v_0) - (1/2)(v/v_0)^2 = 3/2 - k_1(t), \qquad (5)$$

$$k_d = k_d^{эф}(1 + y)/2(1 - y). \qquad (6)$$

В этих уравнениях $y = v_\tau/v_0$ – ординаты "точек излома" I и II на рис. 3. Результаты обработки данных рис. 3 в координатах уравнений (4)–(6) приведены в таблице. Эти данные показывают, что все изменения под действием 0.02 М $MgSO_4$ и 2.5 М мочевины касаются устойчивости конформационного замка в димере АР из *E. coli*. Под влиянием $MgSO_4$ разрушаются контакты I–III и III–I конформационного замка и облегчается диссоциация лабильного димера (контакт II–II). При этом увеличивается значение константы скорости диссоциации лабильного димера k_1 и константы равновесия диссоциации лабильного димера на протомеры. Интересно, что константа скорости денатурации мономеров k_d не зависит от присутствия в среде инкубации эффекторов (0.02 М $MgSO_4$ и 2.5 М мочевины). Таким образом, полученные данные показывают, что поразительная стабильность димеров АР из *E. coli* определяется особенностью строения конформационного замка, имеющего три прочных контакта, разрушаемых независимо. Важно обратить внимание на то, что ионы магния всегда присутствуют в клеточной среде, в том числе в клетках *E. coli*. Следовательно, они могут играть роль фактора, регулирующего стабильность димеров АР на внутриклеточном уровне. Их можно рассматривать в качестве молекулярного "ключа", открывающего "конформационный замок" одного из важнейших димерных ферментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poltorak O.M., Chukhray E.S., Torshin I.Y. et al.* // J. Mol. Catalysis. B: Enzymatic. 1999. V. 7. P. 165.
2. *Janeway C.M.I., Xu X., Murphy J.E. et al.* // Biochemistry. 1993. V. 3. P. 1601.
3. *Kim E.E., Wyskoff H.W.* // J. Mol. Biol. 1991. V. 218. P. 449.
4. *Полторак О.М., Атякшева Л.Ф., Чухрай Е.С., Торшин И.Ю.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1493.
5. *Полторак О.М., Чухрай Е.С., Торшин И.Ю.* // Биохимия. 1998. Т. 68. № 3. С. 360.
6. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 330.
7. *Полторак О.М., Чухрай Е.С., Ташлицкий В.Н., Сванидзе Р.С.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 3. С. 224.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 372–373

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8+551.46

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИОНОВ Cs^+ И Na^+ В ПРОЦЕССЕ ДИФФУЗИОННОЙ КОНВЕКЦИИ В МОРСКОЙ ВОДЕ

© 2001 г. М. М. Доманов

Российская академия наук. Институт океанологии им. П.П. Ширшова, Москва

Поступила в редакцию 15.06.2000 г.

Рассмотрен механизм переноса гидратированных ионов в вязком подслое на "плотностной границе" раздела плавучего элемента и вмещающей среды в условиях диффузионной конвекции. Измерен эффект фракционирования гидратированных ионов Cs^+ и Na^+ в многокомпонентном растворе (морская вода). Определен максимальный коэффициент разделения ионов, равный 2.8.

Изучение процесса переноса гидратированных ионов в растворах электролитов выполнено в целом ряде фундаментальных работ, в которых дано теоретическое обоснование имеющихся экспериментальных данных [1]. Однако имеется ряд проблемных вопросов, связанных с массопереносом ионов через границу, разделяющую многокомпонентные растворы различной плотности [2, 3]. Еще менее изучены особенности фракционирования гидратированных ионов при их переносе через подвижную "плотностную границу" (граница с переменной плотностью компонентов среды). Условия для протекания таких процессов обычно создаются на границе ламинарных струй, при формировании плавучих элементов (термиков, солевых пальцев, плавучих струй) в многокомпонентном водном растворе и при их дальнейшем переносе в окружающей среде.

В настоящей работе выполнено экспериментальное исследование эффекта фракционирования гидратированных ионов в вязком подслое на границе раздела плавучего элемента и вмещающей среды на примере переноса ионов Cs^+ и Na^+ в многокомпонентном растворе морской воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент выполняли в вертикальном стеклянном цилиндре диаметром 42 мм и высотой 1200 мм. Цилиндр заполняли натуральной морской водой соленостью 36.3% с температурой 18°C. Нижнюю часть цилиндра (200 мм) охлаждали до 5°C с помощью водяного холодильника. После установления стационарного профиля температуры и плотности в водной колонке в верхней части колонки создавали условия для развития диффузионной конвекции с образованием элементов с отрицательной плавучестью. Для этого поверхностный слой воды нагревали лампой. В результате испарения воды на поверхности образовывался слой более соленой воды с большей плотностью. При потере гидрастатической устойчивости в этом слое формируются элементы с отрицательной плавучестью (термики, плавучие струи, солевые пальцы).

Для исследования переноса гидратированных ионов Cs^+ и Na^+ в поверхностный слой воды вводили морскую воду с радиоактивными изотопами ^{137}Cs и ^{22}Na. Изучение динамики переноса и формирования профиля распределения радиоактивных индикаторов ^{137}Cs и ^{22}Na производили с помощью сцинтилляционного датчика радиоактивности (NaI(Tl)). В качестве регистрирующего прибора использовали анализатор импульсов АИ-256. Распределение ^{137}Cs и ^{22}Na по высоте колонки исследовали методом сканирования через щель шириной 4 мм в свинцовой защите 50 мм. При этом объем раствора в слое сканирования составлял 6.3 $см^3$. Точность измерения активности не хуже 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Динамику изменения концентрации ^{137}Cs и ^{22}Na в колонке изучали на фиксированных горизонтах 20 и 195 мм от верха колонки. Результаты измерения представлены на рис. 1. Изменения соотношения активностей ^{137}Cs и ^{22}Na на фиксированных горизонтах во времени показали, что вертикальный перенос ^{137}Cs и ^{22}Na элементами отрицательной плавучести различен. Скорость переноса ^{22}Na была больше скорости переноса ^{137}Cs, что приводило к увеличению во времени отношения $^{137}Cs/^{22}Na$ на верхнем горизонте и уменьшению этого отношения на нижележащем горизонте (рис. 2). Причина такого явления обусловлена различием в скорости переноса ионов $^{137}Cs^+$ и $^{22}Na^+$ через плотностную границу при движении элемента плавучести. Коэффициент диффузии Cs^+ больше коэффициента диффузии Na^+ (2.05×10^{-5} и 1.33×10^{-5} $см^2/с$ при 25°C соответственно [1]). При этом ион Na^+, имея меньшую скорость обме-

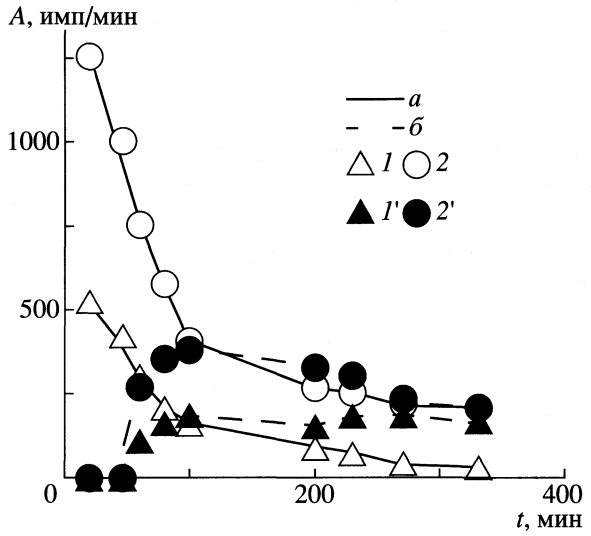


Рис. 1. Изменение во времени активности ^{22}Na (*1*, *1'*) и ^{137}Cs (*2*, *2'*) в слое сканирования на фиксированных горизонтах 20 и 195 мм от верха колонки; горизонт 20 (*а*) и 195 мм (*б*).

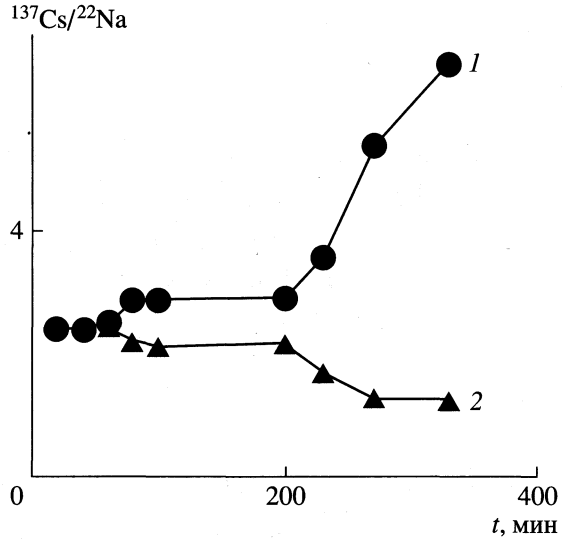


Рис. 2. Изменение во времени отношения $^{137}Cs/^{22}Na$ в колонке на фиксированных горизонтах 20 (*1*) и 195 мм (*2*).

на, удерживается в элементе плавучести. Таким образом, в результате его предпочтительного выноса из верхнего слоя отношение $^{137}Cs/^{22}Na$ в слое возрастает, а в нижнем слое уменьшается во времени (рис. 2).

Таким образом, полученные на примере гидратированных ионов Cs^+ и Na^+ экспериментальные данные показывают существенный эффект фракционирования ионов при процессах диффузионной конвекции. Изменение свойств потоков реагирующих веществ, вызванное рассмотренным механизмом, может приводить к значительным изменениям условий протекания физических и физико-химических процессов. Подобные процессы широко распространены в природе и в промышленной технологии. Рассмотренный механизм обмена в многокомпонентных системах наблюдается как на клеточном уровне, так и в геохимических и океанических структурных образованиях, сформированных с участием диффузионной конвекции [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. Пер. с англ. / Под ред. Н.С. Лидоренко и Ю.А. Мазитова. М.: Мир, 1976.
2. *Turner J.S.* Buoyancy Effects in Fluids. Cambridge: University Press, 1973.
3. *Kerstein A.R., Cremer M.A., McMurtry P.A.* // Phys. Fluids. 1995. V. 7. № 8. P. 1999.
4. *Океанология.* Физика океана / Под ред. В.М. Коменкович, А.С. Монина. М.: Наука, 1978.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 374–379

ДИСКУССИИ

УДК 533.37

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОНОЛИЗА И ИНТЕНСИВНОСТИ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ВОДЫ

© 2001 г. Г. А. Домрачев*, Д. А. Селивановский**,
И. Н. Диденкулов**, Ю. Л. Родыгин**, П. А. Стунжас***

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Н. Новгород
**Российская академия наук, Институт прикладной физики, Н. Новгород
***Российская академия наук, Институт океанологии им. П.П. Ширшова, Москва

Поступила в редакцию 30.06.98 г.

Показано, что температурные зависимости эффективности сонолиза воды и сонолюминесценции в воде, составленные по данным многих авторов, единообразны. Результаты анализа обсуждены с точки зрения идеи о механохимической природе сонолиза воды.

О МЕХАНИЗМЕ СОНОЛИЗА

В литературе обсуждаются две модели механизма сонолиза. Первую модель можно назвать "пузырьковой". Она широко известна. Эта модель была предложена сразу после обнаружения явления и разрабатывается доныне. В ней предполагается, что разрыв валентной связи H–OH происходит как следствие макромасштабного адиабатического разогрева некоторой части газопаровой смеси в кавитационных полостях при действии звука. Предполагается, что через полости могут также осуществляться электрические разряды, в плазме которых может происходить диссоциация паров воды.

В другой модели, предложенной нами около 10 лет назад [1–7], полагается, что сонолиз воды (так же как и гомолитическая диссоциация воды под действием других причин) происходит в жидкой фазе воды и имеет механохимическую природу. Сонолиз воды (по аналогии с механохимическими реакциями в полимерах) происходит вследствие взаимодействия ассоциатов жидкой воды, которые подобны макромолекулам полимеров. Необходимая для разрыва связи H–OH энергия локализуется всякий раз в микромасштабной области структуры жидкой воды.

В рамках этой идеи присутствие пузырьков не обязательно для осуществления сонолиза. Однако, поскольку вблизи пузырьков в жидкости при действии звука возрастают и вязкие потери [8–10], присутствие пузырьков увеличивает выход сонолиза и интенсивность сонолюминесценции (СЛ). Увеличение вязких потерь акустического поля накачки в присутствии пузырьков имеет пороговый характер, и это, как показано и в опытах, и расчетами, происходит вследствие возбуждения колебаний поверхности пузырьков на высших модах. Заметим, что при дальнейшем увеличении (теперь уже запороговом) интенсивности поля акустической накачки увеличение амплитуд колебаний формы пузырьков на высших модах останавливает нарастание колебаний объема пузырька. При этом в условиях, характерных для опытов с наблюдением сонолиза и СЛ в воде, температура парогазовой среды в фазе сжатия для таких пузырьков вряд ли может достигать 1000 K. Это ставит под сомнение возможность термической диссоциации паров воды в пузырьках.

Оценки, сделанные и по данным многих авторов, когда наблюдение сонолиза проводилось в присутствии газовых пузырьков, и по результатам наших опытов, когда выход сонолиза измерялся в отсутствие газовых пузырьков [2, 4, 5], показали, что эффективность сонолиза практически одинакова [7]. Она весьма слабо зависит от присутствия сильно различающихся количеств газовых пузырьков (например, в опытах, когда использовались разные интенсивности барботации различных газов через воду). Оказалось также, что эффективность сонолиза не зависит и от частоты звукового поля накачки [7], т.е. выход сонолиза увеличивается при увеличении частоты звука в той же пропорции, как и диссипативные (вязкие) потери.

Эффективность сонолиза $K_{ха}$ (эту характеристику М.А. Маргулис определил как "химико-акустический коэффициент полезного действия" [11]) – есть отношение "химических" потерь, т.е. затрат энергии на гомолитическую диссоциацию молекул воды (W_x), к потерям звукового поля, связанным с затуханием звука – диссипативным потерям (W_a): $K_{ах} = W_x/W_a$.

"Химические" потери W_x мы оценивали с использованием данных о выходе сонолиза в виде концентраций накапливающихся в воде перокси-

да водорода или молекулярного водорода, которые образуются из продуктов диссоциации воды:

$$W_x, [\text{Вт/л}] = D_{1R} \times 2c_{H_2O_2} Nk.$$

Здесь D_{1R} = 5.2 эВ = 8×10^{19} Дж/молек. – первая энергия радикальной диссоциации валентной связи H–OH ⟶ $OH^{\cdot}$ + $H^{\cdot}$ изолированной молекулы воды; стехиометрический коэффициент 2 учитывает необходимость дисоциации двух молекул воды для появления одной молекулы H_2O_2 (или H_2); $c_{H_2O_2}$ или c_{H_2}, моль/(л с) – скорость увеличения концентрации H_2O_2 (или H_2), N – число Авогадро, коэффициент k – отношение скорости образования воды по реакции рекомбинации OH-радикалов с H-атомами v_{H_2O} к скорости образования H_2O_2 по реакции рекомбинации гидроксил-радикалов в пероксид водорода $v_{H_2O_2}$ (или по реакции рекомбинации H-атомов в молекулярный водород): $k = v_{H_2O}/v_{H_2O_2}$.

В [7] мы приводили доводы для определения величины k [12] и на том уровне рассмотрения указывали, что коэффициент k пока считается не зависящим от температуры. Характер температурной зависимости коэффициента k обсуждается в данной работе.

О МЕХАНИЗМЕ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Спектральные характеристики СЛ в воде свидетельствуют о рекомбинационной природе этого излучения. При единичном пузырьке в сферическом объеме резонатора, заполненном водой [13, 14], спектр СЛ обрывается весьма острым максимумом для λ = 230 нм (соответствующая энергия 5.2 эВ, т.е. энергия связи H–OH в отдельной молекуле воды). В спектрах СЛ от множества пузырьков [15, 16] ослабление коротковолновой части спектра начинается при значительно более низкочастотном оптическом излучении. Это происходит вследствие резонансного перепоглощения рекомбинационного излучения при обратной реакции образования воды ($H^{\cdot}$ + $OH^{\cdot}$ ⟶ H_2O) продуктами диссоциации воды и самими молекулами воды в ассоциатах, находящимися вблизи каждого излучающего центра (например, вблизи каждого из газовых пузырьков). Эти области содержат много зон резонансного перепоглощения, характерное расстояние для которых составляет 1000–2500 Å. Размывание полосы перепоглощения вблизи λ = 230 нм определяется многообразием уровней возбуждения и излучения для гидратированных частиц, участвующих в реакциях образования воды.

Формирование остальной, более длинноволновой части спектров СЛ, имеющей видимую схожесть со спектром излучения черного тела, определяется особенностями протекания реакций гидратированных радикалов, имеющих многообразные энергетические состояния.

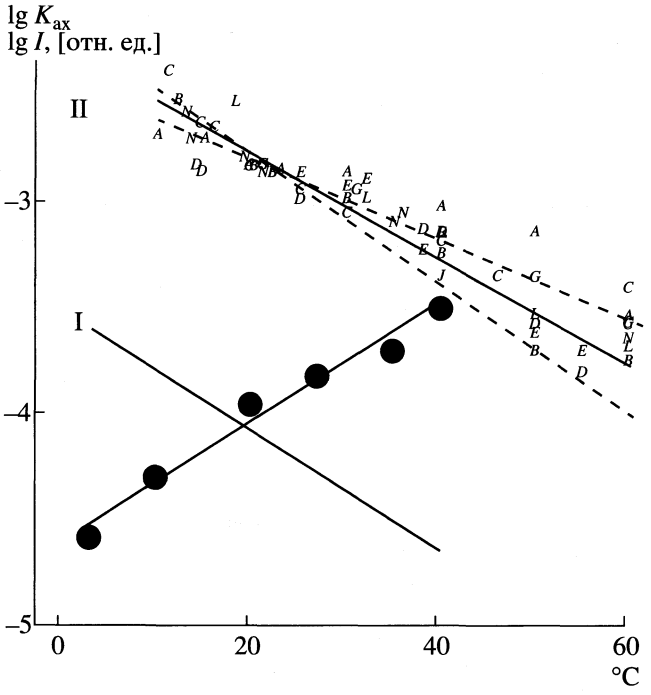
Заметим, что на фоне спадающего спектра СЛ обнаруживаются также области увеличения интенсивности спектральной плотности вблизи λ = 280 нм (соответствующая энергия 4.4 эВ – энергия связи в отдельной молекуле водорода: $H^{\cdot}$ + $H^{\cdot}$ ⟶ H_2) и λ = 510 нм (соответствующая энергия 2.34 эВ: $OH^{\cdot}$ + $OH^{\cdot}$ ⟶ H_2O_2) [13–17]. Из-за многообразия путей протекания таких реакций в жидкой воде эти особенности спектров имеют размытые максимумы.

Уровень нелинейных преобразований рекомбинационного излучения в воде при сонолизе чрезвычайно велик. Основная часть излучения при реакциях радикалов затрачивается в воде на ее нагрев [18]. Энергия в видимой части спектра составляет лишь ничтожную долю (на три–пять порядков меньше [17, 19]) затрат энергии на химические преобразования W_x. Поэтому СЛ остается до настоящего времени, в основном, качественной характеристикой процессов, связанных с сонолизом в воде. СЛ наблюдается и в отсутствие пузырьков в воде [19, 20]. И сонолиз, и СЛ весьма критичны к изменению температуры.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОНОЛИЗА ВОДЫ

Для оценок эффективности сонолиза [7] выбраны опыты с дегазированной пресной водой [2–4, 21–25]. В литературе найдены данные для таких опытов при температурах от 3 до 40°C. Результаты анализа данных иллюстрируются рисунком. Восходящей линией дана температурная зависимость для эффективности сонолиза чистой дегазированной воды, когда коэффициент k считается не зависящим от температуры воды. Эта зависимость уже обсуждалась нами ранее [7]. Мы сочли необходимым вновь привести ее, так как нами были найдены еще некоторые данные об измерении выходов сонолиза при различных температурах. Так, кружками на рисунке нанесены эффективности сонолиза воды по данным измерений на частоте 20 кГц [26]. Очевидно, что если коэффициент k зависит от температуры, полученная зависимость изменится.

Идея о механохимическом механизме сонолиза воды базируется на факте ассоциированности жидкой воды. В жидкой воде практически отсутствует мономерная вода [27]. Диссоциация воды и последующие реакции радикалов происходят в объемах ассоциатов. Очевидно, что температурные трансформации ассоциатов воды должны сильно влиять на особенности реакций появления



Температурные зависимости: эффективности сонолиза (K_{ax}) дегазированной пресной воды (I) (ось ординаты логарифмическая, размечена в значениях эффективности) и интенсивности СЛ (II), использованы данные: *A*, *B*, *C* – [17], *D*, *E* – [20], *G* – [32], *J*, *L* – [33] и *N* – [31]). Восходящей линией показана исходная зависимость эффективности сонолиза дегазированной пресной воды, полученная в предположении, что коэффициент $k = 10$ и не зависит от температуры (см. текст).

и рекомбинации ОН-радикалов и Н-атомов. При относительно низких температурах число крупных ассоциатов увеличивается, и, в соответствии с идеей о механохимической природе сонолиза, число диссоциированных молекул воды должно возрастать. Однако применяющиеся способы обнаружения этого процесса некритичны к тому, что одновременно при понижении температуры уменьшаются скорости диффузии частиц жидкости, и что вследствие этого реакции продуктов диссоциации протекают в основном в клетках ассоциатных образований воды. Появившиеся в водных ассоциатах радикалы $OH^{\cdot}$ и атомы водорода $H^{\cdot}$ не успевают удалиться друг от друга и в основном рекомбинируют вновь в воду. Следует ожидать, что для температур менее 20°C (для 20°C коэффициент $k = 10$ [12]) регенерация воды: $H^{\cdot} + OH^{\cdot} \longrightarrow H_2O$ становится более вероятной, чем при 20°C, и может оказаться $k > 10$. Напротив, с повышением температуры, когда размеры ассоциатов в среднем уменьшаются, падает частота диссоциаций молекул воды. Но при этом также увеличивается скорость диффузии частиц, возрастает вероятность бóльших смещений продуктов диссоциации воды, их переходов в соседние ассоциаты, рекомбинации атомов водорода до H_2 и гидроксил-радикалов до H_2O_2. При температурах более 20°C коэффициент $k < 10$.

Эти рассуждения подтверждаются данными радиолиза воды, при котором считается, что $k = 2.5$ [28, 29]. В этом случае при торможении частиц с громадными энергиями, наряду с диссоциацией воды, происходит массовая перестройка межмолекулярных связей, т.е. эффекты, подобные нагреву воды.

Известно, что в воде число относительно крупных водных молекулярных образований, имеющих свойства, подобные, например, льду III, находится при данной температуре в соответствующем равновесии с числом более мелких ассоциатов, имеющих, например, свойства льда I. Оценки [30] показывают, что константа равновесия (Q) для состояний воды в крупных структурах, подобных льду III, и в более компактных структурах, подобных льду I, экспоненциально уменьшается с ростом температуры так, что, например, $Q = 0.02$, 0.006 и 0.0005 при 10, 20 и 40°C соответственно. По сходному правилу должен уменьшаться с ростом температуры и коэффициент k. Тогда $k = 10$ при 20°C [12], $k = 30$ для 10°C, а для 40°C – коэффициент становится близок к единице. Применение такой температурной зависимости k к уже полученной ранее зависимости для эффективности сонолиза воды изменит наклон температурной характеристики эффективности сонолиза на противоположный, т.е. эффективнось сонолиза воды экспоненциально падает с ростом температуры. На рисунке эта откорректированная зависимость для эффективности сонолиза обозначена I.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНТЕНСИВНОСТИ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ВОДЫ

Имеются многочисленные данные разных авторов [17, 20, 31–33] о тушении СЛ в воде с повышением температуры. Мы использовали данные как для установившихся уровней СЛ, так и для скоростей "разгорания" СЛ [20]. Были выбраны участки спадающей ветви температурного изменения параметров СЛ в воде. Как правило, измеренные характеристики температурного тушения Сл близки к экспоненциальной. Скорость "разгорания" СЛ в воде спадает при повышении температуры также практически экспоненциально и с тем же темпом, как и для установившихся уровней СЛ. Интенсивности СЛ на рисунке (по данным разных авторов) сведены к единому масштабу и нормированы к единому условному значению при 20°C. На рисунке II зона, в которую попадут практически все данные о температурном тушении СЛ при усреднении.

Примечательно, что наклон такой приведенной температурной характеристики СЛ в воде весьма близок к наклону приведенной характеристики эффективности сонолиза воды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соответствие температурных характеристик эффективности сонолиза воды и интенсивности СЛ означает, что сонолиз воды происходит в жидкой фазе, так как это соответствие достигнуто при использовании сведений о структурных свойствах воды. Характеристики СЛ в воде в присутствии газовых пузырьков также свидетельствует в пользу механохимической природы сонолиза воды.

На это указывает к тому же совпадение моментов и порогового увеличения интенсивности СЛ, и возникновения в реакторах акустических сигналов на субгармонике частоты накачки [19], и существование синхронных гистерезисов интенсивности СЛ и параметрического возбуждения и срыва колебаний поверхности пузырьков на высших модах на частоте субгармоники [8, 34, 35]. После преодоления порога возбуждения и при дальнейшем развитии колебаний пузырьков на высших модах амплитуды монопольных колебаний (изменений объема) практически не увеличиваются, но резко нарастают вязкие потери. Они и определяют столь же резкое увеличение выхода сонолиза воды и интенсивности СЛ при колебаниях пузырьков на высших модах. Этот вывод приложим и для случая одиночного пузырька в сферически симметричном поле стоячей звуковой волны [36], где была обнаружена пространственная (дипольная) неоднородность структуры интенивности СЛ, связанная с несферичностью колебаний такого пузырька.

Свидетельством определяющей роли действия сил вязкого трения при радикальной диссоциации воды является также замеченное нами соответствие энергии активации температурного тушения СЛ в воде или эффективности сонолиза воды (~8 ккал/моль) к сумме двух энергий активации вязкого трения в воде (энергия активация вязкости воды ~4 ккал/моль [27]). Это означает, что температурное тушение СЛ в воде происходит в жидкой фазе при столкновениях частиц, содержащих излучающий центр (ассоциаты), с тушащими частицами (также ассоциатами). Частицы обоих типов двигаются в жидкости. Для реакций в газовой фазе кавитационной полости таких зависимостей и величин энергий активации невозможно даже предположить.

В растворах акцепторов радикалов [37, 38], температурные зависимости выхода сонолиза имеют максимумы при тем меньших температурах, чем выше концентрация акцептора радикалов в растворе. В этом проявляется остаточное влияние ассоциатно-клеточной структуры воды, когда акцепторы (внешние элементы для некоторых ассоциатов воды) не захватывают часть радикалов, и те регенерируют воду. Очевидно, что роль регенерации воды в более плотных растворах уменьшается. В идеале коэффициент k может стать равным единице, и тогда температурная зависимость для выхода сонолиза будет иметь только спадающую ветвь. Однако присутствие в воде акцепторов радикалов (обычно сильно гидратируемые примеси) существенно изменяет и свойства самих водных ассоциатов, и соотношение числа больших и малых ассоциатов. В общем случае при этом изменяются и эффективность сонолиза, и темп ее уменьшения при увеличении температуры.

Известно, что интенсивность СЛ в воде при прочих равных условиях (интенсивность звука, температура) изменяется во времени. После возникновения она постепенно увеличивается, достигает некоторого максимума и потом несколько спадает. В дальнейшем интенсивность СЛ остается в среднем неизменной, но претерпевает флуктуации. Примерно так же ведет себя и выход сонолиза воды. При увеличении интенсивности звука выход сонолиза переходит через максимум, и за максимумом при бóльших интенсивностях звука [39, 40] также появляются значительные флуктуации выхода сонолиза. С точки зрения идеи о механохимической природе сонолиза, воды эти явления связаны с тем, что сонолиз воды происходит на фоне перестройки ассоциатной структуры воды под действием звука. До некоторого предела выход сонолиза воды и СЛ следуют за увеличением интенсивности звука. В дальнейшем под действием звука ассоциаты частично дробятся, нарушается характерное для данной температуры соотношение ассоциатов разных размеров, и выход сонолиза уменьшается. Этому влиянию звука противостоит присущее молекулам воды стремление объединяться в ассоциаты. Заметим, что и для трансформаций структур воды требуются удельные плотности акустической энергии, которые несопоставимо меньше энергии водородных связей (0.2 эВ).

Механохимическая природа сонолиза, проявляющаяся в микромасштабности локальных концентраций энергии при событии распада какой-либо одной из молекул воды, позволяет предположить практическое отсутствие порога осуществимости сонолиза в жидкой воде. С уменьшением интенсивности звука вероятность событий распада молекул воды в жидкой воде уменьшается пропорционально. Это означает, что сонолиз воды происходит повсеместно в природе, и "производительность" этого процесса уже сейчас возможно оценить, имея сведения об эффективностях гомолитического распада воды при сонолизе,

при участии воды в течениях, при фазовых превращениях воды, при воздействии на нее радиоизлучения и т.п. [5, 6]. Таким образом, существует возможность оценить, например, глобальный поток кислорода, который за счет диссоциации воды все время с момента появления жидкой воды на Земле пополняет, в частности, атмосферу Земли. Кроме того, в условиях Земли (т.е. при ~300 K) продукты диссоциации воды (гидроксил-радикалы и атомарный водород) способны образовывать соединения с растворенным в воде из атмосферы азотом, образуя аммиачные соединения [41], и с углеродом, образуя углеводороды естественного происхождения. При этом в водных растворах уже образовавшихся углеводородов при сонолизе происходит их эффективное усложнение (полимеризация) с появлением нефтеподобных соединений [42, 43].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-15-97455).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Домрачев Г.А., Селивановский Д.А.* Роль звука и жидкой воды как динамически нестабильной полимерной системы в небиогенном происхождении кислорода и возникновении жизни на Земле. Институт металлоорганической химии АН СССР. Препринт 1/90, Горький, 1990. С. 19.
2. *Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 851.
3. *Домрачев Г.А., Майорова А.В., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А.* // Акуст. журн. 1993. Т. 39. № 2. С. 258.
4. *Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А.* // Докл. АН. 1993. Т. 329. № 2. С. 186.
5. *Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А., Стунжас П.А.* // Химия морей и океанов. М.: Наука, 1995. С. 169–177.
6. *Вакс В.Л., Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л. и др.* // Изв. вузов. Радиофизика. 1994. Т. 37. № 1. С. 149.
7. *Домрачев Г.А., Селивановский Д.А., Родыгин Ю.Л., Диденкулов И.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 347.
8. *Зиновьев А.Ю., Селивановский Д.А., Чичагов П.К.* // Акуст. журн. 1995. Т. 41. № 4. С. 596.
9. *Зиновьев А.Ю., Селивановский Д.А., Диденкулов И.Н., Муякшин С.И.* // Акустика неоднородных сред / Сб. тр. под ред. В.К. Кедринского: 4-й семинар по акустике неоднородных сред. Новосибирск, 1997. С. 153–159.
10. *Диденкулов И.Н., Зиновьев А.Ю., Родыгин Ю.Л. и др.* // Параметрически-индуцированные вязкие потери при колебаниях "больших" газовых пузырьков в жидкости / Препринт ИПФ РАН № 458. Н. Новгород, 1997. С. 16.
11. *Маргулис М.А., Мальцев А.Н.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 6. С. 1441.
12. *Parke A.V.M., Taylor D.* // J. Chem. Soc. 1956. V. 4. № 11. P. 4442.
13. *Hiller R., Putterman S.J., Barber B.P.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. № 8. P. 1182.
14. *Hiller R., Putterman S.J.* // Ibid. 1995. V. 75. №19. P. 3549.
15. *Crum L.A.* // Physics Today. Sept. 1994. P. 22.
16. *Taylor K.J., Jarman P.D.* // Aust. J. Phys. 1970. V. 23. № 3. P. 319.
17. *Диденко Ю.Т., Настич Д.Н., Пугач С.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 11. С. 2080.
18. *Хурсан С.Л., Мартемьянов В.С.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 3. С. 606.
19. *Маргулис М.А.* Основы звукохимии. М.: Высш. шк., 1984.
20. *Alfredsson B.* // Acustica. 1965/66. V. 16. № 3. P. 127.
21. *Соловьева Л.Р.* // Журн. физ. химии. 1937. Т. 9. № 1. С. 77.
22. *Weissler A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 5. P. 1077.
23. *Mead E.L., Satterland R.G., Verrall R.E.* // Can. J. Chem. 1976. V. 54. № 7. P. 1114.
24. *Полоцкий И.Г.* // Журн. общ. химии. 1947. Т. 17. С. 649.
25. *Полоцкий И.Г.* // Там же. 1947. Т. 17. С. 1048.
26. *Entezari M.H., Kruus P.* // Ultrasonics. Sonochemistry. 1996. V. 3. № 1. P. 19.
27. *Рабинович И.Б.* Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968.
28. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985.
29. *Пикаев А.К.* Современная радиакционная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987.
30. *Jhon M.S., Grosh J., Ree T., Eyring H.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44(4). P. 1465.
31. *Журавлев А.Н., Акопян В.Б.* Ультразвуковое свечение. М.: Наука, 1977.
32. *Jarman P.* // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 72(4). P. 628.
33. *Garbielly I., Ternetty G., Levenia A.* // Acustica. 1967. V. 18(3). P. 173.
34. *Канаков В.А., Кисляков А.Г.* // Акуст. журн. 1995. Т. 41. № 4. С. 657.
35. *Тимофеев С.В.* Экспериментальное исследование взаимосвязи амплитудных порогов сонолюминесценции и субгармоники в жидкостях под воздействием звука: Дипломная работа. Н. Новгород: Нижегородский гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского, 1997.
36. *Паттерман С.* // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166(11), С. 1230. (Новости физики в сетях Internet).
37. *Rassokhin D.N., Kovalev G.V., Bugaenko L.T.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117(1). P. 344.

38. *Rassokhin D.N., Gorkzhaev M.B., Bugaenko L.T., Kovalev G.V.* // Mendeleev Commun. 1994. P. 25.
39. *Флинн Г.* // Физическая акустика / Под ред. У. Мезона. Т. 1. Ч. Б. М.: Мир, 1967. С. 126–133.
40. *Ratorinoro, Contamine F., Wilhelm A.M. et al.* // Ultrasonics / Sonochemistry. 1995. V. 2(1). P. S43.
41. *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986.
42. *Hart I.J., Fisher F.A., Henglein A.* // Rad. Phys. Chem. 1990. V. 36(4). P. 511.
43. *Хренкова Т.М.* Механо-химическая активация углей. М.: Недра, 1993. С. 176.

Примечание от Редколлегии

Редколлегия "Журнала физической химии", обсудив отзывы рецензентов проф. М.А. Маргулиса и проф. И.К. Ларина на статью проф. Г.А. Домрачева и др., а также ответы авторов на эти отзывы, считает необходимым отметить следующее. Редколлегия согласна с мнением рецензентов о том, что для категорических выводов авторов статьи о механизме сонолюминесценции нет достаточных оснований, и проблема состоит в получении надежных экспериментальных данных. В то же время авторы статьи фактически представляют ее как обзорную, что должно подразумевать представление общепринятой или дискуссионной (но априори не отвергаемой специалистами) концепции. В данном случае помимо замечаний рецензентов о недоказанности феномена сонолюминесценции без кавитации члены редколлегии обращают внимание авторов статьи также на дискуссионность их рабочей гипотезы о подобии ассоциатов воды молекулам полимеров и применении в этой связи для анализа процессов сонолиза "созданной трудами В.А. Каргина и других исследователей теории механохимии" (цитата из письма авторов статьи в Редакцию). С последним мнением члены редколлегии согласиться не могут, поскольку полной ясности о механизмах механохимических превращений пока нет. При этом развиваемые в ряде работ, в том числе опубликованных в ЖФХ, представления о динамическом характере перераспределения макроскопических возбуждений при механоактивации с возможной локализацией энергии, достаточной для химических превращений, в характерных объемах порядка нанометров, возможно, окажутся полезными и при анализе процессов сонолиза. С этой точки зрения, представления о кавитационных микрообъемах как необходимом "интермедиате" для последующего концентрирования энергии и ее излучательной релаксации выглядят привлекательно. Возможно, что для идентификации таких микрополостей, если они образуются в условиях сонолиза, необходимо привлечение новых методов исследования, в частности, акустоэмиссионных.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 2, с. 380–384

ХРОНИКА

IV МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КАТАЛИЗУ В МЕМБРАННЫХ РЕАКТОРАХ

С 3 по 5 июля 2000 г. в городе Сарагоса (Испания) состоялась очередная Международная конференция по катализу в мембранных реакторах. Первая из этих конференций проходила в 1994 г. в Лионе, вторая – в 1996 г. в Москве, третья – в 1998 г. в Копенгагене. Организатором четвертой конференции была возглавляемая проф. Х. Сантамария группа катализа кафедры химической технологии Университета Сарагосы. В конференции участвовали 120 представителей высших учебных заведений и промышленных фирм 24 стран Европы, Азии, Америки и Африки: Аргентины, Бельгии, Великобритании, Венгрии, Германии, Дании, Ирландии, Испании, Италии, Канады, Китайской народной республики, республики Корея, Мексики, Нидерландов, Норвегии, Португалии, России, США, Тайваня, Франции, Чешской республики, Швеции, Южноафриканской республики, Японии. Столь же широким было географическое распределение авторов пленарных лекций и тематики лекций: проф. Е. Иглезия (США) доложил о мембранных реакторах каталитического превращения метана в жидкое топливо и нефтехимические продукты, доктор Р. Эспиноза (ЮАР) совместно с проф. Х. Сантамария и другими испанскими учеными представил лекцию об использовании гидрофильных мембран в синтезе углеводородов из CO и H_2. Лекция проф. М. Матсуката (Япония) была посвящена приготовлению цеолитных мембран и их применениям в мембранных реакторах, проф. Р. Хьюз (Великобритания) представил обширный материал по синтезу композитных палладийсодержащих мембран для каталитических реакторов. Обстоятельства, ограничивающие промышленное применение реакторов с неорганическими мембранами, рассмотрел проф. С. Теннисон (Великобритания).

На заседаниях двух параллельно работавших секций было сделано 44 устных доклада по следующим темам:

1) непористые мембраны для переноса кислорода в каталитических реакторах;

2) мембраны для улучшения селективности реакций;

3) мембраны для очистки воды;

4) получение инертных и каталитически активных мембран;

5) мембраны для увеличения степени превращения сырья;

6) моделирование каталитических мембранных реакторов;

7) мембраны, содержащие палладий;

8) топливные элементы;

9) новые применения мембран;

10) низкотемпературные каталитические мембранные реакторы.

Этим темам были посвящены и 37 стендовых докладов. Было представлено также семь сообщений из Швеции, Испании, Южной Кореи, Германии, Японии, Италии, Мексики о недавно полученных результатах. Рассмотрим данные устных докладов.

Непористые мембраны для переноса кислорода в каталитических реакторах. Практическая важность и значительные трудности создания мембран, проницаемых для ионов кислорода и электронов, обусловили кооперацию исследовательских центров и промышленных фирм не только в одной стране, например, в США (как показали устные доклады А. Саммелса "Превращение метана в синтез-газ на мембране со смешанной проводимостью" или Р. Бредесена "Перенос кислорода через непористые мембраны"), но и международную. Так, в докладе Н. Ху (Наньджингский химико-технологический университет, КНР) и проф. Й. Ма (Ворчестерский политехнический институт, США) "Трубчатые мембраны перовскитного типа: приготовление, проницаемость для кислорода и парциальное окисление метана в синтез-газ" показано, что поток кислорода через трубку с толщиной стенок 1.5 мм, спеченную при 1523 K из порошков солей лантана, стронция, кобальта и железа, увеличивается в 6–8 раз при замене гелия, удаляющего продиффундировавший кислород, метаном, окисляемым при 1158 K с помощью оксидноникелевого катализатора на Al_2O_3. При низком соотношении CH_4/O_2 превращение CH_4 достигает 97% при селективности по CO выше 98%, а увеличение этого соотношения дезактивирует катализатор вследствие отложений угля.

Проф. Г. Ксионг (Дальянский институт химической физики, КНР) сообщил о разработке новой перовскитной мембраны, содержащей оксиды бария, стронция, кобальта и железа, которая в виде диска толщиной 1.48 мм при 1123 K сохраняет более 100 ч постоянную проницаемость кислорода (11.4 мл/(см^2 мин)). На поверхность 1 см^2 диска, контактировавшую с метаном, было нанесено 0.3 г катализатора $LiLaNiO_x/\gamma$-Al_2O_3. В течение

500 ч подачи со скоростью 43 мл/мин смеси CH_4 и He (1 : 1) вдоль одной поверхности мембраны и 300 мл/мин воздуха вдоль другой поверхности превращение метана оставалось равным 98%, селективность по CO – равной 96%. Получены данные о том, что сначала из метана образуются CO_2 и H_2O, которые затем реагируют с метаном, давая CO и H_2. На катализаторе образуются карбонаты.

Мембраны для улучшения селективности реакций. Профессор Магдебургского университета (Германия) А. Зайдель-Моргенштерн привел результаты вычислений свойств мембран со ступенчатым изменением по длине реактора толщины слоя материала, избирательно проницаемого для водорода или кислорода. Массоперенос описан при разных кинетических порядках реакций их превращений в целевые и побочные продукты с использованием модели газ с пылью.

Способы повышения селективности реакций дегидрогенизации алканов и циклопарафинов и гидрогенизации диенов и веществ, в которых необходимо насытить тройную связь, не затрагивая двойные связи, были представлены в докладе автора этих строк, М. Ермиловой и Н. Ореховой (Российский университет дружбы народов и Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН). Доля водорода, удаляемого из зоны дегидрогенизации бутана, и селективность по бутенам и бутадиену существенно повышены благодаря переходу от мембраны из Pd–Ru-сплава к сплаву Pd–Ru–Sn. Другой способ интенсификации выведения водорода из зоны дегидрогенизации состоит в проведении на противоположной поверхности мембранного катализатора селективной гидрогенизации, выделение тепла при которой предотвращает неизбежное в обычных реакторах охлаждение катализатора дегидрогенизации. Селективность гидрогенизации циклопентадиена в мономер синтетического каучука циклопентен повышена до 98% путем увеличения толщины палладиевого сплава от 20 до 80 нм благодаря достижению его сплошности при минимальном количестве драгоценного металла.

В докладе профессора университета Нотр Дам (США) А. Варма показано, что подача кислорода через стенки пористой трубки из нержавеющей стали, находящейся внутри кварцевой трубки с заполнением межтрубного пространства промышленным оксидным Fe–Mo-катализатором парциального окисления метанола в формальдегид повышает селективность по формальдегиду и его выход по сравнению с наблюдаемыми при совместной подаче метанола и кислорода на тот же катализатор. Ю. Ченг (Гонконгский университет) и М. Пенья (Институт катализа Мадридского университета) с помощью пористой трубки выяснили влияние на эпоксидирование этилена распределения кислорода по слою катализатора. Кислород решетки описанной выше мембраны из оксидов Ba, Sr, Co и Fe со смешанной проводимостью для ионов кислорода и электронов был использован для повышения до 80% селективности по этилену окислительного дегидрирования этана. Когда тот же материал работал как катализатор без разделения подачи этана и воздуха, селективность по этилену составила 50%, как сообщил В. Янг (Дальянский институт химической физики, КНР).

Мембраны для очистки воды. К. Дауб, В. Вундер, Р. Диттмайер (Германия) показали, что каталитические мембраны для восстановления водородом нитратов в воде, полученные пропиткой раствором солей палладия продажных керамических мембран из Al_2O_3 и ZrO_2, оказались менее активными, чем приготовленные разложением паров металлоорганических соединений, вследствие образования на стенках пор носителя вдвое более мелких частиц палладия и их фиксации у внешней поверхности мембран. Повышение давления водорода от 1 до 4 атм увеличило вдвое скорость восстановления нитратов.

О. Ильинич (Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск) и Ф. Куперус (Институт химии и химической технологии, Гронинген, Нидерланды) ведут окисление сульфидов и восстановление нитратов, содержащихся в воде, на мономодальных макропористых полимерных и керамических мембранах, каждая пора которых работает как проточный микрореактор. Разработаны способы фиксации каталитически активных веществ в порах указанных мембран.

Профессора университета Калабрии (Италия) Р. Молинари и Э. Дриоли в мембранных реакторах различного типа изучили возможности фотокаталитического разложения органических примесей воды. Фотокатализатором служил порошок анатаза TiO_2, источником света – ртутная лампа среднего давления мощностью 500 Вт. Ячейка фотодеструкции была соединена с мембранным реактором, где в зависимости от типа мембраны удерживаются загрязнения или порошок TiO_2.

Получение инертных и каталитически активных мембран. На пористом носителе из α-Al_2O_3 с диаметром пор 100 нм М. Лассипанти и Д. Креазер (Технологический университет Лулеа, Швеция) синтезировали, не используя органических шаблонов, бездефектный слой цеолита ZSM-5 толщиной 2 мкм и изучили проницаемость этих мембран после сушки при различных температурах. Мембрана, высушенная при 373 K, не пропускала SF_6 и была вчетверо более проницаема для H_2, чем для N_2. Повышение температуры сушки до 423 K ведет к образованию дефектов, снижению селективности и увеличению потока H_2 в 9 раз. На некоторых из этих мембран авторы разделили пары азеотропной смеси этанола с водой.

Профессор университета Колорадо (США) Р. Нобл с сотрудниками осуществил изоморфное замещение ионов алюминия или кремния цеолита ZSM-5 ионами B, Ga, Ge, Fe. Борозамещенный це-

олит, нанесенный на пористую нержавеющую сталь или трубки из α-Al_2O_3, оказался наиболее пригодным для разделения смеси *н*- и изобутанов. Трубки из Al_2O_3 лучше, чем из пористой стали по проницаемости и селективности разделения. Имеющий меньшую кислотность борозамещенный цеолит превосходит исходный по селективности в реакциях алкилирования и изомеризации, так как гораздо менее активен для крекинга. Профессор Гонконгского университета К. Ёнг совместно с сотрудниками этого университета и Института катализа и нефтехимии (Мадрид) разработал методы нанесения слоев цеолита толщиной от 0.3 до 40 мкм на пористое стекло, нержавеющую сталь и оксид алюминия. Изменения условий синтеза позволяют контролировать морфологию и взаимопроникновение кристаллов цеолита, определяющие пути диффузии через мембрану.

Совместное исследование профессоров университета Амхерста (США) М. Тсапатасиса и университета Сарагосы М.-П. Бернал роста кристаллов цеолита из зародышей размером 2.8 нм в экспериментах и методом математического моделирования позволило получить на диске, спрессованном из порошка Al_2O_3, мембрану, разделяющую при 373 K *п*- и *о*-ксилолы с селективностью 130. В докладе профессоров университета Васеда (Япония) Е. Кикучи и М. Матсуката были представлены данные об ориентированном росте перпендикулярно поверхности носителя кристаллов цеолита морденита в порах трубки из α-Al_2O_3 со средним диаметром пор 0.1 мкм. Полученные мембраны выделяют воду из смеси с изопропанолом, фактор разделения превышает 1000. Способ воспроизводимого приготовления аморфных микропористых мембран из SiO_2, которые могут применяться при температурах от 293 до 673 K, был сообщен в докладе профессора Института исследования угля им. М. Планка (Германия) В. Майера. Профессор института химии в Геештахте (Германия) Д. Фритч разработал метод синтеза кластеров палладия размером 6–8 нм в пленке органического полимера толщиной 50 мкм с содержанием Pd ~ 13%. Это непористый мембранный катализатор был испытан по жидкофазному гидрированию 4-хлорфенола.

Профессора А. Джульбе, Д. Кот и сотрудники Национальной высшей школы химии (Монпелье, Франция) выдвинули новую концепцию авторегулирования распределения кислорода в мембранных реакторах парциального окисления или окислительного дегидрирования углеводородов. В реакторе с трубчатой мембраной с однородной пористой структурой и толщиной стенки расходование алкана, подаваемого в слой катализатора, который контактирует с мембраной, пропускающей кислород, уменьшает соотношение алкан/O_2 по длине слоя катализатора, что снижает выход целевых продуктов. Это обычно преодолевают или добавлением части кислорода к потоку алкана, или увеличением толщины мембраны от входа к выходу реактора. Авторы ввели в мембрану V_2O_5, чтобы придать ей свойство изменять проницаемость для кислорода под давлением окислительно-восстановительной способности газовой фазы вследствие взаимопревращений V_2O_5 и V_2O_3 и обусловленных ими изменений текстуры мембраны. В поры продажной трубки из α-Al_2O_3 были внесены в органическом растворителе соединения ванадия и фосфора, из которых при прокаливании на воздухе при 923 K образуются кристаллиты V_2O_5 и $AlPO_4$, заполняющие поры внутреннего и промежуточного слоев асимметрической трубки. Такая обработка превращает мембрану в химический клапан, ее проницаемость в восстановленном состоянии выше, чем в окисленном. Например, перенос кислорода увеличивается в 6 раз при повышении соотношения пропан/кислород от 1 до 8, что позволяет оптимизировать получение акролеина или акриловой кислоты.

Мембраны для увеличения степени превращения сырья. Химическим палладированием пористой трубки из нержавеющей стали под руководством профессора Ворчестерского политехнического института (США) Й. Ма получен сплошной слой палладия толщиной ~20 мкм. Повышение температуры от 623 до 773 K привело к росту зерен палладия в этом слое от 20 до 200 нм и проникновению не только водорода по границам зерен. В трубку поместили катализатор дегидрирования этилбензола в стирол, а наружную поверхность омывали аргоном. При 823 K превращение этилбензола в мембранном реакторе составило 45%, а при тех же условиях, но без выведения образующегося водорода только 35%.

В Южнокитайском технологическом университете В. Лефу, Дж. Хонгбинг и З. Джи керамическую трубку с порами диаметром ~1 мкм методом золь–гель покрыли снаружи слоем γ-Al_2O_3, а затем химически нанесли пленку сплава Pd–Ag. На катализаторе Cu–ZnO–ZrO_2/SiO_2, находившемся у внешней поверхности трубки, метанол дегидрировали в метилформиат, удаляя образующийся водород через Pd–Ag-пленку. Степень превращения метанола превысила равновесную, достигнутую при тех же условиях в обычном реакторе.

Профессор Института исследований катализа (Виллербан, Франция) Ж.-А. Дальмон доложил результаты изучения дегидрирования изобутана в мембранном реакторе с корпусом из нержавеющей стали, в котором находилась продажная керамическая трубка. В эту трубку, в порах которой были синтезированы кристаллы цеолита MFI, поместили Pt–In/MFI-катализор дегидрирования изобутана, опыты вели при 723 K. При параллельных потоках паров изобутана в слое катализатора и азота в межтрубном пространстве производительность реактора была в 4 раза выше, чем без удаления образующегося водорода током азота. Несколько более высокая производитель-

ность наблюдалась при противотоке реагентов и азота, но результат сильно зависит от условий экспериментов.

Зав. лабораторией Института нефтехимического синтеза (ИНХС) им. А.В. Топчиева РАН В.В. Волков представил результаты совместных исследвоаний ИНХС с сотрудниками Университета Небраски в гор. Линкольн и Национальной лаборатории возобновляемых источников энергии в гор. Голден (США) выделения бутанола из продуктов ферментации глюкозы первапорацией через мембрану из политриметилсилилпропина (ПТМСП). В ИНХС с различными катализаторами синтезированы симметричные, асимметричные и композитные мембраны из ПТМСП. Найдены мембраны, дающие высокий начальный поток бутанола, и способы их регенерации после отложения побочных продуктов ферментации.

Профессор Университета Лувена (Бельгия) П. Якобс сделал доклад о мембранных катализаторах, полученных гетерогенизацией комплексов родия с бифосфиновыми лигандами в матрице из пленки полидиметилсилоксана толщиной 452 мкм, для гидрирования метилацетоацетата в этиленгликоль в разных растворителях в статических условиях. Активность иммобилизованного катализатора была ниже, чем у гомогенного, но оставалась постоянной при повторении опыта.

Профессор Университета Сарагосы Х. Сантамария и его сотрудники использовали цеолит как мембранный катализатор этерификации этанола уксусной кислотой. Цеолит ZSM-5 был синтезирован в порах трубок из Al_2O_3 и нержавеющей стали. Трубки герметизировали в модуле из нержавеющей стали силиконовыми шайбами, опыты вели при температурах от 333 до 398 K. Смесь жидких этанола и уксусной кислоты (1 : 1) подавали в трубку, а в межтрубное пространство – ток гелия. С увеличением скорости потока гелия от 50 до 400 мл/мин глубина этерификации при 748 K линейно возрастала от 27 до 48%.

Мембраны, содержащие цеолиты NaA и T в пористых трубках из муллита, приготовили К. Танака, Х. Кита и К.-И. Окамото (Университет Ямагучи, Япония). Толщина слоя проросших друг в друга кристаллов цеолитов составляла от 20 до 30 мкм, размер пор ~0.4 нм. Они наиболее проницаемы для воды и были использованы для разделения жидких смесей спиртов с водой и для обезвоживания органических жидкостей. Этерификацию олеиновой кислоты этанолом и метанолом вели при 383 K при совместной диффузии их паров через мембрану. Полное превращение и обезвоживание продукта достигалось за 2 ч.

Профессор Университета Южной Калифорнии Т. Сотсис и его коллеги изучили возможности химической рекуперации тепла в мембранных реакторах при сжигании природного газа с малыми добавками водорода и обогащении воздуха кислородом с целью снижения содержания несгоревших углеводородов, образования оксидов азота и CO. Указаны пути создания высокотемпературных мембран и способы расчета конструкции реактора для сочетания процессов разделения и сжигания.

Моделирование каталитических мембранных реакторов. Б. Бернауер, В. Фила и В. Кристль (Институт химической технологии, Прага, Чешская республика) провели моделирование мембранного реактора ароматизации метана, описывая перенос газов в композитной мембране Pd/керамика или цеолитной, конвективное течение в полостях реактора, разделенных мембраной и массоперенос от ядра потока к поверхности мембраны. Дегидроциклизация метана описана по схеме параллельно-последовательных реакций. Вычисление степени превращения метана и выходы высших углеводородов согласуются с наблюдаемыми в экспериментах.

Парциальное окисление бутана в малеиновый ангидрид в реакторе с каталитически инертной мембраной промоделировали М. Алонсо, М.Дж. Лоренсен, М.П. Пина и Дж.С. Патиенсе (Университеты Овиедо и Сарагосы, Испания), показав, что в таком реакторе выход малеинового ангидрида может быть удвоен по сравнению с достигаемым на том же катализаторе в обычном реакторе с неподвижным слоем.

Мембраны, содержащие палладий. Профессор Ворчестерского политехнического института (США) А. Диксон доложил результаты расчетов выхода промежуточных продуктов реакции парциального окисления при проведении его в обычном реакторе с охлаждением слоя катализатора системой труб и при распределении исходных веществ в мембранном реакторе. Показано, что в мембранном реакторе достижима более высокая температура сырья, чем в реакторе с неподвижным слоем, благодаря подавлению горячих пятен и более равномерному распределению тепла по объему реактора. Это позволяет вести процесс при несколько более высокой температуре и достичь того же выхода целевого продукта, что и в реакторе с неподвижным слоем катализатора, а при повышении температуры сырья и превысить указанный выход.

В докладе профессора Университета Тафтс (США) Дж. Мэлдона была представлена математическая модель сопряжения риформинга метанола с водяным паром и удаления образующегося водорода через мембрану из сплава палладия. Результаты расчетов согласуются с опытными данными; проведена оптимизация условий использования системы реактор–сепаратор.

Профессор Института исследования промышленной технологии (Тайвань) Ю-Мин Лин сообщил об изучении процесса получения водорода риформингом метанола с водяным паром в реакторе с трубчатой мембраной, покрытой палладием. Между внешней поверхностью мембраны и

трубкой из нержавеющей стали был расположен медьсодержащий катализатор парового риформинга метанола. Часть образовавшегося водорода диффундировала через палладированную мембрану с проницаемостью 5 $м^3/(м^2\ ч\ атм^{0.5})$ и селективностью H_2/N_2 ~ 4000. Остальные продукты риформинга метанола окислялись воздухом в слое Pd/Al_2O_3-катализатора, заполнявшего пространство между первой трубкой из нержавеющей стали и более широкой второй такой же трубкой. Подача смеси паров метанола и воды под давлением 12 атм при 623 K со скоростью 50 моль $CH_3OH/(ч\ м^2)$ дала поток водорода высокой чистоты 3.7 $м^3/(м^2\ ч)$ при существенном сокращении расхода электроэнергии.

А. Базиль, Л. Патурцо и В. Дюранте (университет Калабрии, Италия) изучили парциальное окисление метана в синтез-газ в обычном и мембранном реакторах одинакового размера с никелевым катализатором. Реактор с палладиевой мембраной обеспечил 96%-ное превращение метана при 823 K и давлении на входе 2.15 атм, а в обычном реакторе при тех же условиях превратилось только 48% метана.

Топливные элементы. Т. Тампан, С. Малхотра, Дж. Занг и Р. Датта (Ворчестерский политехнический институт, США) получили модели процессов переноса и электродных реакций в протонно-обменной мембране топливного элемента. Обе поверхности мембраны из нафиона толщиной 0.15 мм покрыты слоями катализатора Pt/C толщиной ~50 мкм, к которым примыкают проницаемые для газов электроды на основе ткани из углеродных нитей.

Профессор Университета Лаваль (Канада) С. Калягин сделал доклад о протонопроводящих композитных мембранах для использования метанола в топливных элементах. Мембраны получены внедрением твердых кислот в полимерные матрицы, их протонная проводимость измерена в интервале от 293 до 423 K. Продукты реакций на аноде и катоде изучены масс-спектрометрически.

Профессор Национального института материалов и химических исследований (Цукуба, Япония) Н. Ито представил результаты изучения системы из палладиевого мембранного реактора и топливного элемента с полимерным электролитом, проведенного совместно с сотрудниками Университета науки (Токио). Целью работы было выяснение возможности использовать метанол как топливо с помощью указанной системы. В мембранном реакторе использовали трубку из сплава $Pd_{91}Ru_6In_3$ длиной 200 мм, диаметром 7.1 мм и толщиной стенок 0.2 мм. Показано, что тепло, необходимое для риформинга метанола с водяным паром (11.7 ккал/моль), может быть получено при сжигании водорода (57.8 ккал/моль), не продиффундировавшего через мембрану из сплава палладия. К сожалению, в докладе не было отмечено, что сплавы палладия с рутением и индием разработаны в Университете дружбы народов и Институте металлургии им. А.А. Байкова РАН.

Новые применения мембран. Профессор Генуэзского университета Г. Капанелли доложил о каталитических свойствах мембран, не обладающих избирательной проницаемостью ($Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$, Pt/TiO_2) в окислении летучих органических соединений на примере паров толуола. Предложен монолитный сжигатель органических примесей в воздухе.

Профессор Дж. Росс и доктора Е. Хью, Е. О'Кифи и Дж. Брин в Лимерикском университете (Ирландия) исследовали каталитическое восстановление оксидов азота углеводородами в мембранных реакторах двух типов. В одном реакторе обе поверхности мембраны покрыты разными катализаторами, на катализаторе у входной поверхности мембраны NO окисляется в NO_2, который проникает через мембрану и на катализаторе, покрывающем другую ее поверхность, восстанавливается углеводородом. Такая схема требует мембрану большой площади, так как она должна пропустить весь очищаемый газ. В другой конструкции для устранения этого недостатка предусмотрен контакт всего очищаемого газа только с той поверхностью мембраны, на которой находится катализатор, активный в окислении NO и восстановлении оксидов азота, а восстановитель подается сквозь мембрану. Если же потребуется отдельный катализатор окисления NO, то его можно нанести на мембрану. Восстановление NO_2 углеводородом, например, пропаном оптимизируется увеличением потока углеводорода через мембрану в направлении к выходу из реактора.

Низкотемпературные каталитические мембранные реакторы. К. Эспро, Ф. Арена, Ф. Фрустери и А. Пармалиана (Мессинский университет, Италия) изучили селективное окисление алканов C_1–C_3 пероксидом водорода в соответствующие спирты и другие оксигенаты в трехфазном каталитическом мембранном реакторе с мембраной на основе нафиона при температурах от 353 до 393 K и давлении 1.4 атм при непрерывном выделении продукта реакции.

Х. Соуза, П. Круз и А. Мендес (Университет Порто, Португалия) рассчитали характеристики реактора идеального смещения, две части которого разделены полимерной каталитической мембраной.

Следующую, пятую Международную конференцию по катализу в мембранных реакторах намечено провести в 2002 г. в г. Дальян (КНР).

В. М. Грязнов