



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор

В.М. Грязнов

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 75 № 8 2001 Август

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

Главный редактор

В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора

В.В. Громов

Ответственный секретарь

Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

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

Редакционная коллегия:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароковский пер., 26
тел. 238-21-88

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 75, номер 8, 2001

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции пропил-*трет*-бутиловых эфиров

Р. М. Варущенко, А. И. Дружинина, А. Ю. Чуркина, Зи-Ченг-Тан 1351

Расчет энтальпий образования сложных оксидов типа перовскита и K_2NiF_4 из простых оксидов

Л. А. Резницкий 1360

Восстановление оксида алюминия углеродом при низких давлениях

Ю. И. Рябков, Т. Л. Леканова, Т. М. Споршева 1365

Влияние функционального замещения на энтальпийные характеристики растворения дипиролилметенов

М. Б. Березин, О. М. Чернова, Н. А. Пашанова, Д. Б. Березин, А. С. Семейкин 1370

Стандартная энтальпия образования сложных оксидов $MHgO_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$)

А. С. Монаенкова, Л. А. Тифлова, А. А. Попова, А. В. Игнатов, В. А. Алешин 1374

Внутреннее вращение и ассоциации в растворах гидропероксида кумила по данным ИК-спектроскопии

А. Б. Ремизов, Н. Н. Батыршин, И. А. Суворова, Р. А. Скочилов, Х. Э. Харлампиди 1378

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика диспропорционирования диодгалогенидов органических азотсодержащих катионов в иодкоординирующих растворителях

В. Е. Гольева, М. С. Черновьянц, А. И. Пыщев 1383

Влияние плотности “сверхкритической воды” на скорость дегидратации изопропилового спирта

В. И. Аникеев, Д. Мэнион, А. Ермакова 1387

Расчет химического равновесия в многокомпонентной смеси с учетом ее неидеальности

А. Ермакова, С. И. Фадеев, В. И. Аникеев 1394

Колебания молекул и определение путей реакций присоединения и разложения

Л. А. Грибов 1403

Вычисление констант скорости мономолекулярных реакций с использованием корреляционных функций потоков в фазовом пространстве

А. В. Медведев, А. А. Грановский, А. А. Бучаченко, Н. Ф. Степанов 1409

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Массовая кристаллизация из растворов частиц формы эллипсоида вращения при кинетическом законе роста кристаллов

А. И. Мошинский 1416

Поглощение излучения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах долгоживущих гидратированных ионов в водных растворах электролитов

В. И. Гайдук, Б. М. Цейтлин 1425

Влияние размера и формы наночастиц платины на спектры оптического поглощения в водных растворах

Б. Г. Ершов, Н. Л. Сухов 1430

Моделирование объемных характеристик водных растворов гидрофильных неэлектролитов <i>А. М. Рудаков, В. В. Сергеевский</i>	1435
СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ	
Инфракрасные спектры продуктов взаимодействия тантала и рутения со фтором, изолированных в твердом аргоне <i>С. Б. Осин, Д. И. Давлятишин, Дж. С. Огден</i>	1440
Фазовые равновесия в атермической нематической смеси двухосных молекул <i>Е. П. Соколова, И. К. Тохадзе, Н. А. Смирнова</i>	1448
Одно- и двумерная модели торсионных и инверсионных колебаний 2-хлорэтанола в низшем синглетном возбужденном состоянии <i>В. А. Батаев, А. В. Абраменков, И. А. Годунов</i>	1454
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ	
Адсорбционные свойства технического углерода ДГ-100, модифицированного полимерами <i>И. А. Бардина, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин</i>	1461
Сорбция полициклических ароматических углеводородов гидрофобным полимерным сорбентом Серагон из смесей этанол–вода и ацетонитрил–вода <i>Н. А. Бейгул, Ф. Х. Кудашева, В. Н. Майстренко, Э. Р. Валинурова</i>	1465
Адсорбция азота поливинилтриметилсиланом при давлениях до 25 МПа <i>Ан. А. Прибылов, Ал. А. Прибылов</i>	1469
Модифицированное уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции <i>В. П. Шкилев</i>	1476
Специфическая адсорбция сополимеров стирола и дивинилбензола, модифицированных нитрованием при воздействии ионизирующего излучения <i>Т. С. Шепеленко, П. В. Зибарев</i>	1482
Активные центры γ -облученного кремнезема, инициирующие поверхностную полимеризацию тетрафторэтилена <i>С. И. Кузина, М. Р. Муйдинов, А. И. Михайлов</i>	1486
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ	
Моделирование внутридиффузионного процесса для тройного селективного обмена равновалентных противоионов <i>А. И. Калинин, Е. В. Колотинская</i>	1492
Вклад химической стадии в кинетику ионного обмена для трехкомпонентной системы анионит АВ-17-2П в ОН-форме–тирозин–триптофан <i>А. В. Казначеев, В. Ю. Хохлов, И. Д. Зарцын, В. Ф. Селеменев</i>	1500
БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Кинетика и механизм окисления оксимиоглобина кашалота, катализируемого ферроцианидом калия <i>С. А. Моисеева, Г. Б. Постникова, В. С. Сивожелезов</i>	1504
ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
Акустические эффекты при образовании шпинели феррита цинка <i>С. Н. Сакиев, С. Н. Расулов</i>	1511
Эволюция тройных азеотропов при изменении внешних параметров <i>А. В. Никитский, Т. М. Кушнер</i>	1515
Диффузия растворителя в системах обращенных мицелл <i>В. С. Цыганков</i>	1522

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние адсорбции полярных молекул на разделение электронно-дырочных пар в тонких нанонеоднородных пленках на основе композита кремний–полимер <i>Б. Ш. Галямов, С. А. Завьялов, Л. Ю. Куприянов</i>	1525
Взаимосвязь температур суперионного перехода и плавления в кристаллах со структурой флюорита <i>Н. И. Сорокин</i>	1528
Аналогия между уравнением Шредингера для атомов и молекул и уравнением диффузионного приближения для потоков нейтронов <i>П. П. Благоволин</i>	1531
Кинетические особенности образования Fe^{2+} при фотолизе водных перхлоратных растворов Fe^{3+} <i>Ю. Н. Козлов, А. П. Пурмаль</i>	1533

Contents

Vol. 75, No. 8, 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 Low-Temperature Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Propyl tert-Butyl Ethers
R. M. Varushchenko, A. I. Druzhinina, A. Yu. Churkina, and Zhi-Cheng-Tan 1351
- Calculations of the Enthalpies of Formation of Perovskite-Type Complex Oxides and K_2NiF_4 from Simple Oxides
L. A. Reznitskii 1360
- Reduction of Aluminum Oxide by Carbon at Low Pressures
Yu. I. Ryabkov, T. L. Lekanova, and T. M. Sporsheva 1365
- The Influence of Functional Substitution on the Enthalpy Characteristics of the Solution of Dipyrrolylmethenes
M. B. Berezin, O. M. Chernova, N. A. Pashanova, D. B. Berezin, and A. S. Semeikin 1370
- The Standard Enthalpy of Formation of $MHgO_2$ Complex Oxides ($M = Ca, Sr, Ba$)
A. S. Monaenkova, L. A. Tiflova, A. A. Popova, A. V. Ignatov, and V. A. Aleshin 1374
- Internal Rotation and Association in Solutions of Cumyl Hydroperoxide
A. B. Remizov, N. N. Batyrshin, I. A. Suvorova, R. A. Skochilov, and Kh. E. Kharlampidi 1378
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Kinetics of Disproportionation of Diiodohalides of Organic Nitrogen-Containing Cations in Iodine-Coordinating Solvents
V. E. Gol'eva, M. S. Chernov'yants, and A. I. Pyshchev 1383
- "Supercritical Water" Density Effects on the Rate of Isopropanol Dehydration
V. I. Anikeev, D. Menion, and A. Ermakova 1387
- Chemical Equilibrium Calculations for a Multicomponent Mixture Taking into Account Its Nonideality
A. Ermakova, S. I. Fadeev, and V. I. Anikeev 1394
- Molecular Vibrations and the Determination of Addition and Decomposition Reaction Paths
L. A. Gribov 1403
- Calculations of Rate Constants for Monomolecular Reactions with the Use of Correlation Functions of Fluxes in the Phase Space
A. V. Medvedev, A. A. Granovskii, A. A. Buchachenko, and N. F. Stepanov 1409
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Mass Crystallization of Spheroidal Particles from Solutions under Conditions of Kinetically Controlled Crystal Growth
A. I. Moshinskii 1416
- Absorption of Millimeter and Submillimeter Electromagnetic Radiation by Long-lived Hydrated Ions in Aqueous Electrolyte Solutions
V. I. Gaiduk and B. M. Tseitlin 1425
- Effect of the Size and Shape of Platinum Nanoparticles on Their Optical Absorption Spectra in Solutions
B. G. Ershov and N. L. Sukhov 1430

Modeling of the Bulk Properties of Aqueous Solutions of Hydrophilic Nonelectrolytes <i>A. M. Rudakov and V. V. Sergievskii</i>	1435
STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY	
The Infrared Spectra of Products of Tantalum and Ruthenium Reactions with Fluorine Isolated in Solid Argon <i>S. B. Osin, D. I. Davlyatshin, and J. S. Ogden</i>	1440
Phase Equilibria in an Athermal Nematic Mixture of Biaxial Molecules <i>E. P. Sokolova, I. K. Tokhadze, and N. A. Smirnova</i>	1448
One- and Two-Dimensional Models of Torsional and Inversion Modes of 2-Chloroethanal in the Lower Singlet Excited State <i>V. A. Bataev, A. V. Abramnikov, and I. A. Godunov</i>	1454
PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA	
Adsorption Properties of DG-100 Technical Carbon Modified with Polymers <i>I. A. Bardina, N. V. Kovaleva, and Yu. S. Nikitin</i>	1461
Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Separon Polymeric Hydrophobic Sorbent from Ethanol–Water and Acetonitrile–Water Mixtures <i>N. A. Beigul, F. Kh. Kudasheva, V. N. Maistrenko, and E. R. Valinurova</i>	1465
Sorption of Nitrogen on Polyvinyltrimethylsilane at Pressures up to 25 MPa <i>An. A. Prybylov and Al. A. Prybylov</i>	1469
Modified Equation of Multilayer Adsorption Isotherm <i>V. P. Shkilev</i>	1476
Specific Adsorption of Styrene–Divinylbenzene Copolymers Modified by Radiation-Assisted Nitration <i>T. S. Shepelenko and P. V. Zibarev</i>	1482
Active Sites of γ -Irradiated Silica Initiating Surface Polymerization of Tetrafluoroethylene <i>S. I. Kuzina, M. R. Muidinov, and A. I. Mikhailov</i>	1486
PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY	
Simulation of Internal Diffusion for a Selective Ternary Exchange of Equally Charged Counterions <i>A. I. Kalinichev and E. V. Kolotinskaya</i>	1492
Contribution from the Chemical Stage to the Ion-Exchange Kinetics for the OH-Form AV-17-2P Anionite –Tyrosine–Tryptophan Ternary System <i>A. V. Kaznacheev, V. Yu. Khokhlov, I. D. Zartsyn, and V. F. Selemenev</i>	1500
BIOPHYSICAL CHEMISTRY	
Kinetics and Mechanism of Oxidation of Cachalot Oxymyoglobin Catalyzed with Potassium Ferrocyanide <i>S. A. Moiseeva, G. B. Postnikova, and V. S. Sivozhelezov</i>	1504
OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY	
Acoustic Emission during the Formation of Zinc Ferrite Spinel <i>S. N. Sakiev and S. N. Rasulov</i>	1511
Evolution of Ternary Azeotropes Caused by Changes in External Parameters <i>A. V. Nikitskii and T. M. Kushner</i>	1515
Diffusion of the Solvent in Systems of Reverse Micelles <i>V. S. Tsygankov</i>	1522

SHORT COMMUNICATIONS

Effect of the Adsorption of Polar Molecules on the Separation of Electron–Hole Pairs in Thin Silicon–Polymer Composite Films with Nanosized Heterogeneity <i>B. Sh. Galyamov, S. A. Zav'yalov, and L. Yu. Kupriyanov</i>	1525
A Correlation between the Temperature of Superionic Transition and the Melting Temperature of Fluorite-Structured Crystals <i>N. I. Sorokin</i>	1528
An Analogy between the Schrödinger Equation for Atoms and Molecules and the Diffusion Approximation Equation for Neutron Fluxes <i>P. P. Blagovolin</i>	1531
Kinetics of Fe^{2+} Formation in the Photolysis of Aqueous Solutions of Fe^{3+} Perchlorate <i>Yu. N. Kozlov and A. P. Purmal'</i>	1533

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПРОПИЛ-*трет*-БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ

© 2001 г. Р. М. Варущенко*, А. И. Дружинина*, А. Ю. Чуркина**, Зи-Ченг-Тан***

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

** Самарский государственный технический университет

*** Китайская академия наук, Даляньский институт химической физики

Поступила в редакцию 22.06.2000 г.

Методом адиабатической калориметрии измерены теплоемкости *n*-пропил-*трет*-бутилового и *изо*-пропил-*трет*-бутилового эфиров в области температур 10–353 К. В твердых фазах обоих соединений обнаружены метастабильные и стабильные кристаллические модификации и стеклообразное состояние для первого из них. Определены температуры и энтальпии плавления эфиров. Рассчитаны молярные термодинамические функции $S_m^\circ(T) - S_m^\circ(0)$, $H_m^\circ(T) - H_m^\circ(0)$ и $G_m^\circ(T) - H_m^\circ(0)$ и энтропии образования веществ в идеальном газовом состоянии при 298.15 К.

Интерес к изучению свойств алкил-*трет*-алкиловых эфиров вызван их использованием в качестве высокооктановых экологически чистых компонентов моторных топлив. Наряду с широко применяемым для этих целей метил-*трет*-бутиловым эфиром практический интерес представляют и более тяжелые третичные эфиры с числом атомов углерода 6–8 [1–3], температуры кипения которых находятся в пределах 323–423 К, благоприятных для работы двигателя внутреннего сгорания автомобиля [1]. Для изучения термодинамических аспектов синтеза и применения эфиров необходимы данные о теплоемкостях, температурах плавления и термодинамических функциях соединений. Сведения об этих свойствах *n*-пропил-*трет*-бутилового (I) и *изо*-пропил-*трет*-бутилового (II) эфиров в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы *n*-пропил-*трет*-бутилового эфира (I, 2-метил-2-*n*-пропоксипропана) и *изо*-пропил-*трет*-бутилового эфира (II, 2-метил-2-*изо*-пропоксипропана) синтезировали реакцией взаимодействия хроматографически чистого 2-метилпропена с *n*-пропанолом и *изо*-пропанолом марки “х. ч.” в жидкой фазе при 323 К в присутствии катализатора сульфокатионита КУ-23 [3]. Спирты и сульфокатионит предварительно осушали азеотропной перегонкой с бензолом. Продукты реакции, основную часть которых составляла азеотропная смесь эфира со спиртом, перегоняли для очистки от остальных примесей. Спирт удаляли промыванием смеси водой (бидистиллят). Затем

эфир тщательно сушили над Na_2SO_4 и перегоняли при пониженном давлении. Образцы эфиров анализировали на хроматографе “Хром 3.1” с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой, заполненной силанизированным хроматоном с SE-30. По данным ГЖХ анализа образцы I и II содержали 99.97 мас. % основного вещества, примесями являлись соответствующие спирты.

Теплоемкость эфиров измеряли в автоматизированном вакуумном адиабатическом калориметре с использованием в качестве хладагентов жидкого гелия, твердого и жидкого азота. Установка состоит из миникриостата с калориметром системы “Аксабит”, предназначенной для управления процессом измерения теплоемкости, сбором и обработкой экспериментальных данных. Система работает совместно с персональным компьютером. Устройство установки и методика измерений описаны ранее [4, 5]. Температуру измеряли железо-родиевым термометром сопротивления ($R \sim 100 \text{ Ом}$) с точностью $\leq 1 \times 10^{-2} \text{ К}$. Объем контейнера с исследуемым веществом $\sim 1 \text{ см}^3$. Погрешности измерения теплоемкости составляют: 1.5–2% в области температур до 10 К, 0.5–1% от 10 до 80 К и 0.1–0.3% выше 80 К.

Экспериментальные значения теплоемкостей эфира II приведены в табл. 1 и на рис. 1. В исследуемой области температур он находился в метастабильной (II') и стабильной (II) кристаллических модификациях и в жидком состоянии. Метастабильная фаза (II') образовывалась при быстром и умеренном охлаждении вещества (со скоростью 1×10^{-3} и $1 \times 10^{-4} \text{ К/с}$ соответственно). Выдерживание образца в течение 12 ч при температурах на

Таблица 1. Экспериментальная молярная теплоемкость ($C_{p,m}$, Дж/(моль К)) эфира II ($M = 116.204$, масса образца 0.75461 г)

T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$
кристалл II'							
10.01	4.261	50.79	52.565	82.57	80.608	118.81	111.77
10.89	5.209	52.88	54.681	83.57	81.417	119.75	112.49
11.79	6.245	53.93	55.854	84.58	82.349	120.70	113.15
12.70	7.336	54.97	57.193	85.59	83.019	121.64	113.63
13.61	8.481	56.01	58.207	86.57	83.932	122.58	114.48
14.52	9.655	57.06	59.372	87.36	85.021	123.53	115.38
15.44	10.879	58.10	60.074	87.59	85.045	124.47	116.02
16.36	12.159	59.15	60.219	88.42	86.099	125.42	116.62
17.28	13.460	62.27	63.815	88.59	85.683	126.36	117.14
18.21	14.783	63.30	64.846	89.41	87.225	127.29	118.47
19.14	16.127	64.34	65.859	90.39	87.945	128.23	119.35
20.07	17.465	65.37	66.887	90.59	88.077	129.17	119.75
21.10	18.839	66.22	67.429	91.59	88.637	131.05	121.46
22.16	20.370	66.41	67.684	92.59	89.282	131.98	122.25
23.23	21.837	67.45	68.397	93.58	90.587	132.92	122.94
24.30	23.290	68.38	68.962	94.57	91.538	133.85	124.22
25.36	24.811	68.48	69.220	95.57	92.474	134.79	124.70
26.42	26.181	69.40	70.282	96.57	93.108	135.72	125.38
27.48	27.574	69.52	70.213	97.56	93.567	136.65	126.06
28.55	28.921	70.42	70.808	98.56	94.863	137.59	127.47
29.61	30.295	70.55	71.166	99.55	95.665	138.52	127.51
30.67	31.763	71.44	71.541	100.54	96.144	139.45	128.75
31.74	33.028	71.57	71.959	101.53	96.888	140.38	129.40
32.81	34.302	72.46	71.89	102.52	98.001	141.31	130.30
33.87	35.606	72.61	72.462	103.51	98.349	141.64	130.58
34.93	36.723	73.48	72.853	104.50	99.433	142.60	131.80
35.99	37.952	73.64	73.104	105.48	100.61	143.57	132.09
37.05	39.155	74.49	73.842	106.47	101.59	144.53	133.29
38.12	40.263	74.67	74.002	107.45	102.56	145.50	133.54
39.18	41.288	75.51	74.692	108.44	103.06	146.46	134.69
40.24	42.468	75.70	74.675	109.42	103.78	147.39	135.53
41.30	43.542	76.52	75.609	111.39	105.38	148.35	136.76
42.37	44.629	76.73	75.704	112.13	106.23	149.31	137.51
43.42	45.714	77.53	76.525	112.37	106.69	151.22	139.13
44.47	46.833	77.75	76.557	113.15	107.02	152.18	141.05
45.53	47.710	78.54	77.350	114.09	107.60	153.13	141.93
46.58	48.752	78.78	77.512	115.03	108.45	155.08 ^a	142.96
47.64	49.611	79.55	78.139	115.98	109.62	157.18	137.42
48.69	50.712	80.56	79.005	116.92	110.36	159.27	137.32
49.74	51.569	81.57	79.834	117.86	111.06		

Таблица 1. Окончание

T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$
кристалл II							
85.77	78.492	109.20	99.877	132.37	116.00	155.21	134.26
86.79	79.683	110.22	100.00	133.37	117.00	156.21	135.58
87.82	80.775	111.23	100.87	134.37	117.57	159.22	138.50
88.84	81.638	112.23	101.35	135.37	118.26	160.25	138.33
89.86	82.569	113.24	102.41	136.37	119.26	161.28	139.05
90.88	83.602	114.25	103.40	137.36	119.92	161.36	138.92 ^b
91.91	84.489	115.26	104.03	138.36	120.57	162.32	140.37
92.93	85.347	116.28	104.84	139.36	121.48	163.36	140.74
93.95	86.202	117.29	105.50	140.35	121.60	163.43	140.70 ^b
94.97	87.243	118.30	106.21	141.35	122.93	164.40	141.24
95.98	87.762	119.31	107.42	142.34	123.10	165.44	142.12
97.00	88.802	120.32	108.26	143.34	123.96	165.47	142.94 ^b
98.02	89.602	121.33	108.74	144.31	124.38	166.49	143.13
99.03	90.464	122.34	109.45	145.30	125.56	167.53	144.12
100.05	91.590	123.35	109.98	146.29	125.89	168.57	146.26
101.06	93.128	124.36	110.65	147.28	126.86	169.49	147.66 ^b
102.08	93.402	125.36	111.25	148.27	128.27	169.61	147.73
103.10	94.342	126.37	112.22	149.26	128.83	170.64	149.44
104.12	95.865	127.37	113.05	150.25	129.58	171.46	151.11 ^b
105.14	96.331	128.36	113.67	151.24	130.32	171.67	151.07
106.15	96.948	129.37	114.40	152.23	131.42	172.69	150.58
107.17	97.688	130.37	114.84	153.22	132.18	173.80	163.80 ^b
108.19	98.459	131.37	116.00	154.21	133.57		
жидкость							
186.55	204.27	235.34	220.93	273.35	235.74	315.84	252.71
188.20	204.65	236.61	221.27	274.75	236.07	317.08	252.98
189.82	205.47	236.77	221.35	276.14	236.88	318.30	253.06
191.45	205.82	238.03	221.89	277.54	237.57	319.57	254.61
193.09	206.43	238.21	221.97	278.93	238.12	320.88	254.94
194.72	207.17	239.46	222.23	280.25	238.79	322.11	255.32
196.34	207.61	239.63	222.27	281.65	239.11	323.44	255.69
197.95	208.05	240.89	223.09	283.03	239.50	324.76	256.35
199.56	208.34	242.31	223.69	284.42	240.08	326.08	257.28
201.10	209.00	243.74	224.04	285.81	240.81	327.38	257.66
202.56	209.09	245.17	224.42	287.19	240.98	328.70	258.55
204.02	210.03	246.59	224.97	288.58	241.58	330.02	258.90
205.48	210.72	248.02	225.64	289.96	242.34	331.33	259.15
206.93	210.80	249.44	225.83	291.34	243.01	332.64	260.44
208.37	211.52	250.86	226.56	292.73	243.81	333.95	261.27
209.81	212.04	252.27	227.59	294.11	244.50	335.25	261.56
211.25	212.21	253.69	227.97	295.49	244.84	336.55	262.42
212.68	213.08	255.10	228.38	296.87	245.43	337.86	263.64
214.07	213.32	256.51	228.92	298.24	246.10	339.17	264.21
215.50	213.90	257.88	229.61	299.60	246.47	340.48	265.00
216.92	213.94	259.29	230.30	300.93	246.72	341.78	266.01
218.33	214.92	260.71	230.47	302.07	247.30	342.97	266.08
219.74	215.23	262.12	230.96	303.28	247.91	344.28	266.66
221.14	216.27	263.52	231.35	304.54	247.98	345.56	267.11
225.31	217.63	264.93	232.29	305.81	248.32	346.86	268.20
226.75	217.74	266.33	232.86	307.09	249.70	348.16	268.22
228.18	218.21	267.74	233.52	308.36	249.89	349.46	268.89
229.62	218.41	269.14	234.05	309.62	250.30	350.74	269.57
231.05	219.37	270.55	234.40	310.90	250.50	352.03	270.15
232.48	220.00	271.95	235.04	312.16	251.40	353.32	270.62
233.91	220.03			313.41	251.53	354.61	271.30
235.20	220.66			314.64	252.30		

^a Температура перехода кристалла II' в кристалл II ($T_{II'}$).^b Значения $C_{p,m}$, полученные после твердофазного перехода ($T_{II'}$) при нагревании фазы II'.^в Кажущееся значение теплоемкости $C_{p,m}$.

Таблица 2. Экспериментальная молярная теплоемкость ($C_{p,m}$, Дж/(моль К)) эфира I ($M = 116.204$, масса образца 0.69951 г)

T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$
кристалл I							
10.23	2.7723	34.83	36.979	64.95	74.531	84.67	99.786
11.10	3.5657	35.87	38.121	65.98	75.588	85.53	100.56
11.99	4.4996	36.93	39.456	67.01	76.625	86.42	102.12
12.88	5.5195	37.98	40.731	68.03	78.256	87.31	103.72
13.77	6.5823	39.02	41.989	69.06	79.301	88.22	104.73
14.68	7.7511	40.07	43.337	70.08	80.449	89.12	106.18
15.58	8.9387	41.11	44.685	71.10	81.794	90.02	108.16
16.48	10.178	42.16	46.061	72.12	82.799	84.23	98.991
17.39	11.543	43.21	47.455	73.14	84.189	85.21	100.50
18.31	12.862	44.26	48.575	73.62	84.925	86.18	101.83
19.23	14.176	45.30	49.822	74.64	86.583	87.14	103.48
20.15	15.571	46.34	51.149	75.66	88.271	88.09	104.66
21.17	17.080	47.39	52.330	76.68	89.042	89.94	108.17
22.22	18.574	48.43	53.511	77.70	90.771	90.86	109.39
23.27	20.203	49.47	54.606	78.72	91.522	91.77	111.08
24.32	21.724	50.51	55.938	75.71	87.527	92.69	112.99
25.37	23.308	51.55	57.272	76.73	89.196	93.61	114.50
26.42	24.845	52.59	58.734	77.74	90.114	94.54	116.36
27.47	26.268	53.62	60.101	78.70	91.510	95.47 ^a	117.94
28.52	27.859	54.65	61.585	79.58	92.605	96.41	117.29
29.57	29.470	55.69	63.148	80.45	93.728	97.36	113.48
30.62	30.930	56.72	64.518	81.32	94.981	98.33	105.17
31.67	32.452	57.75	65.699	82.16	96.269	99.30	99.006
32.73	33.850	58.78	66.652	82.99	97.265	100.26	98.324
33.78	35.344	61.87	70.897	83.83	98.631	101.21	98.187
						102.16	98.921
кристалл I							
103.11	98.996	113.53	105.19	127.29	113.85	147.84	124.40
104.06	99.273	114.48	105.84	128.29	114.09	149.80	125.63
105.01	99.731	115.42	106.35	129.28	114.82	153.65	128.13
105.96	100.32	117.30	107.70	130.26	115.28	155.55	129.66
106.91	100.81	118.25	108.56	131.24	115.36	157.44	130.80
107.86	101.53	119.19	109.25	133.69	116.88	161.13	133.92
108.80	102.35	120.14	109.44	135.77	117.92	162.95	135.47
109.75	103.07	121.08	109.98	137.83	119.13	164.71	136.67
110.70	103.61	123.16	111.50	139.87	120.27	166.49	139.18 ^b
111.64	103.84	125.29	112.41	143.89	122.17	168.24	142.54 ^b
112.58	104.69	126.29	112.84	145.88	123.50	169.98	145.29 ^b

Таблица 2. Окончание

T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$
стекло, переохлажденная жидкость							
80.89	85.918	93.41	99.362	109.12	187.53	159.10	195.96
82.01	86.731	94.42	100.40	110.12	186.78	160.07	196.77
83.04	87.957	95.42	100.96	111.12	188.37	161.05	197.24
84.05	88.913	96.43	102.84	112.13	186.65	162.02	197.57
85.07	90.066	97.43	103.76	113.13	188.60	162.99	197.69
86.08	90.848	98.43	105.03	114.14	188.50	163.97	196.19
87.10	92.142	99.44	106.60	115.13	188.07	164.94	197.98
88.11	93.510	100.44	107.48	116.14	188.26	165.91	198.72
89.12	94.049	101.45	109.56	117.15	187.95	168.39	198.55
90.13	95.714	102.45	112.52	118.17	187.65	170.41	199.29
87.33	92.934	103.45	115.52	119.18	187.64	172.37	199.63
88.35	93.714	104.44	120.65	120.19	188.55	174.33	200.22
89.37	94.478	105.41	131.21	121.21	188.49	176.29	200.70
90.38	95.536	106.30	161.75	122.23	188.97	178.25	201.08
91.39	97.174	107.15	188.56	123.27	190.23	180.20	201.73
92.40	98.415	108.11	186.71	158.10	196.72		
жидкость							
181.07	201.86	224.91	215.46	267.06	231.28	312.25	250.01
182.57	202.24	226.81	215.97	268.97	231.49	314.12	250.67
184.06	202.72	228.74	216.46	270.87	232.64	316.00	251.13
185.54	202.74	230.67	217.15	272.76	233.31	317.77	252.01
187.02	203.48	232.59	218.09	274.67	233.93	319.64	252.83
188.49	204.16	234.52	218.83	276.56	234.75	321.51	253.56
189.96	204.37	236.45	219.68	280.35	236.07	323.37	254.31
191.10	204.77	238.37	220.16	282.24	237.18	325.23	255.01
195.75	206.08	240.30	220.96	284.14	237.99	327.10	256.15
197.77	206.75	242.22	221.44	286.03	238.64	328.96	256.75
199.72	207.26	244.15	222.10	287.85	239.52	330.82	257.99
201.67	207.89	246.06	222.87	289.74	240.57	332.67	258.69
203.61	208.65	247.98	223.78	291.62	241.02	334.54	259.56
205.55	209.18	249.90	224.17	293.51	241.79	336.40	260.71
207.50	209.14	251.82	224.90	295.39	242.76	338.26	261.54
209.44	210.17	253.73	225.97	297.27	243.25	340.13	262.59
211.38	210.61	253.73	225.97	299.15	244.15	342.01	263.17
213.31	211.13	255.64	226.29	301.03	245.32	343.88	264.27
215.25	211.78	257.51	227.30	302.90	246.21	345.77	264.72
217.18	212.79	259.42	228.00	304.77	246.95	347.56	265.86
219.11	213.36	261.33	228.77	306.65	247.70	349.42	266.73
221.05	214.00	263.24	229.81	308.52	248.64	351.27	267.24
222.98	214.84	265.15	230.44	310.38	249.40	353.12	268.28

^a Температура перехода кристалла Г в кристалл I (T_{Γ}).^b Кажущиеся значения теплоемкости $C_{p,m}$.

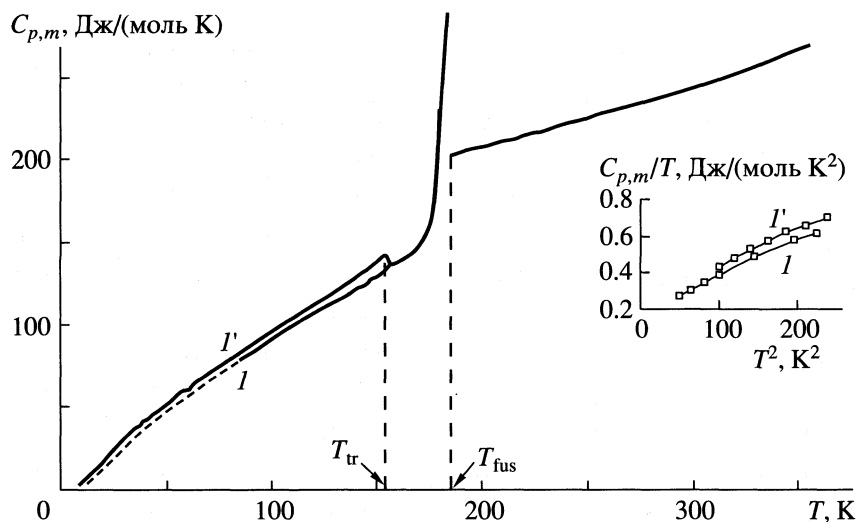


Рис. 1. Теплоемкость эфира II в зависимости от температуры; I и I' – стабильная и метастабильная кристаллические модификации; T_{tr} – температура твердофазного перехода, T_{fus} – температура плавления. Пунктиром обозначены величины $C_{p,m}$, рассчитанные методом [10]. На вставке приведена зависимость $C_{p,m}/T = f(T^2)$ в гелиевой области температур.

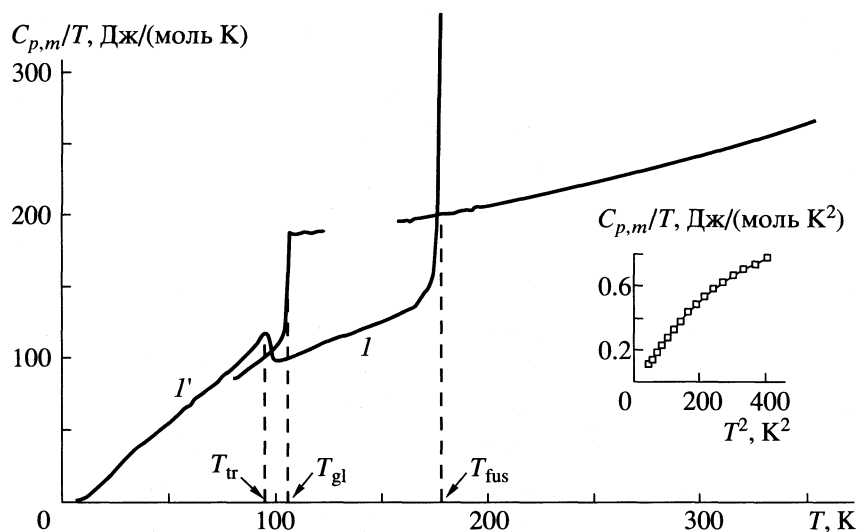


Рис. 2. Теплоемкость эфира I в зависимости от температуры; T_{gl} – температура стеклования, остальные обозначения см. рис. 1.

15–20 К ниже температуры плавления не приводило к формированию стабильной кристаллической фазы. Ее удалось получить только один раз при первоначальном быстром охлаждении образца до температуры жидкого азота. Экспериментальные величины теплоемкостей эфира I приведены в табл. 2 и на рис. 2. В области температур 10–353 К он находился в метастабильной (I') и стабильной (I) кристаллических модификациях и в стеклообразном и жидком состояниях. При быстром и умеренном охлаждении эфира происходило его стеклование. Образец вещества переходил в стабильное кристаллическое состояние из пере-

охлажденной жидкости при 126–128 К со спонтанным выделением теплоты. При охлаждении кристалла I с умеренной скоростью (1×10^{-4} К/с) происходил его переход в метастабильное состояние (I') при $T = 100$ К. Попытки сформировать кристаллы I при $T < 100$ К не привели к положительным результатам.

Чистоту эфиров определяли калориметрическим методом [6] изучения зависимости равновесной температуры плавления (T_i) от обратной величины доли расплава вещества ($1/F_i$). Для каждого эфира проведено четыре опыта по исследованию зависимости $T_i = f(1/F_i)$. Некоторые результаты

Таблица 3. Равновесные температуры T_i в зависимости от обратной величины доли расплава $1/F_i$ эфира II

T_i , К	q_i , Дж	$1/F_i$	T_i^{calc} , К
181.337	4.296	15.00	
182.517*	4.295	7.50*	182.526
183.254*	4.295	5.00*	183.286
183.679*	4.296	3.75*	183.667
183.925*	4.296	3.00*	183.895
184.094*	4.296	2.50*	184.047
184.191*	4.296	2.14*	184.155
184.251*	4.296	1.87*	184.237
184.306*	4.296	1.67*	184.300
184.342*	4.296	1.50*	184.351
184.358*	4.296	1.36*	184.392
184.365*	4.296	1.25*	184.427
184.376	4.296	1.15	184.456
184.394	4.296	1.07	184.481
184.445	4.296	1.00	184.503
		0.00	184.807

* Значения T_i и $1/F_i$, используемые для расчета величин N_2 и T_{fus} согласно рекомендации [13].

Таблица 4. Равновесные температуры T_i в зависимости от обратной величины доли расплава $1/F_i$ эфира I

T_i , К	q_i , Дж	$1/F_i$	T_i^{calc} , К
177.489	3.964	17.01	
178.617*	3.964	8.50*	178.735
179.085*	3.964	5.67*	179.003
179.218*	3.965	4.25*	179.137
179.294*	3.965	3.40*	179.218
179.324*	3.966	2.83*	179.271
179.339*	3.966	2.42*	179.310
179.347*	3.966	2.13*	179.338
179.353*	3.967	1.89*	179.361
179.355*	3.967	1.70*	179.378
179.359*	3.967	1.54*	179.393
179.362*	3.967	1.42*	179.405
179.366*	3.967	1.31*	179.416
179.371*	3.967	1.21*	179.424
179.376	3.967	1.13	179.432
179.383	3.967	1.06	179.439
179.398	3.967	1.00	179.445
		0.00	179.539

* Значения T_i и $1/F_i$, используемые для расчета величин N_2 и T_{fus} согласно рекомендации [13].

Таблица 5. Термодинамические характеристики эфиров I и II

Эфир	T_{fus} , К	$\Delta_{\text{fus}}H_m$	$\Delta_{\text{fus}}S_m$	T_{tr} , К	T_{gl} , К	$\Delta C_{p,m}(T_{\text{gl}})$	$N_2 \times 10^3$	$A \times 10^2$	$B \times 10^3$
I	179.6 ± 0.1	9.87 ± 0.08	55.0 ± 0.4	98.3	107.2	75.0	5.5 ± 0.6	3.68 ± 0.03	2.6 ± 0.02
II	184.78 ± 0.05	8.460 ± 0.02	45.78 ± 0.01	155.1	—	—	8.9 ± 0.9	2.98 ± 0.007	3.169 ± 0.006

Обозначения: T_{fus} , T_{tr} и T_{gl} , К – температуры плавления, перехода и стеклования; $\Delta_{\text{fus}}H_m$, Дж/моль, и $\Delta_{\text{fus}}S_m$, Дж/(К моль) – энтальпии и энтропия плавления; $\Delta C_{p,m}(T_{\text{gl}})$, Дж/(К моль) – увеличение теплоемкости в процессе стеклования; N_2 – мольная доля примесей в образце; A и B – криоскопические константы.

приведены в табл. 3 и 4. Найденные величины мольной доли примесей (N_2), температуры тройной точки (T_{fus}) и криоскопические константы A и B приведены в табл. 5. Депрессии точки плавления составляют 0.15 К для I и 0.30 К для II. Содержание воды в образцах составляет <0.1 мас. % [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основными примесями в образцах веществ являются используемые в синтезе спирты. Методом [8] рассчитаны коэффициенты распределения примесей между кристаллической и жидкой фазами $k < 0.01$ и 0.002 для II и I соответственно. Значения k , близкие к нулю, свидетельствуют об отсутствии растворов в твердых фазах веществ. Полученные величины N_2 существенно превышают найденные хроматографическим методом, что можно объяс-

нить наложением пика основного вещества на пик примесей при ГЖХ-анализе.

В табл. 5 приведены температуры плавления (T_{fus}), твердофазного перехода (T_{tr}), энтальпии ($\Delta_{\text{fus}}H_m$) и энтропии ($\Delta_{\text{fus}}S_m$) плавления обоих веществ, температура стеклования (T_{gl}) и увеличение теплоемкости ($\Delta C_{p,m}(T_{\text{gl}})$), для I, найденные аналогично [9]. За температуру перехода из метастабильного в стабильное состояние для обоих эфиров принимали температуру на λ -кривой, при которой теплоемкость имела максимальное значение.

Энтальпии плавления эфиров ($\Delta_{\text{fus}}H$) определяли калориметрическим методом непрерывного ввода энергии, необходимой для фазового превращения вещества. Расчет $\Delta_{\text{fus}}H_m$ проводили по формуле:

$$\Delta_{\text{fus}}H_m = \Delta H - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3, \quad (1)$$

Таблица 6. Молярная энтальпия плавления ($\Delta_{\text{fus}}H_m$, Дж/моль) эфира II (расчет по формуле (1))

T_1 , К	T_2 , К	ΔH	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	$\Delta_{\text{fus}}H_m$
162.408	189.735	17962	3373	994	5133	8462
163.351	190.643	18019	3240	1181	5138	8460
162.089	189.602	18007	3417	967	5165	8458

Примечание. Навеска вещества в вакууме 0.74362 г; T_1 и T_2 – начальная и конечная температуры нагревания вещества.

Таблица 7. Молярная энтальпия плавления ($\Delta_{\text{fus}}H_m$, Дж/моль) эфира I (расчет по формуле (1))

T_1 , К	T_2 , К	ΔH	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	$\Delta_{\text{fus}}H_m$
153.812	185.820	21879	3470	1290	7165	9954
152.094	191.970	25161	3689	2544	9008	9920
151.441	181.609	20735	3772	437	6721	9805
152.737	184.426	21513	3607	1007	7099	9800

Примечание. Навеска вещества в вакууме 0.69951 г.

где ΔH – изменение энтальпии при нагревании вещества от температуры $T_1 < T_{\text{fus}}$, при которой оно имеет нормальную теплоемкость, до температуры $T_2 > T_{\text{fus}}$ жидкой фазы; ΔH_1 и ΔH_2 – энтальпии нагрева вещества, рассчитанные интегрированием кривых нормальной теплоемкости от T_1 до T_{fus} и теплоемкости жидкости от T_{fus} до T_2 соответственно; ΔH_3 – энтальпия нагрева пустого калориметра от T_1 до T_2 . Результаты калориметрических определений величин $\Delta_{\text{fus}}H_m$ представлены в табл. 6 и 7.

Экспериментальные данные о теплоемкостях I и II обработаны степенными полиномами аналогично [4, 5]. Расчетные значения $C_{p,m}$ согласуются с экспериментальными в пределах погрешностей. Среднеквадратичные отклонения составляют $\pm 0.37\%$ для обоих эфиров.

Так как стабильную кристаллическую фазу II удалось получить только в одной серии опытов, теплоемкость этой фазы измерена, начиная с температуры 85.7 К. Величины $C_{p,m}$ стабильного кристалла II в области температур 5–85.7 К рассчитаны сравнительным методом [10] на основе теплоемкостей метастабильного кристалла II' по формуле:

$$C_{p,m}(\text{II}) = (A^* + B^*T)C_{p,m}(\text{II}'). \quad (2)$$

Коэффициенты $A^* = 0.905 \pm 0.012$ и $B^* = 0.00048 \pm 0.00019$ для II рассчитывали методом наименьших квадратов на основе величин $C_{p,m}(\text{II})$ и $C_{p,m}(\text{II}')$ при более высоких температурах (85.77–115.26 К). Среднеквадратичное отклонение вычисленных по (2) значений $C_{p,m}(\text{II})$ от экспериментальных со-

ставляет $\pm 0.12\%$. Расхождение между производными $dC_{p,m}/dT$, полученными на основе экспериментальных и расчетных величин $C_{p,m}$ при температуре “сшивки” (90.00 К) не превышает погрешности измерения теплоемкостей. Расчетные значения теплоемкостей II представлены пунктиром на рис. 1.

Теплоемкости эфиров от 10 К до $T \rightarrow 0$ К экстраполировали по уравнению вида

$$C_{p,m} = \alpha T^3 + \gamma T. \quad (3)$$

Постоянные α и γ для кристалла I' и кристаллов II и II' рассчитывали по данным о $C_{p,m}$ в интервалах температур 10.23–15.58, 10.0–15.0 и 10.01–15.44 К соответственно. Получены значения 0.00220 ± 0.00022 , 0.00204 ± 0.00018 , 0.00200 ± 0.00028 для α и 0.058 ± 0.039 , 0.176 ± 0.025 , 0.242 ± 0.047 для γ соответственно. Среднеквадратичные отклонения вычисленных значений $C_{p,m}$ от экспериментальных составляют $\sim 2.8\%$ для обоих эфиров. Как видно из графика $C_{p,m}/T = f(T^2)$ кристаллические модификации II и II' имеют значения $C_{p,m}$, отличные от нуля при $T \rightarrow 0$, что можно объяснить значительным содержанием примесей (0.89 мол. %) в исследуемом образце вещества (табл. 5).

Термодинамические функции эфиров рассчитывали интегрированием зависимостей $C_{p,m} = f(T)$ для кристаллов и жидкости и суммированием энтальпий и энтропий плавления и перехода. В табл. 8 приведены термодинамические функции $S_m^\circ(T) - S_m^\circ(0)$, $H_m^\circ(T) - H_m^\circ(0)$, $\{-G_m^\circ(T) - H_m^\circ(0)\}$ и стандартные энтропии образования эфиров в идеальном газовом состоянии при $T = 298.15$ К. При расчете функций использованы энтальпия и энтропия испарения и энтропия сжатия идеального газа, вычисленные из данных о давлении пара [7]. Погрешности функций рассчитывали по закону накопления случайных ошибок. Полученные значения $\{S_m^\circ(298.15) - S_m^\circ(0)\}(\text{г})$ использованы для расчета абсолютных энтропий и энергий Гиббса образования I и II при 298.15 К (табл. 8). В расчетах использованы справочные данные о стандартных энтропиях C(графит, кр.), $\text{H}_2(\text{г})$ и $\text{O}_2(\text{г})$ [11] и энтальпии образования $\Delta_f H_m^\circ(\text{г}) = -340.6 \pm 1.9$ кДж/моль [7] для I и $\Delta_f H_m^\circ(\text{г}) = -358.3 \pm 3.0$ кДж/моль для II, которая вычислена по величинам $\Delta_f H_m^\circ(\text{ж}) = -392.8 \pm 3.0$ кДж/моль [12] и $\Delta_v H_m^\circ = 34.48 \pm 0.19$ кДж/моль [7]. Из сравнения величин $\Delta_f G_m^\circ(\text{г})$ следует, что энергия Гиббса изомеризации I в II составляет $\Delta_{\text{iso}} G_m^\circ(298.15)(\text{г}) = -10.4 \pm 3.6$ кДж/моль и, таким образом, эфир II имеет большую термодинамическую стабильность, чем его изомер.

Таблица 8. Термодинамические функции эфиров I и II в жидком и идеальном газовом состояниях при 298.15 К

Функция	I	II
$C_{p,m}(298.15)$ (ж)	244.00 ± 0.49	245.74 ± 0.49
$\Delta_v H_m^\circ(298.15)$	36.57 ± 0.20	34.48 ± 0.19
$\Delta_v S_m^\circ(298.15)$	122.66 ± 0.67	115.65 ± 0.67
$R \ln[p(298.15)/101325 \text{ Па}]$	-23.28	-19.50
$\{S_m^\circ(298.15) - S_m^\circ(0)\}$ (ж)	330.25 ± 0.62	310.31 ± 0.68
$\{H_m^\circ(298.15) - H_m^\circ(0)\}$ (ж)	51.18 ± 0.10	49.06 ± 0.11
$\{G_m^\circ(298.15) - H_m^\circ(0)\}$ (ж)	-47.3 ± 0.2	-43.5 ± 0.2
$\{S_m^\circ(298.15) - S_m^\circ(0)\}$ (г)	431.1 ± 0.9	406.4 ± 0.9
$\{H_m^\circ(298.15) - H_m^\circ(0)\}$ (г)	88.2 ± 0.2	83.5 ± 0.2
$\{G_m^\circ(298.15) - H_m^\circ(0)\}$ (г)	-40.3 ± 0.3	-37.7 ± 0.3
$\Delta_f S_m^\circ(298.15)$ (г)	-755.9 ± 0.9	-780.6 ± 0.9
$\Delta_f G_m^\circ(298.15)$ (г)	-115.2 ± 1.9	-125.6 ± 3.0

Обозначения: $C_{p,m}(298.15)$ (ж) – теплоемкость жидкости; $\Delta_v H_m^\circ(298.15)$ и $\Delta_v S_m^\circ(298.15)$ – энтальпия и энтропия испарения; $R \ln[p(298.15)/101325 \text{ Па}]$ – энтропия сжатия идеального газа; $\{S_m^\circ(298.15) - S_m^\circ(0)\}$ (ж) и $\{S_m^\circ(298.15) - S_m^\circ(0)\}$ (г), $\{H_m^\circ(298.15) - H_m^\circ(0)\}$ (ж) и $\{H_m^\circ(298.15) - H_m^\circ(0)\}$ (г), $\{G_m^\circ(298.15) - H_m^\circ(0)\}$ (ж) и $\{G_m^\circ(298.15) - H_m^\circ(0)\}$ (г) – энтропии, энтальпии и энергии Гиббса в жидком и идеальном газовом состояниях, $\Delta_f S_m^\circ(298.15)$ (г) – стандартная энтропия образования; $\Delta_f G_m^\circ(298.15)$ (г) – энергия Гиббса образования. Теплоемкости и энтропии – в Дж/(моль К), энтальпии и энергии Гиббса – кДж/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-02-39053).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуреев А.А., Азев В.С. Автомобильные бензины. Свойства и применение. М.: Нефть и газ, 1996, 444 с.
2. Rihko L.K., Linnekoski J.A., Krause A.I. // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. № 11. P. 700.
3. Шаронов К.Г., Рожнов А.М., Карасева С.Я. и др. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 11. С. 1920.
4. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodynamics. 1997. V. 29. P. 623.
5. Дружинина А.И., Варущенко Р.М. // Журн. физ. химии 1997. Т. 76. № 6. С. 991.
6. Mair B. J., Glasgow A.R., Rossini F.D. // J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.). 1941. V. 26. № 6. P. 591.
7. Варущенко Р.М., Пащенко Л.Л., Дружинина А.И., Воробьев И.И. // Журн. физ. химии. В печати.
8. Mastrangelo S.V., Dorn R.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6200.
9. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: ГГУ, 1989. С. 42.
10. Kelley K.K., Parks G.S., Huffman H.M. // J. Phys. Chem. 1929. V. 33. P. 1802.
11. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA. Key Values for Thermodynamics. N. Y., Washington; Philadelphia; L.: Hemisphere Publishing Corporation, 1989.
12. Pedly I.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermochemical Data of Organic Compounds. Second Edition. L.; N.Y.: Chapman and Hall, 1986.
13. Александров Ю.И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 73–74.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.763

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ТИПА ПЕРОВСКИТА И K_2NiF_4 ИЗ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ

© 2001 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 18.05.2000 г.

Энтальпии образования 27 оксидных соединений со структурами типа перовскита и K_2NiF_4 вычислены приближенными методами с использованием энтальпий изменения координации катионов в кислородном окружении и факторов толерантности. Соединения образуются из простых оксидов по экзотермическим реакциям и являются термохимически устойчивыми по отношению к индивидуальным оксидам.

Исследования термохимических свойств простых оксидов элементов, которые являются ключевыми соединениями в химической термодинамике, в основном были завершены к 70-м гг. Внимание исследователей переключается на изучение многоэлементных оксидов как в индивидуальном состоянии, так и в составе сложных композиционных материалов. Разрыв между быстрым накоплением структурной информации о сложных оксидах и гораздо более медленным темпом их термохимических исследований преодолевается разработкой приближенных методов оценки термохимических свойств с учетом полиэдрического строения. Перспективным является поиск корреляций между термодинамическими свойствами и изменением координации ионов при образовании сложных оксидов из простых. Подобный подход дополняет известные методы сравнительного расчета М.Х. Карапетьянца и В.А. Киреева. Привлечение полиэдрического описания при априорной оценке термохимических свойств позволяет модифицировать аддитивные схемы оценок, которые в разных вариантах используются в расчетах.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Энтальпии образования сложных оксидов из простых вычислялись двумя методами, изложенными в [1]. Для перовскитов ABO_3 использовалось уравнение

$$\Delta_f H^{\text{ox}}, \text{ кДж/моль} = -31.3 + 0.84 \Sigma \delta H, \quad (1)$$

где $\Sigma \delta H$ – сумма энтальпий изменения координационных чисел (к.ч.) катионов, входящих в А-(кубиктаэдрические) и В-(октаэдрические) позиции структуры перовскита по сравнению с их к.ч. в простых оксидах. В табл. 1 приведены $\delta H(M^{n+})$, заимствованные из [1, 2]. Энтальпия образования перовскитов зависит также от степени искажения идеальной структуры – отклонения от фактора толерантности

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2} (R_B + R_O),$$

где R_A и R_B – радиусы ионов в позициях А и В; R_O – радиус иона кислорода. Для идеального перов-

Таблица 1. Энтальпии изменения координации катионов M^{n+} , кДж/моль [1, 2]

M^{n+}	Изменение к.ч.	δH	M^{n+}	Изменение к.ч.	δH
Ba^{2+}	6 $\rightarrow$ 7	–63	La^{3+}	7 $\rightarrow$ 6	–16
	6 $\rightarrow$ 8	–90		7 $\rightarrow$ 8(9)	–31
	6 $\rightarrow$ 12	–136		7 $\rightarrow$ 10	–32
Ce^{4+}	8 $\rightarrow$ 6	128		7 $\rightarrow$ 12	–33
Cu^{2+}	4, кв $\rightarrow$ 5	17.5	Nd^{3+}	$6O^{2-} + 2\Box \rightarrow 10$	(–3)
	4, кв $\rightarrow$ 6	35	Pr^{3+}	$6O^{2-} + 2\Box \rightarrow 10$	(–16)
Cu^{3+} [3]	4, кв $\rightarrow$ 5	31.5	Sr^{2+}	6 $\rightarrow$ 8	–80
	4, кв $\rightarrow$ 6	63		6 $\rightarrow$ 9	–90

Примечание. В скобках указаны значения, полученные интерполяцией значений δH для к.ч. = 8 и 12 [1].

Таблица 2. Энтальпии образования $-\Delta_f H^{\text{ox}}$, кДж/моль, рассчитанные по уравнениям (1) и (2), и толерантные факторы t перовскитов

Соединение	t	(1)	(2)
Ba ₂ YSbO ₆	0.993	271	226
Ba ₂ HoSbO ₆	0.993		226
BaPbO ₃	0.981	146	101
BaSnO ₃	1.022	146	142
BaCeO ₃	0.940	38	60
Ba[Pb _{0.5} Sn _{0.5}]O ₃	1.001	146	121
Ba[Pb _{0.5} Ce _{0.5}]O ₃	0.960	92	80
Ba _{0.75} La _{0.25} [Pb _{0.125} ²⁺ Pb _{0.575} ⁴⁺ Sn _{0.3} ⁴⁺]O ₃	0.949		69
Ba _{0.75} La _{0.25} [Pb _{0.125} ²⁺ Pb _{0.625} ⁴⁺ Ce _{0.25} ⁴⁺]O ₃	0.928		48
Ba _{0.85} La _{0.15} [Pb _{0.075} ²⁺ Pb _{0.625} ⁴⁺ Ce _{0.3} ⁴⁺]O ₃	0.943		63
Ba _{0.7} La _{0.3} [Pb _{0.15} ²⁺ Pb _{0.85} ⁴⁺]O ₃ *	0.930		50

* $T_{\text{кр}} \sim 50$ К.**Таблица 3.** Изменения энтальпии $\Sigma \delta H$, кДж/моль, толерантные факторы t и энтальпии образования ($\Delta_f H^{\text{ox}}$, кДж/моль) купратов 415, рассчитанные по уравнениям (1) и (2)

R	$-\Sigma \delta H(\text{ABO}_{2.6})$	$-\Delta_f H(\text{ABO}_{2.6})$	$-\Delta_f H(415) (1)$	t	$-\Delta_f H(415) (2)$
La	23.4	51.0	255	0.943	315
Pr	23.2	50.8	254	0.930	250
Nd	12.8	42.1	211	0.925	225

скита $t = 1$. Установлено, что эмпирическое уравнение

$$\Delta_f H^{\text{ox}} = 2[-60 + 500(1 - t)] \quad (2)$$

описывает энтальпии образования перовскитов из оксидов. Литературные данные по этим приближенным методам расчета систематизированы в [1]. Толерантные факторы вычислялись с использованием ионных радиусов по Шеннону–Превитту или же по межатомным расстояниям $D(\text{A–O})$, $D(\text{B–O})$, приводимым в оригинальных работах. В табл. 2 и 3 представлены результаты вычислений.

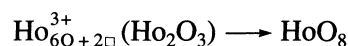
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединения Ba₂YSbO₆ и Ba₂HoSbO₆ со структурой упорядоченного перовскита были синтезированы в [3] и оказались пригодными для подложек высокотемпературных оксидных сверхпроводников. Энтальпия образования Ba₂YSbO₆ из оксидов может быть вычислена двумя различными методами. При образовании Ba₂RSbO₆ (R = Y, Ho) происходит изменение к.ч.

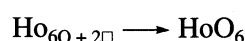


где $\Box$ – вакансия. Сурьма остается в октаэдрической координации, как в Sb₂O₅. Следовательно, $\Delta_f H^{\text{ox}}(\text{Ba}_2\text{YSbO}_6) = 2[-31.3. + 0.84\Sigma \delta H] = -271$ кДж/моль. Энтальпия изменения к.ч. для Ho неизвестна, поэтому вычисление $\Delta_f H^{\text{ox}}(\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6)$ по уравнению (1) пока невозможно.

Толерантные факторы соединений Ba₂RSbO₆ вычислены с использованием ионных радиусов по Шеннону–Превитту; ионные радиусы Y³⁺ и Ho³⁺, а также приводимые в [3] средние межатомные расстояния $D(\text{Y–O})$, $D(\text{Ho–O})$ и $D(\text{Sb–O})$ в обоих соединениях совпадают и $t = 0.993$. Использование (2) приводит к $\Delta_f H^{\text{ox}}(\text{Ba}_2\text{RSbO}_6) = -226$ кДж/моль для обоих соединений. Среднее значение $\Delta_f H^{\text{ox}}(\text{Ba}_2\text{RSbO}_6) = -249 \pm 23$ кДж/моль ($\pm 9\%$). Следует, однако, отметить, что для изменения к.ч.



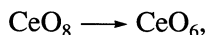
величина $\delta H = 63$ кДж/моль близка к аналогичной энтальпии изменения к.ч. (Y³⁺). По-видимому, изменение энтальпии в процессе



также будет близко к $\delta H(Y_{60+2\Box} \rightarrow YO_6) = 24$ кДж/моль, а величина $\Delta_f H^{\text{ок}}(\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6)$ вышечисленная по (1), будет близка к -270 кДж/моль.

В работах [4, 5] синтезированы твердые растворы на основе BaPbO_3 со структурой перовскита с изо- и гетеровалентным замещением катионов в обеих подрешетках. Энтальпии образования вычислялись с использованием уравнений (1) и (2). Однако величина $\delta H(\text{PbO}_{4(\text{PbO})} \rightarrow \text{PbO}_6)$ неизвестна, поэтому расчет энтальпий образования твердых растворов, содержащих Pb^{2+} по (1) невозможен, и вычисление $\Delta_f H^{\text{ок}}$ проводится по (2) с учетом t -фактора.

Гетеровалентное замещение бария лантаном приводит к значительному уменьшению энтальпийной стабилизации по сравнению с $\text{BaPb}(\text{Sn})\text{O}_3$. Введение церия при изовалентном замещении свинца или олова в октаэдрических позициях также сопровождается уменьшением энтальпийной стабилизации как вследствие большого эндотермического эффекта изменения к.ч.



так и вследствие большего размера иона Ce^{4+} по сравнению с ионом Pb^{4+} (сравнить t -факторы BaPbO_3 и BaCeO_3).

В работе [6] установлены причины кристаллохимической стабилизации кислороддефицитных перовскитов купратов – фаз 415 ($\text{R}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{13+\delta}$, $\text{R} = \text{Pr}, \text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{R} = \text{Nd}, \text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) с тетрагональной структурой перовскита $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$; La -соединение устойчиво, но купраты 415 этого типа, содержащие Pr и Nd вместо La , не образуются. Введение $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ с замещением одного из атомов меди приводит к однофазным соединениям $\text{Pr}_4\text{BaCu}_4\text{MO}_{13}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) и $\text{Nd}_4\text{BaCu}_4\text{MO}_{13}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), т.е. элементы триады железа служат стабилизаторами кристаллической структуры фаз 415. Характерной особенностью структуры этих купратов является наличие связанных вершинами октаэдров CuO_6 и пирамид CuO_5 . Полиэдрическое описание фаз 415 включает фрагменты $\text{CuO}_6 + 4\text{CuO}_5$, образующие гексагональные туннели вдоль оси c , координационные полиэдры BaO_{12} и 4LaO_{10} . Авторы [6] объяснили кристаллохимическую стабилизацию уменьшением деформации октаэдров CuO_6 при введении M^{3+} . При этом происходит увеличение параметра c элементарной ячейки и расстояния (Cu, M) – апикальный кислород в октаэдрах. Отсутствие Pr - и Nd -фаз 415 объясняется сильным искажением октаэдров CuO_6 вследствие малых размеров ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} по сравнению с La^{3+} .

Рассмотрим термохимический аспект кристаллохимической стабилизации купратов 415 при введении M , замещающего один атом меди в октаэдре CuO_6 . Координационное число M^{3+} при введении $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ в купраты 415 остается равно 6, как в про-

стых оксидах M_2O_3 . Полиэдрическое описание исходной фазы $\text{R}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$: 4RO_{10} , BaO_{12} , CuO_6 , 4CuO_5 ; распределение ионов меди в полиэдрах: Cu^{3+}O_6 , $3\text{Cu}^{2+}\text{O}_5$, Cu^{3+}O_5 . Поскольку переход Cu^{3+} из квадратной координации в гипотетическом оксиде Cu_2O_3 в октаэдрическую сопровождается большим эндотермическим эффектом (63 кДж/моль [3]), то замещение Cu^{3+} на M^{3+} “снимает” этот эндоэффект, и термохимическая стабилизация фаз M -415 увеличивается по сравнению с $\text{R}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$.

Из данных табл. 1 видно, что $\Sigma \delta H < 0$ при образовании фаз 415 для всех рассматриваемых вариантов катионного распределения с $\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{M}$. Поэтому кристаллохимические особенности фаз 415 доминируют при образовании этих перовскитоподобных соединений.

В табл. 3 приведены вычисленные энтальпии образования трех соединений с использованием полиэдрической модели 4LaO_{10} , BaO_{12} , Cu^{3+}O_6 , $3\text{Cu}^{2+}\text{O}_5$, Cu^{3+}O_5 ; 4RO_{10} ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$), BaO_{12} , M^{3+}O_6 , $3\text{Cu}^{2+}\text{O}_5$, Cu^{3+}O_5 . Очевидно уменьшение $\Delta_f H^{\text{ок}}$ по мере уменьшения ионного радиуса R^{3+} при переходе $\text{La} \rightarrow \text{Nd}$.

Вычисление $\Delta_f H^{\text{ок}}$ проводилось по (1) в расчете на два атома металла в формуле аниондефицитного соединения $\text{ABO}_{2.6+\delta/5}$ ($\text{R}_{4/5}\text{Ba}_{1/5}\text{M}_{1/5}\text{Cu}_{3/5}^{2+}\text{Cu}_{1/5}^{3+}\text{O}_{2.6+\delta/5}$) с последующим умножением на 5 для приведения к формуле 415.

Близость величин $\Delta_f H^{\text{ок}}$ для $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Cu}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}^{2+}\text{O}_{2.6}$ и $\text{Pr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{M}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}^{3+}\text{Cu}_{0.6}^{2+}\text{O}_{2.6}$ является следствием “гашения” эндотермического вклада изменения к.ч. ($\text{Cu}^{3+}\text{O}_4(\text{кв.}) \rightarrow \text{Cu}^{3+}\text{O}_6(\text{окт.})$) большим экзотермическим вкладом изменения к.ч. (La^{3+}). В купратах Pr и Nd , содержащих M в октаэдрах, эндотермический вклад изменения к.ч. ($\text{Cu}^{3+}\text{O}_4 \rightarrow \text{Cu}^{3+}\text{O}_6$) отсутствует.

Вычисление $\Delta_f H^{\text{ок}}$ купратов 415 можно провести также с использованием t -факторов соединений по уравнению (2), полагая, что крупные ионы бария и редкоземельных элементов находятся в А-позициях, а ионы меди и замещающие их ионы триады железа в В-позициях аниондефицитного перовскита $\text{ABO}_{2.6}$. Толерантный фактор t уменьшается при переходе $\text{La} \rightarrow \text{Nd}$ (табл. 3). Результаты расчета $\Delta_f H^{\text{ок}}$ по уравнениям (1) и (2) неплохо согласуются друг с другом; совпадение величин для Pr -415 является случайным, так как обычная сходимость подобных приближенных вычислений составляет 10–15%.

Термохимические исследования сложных оксидов со структурным типом K_2NiF_4 выполнены для небольшого числа веществ. В оксидах этого типа крупные ионы щелочно-земельных и редкоземельных элементов (рзэ) находятся в А-подрешетке с к.ч. = 9, небольшие атомы $\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Cu}$ находятся в В-подрешетке в октаэдрах BO_6 .

толерантный фактор t вычисляется так же, как и для соединений со структурой перовскита. Энтальпии образования $\Delta_f H^{\text{ox}}$ (кДж/моль) равны -19.5 для La_2CuO_4 [7], -97.7 для LaSrAlO_4 [8] и -158.3 для Sr_2TiO_4 [9]. Эти энтальпии использованы для нахождения зависимостей $\Delta_f H(\delta H)$ и $\Delta_f H(1-t)$, подобных уравнениям (1) и (2) для перовскитов. Методом наименьших квадратов получены эмпирические зависимости для $\Delta_f H^{\text{ox}}$ (кДж/моль)

$$\Delta_f H^{\text{ox}} = 6.6 + 0.90 \Sigma \delta H, \quad (3)$$

$$\Delta_f H^{\text{ox}} = 3[-55.4 + 388(1-t)]. \quad (4)$$

Следует отметить, что уравнение (4) близко к уравнению

$$\Delta_f H^{\text{ox}} = 3[-65 + 400(1-t)],$$

которое ранее использовалось для расчета энтальпий образования [2] и базировалось, в основном, не на экспериментальных, а на расчетных энтальпиях образования (вычисленных из диаграмм состояния систем, содержащих оксиды типа K_2NiF_4). По-видимому, оно является менее точным.

Непрерывные твердые растворы $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Mg}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ ($1/3 \leq x \leq 1$) со структурой типа K_2NiF_4 и статистическим распределением Mg^{2+} и Ru^{4+} по октаэдрическим позициям синтезированы в [10]. Вычисление $\Delta_f H^{\text{ox}}$ соединений этого структурного типа проводилось с учетом t -фактора по уравнению (4).

Энтальпии образования из простых оксидов равны -49 кДж/моль для $x = 1/3$ ($t = 0.899$) и -109 кДж/моль для Sr_2RuO_4 ($t = 0.951$). Уменьшение отклонения от идеальной структуры с $t = 1.0$ приводит к сдвигу энтальпий образования в сторону более отрицательных значений. Эту тенденцию можно было ожидать также из общих соображений вследствие усиления кислотно-основного взаимодействия по мере увеличения содержания щелочно-земельного элемента.

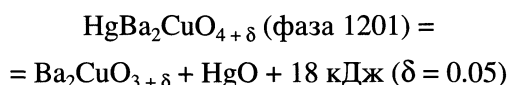
В работе [11] была определена кристаллическая структура CaLaAlO_4 , принадлежащего к структурному типу K_2NiF_4 , координационные полиэдры $(\text{CaLa})\text{O}_9$ с неэквивалентными расстояниями М–О, координационный полиэдр алюминия – октаэдр AlO_6 с неэквивалентными расстояниями для апикальных и базисных атомов кислорода. В этой же работе систематизированы структурные данные по другим сходным соединениям – алюминатам и ферритам, вычислены средние расстояния $D(\text{MR}-\text{O})$, $D(\text{Al}-\text{O})$, $D(\text{Fe}-\text{O})$ с использованием средних радиусов MR в системе Шеннона–Превитта. В табл. 4 приведены толерантные факторы t , вычисленные по графикам $D(\text{MR}-\text{O}) - r(\text{MR})$ и энтальпии образования соединений, вы-

Таблица 4. Толерантные факторы t и энтальпии образования ($-\Delta_f H^{\text{ox}}$, кДж/моль) соединений структурного типа K_2NiF_4 , вычисленные по уравнениям (3) и (4)

Соединение	(3)	t	(4)
$\text{La}_{4/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Mg}_{2/3}\text{Ru}_{1/3}\text{O}_4$	85	0.899	49
Sr_2RuO_4	155	0.951	109
CaYAlO_4	–	0.942	99
CaSmAlO_4	–	0.945	102
CaNdAlO_4	–	0.947	105
CaLaAlO_4	66	0.950	108
SrNdAlO_4	–	0.952	110
SrLaAlO_4	102	0.955	114
SrCeAlO_4	–	0.955	114
CaLaFeO_4	66	0.936	92
SrNdFeO_4	–	0.937	93
SrLaFeO_4	102	0.941	98
BaLaFeO_4	120	0.948	106

численные по (4). Все соединения термохимически устойчивы по отношению к простым оксидам.

Известна энтальпия образования Sr_2TiO_4 со структурой типа K_2NiF_4 , координационные полиэдры 2SrO_9 , TiO_6 , $\Delta_f H^{\text{ox}} = -158.3$ кДж/моль [9]. Средние расстояния $D(\text{Sr}-\text{O}) = 2.692$ Å, $D(\text{Ti}-\text{O}) = 1.938$ Å, $t = 0.982$. Вычисленная величина $\Delta_f H^{\text{ox}} = -145$ кДж/моль отличается от экспериментальной на 13 кДж/моль, т.е. на 8%. Выше были рассмотрены примеры расчетов энтальпий реакций образования сложных оксидов из простых. Приведем пример вычисления энтальпий разложения сложного оксида на другой сложный и простой оксид. Энтальпия разложения высокотемпературного сверхпроводника $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$



была определена с использованием калориметрии растворения группы соединений в соляной кислоте в работе [12]. Координационные полиэдры в 1201 – гантель HgO_2 , 2BaO_8 , CuO_6 (октаэдр), в двойном оксиде Ba_2CuO_3 (производном от структурного типа K_2NiF_4) полиэдры 2BaO_7 , CuO_4 (квадрат), в HgO сохраняется гантелеобразная координация кислорода вокруг атомов ртути. Энтальпия реакции разложения 1201 может быть приближенно вычислена с использованием $\delta H(\text{M})$ по данным табл. 1; $\delta H(\text{BaO}_6 \rightarrow \text{BaO}_7) = -63$ кДж/моль вычислена интерполяцией табличных данных. Энтальпия реакции

$$\begin{aligned} \Delta H & \approx 2\delta H(\text{BaO}_8 \rightarrow \text{BaO}_7) + \delta H(\text{CuO}_6 \rightarrow \text{CuO}_4) = \\ & = 2 \times 27 - 35 = 19 \text{ кДж;} \end{aligned}$$

экспериментальное значение составляет 18 кДж.

Таким образом, использование энтальпий изменения координации ионов в кислородном окружении приводит к хорошему согласию с экспериментальным значением энтальпии твердофазной реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резницкий Л.А. Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 2000. 171 с.
2. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 218.
3. Alonso J.A., Cascales C., Casado P.B. et al. // J. Sol. State Chem. 1997. V. 128. № 2. P. 247.
4. Ольховик И.В., Политова Е.Д., Митин А.В. и др. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 402.
5. Фуралева К.М., Прудченко С.Г., Митин А.В. и др. // Там же. 1999. Т. 35. № 2. С. 192.
6. Базуев Г.В., Лукин Н.В., Красильников В.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 3. С. 341.
7. DiCarlo J., Bularzik J., Navrotsky A. // J. Sol. State Chem. 1992. V. 96. P. 381.
8. Новоселов А.В., Огородова Л.П., Зимина Г.В. и др. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 2. С. 233.
9. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982.
10. Itoh M., Mori S., Inaguma Y. et al. // Mater. Res. Bull. 1996. V. 31. № 10. P. 1179.
11. Левин А.А., Бубникова И.К., Смолин Ю.И. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 5. С. 718.
12. Alyoshin V.A., Mikhalova D.A., Antipov E.V. et al. // J. Alloys and Compounds 1998. V. 284. P. 108.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ УГЛЕРОДОМ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2001 г. Ю. И. Рябков, Т. Л. Леканова, Т. М. Споршева

Российская академия наук, Уральское отделение, Коми научный центр, Институт химии, Сыктывкар

Поступила в редакцию 15.06.2000 г.

Изучено взаимодействие оксида алюминия с углеродом в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}x\text{C}$, где $0 \leq x \leq 4.5$ в интервале давлений $p = 10^{-3}\text{--}10^{-1}$ Па, определены фазовые составы твердых остатков и продуктов восстановления, конденсирующихся в “холодной” части рабочей камеры. Выполнены термодинамические расчеты температур начала реакций восстановления Al_2O_3 углеродом при различных парциальных давлениях CO. Установлено, что восстановление оксида алюминия с образованием газообразных продуктов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$ может быть подавлено количественно, если поддерживать парциальное давление CO выше 2.1×10^3 Па в течение обжига при температурах ниже 2000 К.

В большинстве работ, посвященных проблемам восстановления оксида алюминия, процессы фазообразования в системе Al--O--C рассматриваются при высоких температурах (до 2500 К) в интервале давлений от 1 до 10^3 атм [1–9]. Установлено, что в данных условиях в системе Al--O--C в твердом состоянии могут быть Al , C , Al_4C_3 , Al_2O_3 и $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, в газовой фазе возможно присутствие оксидов Al_2O , AlO , O , O_2 , Al_2O_2 , CO , CO_2 , а также атомарного Al и молекулярного Al_2 . Изучение составов газовой и твердой фаз показало их зависимость от p – T -условий процессов, количественного состава и качественных характеристик исходных компонентов. Так, температура, при которой начинается взаимодействие оксида алюминия с углеродом, существенно зависит от давления и состава газовой фазы – в атмосфере аргона температура восстановления Al_2O_3 с углеродом составляет $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$, в атмосфере CO она повышается до 1700°C [8]. Недостаточно внимания уделено процессам фазообразования при пониженном давлении в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$. Исследования по влиянию понижения давления на процессы восстановления Al_2O_3 углеродом и монооксидом углерода важны для анализа высокотемпературной устойчивости корундсодержащих материалов в аналогичных условиях эксплуатации.

РАСЧЕТЫ

В настоящей работе термодинамические расчеты выполнены с использованием известных термодинамических данных индивидуальных веществ [10]. Значения стандартной энергии Гиббса для $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ и Al_2O_3 рассчитаны по методу Темкина–Шварцмана на основании значений изменения стандартной энергии Гиббса ΔG_{298}° , энтропии S_{298}°

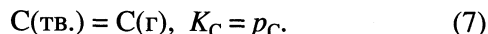
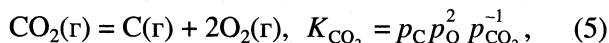
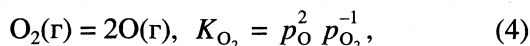
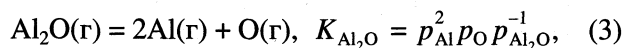
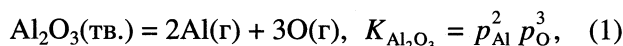
и зависимостей теплоемкости C_p от температуры, приведенных в работе [11].

Зависимости константы равновесия K_p от температуры (100–2400 К) для изучаемых реакций были рассчитаны по уравнению [12]:

$$\ln K_p(T) = -\Delta G^\circ(T)/RT,$$

где R – универсальная газовая постоянная, $\Delta G^\circ(T)$ – изменение энергии Гиббса реакции. Зная зависимости констант равновесия реакций K_p от температуры (100–2400 К) и принимая активность для твердых компонентов равной единице, можно рассчитать парциальные давления газов, принимающих участие в реакциях.

Термодинамически восстановление оксида алюминия углеродом можно представить как совокупность реакций диссоциации кислорода, оксидов алюминия и углерода, сублимации углерода:



По константам диссоциации конденсированных фаз и константам равновесия газообразных компонентов исследуемой системы [10] были рассчитаны равновесные давления компонентов газовой фазы (табл. 1). Расчеты выполнены в интервале температур 1000–2300 К при давлении

Таблица 1. Значения логарифмов равновесных давлений компонентов газовой фазы в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$ при различных температурах и значениях p_{CO}

Показатель	$p_{\text{CO}} = 10^{-3}\text{Па}$			$p_{\text{CO}} = 10^{-1}\text{Па}$			$p_{\text{CO}} = 10^5\text{Па}$		
	1700 К	2000 К	2300 К	1700 К	2000 К	2300 К	1700 К	2000 К	2300 К
$\lg p_{\text{Al}}$	3.005	7.470	10.736	0.005	4.470	7.736	−8.994	−4.529	−1.263
$\lg p_{\text{AlO}}$	−7.597	−3.801	−1.816	−8.597	−4.801	−2.016	−11.597	−7.801	−5.016
$\lg p_{\text{Al}_2\text{O}}$	5.524	11.297	15.507	1.524	7.279	11.507	−10.476	−4.702	−0.492
$\lg p_{\text{O}_2}$	−32.015	−30.929	−30.110	−28.015	−26.929	−26.110	−16.015	−14.929	−14.118
$\lg p_{\text{O}}$	−20.360	−18.642	−17.362	−18.360	−16.642	−15.362	−12.360	−10.642	−9.362
$\lg p_{\text{CO}_2}$	−19.840	−20.581	−21.116	−15.840	−16.581	−17.116	−3.840	−4.581	−5.116
$\lg p^0$	5.525	11.297	15.507	1.536	7.298	11.507	−3.840	−4.121	−0.424

Таблица 2. Равновесные температуры (К) реакций газообразования (8)–(12) и конденсации (13)–(18) при различных парциальных давлениях $\text{CO}(\text{г})$, $\text{Al}_2\text{O}(\text{г})$, $\text{AlO}(\text{г})$, $\text{Al}(\text{г})$

№	Реакция	$\lg K_p$	$T_1, \text{К}$	$T_2, \text{К}$
8	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 2\text{C}(\text{тв.}) = \text{Al}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{CO}(\text{г})$	$29.8-68232.9/T$	1268	1427
9	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + \text{C}(\text{тв.}) = 2\text{AlO}(\text{г}) + \text{CO}(\text{г})$	$29.1-88584.6/T$	1668	1880
10	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 3\text{C}(\text{тв.}) = 2\text{Al}(\text{г}) + 3\text{CO}(\text{г})$	$43.5-104389.9/T$	1250	1420
11	$2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 3\text{C}(\text{тв.}) = \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}(\text{тв.}) + 2\text{CO}(\text{г})$	$21.8-53341.8/T$	1410	1576
12	$2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 9\text{C}(\text{тв.}) = \text{Al}_4\text{C}_3(\text{тв.}) + 6\text{CO}(\text{г})$	$55.9-155737.4/T$	1499	1695
13	$2\text{Al}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{CO}(\text{г}) = \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}(\text{тв.}) + \text{C}(\text{тв.})$	$-37.7+83123.9/T$	1192	1347
14	$\text{Al}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{CO}(\text{г}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 2\text{C}(\text{тв.})$	$-29.7+68114.4/T$	1268	1427
15	$12\text{Al}_2\text{O}(\text{г}) + 8\text{CO}(\text{г}) = 5\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}(\text{тв.}) + \text{Al}_4\text{C}_3(\text{тв.})$	$-174.9+578849.5/T$	1728	1963
16	$8\text{Al}(\text{г}) + 4\text{CO}(\text{г}) = 4\text{Al}_2\text{OC}(\text{тв.}) = \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}(\text{тв.}) + \text{Al}_4\text{C}_3(\text{тв.})$	$-96.1+208118.5/T$	1083	1238
17	$3\text{Al}_2\text{O}(\text{г}) = 4\text{Al}(\text{тв.}) + 3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв.})$	$-28.7+77303.7/T$	1457	1655
18	$\text{Al}(\text{г}) = \text{Al}(\text{тв.})$	$-6.6+20344.4/T$	1394	1616

Обозначения: T_1 и T_2 – значения при $p_{\text{CO}} = p_{\text{Al}_x\text{O}_y} = 10^{-3}$ и 10^{-1} Па соответственно. Для реакций 8, 13–15, 17 – $x = 2, y = 1$, для реакций 9, 16, 18 – $x = 1, y = 1$, для реакций 10, 11 – $x = 1, y = 0$, для реакций 12 – $x = 0, y = 0$.

монооксида углерода 10^{-3} и 10^{-1} Па, а также для сравнения при 10^5 Па. Согласно результатам расчетов, основными алюмосодержащими компонентами газовой фазы являются пар атомарного алюминия и его полуоксид, парциальное давление которых на несколько порядков превышает давление монооксида алюминия, причем с уменьшением p_{CO} от атмосферного до 10^{-3} Па, значение p_{CO_2} снижается, а p_{Al} возрастает более чем на 10 порядков. Приведенные результаты расчетов для 10^5 Па хорошо согласуются с ранее опубликованными расчетами авторов [9].

Для оценки преимущественного направления развития процесса восстановления Al_2O_3 в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$ были рассмотрены реакции (8)–(12) (табл. 2). Значения констант равновесия реакций (8)–(12) с повышением температур увеличиваются, следовательно, процессы восстановления, опи-

сываемые этими реакциями, при высоких температурах будут протекать более интенсивно. Показателем интенсивности процесса может служить температура, при которой соответствующая реакция становится термодинамически возможной: чем ниже термодинамическая температура начала реакции, тем интенсивней должна протекать реакция при некоторой заданной температуре. Термодинамические температуры начала реакций (8)–(12), представленные в табл. 2, определены для двух составов газовой фазы, характеризующихся различными парциальными давлениями основных газообразных компонентов – Al_2O , AlO , Al и CO .

Наиболее вероятный состав газовой фазы определен в предварительных расчетах (табл. 1), а интервал давлений в реальных условиях проведения процесса карботермического восстановления Al_2O_3 в условиях вакуума: нижняя область рабо-

Таблица 3. Потери масс (Δm) и фазовый состав продуктов восстановления в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}x\text{C}$ ($0 \leq x \leq 4.5$) при обжиге образцов в вакууме

Шихта	x	Состав шихты, мас. %		Δm , мас. %		Фазовый состав обожженных образцов		
		Al_2O_3	C	1500°C	1600°C	твердый остаток		конденсат
						1500°C	1600°C	1600°C
1	0	100	0	5	11	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	—
2	0.35	96	4	23	26	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (следы), Al_4C_3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$
3	1.50	85	15	37	69	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (следы), Al_4C_3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al, Al_4C_3 , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, C, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
4	2.98	74	26	56	100	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (следы), Al_4C_3	нет остатка	Al, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al_4C_3 , C
5	4.50	65	35	82	100	следы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Al_4C_3	нет остатка	—

чих давлений $\sim 10^{-3}$ Па, верхняя область рабочих давлений $\sim 10^{-1}$ Па. При заданных составах газовой фазы термодинамические температуры начала реакций (8)–(12) лежат ниже температуры, соответствующей реальным процессам проведения карботермического восстановления Al_2O_3 (1500–1600°C), т.е. в условиях эксперимента возможно протекание реакций (8)–(12). Наиболее низкотемпературными из указанных реакций является восстановления оксида алюминия по реакции (8) с образованием Al_2O и по реакции (10) с образованием газообразного Al. Уменьшение давления в системе способствует восстановлению оксида алюминия при более низких температурах. Так, при $p_{\text{CO}} = 10^{-3}$ Па температура образования Al и Al_2O на 200 К меньше, чем при $p_{\text{CO}} = 10^{-1}$ Па. Выше 1410 К становится возможным образование $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ при $p_{\text{CO}} = 10^{-3}$ Па. Температура образования AlO лежит на 400 К выше, чем температура образования Al_2O и Al в диапазоне давлений $p_{\text{CO}} = 10^{-3}$ – 10^{-1} Па.

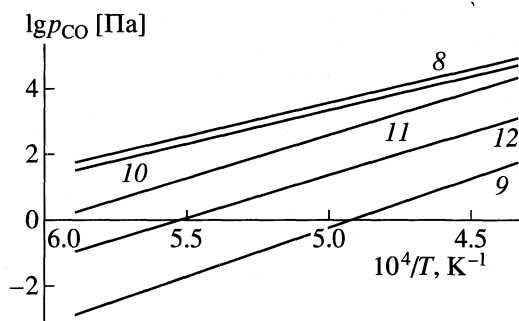
На основании полученных зависимостей $K_p = f(1/T)$ (табл. 2) для реакций (8)–(12), принимая, что газовые продукты, образуются согласно их молярным отношениям, мы получили зависимости равновесного парциального давления СО (p_{CO}) для этих реакций от обратной температуры, представленные на рис. 1. Видно, что для реакций (8) и (10) наблюдается наибольшее значение парциальных давлений СО, и протекание этих реакций наиболее вероятно всякий раз, когда парциальное давление СО ниже 2.1×10^3 Па при 2000 К. Таким образом, если парциальное давление СО поддерживать выше 2.1×10^3 Па в течение обжига при температурах ниже 2000 К реакции (8)–(12) могут быть подавлены количественно.

Летучие продукты непосредственного восстановления оксидов Al_2O_3 могут взаимодействовать друг с другом. Реакции взаимодействия основных алюмосодержащих компонентов газовой фазы (Al_2O , AlO, Al) с монооксидом углерода можно описать уравнениями (13)–(16), возможно также

протекание процессов диссоциации и конденсации по уравнениям (17)–(18) (табл. 2). Зависимости констант равновесия (K_p) реакций (13)–(18) от обратной температуры приведены в табл. 2. Все рассматриваемые реакции чувствительны к внешнему давлению и составу газовой фазы в реакционной зоне. Согласно термодинамическим расчетам, в первую очередь по мере уменьшения температуры в условиях эксперимента от 1873 К (< 1728 К при $p_{\text{CO}} = 10^{-3}$ Па) возможно образование карбида и оксикарбида алюминия по реакции (15), ниже 1457 К при $p_{\text{CO}} = 10^{-3}$ Па – образование оксида алюминия и металлического алюминия по реакциям (17) и (18), при самых низких температурах (ниже 1268 К при $p_{\text{CO}} = 10^{-3}$ Па) выделяется углерод по реакциям (13) и (14).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводили в модифицированной вакуумной камере электропечи сопротивления СНВЭ-1.3.1/16-ИЗ [13]. Установка позволяет фиксировать изменение давления в камере в интервале от 10^{-3} до 10^{-1} Па и за счет градиента температур выделять зоны конденсации газообразных продуктов восстановительного синтеза. В качестве исходных материа-

**Рис. 1.** Зависимости равновесных парциальных давлений p_{CO} от обратной температуры для реакций (8)–(12).

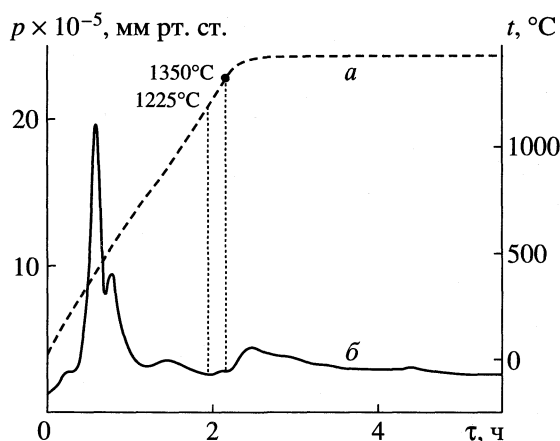


Рис. 2. Режим термической обработки образца $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$ (а) и кривая изменения давления в вакуумной камере (б).

лов использовались оксид алюминия марки (“х. ч.”) и активированный уголь марки “БАУ-А” влажностью до 10 мас. % и зольностью менее 1 мас. %. Содержание углерода в шихте варьировалось от 0 до 35 мас. %, что соответствует изменению x в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}x\text{C}$ от 0 до 4.5 (табл. 3). Смеси готовили сухим помолотом в течение 4 ч в коллоидной яшмовой мельнице. Цилиндрические компакты формовали диаметром 20 мм и высотой 5 мм под давлением от 75 до 100 МПа в пресс-форме из нержавеющей стали на прессе типа ИП-1. В качестве связки использовали 6%-ный водный раствор поливинилового спирта в количестве не более 0.5 мас. % в пересчете на сухое вещество.

Образцы обжигались в условиях динамического вакуума (давление в вакуумной камере $10^{-3}\text{--}10^{-1}$ Па) с изотермической выдержкой при $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Скорость нагревания составляла $300\text{--}500$ К/ч. В данной работе летучие продукты восстановления, конденсирующиеся в холодной зоне, названы конденсированными продуктами или конденсатом, а не улетучившийся твердый остаток – твердыми продуктами восстановления или твердым остатком. Регистрация давления в вакуумной камере осуществлялась с помощью ионизационного манометрического преобразователя ПМИ-10-2, связанного с ионизационно-термопарным вакууметром ВИТ-3. Образцы после термообработки исследовались методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$.

По мере повышения температуры в вакуумной камере наблюдалось изменение давления. На рис. 2 приведена кривая изменения давления в вакуумной камере в процессе термической обработки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$. Наблюдаемое повышение давление в вакуумной камере при низких температурах (до 700°C) связано с удалением связки. Карботерми-

ческое восстановление оксида алюминия становится заметным при $1250\text{--}1450^\circ\text{C}$, что согласуется с термодинамическими расчетами. Зафиксированное повышение давления в вакуумной камере при температурах выше 1250°C объясняется образованием помимо монооксида углерода CO , летучих субоксидов алюминия, в основном по приведенным выше термодинамическим расчетам Al_2O , и газообразного Al , которые участвуют в дальнейшем в формировании продуктов (Al_2O_3 , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_4C_3 , C , Al), собранных в “холодной” зоне рабочего объема (табл. 3).

Увеличение содержания углерода в исходной шихте в исследованном интервале от 0 до 35 мас. % приводит к росту потерь массы при обжиге в условиях вакуума вследствие интенсификации реакций образования газообразных продуктов. Повышение температуры обжига до 1600°C сопровождается возгоном 11 мас. % образца даже без добавления в шихту углерода, что связано, вероятно, с частичным восстановлением Al_2O_3 и образованием газообразных соединений: $\text{Al}(\text{г})$, $\text{O}(\text{г})$, $\text{AlO}(\text{г})$, $\text{Al}_2\text{O}(\text{г})$, $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{г})$ и $\text{O}_2(\text{г})$ [14]. Полного перехода твердых веществ в газовую фазу при 1500°C не наблюдается даже при добавлении к Al_2O_3 35 мас. % углерода, тогда как при 1600°C достаточно введения 20 мас. % C (табл. 3). В твердых остатках образцов, полученных при 1500°C , помимо $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ выявлены небольшие количества Al_4C_3 ; в твердых остатках образцов, полученных при 1600°C , фаза Al_4C_3 не обнаружена (табл. 3), так как при 1600°C становится возможным взаимодействие Al_2O_3 и Al_4C_3 [9], и накопления Al_4C_3 в твердых остатках не наблюдается.

Конденсаты, собранные после обжига в “холодной” части реакционной камеры, представляют собой пористые корки, состоящие из чередующихся зон продуктов различного цвета: от светло-желтого до темно-серого. Согласно расчетам (табл. 2), по мере охлаждения (<1728 К при $p_{\text{CO}} = 10^{-3}$ Па) в первую очередь конденсируются карбиды и оксикарбиды алюминия; ниже 1457 К при $p_{\text{CO}} = 10^{-3}$ Па возможно образование оксида алюминия и металлического алюминия; при более низких температурах (<1268 К при $p_{\text{CO}} = 10^{-3}$ Па) образуется углерод. По данным РФА конденсат, образовавшийся после обжига образца с исходным составом шихты 85 мас. % Al_2O_3 и 15 мас. % C , состоит в основном из металлического алюминия со следами плохо сформированных кристаллических структур $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_4C_3 и содержит аморфный C . Увеличение количества вводимого в шихту углерода до 26 мас. % приводит к увеличению содержания в собранном конденсате Al_2O_3 в форме корунда и уменьшению металлического Al , т.е. процесс конденсации может быть описан реакциями (14) и (17), которые протекают при охлаждении зоны камеры при $1268\text{--}1457$ К при $p = 10^{-3}$ Па. В следовых количествах в возго-

нах обнаружены Al_4C_3 и $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, образование которых происходит по реакциям (13) и (16), протекающих согласно термодинамических расчетам, при большем градиенте температур.

Таким образом, экспериментально установлено, что восстановление оксида алюминия при давлении 10^{-3} – 10^{-1} Па начинается при температурах 1250–1400°C. Полный переход оксида алюминия в газовую фазу при 1600°C происходит при добавлении в шихту более 20 мас. % углерода. Термодинамические расчеты показали, что основными металлосодержащими компонентами газовой фазы при восстановлении оксида алюминия в присутствии углерода являются пар алюминия и его полуоксид. При температурах до 1668 К газообразные продукты первичного взаимодействия оксида алюминия (полуоксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}(\text{г})$ и $\text{Al}(\text{г})$) взаимодействуют с монооксидом углерода с образованием оксида алюминия, металлического алюминия, углеродсодержащих соединений алюминия ($\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_4C_3) и аморфного углерода. Восстановление оксида алюминия с образованием газообразных продуктов в системе Al_2O_3 –C может быть подавлено количественно, если поддерживать парциальное давление CO выше 2.1×10^3 Па в течение обжига при температурах ниже 2000 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Foster L.M., Long G., Hunter M.S. // J. Amer. Ceram. Soc. 1956. V. 39. № 1. P. 1.
2. Worell W.L. // Canad. metallurg quarterly. 1965. V. 4. № 1. P. 87.
3. Yanagida H., Kroger F.A. // J. Amer. Ceram. Soc. 1968. V. 51. № 12. P. 700.
4. Klug F.J., Pasco W.D., Borom M.P. // Microstr. Devel. Aluminum Oxide. 1982. V. 65. № 12. P. 619.
5. Yokakawa H., Fujishige N., Ujiie S. et al. // Trans. Japan Institute of Metals. 1984. V. 25. № 3. P. 187.
6. Lihrmann J.M., Zambetakis T., Daire M. // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 9. P. 1704.
7. Zhang S., Yamaguchi A. // J. Cer. Soc. Jap. 1996. V. 104. № 5. P. 393.
8. Кожевников Г.Н., Водопьянов А.Г. Низшие окислы кремния и алюминия в электрометаллургии. М.: Наука, 1977. С. 145.
9. Водопьянов А.Г., Серебрякова А.В., Кожевников Г.И. // Металлы. 1982. № 1. С. 43.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочное издание в 4-х т. под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейца, В.А. Медведева и др. М.: Наука, 1981.
11. Апончук А.В., Катков О.М., Карпов И.К. // Цветные металлы. 1986. № 6. С. 50.
12. Киреев В.А. // Курс физической химии. М.: Химия, 1975.
13. Голдин Б.А., Грасс В.Э., Рябков Ю.И. // Стекло и керамика. 1998. № 10. С. 25.
14. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. // Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. С. 544.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.979.733:541.1

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ

© 2001 г. М. Б. Березин*, О. М. Чернова**, Н. А. Пашанова*,
Д. Б. Березин**, А. С. Семейкин**

* Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

** Ивановский государственный химико-технологический университет

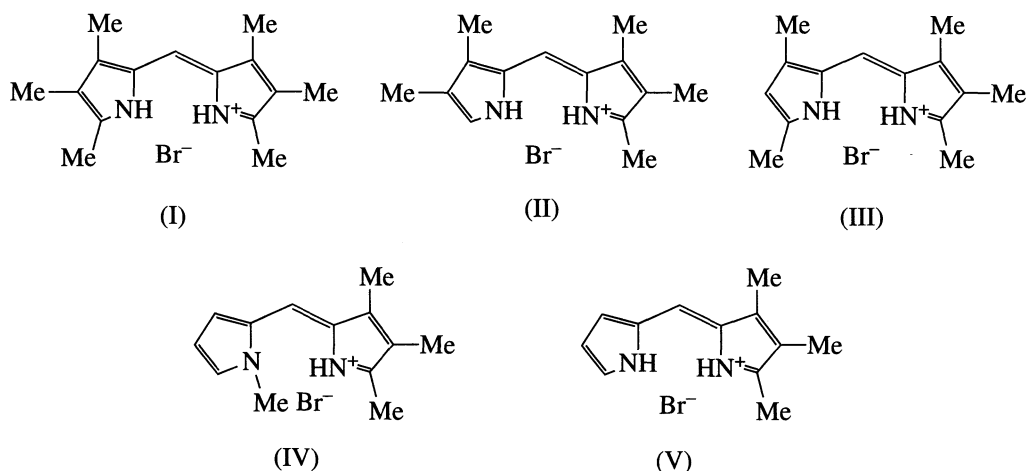
Поступила в редакцию 10.07.2000 г.

Впервые спектрофотометрическим и калориметрическим методами при 298.15 К изучены спектральные и сольватационные характеристики гидробромидов 3,3',4,4',5,5'-гексаметилдипирролилметена-2,2', 3,3',4,4',5'-пентаметилдипирролилметена-2,2',3,3',4,4',5,5'-пентаметилдипирролилметена-2,2',1',3,4,5-тетраметилдипирролилметена-2,2', 3,4,5-триметилдипирролилметена-2,2' в бензоле, *n*-пропаноле, хлороформе, пиридине и *N,N*-диметилформамиде. Рассчитаны изменения энтальпии относительной сольватации синтезированных соединений.

Учитывая решающую роль порфиринов (хлорофилла, гемина, витамина В₁₂ и других) при фотосинтезе и поддержании жизни на Земле, а также то, что практически все процессы, происходящие с участием порфиринов, протекают в жидких средах, очевидна необходимость изучения сольватационных характеристик не только самих порфиринов, но и составляющих их более простых фрагментов, в частности, дипирролилметенов. К настоящему времени сведения о закономерностях влияния молекулярной структуры на физико-химические

свойства дипирролилметенов немногочисленны [1–4], хотя они могут быть полезны при разработке методов синтеза новых порфириновых структур и выяснении механизмов метаболизма порфиринов в живых организмах.

Синтезированные объекты исследования (I–V) представляют собой сложные сопряженные системы, состоящие из двух пиррольных ядер, содержащих метильные группы в различных положениях молекулы



Указанные соединения отличаются положением и количеством заместителей, а, следовательно, их влиянием на центры универсальной и специфической сольватации. Наличие NH-групп в молекуле дипирролилметена предполагает сольватацию электронодонорными (протоноакцепторными) рас-

творителями. Третичные атомы азота ($-N=$) способствуют взаимодействию молекул дипирролилметенов с протонодонорными растворителями, а наличие сопряженной системы π -связей создает условия для сольватации молекулами ароматических растворителей. Исходя из этого были выбра-

Таблица 1. Спектры ПМР метилзамещенных гидробромидов дипирролилметенов (CDCl_3)

Соединение	1-NH	1'-NH	<i>ms</i>	3	3'	4	4'	5	5'
I	12.919	12.919	7.019	2.248	2.248	1.972	1.972	2.643	2.643
II	12.931	12.795	7.150	2.289	2.276	2.057	1.998	2.695	7.517
III	13.076	12.940	7.046	2.346	2.260	1.986	6.129	2.671	2.671
IV	13.017	13.919	7.295	2.350	7.191	1.973	6.519	2.834	8.805
V	13.530	13.351	7.199	2.291	7.096	2.022	6.503	2.746	7.699

ны: бензол (инертный апротонный растворитель), диметилформамид, пиридин (электронодонорные) и пропанол, хлороформ (протонодонорные растворители).

Синтез дипирролилметенов проводили конденсацией 2-формилпиррола с 2,3,4-триметилпирролом в метаноле в присутствии HBr [3]. В результате были получены дипирролилметены и их аналоги в виде гидробромидов. Спектры ПМР синтезированных соединений приведены в табл. 1. Перед экспериментом соединения дополнительно перекристаллизовывали из смеси хлористый метилен–метанол и высушивали в вакууме при 350 К до постоянной массы. Растворители подготавливали по методикам [5]. Содержание воды, которое не превышало 0.02%, контролировали титрованием по Фишеру. Термохимические измерения проводили на прецизионном калориметре с изотермической оболочкой переменной температуры [6]. Относительная ошибка измерения составляла $\pm 5\%$. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord M-40 в одинаковых для всех соединений условиях (298.15 К, молярность раствора $\sim 5 \times 10^{-5}$). Экспериментальные данные приведены в табл. 2–4.

Молекула дипирролилметена представляет собой сложную хромофорную систему, о чем свидетельствует наличие полос поглощения в видимой области электронного спектра (табл. 2), характерного для их растворов в органических растворителях. В гидробромиде дипирролилметенов протон, делокализованный на азатрупах пиррольных колец, выступает в роли аукохрома, поляризующего молекулу хромофора [7]. Изменение количества и места вступления функциональных заместителей в молекулах существенно влияет на их электронные спектры поглощения и другие физико-химические свойства.

Гексаметилзамещенный дипирролилметен (I) представляет собой симметричную структуру, в которой избыточный положительный заряд от Н-атома HBr делокализован по обоим пиррольным ядрам. Сборка моделей Стюарта–Бриглеба показала, что любые изменения в структуре такой молекулы могут вызвать конформационные перестройки и изменение поляризуемости. Из данных табл. 2 видно, что уменьшение числа метильных

групп в молекулах (I–V) приводит к гипсохромному (на 20 нм) смещению полосы поглощения в электронном спектре и изменению ее интенсивности (данные приведены для растворов в хлористом метиле). Удаление всего лишь одного заместителя (II, III) гипсохромно смещает полосу поглощения на 6–8 нм по сравнению с (I). Изменение обусловлено высокой поляризуемостью несовершенной по сравнению с ароматами ароматической π -системы пирролов [8]. По этой причине существенно сказывается на свойствах хромофора даже изменение положения заместителей при сохранении их числа.

Таблица 2. Положение (λ_1 , нм) и интенсивность ($\epsilon \times 10^{-3}$) первой полосы поглощения дипирролилметенов гидробромидов в хлористом метиле

Соединение	λ_1	$\epsilon \times 10^{-3}$
I	486	98.6
II	480	76.0
III	478	95.8
IV	479	37.9
V	465	76.0

Таблица 3. Положение полос поглощения дипирролилметенов и их аналогов в электронных спектрах (λ , нм, $m_{\text{p-ра}} \sim 5 \times 10^{-5}$ моль kg^{-1})

Соединение	PrOH	CHCl_3	ДМФА	Py	C_6H_6
I	478	473	435	448	484
	361	362			364
II	463	473	415	421	479
	371	370			425
III	468	466	428	434	474
	356	354			361
IV	474	476	402	433	485
	376	378			382
V	463	455	390	400	462
	401	374			

Таблица 4. Стандартные изменения энтальпии при растворении и энтальпии переноса (значения даны в скобках) гидробромидов дипирролилметенов и их аналогов (кДж моль⁻¹)

Соединение	PrOH	CHCl ₃		ДМФА		Py		C ₆ H ₆	
I	35.1 ±1.1	4.8 ±0.3	(-30.3)	18.5 ±0.5	(-16.6)	10.7 ±1.8	(-24.7)	20.5 ±0.7	(-14.6)
II		4.7 ±0.7		9.2 ±1.0		13.5 ±1.4			
III	23.3 ±1.5	10.0 ±1.2	(-13.3)	3.5 ±0.3	(-19.8)	18.9 ±1.3	(-4.4)	30.3 ±3.0	(7.0)
IV	21.7 ±2.0	0 ±1.5	(-21.7)	7.1 ±0.5	(-14.6)	-16.7 ±1.2	(-38.4)	6.7 ±0.5	(-15.0)
V	16.9 ±1.1	8.3 ±0.8	(-8.6)	5.3 ±0.5	(-11.6)	18.7 ±0.5	(1.8)	4.0 ±0.4	(-12.9)

Так, свободное (незамещенное) α- или β-положение в одном пиррольном фрагменте (II–III) незначительно влияет на положение полосы поглощения, но сильно изменяет ее интенсивность, что свидетельствует о неравноценности α- и β-положений пиррольных ядер, включенных в общую систему сопряжения дипирролилметена, вследствие неодинакового электронного воздействия мостиковой метиленовой группы =CH-. N-метилзамещение в молекуле дипирролилметена (IV) практически не изменяет энергию поглощенного кванта света, но значительно снижает вероятность поглощения. Эти факты могут означать, что делокализация заряда H⁺ по пиррольным ядрам в N-метилпроизводном дипирролилметене сохраняется.

Не менее специфично влияние природы растворителя на электронные спектры рассмотренных соединений. В табл. 3 приведены данные о положении полос поглощения в электронных спектрах дипирролилметенов в органических растворителях различной природы. Первая (длинноволновая) полоса поглощения дипирролилметенов гидробромидов I–IV в растворах по высокой интенсивности, гипсохромному сдвигу при замене неполярного растворителя (бензол) на полярный (пропанол и др.), напоминает полосу ππ-перехода. Вторая, малоинтенсивная полоса также претерпевает в этом случае гипсохромный сдвиг. Однако, она, как правило, исчезает в протоноакцепторных растворителях (ДМФА, пиридин), где, как мы предполагаем, происходит отщепление молекулы HBr.

Можно считать [7], что изменение сольватации возбужденного состояния вносит основной вклад в изменение электронного спектра. Сравнение положения первой полосы в неполярном и полярных растворителях (табл. 3) показывает, что в зависимости от строения дипирролилметена гидробромид переход молекулы в возбужденное

состояние практически всегда сопровождается уменьшением диполя ее π-электронного облака. В протоноакцепторных растворителях типа пиридина и ДМФА растворение гидробромидов дипирролилметенов сопровождается отщеплением HBr, в результате наблюдается электронный спектр, характерный для свободных оснований дипирролилметенов [4]. Сравнение данных в ДМФА и пиридине для этих соединений показывает, что для дипирролилметенов (оснований) характерен значительный сольватохромный эффект даже в растворителях, близких по природе. Полоса поглощения пиридиновых растворов дипирролилметенов и их аналогов смещается bathochromно по сравнению с ДМФА, что, вероятно связано с их сольватацией π-дефицитным пиридином по π,π*-типу. Наблюдается сложная зависимость положения полос в электронных спектрах соединений (I–V) от структуры вследствие наложения электронных и стерических эффектов функциональных заместителей.

Исследование изменения молярных энтальпий растворения $\Delta H_{\text{pc}}^m = f(m)$ соединений I–V показало независимость (в пределах ошибки измерения) ΔH_{pc}^m от концентрации растворенного пигмента в области выбранных рабочих концентраций (10⁻⁵–10⁻⁴ моль/кг). В табл. 4 приведены экспериментальные значения стандартных изменений энтальпии при растворении ($\Delta H_{\text{pc}}^\circ$, как среднее значение из пяти измерений ΔH_{pc}^m) и переноса ($\Delta H_{\text{пер}}^\circ$) изученных соединений из пропанола в другие органические растворители. Следует ожидать, что дипирролилметены гидробромиды имеют кристаллическую решетку различной прочности, неодинаковый эффективный объем моле-

кулы и различаются энергией межмолекулярных взаимодействий.

Тепловой эффект растворения дипирролилметенов, как и для порфиринов [9], определяется следующим образом

$$\Delta H_{\text{рс}}^{\circ} = \Delta H_{\text{кр}}^{\circ} + \Delta H_{\text{сольв}}^{\circ} + \Delta H_{\text{конф}}^{\circ},$$

где $\Delta H_{\text{кр}}^{\circ}$ – энергия кристаллической решетки, $\Delta H_{\text{сольв}}^{\circ}$ – энергия сольватации, $\Delta H_{\text{конф}}^{\circ}$ – энергия конформационных изменений, связанная с различием формы гетероцикла и функциональных групп в твердой фазе и в растворе. Поскольку энергии кристаллических решеток изученных нами соединений неизвестны, то анализ энтальпийных характеристик растворения целесообразно вести, используя энтальпии переноса из слабо-сольватирующего растворителя в исследуемый.

Экспериментальные данные (табл. 4) указывают на сильную зависимость изменения энтальпии взаимодействия вещество–растворитель от строения, вплоть до нерастворимости некоторых из них в бензоле. В связи с этим энтальпии переноса рассчитаны не из бензола, обычно принимаемого за стандартный растворитель [9], а из пропанола. Пропанол в данном случае оказался наименее сольватирующим по отношению к большинству изученных соединений, поскольку энтальпии растворения в нем наиболее положительны. Вероятно, это связано со структурированностью пропанола и определенными энергетическими затратами на создание полости в структуре чистого растворителя. По-видимому, в этом случае энергетические затраты для создания полости столь велики, что не покрываются энтальпийным вкладом сольватации поляризованных молекул дипирролилметенов гидробромидов и их аналогов полярным пропанолом. В ряду дипирролилметенов (I–V) наибольший эффективный объем молекулы, очевидно, имеет гексаметилзамещенный дипирролилметен (I), а наименьший – (V), не имеющий заместителей в одном из пиррольных фрагментов. Таким образом, эндотермичность растворения дипирролилметенов в пропаноле уменьшается в ряду: I > III > IV > V.

В ходе эксперимента выяснилось, что даже незначительные структурные изменения в молекуле хромофора резко меняют его сольватационные характеристики. Например, при переходе от гексаметилзамещенного дипирролилметена (I) к 3,3',4,4',5'-пентаметилдипирролилметену (II), по-

следний становится практически нерастворим в пропаноле и бензоле, в то время как его β -незамещенный аналог (III) растворим в обоих растворителях значительно лучше.

Хлороформ, как протонодонорный растворитель, может сольватировать молекулы дипирролилметенов гидробромидов за счет образования водородных связей $\text{Br} \cdots \text{HSCl}_3$. Для этого необходима высокая делокализация бромид-иона и, соответственно, протона по пиррольным ядрам. На основании энтальпий переноса дипирролилметенов в хлороформ (табл. 4) и сделанного допущения, можно предположить, что протон наиболее делокализован в симметрично замещенном соединении (I) и наименее – в (V), что находится в согласии с данными электронных спектров поглощения. Таким образом, можно полагать, что степень делокализации протона по пиррольным ядрам молекулы дипирролилметена уменьшается в ряду соединений: I > IV > III > V.

Как упоминалось выше, взаимодействие гидробромидов дипирролилметенов с протоноакцепторными растворителями, по-видимому, сопровождается отщеплением HBr , а также π - π -взаимодействиями в случае пиридина. Высокие значения энтальпий переноса N-метилзамещенного дипирролилметена (IV) в пиридин обусловлены донирующим воздействием метильной группы, непосредственно связанной с атомом азота и усилением взаимодействий IV – пиридин по π - π -типу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Falk H. The Chemistry of linear oligopyrroles and bile pigments. Wien; N.Y.: Springer, 1989. 621 p.
2. Березин М.Б., Семейкин А.С., Антина Е.В. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 12. С. 2040.
3. Лебедева Н.Ш., Антина Е.В., Березин М.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 7. С. 1141–1146.
4. Пашанова Н.А., Семейкин А.С., Березин М.Б. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 9. С. 1537.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 437 с.
6. Абросимов В.К., Королев В.В. / В кн.: Экспериментальные методы химии растворов. М.: Наука, 1995. С. 239.
7. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных соединений. Л.: Наука, 1967. 616 с.
8. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Высш. шк., 1999. 768 с.
9. Березин М.Б., Крестов Ал.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 3. С. 473.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ MHgO_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

© 2001 г. А. С. Монаенкова, Л. А. Тифлова, А. А. Попова, А. В. Игнатов, В. А. Алешин

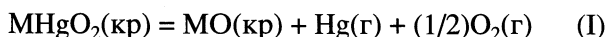
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 11.07.2000 г.

В герметичном качающемся калориметре при 298.15 К измерены энтальпии реакции сложных оксидов MHgO_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) с соляной кислотой. Образцы MHgO_2 , полученные путем твердофазного синтеза из простых оксидов, охарактеризованы с помощью методов рентгенофазового и химического анализа. По результатам измерения с привлечением литературных данных рассчитаны стандартные энтальпии образования указанных соединений.

Настоящая работа – часть систематических исследований термохимических свойств основных фаз в системе Hg-Ba-Ca-Cu-O и посвящена определению энтальпии образования меркуратов кальция, стронция и бария MHgO_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Меркураты кальция и бария образуются в качестве примесей в процессе синтеза высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), найденных в указанной системе. Термодинамические, в частности, термохимические свойства меркуратов щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) необходимы для оптимизации условий протекания направленного синтеза ртутьсодержащих ВТСП. Изучение термохимических свойств меркуратов ЩЗМ, включая и меркурат стронция SrHgO_2 , имеет и самостоятельный интерес.

В ряде работ величины энтальпий образования MHgO_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) получены с большой погрешностью [1–5] и имеют скорее оценочный характер. В [1] исследована температурная зависимость константы диссоциации меркуратов Ca , Sr и Ba по реакции



в интервале 888–1013 К с использованием метода обратимой термогравиметрии при фиксированных парциальных давлениях кислорода и ртути. Энтальпии этой реакции в указанном температурном интервале и при 298.15 К найдены с достаточно большой относительной погрешностью. Рассчитанные в [1] энтальпии образования исследуемых меркуратов ЩЗМ из оксидов ($\Delta_{\text{ox}} H_{298.15}^\circ$) и элементов ($\Delta_{\text{f}} H_{298.15}^\circ$) представлены в табл. 1. Для изучения температурной зависимости константы равновесия не требуется получения однофазных образцов MHgO_2 . Используемые оксиды ртути и ЩЗМ содержали 99.9% основного вещества.

Энтальпия образования CaHgO_2 [2, 3] определена из данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В работах [2, 3] фазовый состав исследуемого образца CaHgO_2 контролировался с помощью методов рентгенофазового (РФА) и химического анализа и соответствовал стехиометрическому. Высокая погрешность величины $\Delta_{\text{ox}} H_{298.15}^\circ$, найденной в этих работах, по-видимому, связана с особенностями метода ДСК, который не всегда дает возможность однозначно интерпретировать определяемые тепловые эффекты [2, 3]. В работе [4] из данных ДСК определена величина $\Delta_{\text{ox}} H_{298.15}^\circ$ для BaHgO_2 , но, к сожалению, не приведены характеристики использованного образца BaHgO_2 и величина $\Delta_{\text{ox}} H_{298.15}^\circ$ приводится без погрешности. Отметим также, что в авторах [5] из данных по давлению насыщенного пара над меркуратом кальция оценена стандартная энтальпия образования $\Delta_{\text{f}} H_{298.15}^\circ$ (CaHgO_2) = –712 кДж/моль, которая приводится без погрешности.

Как видно из табл. 1, термодинамические данные, полученные разными методами, существенно различаются между собой. Так, значения энтальпий образования, рассчитанные из данных

Таблица 1. Стандартные энтальпии (кДж/моль) образования фаз MHgO_2 из оксидов и элементов по данным [1]

М	$-\Delta_{\text{ox}} H_{298.15}^\circ$	$-\Delta_{\text{f}} H_{298.15}^\circ$
Ca	39 ± 10	765 ± 10
	25.3 ± 9.9 [2.3]	712 [5]
Sr	57 ± 17	740 ± 17
Ba	63 ± 14	701 ± 14
	41.3 [4]	–

ДСК, на 15–20 кДж/моль, отличаются от приведенных в [1]. Таким образом, имеющиеся термодинамические данные по энтальпиям образования меркуратов нуждаются в уточнении.

Цель настоящей работы заключается в прецизионном определении энтальпий образования меркуратов кальция, стронция и бария методом калориметрии растворения с использованием высокочувствительной калориметрической аппаратуры. Поскольку надежность данных калориметрических исследований определяется также и чистотой использованных веществ, особое внимание в работе уделялось синтезу и анализу изученных меркуратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Меркураты Ca, Sr, и Ba получали методом твердофазного синтеза из HgO (красн.) марки “ч.д.а.” и оксидов ЩЗМ, предварительно полученных путем термического разложения CaCO_3 (“ч.д.а.”), SrCO_3 (“ч.д.а.”) и BaCO_3 (“ос.ч.”) в вакууме (1.3 Па) при 1173, 1373 и 1373 К соответственно. Полученные оксиды ЩЗМ не содержали посторонних фаз по данным РФА. Синтез меркуратов MHgO_2 (M = Ca, Sr, Ba) проводили из стехиометрической смеси оксида ЩЗМ и оксида ртути в запаянных под вакуумом кварцевых ампулах при 973 К. Так как реакция синтеза меркуратов ЩЗМ обратима, то для получения этих соединений в ампуле создавали давление, превышающее давление диссоциации. Давление в ампуле задавали гетерогенным равновесием (I) при температуре, превышающей температуру синтеза. Для получения газообразной фазы заданного состава в противоположный конец ампулы, нагретый до 1023 К, предварительно помещали смесь оксида ЩЗМ и оксида ртути в молярном отношении 1 : 0.5. В этом случае, согласно данным [1], при 973 К возможно существование только одной конденсированной фазы состава MHgO_2 .

Следует отметить, что для предотвращения взаимодействия твердого оксида бария с кварцем синтез BaHgO_2 проводили в алундовых тиглях, которые устанавливали в ампуле. Так как оксиды кальция и стронция менее активны по отношению к кварцу, то синтез соответствующих меркуратов осуществляли без использования тиглей. В этом случае исходные смеси оксидов предварительно прессовали в сухой камере и в виде таблеток помещали в ампулу. Кварцевую ампулу помещали в печь для поддержания на концах ампулы указанных температур. Чтобы избежать резкого увеличения давления газов, образующихся в реакции синтеза, ампулу медленно в течение суток нагревали до температуры синтеза, выдерживали при этой температуре 4 сут для полного протекания реакции и охлаждали до комнатной температуры в выключенной печи. Количество получен-

ного меркурата составляло 1.0–1.5 г. Так как оксиды и меркураты ЩЗМ легко взаимодействуют с влагой воздуха и углекислым газом, то все необходимые операции с этими веществами проводили только в сухой камере, заполненной аргоном или азотом.

Фазовые составы синтезированных соединений контролировали методом РФА. Съемку образцов производили под пленкой (для исключения контакта с H_2O и CO_2) в камере-монокроматоре Гинье FR-552 (CuK_{α_1} -излучение, $\lambda = 0.154056$ нм) при комнатной температуре с использованием германия в качестве внутреннего стандарта. По данным РФА синтезированные соединения представляли собой индивидуальные фазы состава MHgO_2 .

Химический состав полученных соединений контролировали по содержанию ртути в образце методом роданометрического титрования. В качестве стандарта использовали HgO (красн.). Пробы анализируемых веществ и стандарта брали в одинаковых условиях в сухой камере в пластиковых конических микропробирках с герметичными крышками и взвешивали на аналитических весах Sartorius с точностью 0.00002 г. Из каждого образца брали по 2–3 пробы. Химический состав в пределах погрешностей роданометрического титрования соответствовал стехиометрическому.

Энтальпии реакций меркуратов кальция, стронция и бария с 1.07 н соляной кислотой проводили в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой при 298.15 К. Подробное описание установки и методики работы на ней приведено в [6, 7]. Калориметрический сосуд ($V = 80$ см³), изготовленный из титана, заполняли 1.07 н. соляной кислоты 55.000 ± 0.003 г. Исследуемые вещества помещали в стеклянные герметизированные ампулы, которые разбивали в начале главного периода калориметрического опыта. Наполнение ампул и их герметизацию осуществляли в сухой камере в атмосфере азота. Взвешивание образцов выполняли на весах фирмы Sartorius с точностью 0.00002 г.

Подъем температуры в опыте измеряли с помощью медного термометра сопротивления ($R_{298.15} = 223.90$ Ом, 1 Ом = 1.05 К), включенного в мостовую схему. В качестве нуль-инструмента использовали микровольтмикроамперметр Ф-116/2, в схему которого был подключен автоматический самопишущий потенциометр КСП-4, записывающий изменение температуры калориметра в течение всего опыта. Термометрическая чувствительность установки была 3×10^{-5} К/мм шкалы записывающего прибора. Термостатирование воды в оболочке осуществлялось автоматически с точностью 5×10^{-3} К.

Тепловое значение калориметрической системы определяли электрическим способом при по-

Таблица 2. Результаты измерения энтальпий (кДж/моль) реакций меркуратов кальция, стронция и бария с 1.07 н. соляной кислотой при 298.15K

№	ΔR , Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta H$
CaHgO₂				
1*	0.13467	0.03862	35.714	252.15
2*	0.10436	0.02950	27.676	255.81
3*	0.10516	0.03023	27.888	251.55
4*	0.09864	0.02772	26.159	257.31
5*	0.11640	0.03359	30.869	250.58
6	0.16428	0.06126	56.603	251.94
7	0.10545	0.03928	36.333	252.21
8	0.06629	0.02436	22.840	255.66
			среднее	253.4 ± 2.1
SrHgO₂				
1	0.15509	0.06041	53.436	283.24
2	0.04996	0.01935	17.214	284.86
3	0.18552	0.07112	63.921	287.80
4	0.16061	0.06278	55.338	282.25
5	0.13839	0.05358	47.682	284.96
6	0.10895	0.04206	37.539	285.79
			среднее	284.8 ± 2.1
BaHgO₂				
1	0.26755	0.11126	92.184	306.50
2	0.27036	0.11283	93.153	305.42
3	0.18624	0.07850	64.169	302.39
4	0.02522	0.01045	8.6896	307.61
5	0.12759	0.05356	43.961	303.63
6	0.06733	0.02831	23.199	303.14
			среднее	304.8 ± 2.2

* Опыты выполнены с другим медным термометром сопротивления ($R_{298.15} = 237.39$ Ом, 1 Ом = 1.01 K), тепловое значение $W = 265.20 \pm 0.15$ Дж/Ом.

Таблица 3. Стандартные энтальпии (кДж/моль) образования фаз $MHgO_2$ из оксидов и элементов

M	$-\Delta_{ox} H_{298.15}^\circ$	$-\Delta_f H_{298.15}^\circ$
Ca	32.5 ± 2.2	758.5 ± 2.4
Sr	50.4 ± 2.2	733.4 ± 2.4
Ba	59.6 ± 2.4	698.6 ± 3.0

мощи потенциометрической схемы с точностью до нескольких сотых долей процента. Напряжение на нагревателе и образцовой катушке ($R = 1.0000$, Ом) измеряли высокоомным потенциометром Р-363-2 класса точности 0.002%. Время пропускания тока измеряли частотомером-хронометром Ф-5080 с точностью 0.002 с. Величину теплового значения калориметра (W) определяли

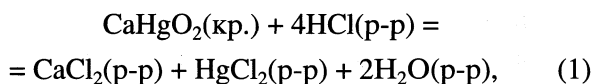
в серии из шести опытов (344.55 ± 0.25 Дж/Ом). Доверительные интервалы здесь и далее рассчитаны с вероятностью 95%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

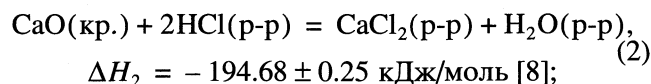
Результаты измерения энтальпий реакций меркуратов кальция, стронция и бария с соляной кислотой представлены в табл. 2, где приняты следующие обозначения: ΔR – исправленный подъем температуры в опыте с учетом поправки на теплообмен, рассчитанной по формуле Реньо–Пфаундлера–Усова [6, 7], g – масса образца, Q – тепловой эффект в опыте, ΔH – изменение энтальпии в реакции.

По полученным данным с привлечением найденной нами ранее энтальпии реакции HgO (красн.) с 1.07 н. HCl , а также необходимых литературных данных [8–12], рассчитаны стандартные энтальпии образования из оксидов ($\Delta_{ox} H_{298.15}^\circ$) и из элементов ($\Delta_f H_{298.15}^\circ$) для фаз $MHgO_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$). Все полученные величины представлены в табл. 3.

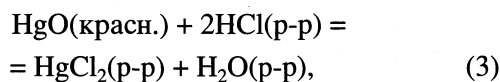
Расчет величин $\Delta_{ox} H_{298.15}^\circ$ проводили с использованием системы термохимических уравнений. В качестве примера приведен термохимический цикл, составленный для расчета стандартной энтальпии образования фазы $CaHgO_2$ из оксидов



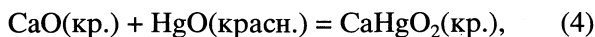
$\Delta H_1 = -253.4 \pm 2.1$ кДж/моль [настоящая работа];



$\Delta H_2 = -194.68 \pm 0.25$ кДж/моль [8];



$\Delta H_3 = -91.25 \pm 0.39$ кДж/моль [9];



$$\Delta H_4 = \Delta_{ox} H_{298.15}^\circ CaHgO_2(кр.) = \\ = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = -32.5 \pm 2.2 \text{ кДж/моль.}$$

Здесь ΔH_1 – измеренная в настоящей работе энтальпия реакции $CaHgO_2$ с 1.07 н. HCl , а ΔH_2 и ΔH_3 – необходимые для расчета надежные литературные данные. Во всех реакциях слово раствор (р-р) относится к состоянию растворов соответствующих соединений в избытке 1.07 н. соляной кислоты. При расчете учитывали, что энтальпия образования конечного раствора в реакции (1) равна сумме энтальпий образования конечных растворов в реакциях (2) и (3). Энтальпией смешения солянокислых растворов хлоридов ртути и кальция можно пренебречь, так как количество этих солей в растворах незначительно на

фоне большого избытка соляной кислоты. Расчет суммарной погрешности энтальпий образования во всех термохимических циклах проводился по формуле $\sigma = \sum \sigma_i^2$, где σ_i – погрешность использованных величин. При расчете величин $\Delta_{\text{ox}} H_{298.15}^\circ$ для фаз SrHgO_2 и BaHgO_2 использовали надежные литературные данные по энтальпиям реакций с соляной кислотой SrO (-243.93 ± 0.33 кДж/моль [10]) и BaO (-273.17 ± 0.96 кДж/моль [11]).

Стандартные энтальпии образования фаз MHgO_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) из элементов рассчитывали на основании найденных величин $\Delta_{\text{ox}} H_{298.15}^\circ$ с привлечением надежных литературных данных по энтальпиям образования оксида кальция (-635.09 ± 0.96 кДж/моль [12]), оксида стронция (-592.15 ± 0.86 кДж/моль [10]), оксида бария (-548.05 ± 1.74 кДж/моль [10,11]) и оксида ртути (красн.) (-90.88 ± 0.10 кДж/моль [12]).

Прецизионное определение энтальпий образования меркураторов ЩЗМ из оксидов и элементов при 298.15 К проведено впервые. Отметим, что к полученным нами значениям энтальпий образования меркураторов наиболее близки величины, рассчитанные из термогравиметрических данных [1]. Результаты термогравиметрии [1] подтверждают тенденцию изменения абсолютных величин энтальпий образования изученных меркураторов, что позволяет использовать этот метод для проведения термодинамического исследования в тех случаях, когда постановка прецизионного калориметрического эксперимента невозможна, например, при высоких температурах, в случаях, когда получение однофазных образцов веществ представляет сложную проблему или вещества обладают низкой растворимостью.

Как видно из табл. 3, численные значения полученных нами энтальпий образования из оксидов и элементов в ряду меркураторов ЩЗМ в пределах их погрешностей существенно различны. Следует отметить, что по отношению к возмож-

ной реакции разложения на оксиды при 298.15 К меркуратор бария является самым термодинамически устойчивым соединением в ряду $\text{BaHgO}_2 > \text{SrHgO}_2 > \text{CaHgO}_2$, поскольку энтропийный фактор для твердофазных реакций не играет существенной роли при этих условиях. Известно, что аналогичная закономерность наблюдается для других кислородсодержащих соединений подгруппы кальция, например, для сульфатов, силикатов и карбонатов [12].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-32052 и № 00-03-32379).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mikhailova D.A., Alyoshin V.A., Antipov E.V., Karpinsky J.* // J. Solid State Chemistry. 1999. V. 146. P. 151.
2. *Горбачева М.В., Майорова А.Ф., Мудрецова С.Н., Ковба М.Л.* // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 138.
3. *Майорова А.Ф., Мудрецова С.Н., Горбачева М.В. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. № 2. С. 75–77.
4. *Sedmidubsky D., Leitner J., Knizer K. et al.* // Physica C. 2000. V. 329. P. 191.
5. *Sin A., Cunha A.G., Galleja A. et al.* // Ibid. 1998. V. 306. P. 34.
6. *Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Пашилова Е.Б.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.
7. *Воробьев А.Ф., Бройер А.Ф., Скуратов С.М.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 3. С. 922.
8. *Taylor K., Wells L.* // J. Res. NBS. 1938. V. 21. № 1. P. 133.
9. *Монаенкова А.С., Попова А.А., Тифлова Л.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 213.
10. *Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M., Ouweltjes W.* // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. P. 991.
11. *Fithgibbon G.C., Hubber E.J., Holley H.A.* // Ibid. 1973. V. 5. P. 577.
12. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965–1982. Вып. 1–10.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 543.422:541.459:541.571.9

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И АССОЦИИ В РАСТВОРАХ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМИЛА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2001 г. А. Б. Ремизов, Н. Н. Батыршин, И. А. Суворова, Р. А. Скочилов, Х. Э. Харлампи

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 11.07.2000 г.

Методом ИК-спектроскопии ($3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, $20\text{--}80^\circ\text{C}$) изучены внутреннее вращение и ассоциации гидропероксида в растворах в декане, четыреххлористом углероде и хлорбензоле. При анализе экспериментальных данных использовался факторный анализ и разложение сложного контура на составляющие аналитические контуры. Найдены величины констант ди- и тримеризации, а также термодинамические параметры самоассоциатов. Показано существование смеси *гош*-1- и *гош*-2-конформаций мономерных молекул гидропероксида (ГПК) в неполярных растворителях и определена их разность энтальпий. Обнаружено межмолекулярное взаимодействие молекул ГПК и растворителя (хлорбензол и четыреххлористый углерод).

Изучение процессов ассоциации гидропероксидов позволяет полнее оценить результаты, получаемые при проведении жидкофазного окисления углеводородов, а также делать прогнозы по коренному усовершенствованию этого процесса [1–6]. Константы и энергии ассоциации гидропероксидов углеводородов впервые были получены при исследовании ИК-спектров растворов гидропероксида третичного бутила [7]. В дальнейшем самоассоциация гидропероксидов кумила $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OON}$ (ГПК), *трет*-бутила и *трет*-амила изучалась методами ЯМР и ИК-спектроскопии [3, 8, 9]. Внутримолекулярная водородная связь в ГПК исследовалась методом ИК-спектроскопии [10]. Однако при анализе экспериментальных данных по ИК-спектроскопии не использовалась компьютерная обработка спектров, не были получены сведения о растворах ГПК в насыщенных углеводородах, недостаточно рассмотрено внутреннее вращение ГПК, вследствие чего недостаточны и противоречивы данные по константам равновесия и термодинамическим параметрам ассоциатов.

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии изучены внутреннее вращение и ассоциации ГПК в растворах в декане, четыреххлористом углероде и хлорбензоле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГПК был очищен через натриевую соль по известной методике [11]. Концентрация ГПК составляла 6.785 моль/л (иодометрия). ИК-спектры получены на спектрометрах Specord M-80, который был состыкован с PC, и Bruker 22 “Vector”. Спектральная ширина щели составляла $1.5\text{--}2\text{ см}^{-1}$. Поскольку наименьшие ширины изучаемых полос были $\sim 10\text{ см}^{-1}$, учет аппаратных искажений

прибора не проводился. Для изучения влияния температуры на ИК-спектры в температурном интервале $20\text{--}85^\circ\text{C}$ использовались стандартные кюветы, термостатируемые с точностью $\pm 0.3\text{ К}$.

При анализе ИК-спектров использовался факторный анализ (ФА) в сочетании с разложением экспериментальных спектральных контуров на аналитические контуры. В среде MathCad 7 Pro была составлена программа по определению из ИК-спектров с помощью ФА числа независимых поглощающих компонент, входящих в состав сложной смеси [12–15]. Каждый ИК-спектр в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ задавался в виде 200 точек с координатами оптическая плотность – длина волны (см^{-1}). Спектр растворителя вычитался. Из спектров нескольких растворов с различной концентрацией ГПК (пакет спектров) создавалась матрица экспериментальных данных (A). Далее получалась матрица центрированных переменных $X_{ij} = A_{ij} - \langle A_j \rangle$, представляющая из себя исходную матрицу (A), из каждого столбца которой вычтено среднее значение соответствующего столбца $j(\langle A_j \rangle)$. Затем находилась матрица ковариации (N) = $(X)^T(X)$. Например, в случае спектров 10-ти растворов получается матрица (A) размерностью 200×10 и матрица (N) размерностью 10×10 . После этого вычислялись собственные значения λ и собственные векторы U матрицы (N) и находилась доля информации в каждом факторе $V_j = \lambda_j / \sum_{i=1}^n \lambda_i$ и суммарная доля информации $W_j = \sum_{p=1}^j \lambda_p / \sum_{i=1}^n \lambda_i$.

Окончательный вывод о числе факторов можно сделать по сопоставлению качества воспроизведения исходных данных по l -факторам с пределами экспериментальной ошибки. Для этого вы-

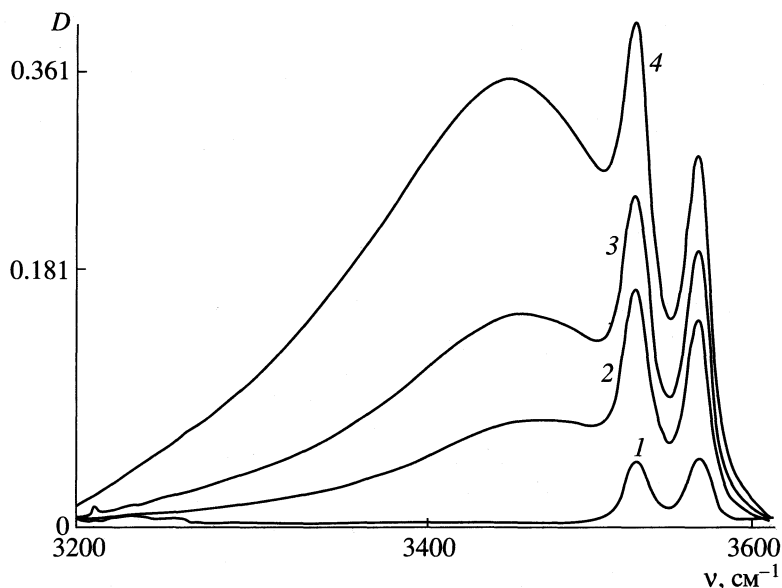


Рис. 1. ИК-спектры растворов ГПК в декане (25°C), $c_0 = 0.01$ (1), 0.1 (2), 0.15 (3) и 0.225 моль/л (4).

числялась матрица данных в новом векторном пространстве (U): $(Y) = (X) \cdot (U)$, а затем из полученной матрицы воспроизводилась матрица (X) сначала по одному фактору, затем по двум, трем и т.д. О качестве воспроизводимости можно судить по матрице ошибок $(E) = (X) - (XI)$, которая показывает насколько не совпадают воспроизведенная по l факторам матрица (XI) и матрица исходных данных (X). Оптимальное число факторов будет соответствовать моменту, когда среднеквадратичная ошибка (СКО) достигнет $1/3$ от экспериментального шума и перестанет существенно меняться при дальнейшем росте l . Чтобы выяснить, какие собственные значения можно считать нулевыми, использовался также метод [13], согласно которому на спектры накладывался шум, равный экспериментальному ($\sim \pm 0.005$) и выяснялось, какие из собственных значений изменились более чем в два раза. Их можно считать обусловленными шумом и равными нулю.

Разложение сложных контуров на контуры заданной формы проводилось аналогично [16]. Экспериментальная спектральная кривая аппроксимировалась суммой аналитических кривых, форма каждой из которых может задаваться функциями Лоренца, Гаусса и их произведением. Число аналитических кривых определялось методами ФА. Контур каждой аналитической кривой определяется тремя (функции Лоренца или Гаусса) или четырьмя (произведение функций) параметрами: ν_0 – положение максимума контура, D – оптическая плотность в максимуме поглощения, δ_l и δ_g – ширина на половине высоты лоренцева и гауссова контуров. Значения этих параметров варьировались для достижения наилучшего согласия экспе-

риментальной спектральной кривой и аналитического контура. Минимизировалось значение функционала невязки вида $F = \sum_{i=1}^n (F_i - \sum_{j=1}^m \Phi_{ij}(\nu_0, D, \delta))^2$, где F_i – точка экспериментального спектра, Φ_i – точка аналитической кривой, полученная суммированием соответствующих точек аналитических контуров, количество которых равно m . При минимизации использовался алгоритм Девидона–Флетчера–Пауэлла [17]. Во всех исследованных спектрах экспериментальный контур удовлетворительно аппроксимировался аналитическими контурами гауссовой формы. Из спектров разбавленных растворов, где общая концентрация c_0 равна концентрации мономерных молекул c_m , находили величину коэффициента молярной экстинкции полосы $\nu(\text{O-H})$ мономерных молекул ГПК (α_m). Затем переходили к спектрам растворов более высоких концентраций и находили величину коэффициента молярной экстинкции полосы $\nu(\text{O-H})$ димера ГПК (α_d), а также концентрации димеров c_d и тримеров c_t . Наконец, находились константы димеризации $K_d = c_d/c_m^2$ и тримеризации $K_t = c_t/c_m^3$. При этом использовалось уравнение материального баланса $c_0 = c_m + 2c_d + 3c_t = c_m + 2K_d c_m^2 + 3K_t c_m^3$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В девяти спектрах растворов ГПК в декане при значениях c_0 от 0.010 до 0.225 моль/л (шаг 0.025) (1 пакет спектров) наблюдается дублет 3529 и 3563 cm^{-1} и широкая полоса 3350 cm^{-1} (рис. 1). Эти

Константы равновесия и термодинамические параметры образования водородных связей ГПК

Растворитель	K_D^{20} , л/моль	K_T^{20} , (л/моль) ²	ΔH_D , кДж/моль	ΔS_D , Дж/(моль К)	ΔH_T , кДж/моль	ΔS_T , Дж/(моль К)
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	30.7 ± 1	136.6 ± 10	22.8 ± 0.2	-48.9 ± 5	31.7 ± 3	-66.9 ± 7
CCl ₄	6.4 ± 0.5	13.2 ± 1.3	15.5 ± 1.6	-37.0 ± 4	21.4 ± 2	-51.4 ± 5
C ₆ H ₅ Cl	1.6 ± 0.2	2.5 ± 0.3	11.6 ± 1.2	-36.3 ± 4	16.2 ± 2	-47.2 ± 5

спектры были проанализированы методами ФА. Первые пять собственных значений матрицы (N) (в порядке убывания) составляют 53.556; 8.773; 0.067; 8.780×10^{-4} ; 8.159×10^{-4} . Это показывает, что основная доля информации о спектрах I пакета заложена в двух факторах. СКО при восстановлении спектров по одному, двум, трем и четырем факторам составляют 0.027, 5.351×10^{-4} ; 2.9×10^{-4} ; 2.28×10^{-4} . Следовательно, ФА позволяет заключить, что в рассматриваемом диапазоне концентраций имеется смесь двух форм ГПК (два фактора), одна из которых соответствует мономерным молекулам ГПК, находящимся в *гош*-1- и *гош*-2-конформациях (дублет 3529 и 3563 см⁻¹, подробнее ниже), а вторая – самоассоциату ГПК (полоса 3350 см⁻¹). Исходя из принятых представлений (например [3, 5, 18]), можно полагать, что здесь самоассоциатами являются циклические димеры ГПК. Существенно, что по результатам ФА соотношение конформаций сохраняется постоянным при всех рассмотренных значениях c_0 , а также то, что существуют димерные самоассоциаты только одного типа.

Затем проводилось разделение экспериментальных контуров в спектрах I пакета с учетом результатов ФА. Начинаем со спектра раствора ГПК в декане при $c_0 = 0.010$ моль/л (рис. 1), в котором молекулы находятся только в мономерной форме. Можно записать, что $c_0 = c_{гош-1} + c_{гош-2} = (D_{гош-1}/\alpha_{гош-1}l) + (D_{гош-2}/\alpha_{гош-2}l)$, где l – толщина поглощающего слоя. Поскольку расстояние между полосами, а также энергия внутримолекулярной водородной связи невелики (см. ниже), можно полагать [18], что $\alpha_{гош-1} = \alpha_{гош-2} = \alpha_m$. Такое приближение вносит максимальную ошибку ~3% при последующем определении содержания мономерной формы ГПК в растворе. Величины α_m и α_d составляют 30.2 и 115 моль см/л (25°C) соответственно, значения K_D приведены в таблице.

Методы ФА использованы при анализе девяти спектров растворов ГПК в декане при значениях c_0 от 0.250 до 0.450 моль/л (шаг 0.025) (II пакет спектров). Первые шесть собственных значений матрицы (N) (в порядке убывания) составляют 172.261, 1.983, 0.126, 0.035, 2.159×10^{-3} , 4.334×10^{-4} . Это означает, что основная доля информации о спектрах II пакета заложена в трех факторах, но нельзя полностью исключить и некоторый вклад

четвертого фактора. Среднеквадратичная ошибка также становится малой при восстановлении исходных данных по трем факторам, несущественно уменьшается при восстановлении по пяти факторам и становится практически равной нулю при восстановлении по большему числу факторов.

Использование метода [13] показало, что после накладки шумов среди вновь полученных собственных значений первые четыре практически не изменились, а остальные изменились в два и более раза. Поэтому можно считать, что в рассматриваемом диапазоне концентраций имеются четыре фактора. Исходя из принятых представлений (например [3, 5, 18]), можно полагать, что здесь имеется смесь мономеров, циклических димеров и тримеров ГПК. Четвертый фактор можно отнести как к появлению третьего вида самоассоциатов ГПК, так и полагать, что он обусловлен тем, что при больших концентрациях ГПК начинают изменяться относительные интенсивности дублета поглощения различных конформаций мономерной формы ГПК, что воспринимается при ФА как дополнительный (четвертый) фактор. Затем проводилось разделение контуров спектров II пакета. Величина K_T приведена в таблице.

Разделение контуров было проведено для спектров растворов ГПК в CCl₄ и хлорбензоле при различных c_0 (III и IV пакеты). Далее мы пользуемся термином “мономерные молекулы ГПК” для растворов ГПК в CCl₄ и хлорбензоле. В ИК-спектре раствора ГПК в CCl₄ (c_0 менее 0.01 моль/л) в области валентных колебаний О–Н-связи наблюдается только дублет 3550 и 3522 см⁻¹. Как и в случае растворов в декане эти полосы можно отнести к мономерным молекулам ГПК, находящимся в *гош*-1- и *гош*-2-конформациях. Однако максимумы этих полос смещены в сторону меньших частот относительно аналогичных полос в спектре раствора ГПК в декане. Это можно объяснить наличием водородной связи между молекулами ГПК и CCl₄. Образование подобной связи с энергией ~5 кДж/моль наблюдалось при ИК-спектроскопическом исследовании растворов воды в CCl₄ [19].

В спектре раствора ГПК в хлорбензоле (c_0 менее 0.05 моль/л) наблюдается только одиночная полоса с максимумом 3521 см⁻¹, что близко к поглощению *гош*-1-конформации в спектре раство-

ра в декане. По-видимому, в этом растворе нет самоассоциаций ГПК и в этом смысле используется термин “мономерные молекулы ГПК”. Однако здесь имеются межмолекулярные взаимодействия между молекулами ГПК и хлорбензола. Колебания $\nu(\text{O-H})$ двух конформаций практически не отличаются и наблюдается одна полоса поглощения 3521 см^{-1} для мономерных молекул.

По результатам разделения контуров спектров III и IV пакетов можно уверенно заключить, что в диапазоне концентраций $\sim 0.05\text{--}0.3$ моль/л (в CCl_4) и $\sim 0.05\text{--}0.6$ моль/л (в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) в растворах имеются преимущественно мономеры и димеры. Смесь преимущественно из мономеров, димеров и тримеров имеется в растворах с концентрацией в пределах $\sim 0.3\text{--}0.9$ моль/л (CCl_4) и $\sim 0.6\text{--}1.1$ моль/л ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$). Значения α_m составляют 74 моль см/л (20°C , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) и 54 моль см/л (20°C , CCl_4).

Спектры растворов ГПК в декане, хлорбензоле и CCl_4 исследовали в интервалах $20\text{--}85^\circ\text{C}$ (декан и хлорбензол) и $20\text{--}40^\circ\text{C}$ (CCl_4). Определяли константы равновесия при различных температурах, для чего требовался учет температурных зависимостей молярных коэффициентов поглощения. Они были получены из температурных исследований спектров растворов с такими c_0 , при которых существуют лишь мономеры ГПК. Относительные температурные изменения значений α_m ($\Delta\alpha_m$) для полос $\nu(\text{O-H})$ составили 0.33% K^{-1} (раствор в декане) и $\approx 0.7\%$ K^{-1} (растворы в CCl_4 и хлорбензоле). В ИК-спектре раствора воды в четыреххлористом углероде для полос поглощения $\nu(\text{O-H})$ величина $\Delta\alpha$ составляет $\approx 0.7\%$ K^{-1} [19].

Исследования ИК-спектров при различных T позволили определить температурные зависимости констант равновесия. Для растворов ГПК в $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ значения $\ln K_D = (22.8 \pm 2.0) \times 10^3/RT - (46.9 \pm 5.0)/R$ и $\ln K_T = (37.7 \pm 3.0) \times 10^3/RT - (66.9 \pm 7.0)/R$; для растворов в CCl_4 — $\ln K_D = (15.5 \pm 2.0) \times 10^3/RT - (37.0 \pm 4.0)/R$ и $\ln K_T = (21.4 \pm 2.0) \times 10^3/RT - (51.4 \pm 5.0)/R$; для растворов в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ — $\ln K_D = (11.6 \pm 1.0) \times 10^3/RT - (36.3 \pm 4.0)/R$ и $\ln K_T = (16.2 \pm 2.0) \times 10^3/RT - (47.2 \pm 5)/R$. По этим данным находятся величины энтропий и энтальпий различных типов самоассоциатов (таблица).

Наши результаты отличаются от приводимых в литературе. Так, нами показано, что энтальпия образования водородной связи возрастает при переходе от димера к тримеру, тогда как ранее [3] полагали, что энтальпия димеризации превышает энтальпию последующей ассоциации. Константы равновесия и энтальпии самоассоциации ГПК (таблица) несколько превышают соответствующие значения для растворов октан-1-ола в CCl_4 [20]. Следовательно, водородная связь в самоассоциатах ГПК прочнее, чем в самоассоциатах

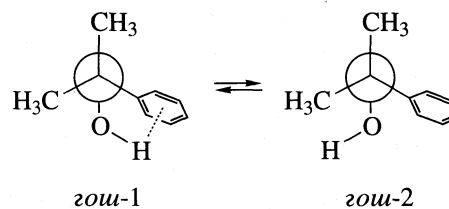


Рис. 2. Конформации goш-1 и goш-2 ГПК.

спиртов. Энтальпия образования самоассоциатов ГПК в различных растворителях убывает в ряду $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} > \text{CCl}_4 > \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. По-видимому, это обусловлено влиянием водородных связей между молекулами ГПК и растворителя, энергия которых в рассматриваемом ряду растворителей возрастает.

Как отмечалось выше, дублеты $3529\text{--}3563$ (растворы в декане) и 3521 и 3553 см^{-1} (растворы в CCl_4) относятся к поглощению двух конформаций ГПК, возникающих при внутреннем вращении вокруг связей O-O и C-C(арил) [10]. По данным микроволновой спектроскопии и квантово-химических расчетов [21–23] устойчивыми конформациями пероксида водорода и гидропероксида метила HO-OCH_3 являются goш-конформации. Подобный вид кривой энергии внутреннего вращения вокруг связи O-O сохраняется и в молекуле пероксиазотной кислоты HOONO_2 [24]. Можно полагать, что мономерные молекулы ГПК в растворах в декане и CCl_4 находятся в конформациях goш-1 и goш-2 (рис. 2), где связи O-H и C-C(арил) имеют goш-ориентацию. В конформации goш-1 они находятся по одну сторону плоскости, в которой лежит фрагмент OOC , а в конформации goш-2 — по разные стороны этой плоскости. Частоты валентных колебаний O-H конформаций goш-1 и goш-2 ГПК отличаются на 34 см^{-1} , тогда как частоты аналогичных колебаний транс- и goш-конформаций этилового спирта отличаются всего на 3 см^{-1} [25]. В конформации goш-1 ГПК имеется внутримолекулярная водородная связь между протоном группы O-H и π -системой ароматического кольца, а в конформации goш-2 такой связи нет, поскольку расстояние между атомом H (группа O-H) и бензольным кольцом велико (рис. 2). Это и приводит к столь большому различию частот валентных колебаний группы O-H конформаций goш-1 и goш-2 ГПК.

Разность энтальпий конформаций молекул ГПК (ΔH_0) определена по температурной зависимости отношения оптических плотностей в максимумах полос поглощения валентных колебаний O-H двух конформаций [26]. Были исследованы спектры растворов ГПК в декане и CCl_4 при концентрациях 0.09 и 0.01 моль/л в интервалах $25\text{--}85^\circ\text{C}$ и $20\text{--}40^\circ\text{C}$ соответственно. Зависимости $\ln(D_{\text{goш-1}}/D_{\text{goш-2}})$ от $1/T$ представляют собой прямые

линии, тангенс угла наклона которых определяет величины ΔH_0 , которые для растворов в декане и CCl_4 составили 8.04 ± 0.10 и 4.0 ± 0.2 кДж/моль. Они складываются из энтальпии внутримолекулярной водородной связи и разности энтальпий конформаций *гош*-1 и *гош*-2. Разделение этих вкладов затруднительно. Изменение величины ΔH_0 при переходе от раствора в декане к раствору в CCl_4 свидетельствует о различии межмолекулярных взаимодействий *гош*-1- и *гош*-2-конформаций ГПК с молекулами растворителя. Величина ΔH_0 не меняется при возрастании общей концентрации ГПК вплоть до ~ 0.2 моль/л (раствор в декане). Дальнейшее увеличение c_0 приводит к возрастанию отношения $c_{\text{гош-1}}/c_{\text{гош-2}}$, что может быть связано с изменением диэлектрической проницаемости среды и влиянием бензольного эффекта [26].

Из полученных данных следует, что растворители типа хлорбензола, часто используемые при изучении каталитического и термического разложения гидропероксидов, не являются инертными. Поэтому константы скоростей большинства указанных реакций, приведенные в литературе, следует считать эффективными, включающими параметры ассоциации с растворителем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33190).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. С. 375.
2. Яблонский О.П., Быстров В.Ф., Виноградов А.Н. // Теорет. и эксперим. химия. 1970. Т. 6. С. 116.
3. Яблонский О.П., Беллев В.А., Виноградов А.Н. // Успехи химии. 1972. Т. XLI. № 7. С. 1260.
4. Эмануэль Н.М. Кинетика цепных реакций окисления. М.: Изд-во АН СССР, 1950. С. 578.
5. Пиментел Дж., Мак-Клелан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. С. 464.
6. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973. С. 279.
7. Жарков В.В., Рудневский Н.К. // Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 12. С. 479.
8. Шабалин И.И., Климчук М.А., Кива Е.А. // Там же. 1968. Т. 24. № 4. С. 560.
9. Битман Г.Л., Эляшберг М.Е., Маковеева Н.П. и др. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 3. С. 631.
10. Жарков В.В., Рудневский Н.К. // Оптика и спектроскопия. 1958. Т. 7. № 6. С. 848.
11. Цепалов В.Ф., Шляпинтох В.Я. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 24. С. 883.
12. Bulmer J.T., Shurvell H.F. // Vibrational Spectra and Structure / Ed. by J.R. Durig. Amsterdam: Elsevier, 1977. V. 6. P. 91-159.
13. Денисов Г.С., Терушкин Б.С. Молекулярная спектроскопия. Вып. 5 / Под ред. М.И. Тонкова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. С. 276.
14. Quadri S.M., Shurvell H.F. // Canad. J. Appl. Spectr. 1995. Т. 40. № 5. С. 124.
15. Линас Дж.Р., Руис Дж.М. // ЭВМ помогает химии / Под ред. Г. Вернена, М. Шанона. Л.: Химия, 1990. С. 384.
16. Stolov A.A., Morozov A.I., Remizov A.B. // Spectrochim. Acta. 1995. Т. A51. С. 1725.
17. Химмельблау Д.М. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. С. 278.
18. Иогансен А.В. // Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 286.
19. Ефремов В.А., Ефремова Т.А., Ефремов А.А., Харитонов Ю.А. // Высокочистые вещества. 1991. № 2. С. 7.
20. Brink G., Drought Z., Glasser L. // S.-Afr. Tydskr. Chem. 1986. Т. 39. № 4. С. 163.
21. Koput J. // J. Mol. Spectr. 1986. Т. 115. С. 438.
22. Harding L.B. // J. Phys. Chem. 1989. Т. 93. № 24. С. 8004.
23. Christen D., Mack H.G., Oberhammer H. // Tetrahedron. 1988. Т. 44. № 24. С. 7363.
24. Антоновский В.Л., Боженко К.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 4. С. 684.
24. Coussan S., Bouteiller Y., Perchard J.P., Zheng W.Q. // J. Phys. Chem. 1998. A102. С. 5789.
25. Fishman A.I., Stolov A.A., Remizov A.B. // Spectrochim. Acta. 1993. 49A. № 10. С. 1435.
26. Столов А.А., Ремизов А.Б. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 563.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.127:433.4:541.123.2.23:541.49:546.152

КИНЕТИКА ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ДИИОДГАЛОГЕНИДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ КАТИОНОВ В ИОДКООРДИНИРУЮЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2001 г. В. Е. Гольева*, М. С. Черновьянц*, А. И. Пыщев**

*Ростовский государственный университет, Химический факультет

**Ростовский государственный университет,

Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Поступила в редакцию 05.05.2000 г.

Методом оптической спектроскопии установлено диспропорционирование дииодгалогенидов органических азотсодержащих катионов в иодкоординирующих растворителях. Изучена кинетика реакции диспропорционирования дииодхлорида триэтилбензиламмония и дииодбромидов N-цетилпиридиния и тетрабутиламмония в системах хлороформ – метанол (этанол, ацетонитрил). Описан возможный механизм взаимопревращений полигалогенидов, а также зависимость констант скорости диспропорционирования от природы растворителя.

Широкое применение полииодиодидных систем в качестве антимикробных лекарственных препаратов [1] стимулирует исследование обширного класса полииодгалогенидов органических катионов. По литературным данным [2–6] изучение различных полигалогенидов, в том числе галогенидов иода, в ряде растворителей ограничено сложностью спектрофотометрической идентификации исследуемых форм и их взаимопревращением. В [6] сделан вывод о возможном диспропорционировании дииодхлорид-аниона в ацетонитриле на основании его спектра поглощения, который содержит помимо пика дииодхлорид-иона (261 нм) полосу поглощения трииодидных (288 и 360 нм) и иоддихлоридных (227 нм) частиц. Механизм иодирования солей диарилталлия молекулярным иодом объясняется авторами [7] участием поляризованной молекулы иода, что подтверждается изменением скорости реакции в зависимости от природы растворителя. Диссоциативные превращения внешнего молекулярного комплекса иода с полимерами на основе азотсодержащих гетероциклов во внутренний (ионный) комплекс в результате гетеролитического диспропорционирования с последующим образованием трииодид-иона рассматриваются в [8]. Взаимодействие молекулярного иода с кислородсодержащими растворителями описано в [9], оценена устойчивость его молекулярных комплексов с растворителями и их оптические характеристики.

Поскольку форма существования иода определяет эффективность использования полигалогенидов в качестве биологически активных соединений, представляет интерес установление механизма и скорости диспропорционирования дииодгалогенид-иона в растворителях, различающихся как по

протолитическим свойствам, так и по полярности. В данной работе исследовались дииодгалогениды органических азотсодержащих катионов: N-цетилпиридиния дииодбромид (I), тетрабутиламмония дииодбромид (II), триэтилбензиламмония дииодхлорид (III) в системе хлороформ–иодкоординирующий растворитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры поглощения растворов соединений I, II, III в системе с соотношением хлороформ : ацетонитрил от 9 : 1 до 1 : 9 ($c = 5.0 \times 10^{-5}$ М) и в системе хлороформ : метанол (этанол) – от 9 : 1 до 2 : 8 ($c = 7.5 \times 10^{-5}$ М) записывались на регистрирующем спектрофотометре “Specord UV VIS”.

Определение константы скорости реакции диспропорционирования проводилось для растворов с концентрациями 2.0×10^{-5} М и 4.0×10^{-5} М, полученных разбавлением исходных (1.0×10^{-3} М) хлороформных растворов. Оптическая плотность спиртовых растворов соединений I, II, III при 367 нм регистрировалась через 2 мин в течение 60 мин на спектрофотометре СФ-46 в циклическом режиме. Для растворов исследуемых соединений в ацетонитриле измерение оптической плотности проводили через 2 мин в течение 60–80 мин каждые 24 ч на протяжении недели.

Для приготовления растворов использовались ацетонитрил марки “ос. ч. для жидкостной хроматографии” и предварительно очищенные по методикам [10] хлороформ, метанол, этанол. ПМР-спектры соединений I, II, III в дейтерометаноле и дейтерохлаороформе записывались на спектрометре DPX-250 фирмы “Bruker”.

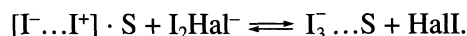
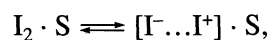
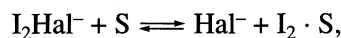
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диспропорционирование диiodбромид- и диiodхлорид-ионов в иодкоординирующих растворителях. Для установления влияния растворителя на процесс диспропорционирования органических диiodбромидов и диiodхлоридов регистрировались ЭСП растворов соединений I, II, III в системах с различным соотношением хлороформ–иодкоординирующий растворитель (метанол, этанол, ацетонитрил).

Электронный спектр поглощения раствора соединения I в смеси хлороформ–метанол представлен на рис. 1. При увеличении содержания метанола от 0 до 40 об.% происходит гипохромия полосы поглощения диiodбромид-иона в области 270 нм [11] и появляются полосы поглощения молекулярного комплекса иода со спиртом при 460 нм [9] и триiodид-иона в области 295 и 367 нм [9, 12]. С повышением концентрации метанола от 40 до 100 об.% наблюдается дальнейшее понижение интенсивности полос поглощения диiodбромид-иона и снижение абсорбции молекулярного комплекса иода со спиртом вследствие образования триiodид-иона, интенсивность полос поглощения которого значительно возрастает.

Для системы хлороформ–этанол характер изменения ЭСП растворов исследуемых соединений при увеличении концентрации спирта в смеси сохраняется. В смеси ацетонитрил–хлороформ увеличение концентрации ацетонитрила приводит к bathochromному смещению коротковолнового максимума при 270 нм, обусловленного поглощением

диiodбромид-иона, на 20 нм (полоса переноса заряда (ППЗ) триiodид-иона) и возрастанию оптической плотности в области 367 нм, что является следствием образования триiodид-аниона. Спектральные изменения, наблюдаемые в системе хлороформ–иодкоординирующий растворитель, связаны с диспропорционированием молекулы иода в составе аниона под влиянием растворителя, образующего σ -комплексы с элементарным иодом [9]



Предложенный механизм реакции диспропорционирования диiodбромид- и диiodхлорид-ионов включает образование в качестве промежуточной формы молекулярного комплекса элементарного иода с растворителем ($I_2 \cdot S$), что подтверждается появлением полос поглощения в области 460 ± 20 нм. Суммарно процесс превращения органических диiodгалогенидов под действием растворителей можно представить как



где Kt – катион N-цетилпиридиния, тетрабутиламмония, триэтилбензиламмония; Hal – хлорид-, бромид-ионы; S – метанол, этанол, ацетонитрил. ЭСП продуктов реакции диспропорционирования диiodбромид-иона N-цетилпиридиния (I) (рис. 2, кривая 1) в системе хлороформ : этанол (2 : 98) идентичен спектру поглощения триiodида N-цетилпиридиния (кривая 4). Превращение диiodбро-

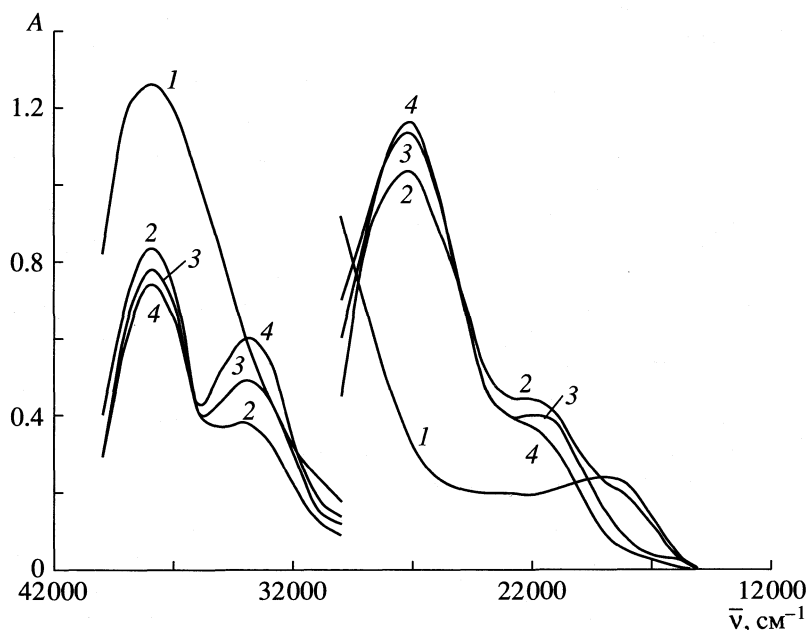


Рис. 1. ЭСП соединения I в растворах с объемным содержанием метанола: 1 – 0%; 2 – 40%; 3 – 80%; 4 – 100%; $C_I = 7.5 \times 10^{-5}$ М. Толщина поглощающего слоя – 1.0 см в области 42000–30000 cm^{-1} и 5.0 см в области 30000–15000 cm^{-1} .

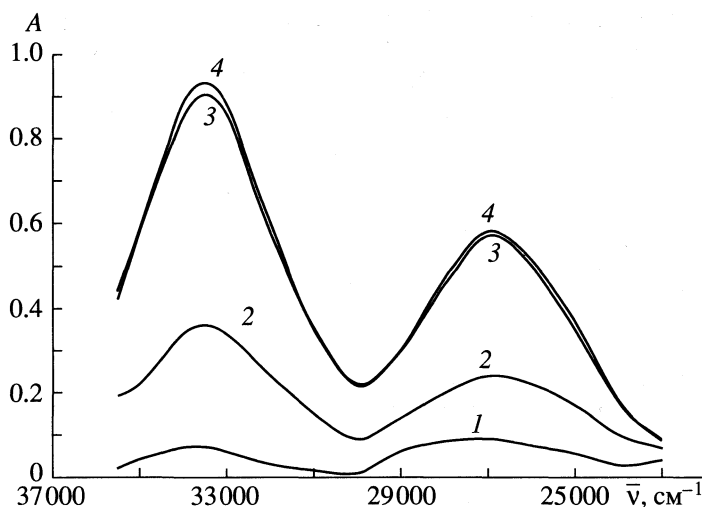


Рис. 2. ЭСП растворов диiodбромид N-цетилпиридиния (I) (8.0×10^{-5} М), зарегистрированный через 10 мин (1), 25 ч (2), 72 ч (3) после приготовления; триiodид N-цетилпиридиния (4.0×10^{-5} М), зарегистрированный через 10 мин (4) после приготовления. Толщина поглощающего слоя 1.0 см.

мид-иона во времени (спектральные кривые 2, 3) сопровождается гиперхромией полос поглощения триiodид-иона в области 295 и 367 нм.

Кинетика реакции диспропорционирования органических диiodгалогенидов I, II, III изучалась спектрофотометрическим методом. В системах с соотношением хлороформ : iodкоординирующий растворитель = 2 : 98 регистрировалась оптическая плотность растворов соединений I, II, III при постоянной длине волны (367 нм), соответствующей максимуму поглощения образующегося триiodид-иона. Порядок реакции диспропорционирования определялся методом подстановки экспериментальных данных в уравнения зависимости функции концентрации от времени, соответствующие реакциям первого и второго порядка. Хорошая корреляция, наблюдаемая для реакции первого порядка (табл. 1), и неудовлетворительная для второго порядка ($\rho \approx 0.6$) позволили заключить, что исследуемый процесс является реакцией первого порядка.

Константа скорости реакции диспропорционирования k рассчитывалась методом наименьших квадратов по формуле:

$$\ln \frac{(A_{\text{пред}} - A_0)}{(A_{\text{пред}} - A_i)} = kt,$$

где A_0 , A_i , $A_{\text{пред}}$ – исходное, текущее и предельное значения оптической плотности при 367 нм, t – время, мин. Рассчитанные значения констант скорости реакции диспропорционирования диiodбромидов и диiodхлоридов органических азотсодержащих катионов представлены в табл. 1. Установлено, что скорость диспропорционирования диiodгалогенидов в спиртах на порядок выше, чем в ацетонитриле, что можно объяснить возможностью образования переходного состояния $[R-OH_2^+ \dots I \dots I^+ \dots O-R]$, известного для водных растворов иода [1] и связанного с процессом автопротолиза растворителя.

Влияние природы растворителя на ассоциативные процессы в растворах органических ди-

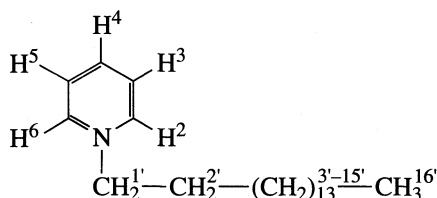
Таблица 1. Константы скорости реакции диспропорционирования соединений I, II, III (k) и коэффициенты линейной корреляции (ρ) в растворах с концентрациями 2.0×10^{-5} М (1) и 4.0×10^{-5} М (2) при 16°C

Соединение	с	Метанол		Этанол		Ацетонитрил	
		$k \times 10^3, \text{мин}^{-1}$	ρ^*	$k \times 10^3, \text{мин}^{-1}$	ρ	$k \times 10^4, \text{мин}^{-1}$	ρ
I	1	1.31 ± 0.04	0.989	1.77 ± 0.01	0.999	2.1 ± 0.4	0.954
	2	1.36 ± 0.04	0.991	1.55 ± 0.01	0.999	3.9 ± 0.2	0.969
II	1	1.30 ± 0.08	0.995	1.41 ± 0.04	0.995	2.1 ± 0.4	0.960
	2	1.39 ± 0.02	0.997	1.58 ± 0.07	0.984	1.9 ± 0.5	0.954
III	1	1.55 ± 0.03	0.997	1.88 ± 0.01	0.999	1.8 ± 0.4	0.943
	2	1.27 ± 0.04	0.995	1.77 ± 0.01	0.998	1.0 ± 0.1	0.969

Таблица 2. Положения сигналов протонов в ПМР-спектрах бромида (Ia), диодбромид (I), иодида (Iб), трииодида (Iв) N-цетилпиридиния (δ , м.д., относительно ТМС, растворители метанол D₄, CDCl₃)

Соединение	H ² , H ⁶	H ⁴	H ³ , H ⁵	H ^{1'}	H ^{2'}	H ^{3'} –H ^{15'}	H ^{16'}
CDCl ₃							
Ia	9.35	8.53	8.12	4.90	2.0	1.1–1.3	0.8
I	8.95	8.60	8.17	4.75	2.1	1.2–1.4	0.8
Iб	9.35	8.53	8.15	4.90	2.1	1.3	0.85
Iв	8.90	8.55	8.20	4.75	2.1	1.3	0.85
CD ₃ OD							
Ia, б, в, I	9.05	8.60	8.10	4.70	2.1	1.2–1.5	0.90

Примечание. Структура катиона:



одгалогенидов установлено на основании данных ПМР-спектроскопии галогенидов и полигалогенидов в дейтерохлороформе и дейтерометаноле. В хлороформе, малополярном и инертном по отношению к молекулярному иоду растворителе, существуют ассоциаты органических катионов с полигалогенид-ионами. Комплексообразование в анионной составляющей (переход от галогенида к диодгалогениду) приводит к делокализации отрицательного заряда и ослаблению поляризующего воздействия аниона на катион, что влияет на положение сигналов протонов. Так, переход от бромида (иодида) к диодбромиду (трийодиду) N-цетилпиридиния сопровождается изменением положения сигналов протонов ароматического кольца и метиленовой группировки, ближайших к гетероатому (табл. 2). Эквивалентность ПМР-спектров галогенидов и полигалогенидов N-цетилпиридиния в дейтерометаноле указывает на отсутствие влияния анионной составляющей на катион, что возможно в случае их слабой ассоциации.

Таким образом, роль растворителя в равновесии между различными формами существования полигалогенидов – существенна. Иодкоординирующий растворитель, образуя σ -комплексы с молекулой иода в составе аниона, поляризует ее и способствует ее диспропорционированию. Скорость реакции диспропорционирования в спиртах на порядок выше, чем в ацетонитриле, что можно объяснить образованием переходного состояния с участием продуктов автопротолиза растворителя, облегчающего гетеролитический распад молекулы иода. Кроме того, растворитель своей поляризую-

щей силой способствует диссоциации полигалогенидов органических азотсодержащих катионов, в результате чего влияние аниона на противоион нивелируется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32694а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мохнач В.О. Иод и проблемы жизни. Л.: Наука, 1974. 256 с.
2. Popov A.I., Jessup J.N. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 71. № 8. P. 6127.
3. Buckles R.E., Mills J.F. // Ibid. 1954. V. 76. № 23. P. 6021.
4. Popov A.I., Skelly N.E. // Ibid. 1955. V. 77. № 14. P. 3722.
5. Jagi J., Popov A.I., Person W.B. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 8. P. 2439.
6. Popov A.I., Swensen R.F. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 14. P. 3724.
7. Гунькин И.Ф., Бутин К.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 3. С. 451.
8. Студзинский О.П., Пономарева Р.П., Проскурякова Т.В. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 10. С. 1724.
9. Подгорная Е.Б., Черновьянц М.С., Щербаков И.Н., Пыщев А.И. // Там же. 1999. Т. 69. № 1. С. 109.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 437.
11. Миронов В.Е., Ластовкина Н.П. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 8. С. 1850.
12. Черновьянц М.С., Подгорная Е.Б., Пыщев А.И., Щербаков И.Н. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 822.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ “СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ” НА СКОРОСТЬ ДЕГИДРАТАЦИИ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

© 2001 г. В. И. Аникеев*, Д. Мэнион**, А. Ермакова*

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

** Национальный институт стандартов и технологий, Гейсерсбург, Мэриленд, США

Поступила в редакцию 03.05.2000 г.

Предложена новая экспериментальная методика исследования кинетики и термодинамики химических реакций в сверхкритических флюидах-растворителях. Исследованы кинетика и механизм реакции дегидратации 2-пропанола в сверхкритической воде (СКВ) в реакторе закрытого типа. Показано, во-первых, что механизм реакции дегидратации существенно отличается от такового в присутствии гомогенного кислотного катализатора; во-вторых, скорость реакции значительно зависит от плотности СКВ. На основании экспериментальных исследований реакций гидратации и гидрирования некоторых из продуктов целевой реакции предложен основной механизм реакции дегидратации 2-пропанола в СКВ. Установлено, что экспериментальные данные хорошо описываются кинетическими уравнениями скорости реакции первого порядка. Исследована кинетика реакции, найдены значения констант скорости реакции. Показано, что плотность СКВ может быть использована как параметр для управления кинетикой и селективностью химической реакции.

Вода в сверхкритическом состоянии вблизи критической точки, как среда для проведения химических реакций, обладает рядом особых свойств, которые позволяют осуществлять реакции дегидратации и гидролиза, синтеза, гидрирования и окисления большого числа органических и неорганических веществ [1–3]. Такое состояние воды может быть результатом изменения ее структурных свойств в сверхкритических условиях [4–6], приводящее к высокой концентрации в ней ионов H^+ и OH^- . Осуществлять химические превращения в воде (или другой жидкой среде) мы просто вынуждены, так как именно в воде, чаще всего в ее стоках, содержатся малые примеси различных органических и неорганических веществ. И на сегодняшний день, практически нет альтернативных и эффективных путей их удаления, кроме как проводить химические превращения в той среде, в которой они растворены. Среди реакций в сверхкритической воде (СКВ), на которые следует серьезно обратить внимание, следует выделить (де)гидратацию, гидролиз, гидрирование и реакции окисления органических соединений.

Влияние давления на скорость химических реакций первоначально было обнаружено в растворах под давлением. Эти исследования начались значительно раньше исследований в сверхкритических растворителях. Поэтому естественно, что основные знания, законы и фундаментальные уравнения были перенесены на реакции, осуществляемые в сверхкритических условиях. Изменение скорости химической реакции в сверхкритическом растворителе с изменением давления вблизи критической точки можно интерпретировать как

результат изменения некоторых макроскопических физических свойств растворителя (например, константы диэлектрической проницаемости) и концентрации активированных комплексов, образующихся в результате реакции [7].

Цель настоящей работы – исследование химического равновесия и кинетики реакции дегидратации 2-пропанола в СКВ. Авторы работ [2, 8, 9] изучали механизм и кинетику реакций дегидратации 1- и 2-пропанола в “горячей” и сверхкритической воде в присутствии кислотного гомогенного катализатора в реакторе проточного типа. Эти исследования показали, что продуктами реакции дегидратации 2-пропанола были только пропилен, 1-пропанол и вода.

Задача данной работы – во-первых, исследовать кинетику реакции дегидратации 2-пропанола в реакторе закрытого типа в СКВ вблизи ее критических параметров в отсутствие кислотного катализатора и с учетом особенностей ввода образца в СКВ; во-вторых, в этих условиях впервые исследовать кинетику и химическое равновесие реакции в зависимости от плотности СКВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования реакций (де)гидратации и гидрирования в СКВ проводились в Национальном институте стандартов и технологий (Гейсерсбург, США) в рамках совместных исследований. Химические реакции в СКВ изучались в усовершенствованном реакторе Autoclave Engineers, приспособленном для проведения реак-

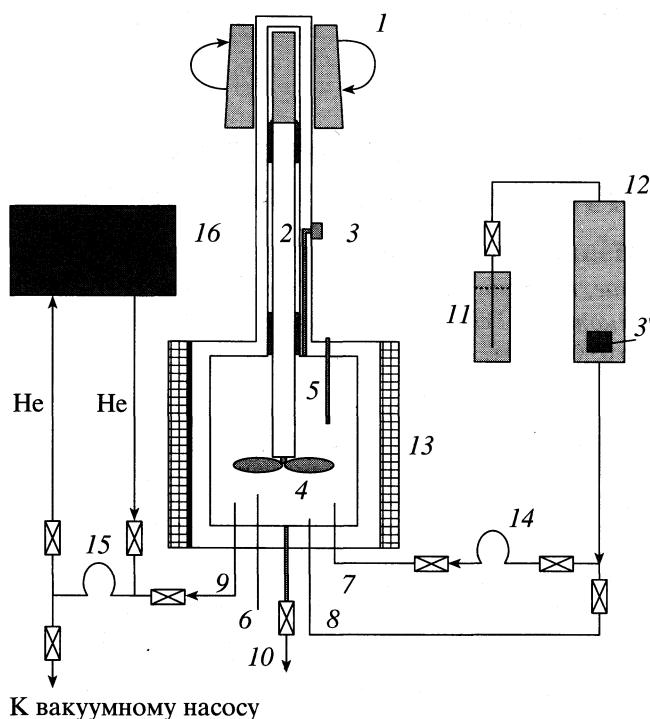


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – магнитная мешалка, 2 – вал магнитной мешалки с пропеллером, 3 и 3' – датчики давления, 4 – пропеллер, 5 и 6 – термопары; 7 и 8 – входы образца и воды в реактор, 9 – вывод образца для анализа, 10 – слив, 11 – резервуар для воды, 12 – поршневой насос, 13 – печь, 14 – калиброванная петля для исходного образца, 15 – крандозатор с калиброванной петлей для продуктов реакции, 16 – газовый хроматограф.

ций в сверхкритических средах (рис. 1), который представлял собой автоклав с магнитной мешалкой. Максимально возможное рабочее давление при 500°C составляло ~430 атм, объем реактора 126 см³. Среди основных изменений в конструкции реактора следует, во-первых, выделить создание отдельных дополнительных портов для ввода и вывода образца, ввода в объем СКВ дополнительной термопары в кожухе диаметром 1 мм для измерения температуры флюида в нижней части реакционного объема. Во-вторых, значительно более чем в 2 раза уменьшен так называемый “мертвый” объем в реакторе, образованный пространством между валом магнитной мешалки и стенкой реактора. Наличие “мертвого” объема в холодной части реактора приводит к конденсации в нем воды на стадии приготовления сверхкритического флюида. Соотношение реакционного и “мертвого” объемов, которое измерялось нами с высокой точностью, требуется для расчета плотности СКВ и начальной концентрации реагентов.

Основная идея экспериментального метода для изучения кинетики химических реакций в сверхкритических растворителях, предложенного нами, заключается в том, что исследуемый ре-

агент вводится за фиксированное время в уже подготовленный сверхкритический флюид воды (т.е. с заданными и установившимися значениями температуры и давления), находящейся в реакторе-автоклаве с перемешиванием. Подготовку реактора и создание в нем сверхкритического флюида воды осуществляли по следующей процедуре. Для удаления растворенного в воде кислорода перед вводом ее в реактор через нее в течение 2–3 ч пропусклся азот. До ввода воды реактор вакуумировался. Далее вода поршневым насосом подавалась с заданным расходом в предварительно прогретый до 130–150°C реактор с одновременным подъемом его температуры. Такие условия в сочетании с интенсивным перемешиванием позволяли избежать, во-первых, значительных градиентов температуры по корпусу реактора на стадии его разогрева, во-вторых, градиентов температуры между стенкой реактора и флюидом на стадии его приготовления. После ввода в реактор требуемого количества воды выполняются условия достижения стационарного состояния СКВ. Оно считается установившимся, если в течение 1 ч измеряемые величины температуры и давления не изменяются.

Ввод органического образца, который предварительно заполняет петлю известного объема 14, в реакционный объем СКВ осуществляется водой, подаваемой поршневым насосом с заданной скоростью. Так, например, в экспериментах в большинстве случаев образец объемом 0.04 мл подавался водой объемом 0.5 мл за 6 с, что обеспечивало ввод исследуемого образца в реакционный объем за 0.48 с. Экспериментально показано, что полное перемешивание вводимого образца в объеме СКВ при скорости перемешивания 2200–2500 об/мин достигается менее чем за 1 мин. Отбор реакционной смеси для анализа производился в петлю 15 объемом 6×10^{-3} мл в заданные интервалы времени с последующим вводом образца в газовый хроматограф.

Экспериментальное определение плотности СКВ в реакторе закрытого типа. Плотность СКВ в реакторе-автоклаве, как важный независимый параметр, может быть рассчитана с высокой точностью, что нельзя сделать в реакторах проточного типа. Для этого необходимо знать объем реактора с учетом поправки на “мертвый” объем и количество поданной в реактор воды. Реакционный и “мертвый” объемы, а также количество подаваемой в реактор воды измерялись нами с высокой точностью. Так, величина “мертвого” объема при условии полного его заполнения водой с плотностью 1 г/мл составляла 5% от реакционного объема. Однако, учитывая, что в рабочих условиях, нижняя часть “мертвого” объема прогревается до температуры, близкой к реакционной, конденсатом воды будет заполнена лишь его верхняя часть. По нашим оценкам лишь

часть (~40%) “мертвого” объема может быть заполнена конденсатом, оставшаяся часть будет заполнена водой с плотностью, близкой к плотности СКВ и находящейся в состояниях от сверхкритического до переохлажденного пара. В итоге плотность СКВ в реакторе постоянного объема при температурах и давлениях выше критических и независимо от их значений принималась равной отношению количества подаваемой в реактор воды за вычетом ее количества, сконденсированного в “мертвом” объеме, к реакционному объему. Если в своих рассуждениях и измерениях мы и допускаем погрешность, то только в сторону увеличения количества воды, находящейся в реакционной зоне, т.е. в сторону увеличения рассчитываемой плотности.

Давление СКВ, измеряемое при помощи двух датчиков (3 и 3' см. рис. 1) с погрешностью ± 0.2 атм, устанавливалось в реакторе уже в зависимости от заданной температуры и количества подаваемой воды. Следовательно, изменение плотности СКВ осуществляется нами при вариации количества воды, подаваемой в реактор при его заданной и постоянной температуре. Отметим, что при изменении температуры СКВ в реакторе, но одинаковых количествах воды, подаваемых в реактор, плотность СКВ должна оставаться постоянной.

Численные значения плотности СКВ, полученные при вариациях подаваемых в реактор количеств воды при постоянной температуре в реакторе и при различных температурах в реакторе, но постоянном количестве воды, сравнивались с аналогичными значениями плотности, рассчитанными по термодинамическим данным воды и водяного пара NIST [10] (рис. 2). Из сравнения плотностей, как в изобарических, так и в изотермических условиях, следует существенное отличие в теоретических и экспериментально полученных значениях. Причем это различие никак не укладывается в возможную ошибку эксперимента (погрешности в измерении температуры, давления, количества подаваемой воды, величины “мертвого” объема и реакционной зоны). Кроме того, следует отметить высокую воспроизводимость этих данных в экспериментах. Анализируя данные рис. 2, отметим еще, что характер изменения экспериментальной плотности в зависимости от давления (аналогично от температуры) с высокой точностью воспроизводит аналогичную теоретическую зависимость, т.е. можно сделать вывод о закономерности полученных результатов.

Причины отличия экспериментальных и табличных значений плотности следует искать, по нашему мнению, в существенной неидеальности СКВ в объеме реактора, вызванной образованием локальных уплотнений-кластеров, плотность которых превышает среднюю плотность флюида [11]. Вторая причина (с нашей точки зрения, не

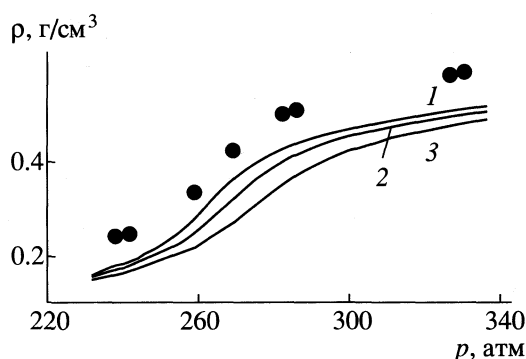


Рис. 2. Зависимости плотности СКВ от давления при 391 (1), 393 (2) и 396°C (3); линии – расчет по данным таблиц, точки – результаты эксперимента при 393°C.

менее значимая) объясняющая такое отличие, – возникновение регулярных уплотнений флюида по линиям тока, создаваемым вращением пропеллера мешалки со скоростью до 2300 об/мин. Такая скорость перемешивания необходима для достижения условий изотермичности и быстрого смешения пробы, вводимой в СКВ. Можно предположить, конечно, существование в объеме реактора “холодных” пятен или застойных зон со значительно большей плотностью, чем плотность СКВ при заданной температуре, однако, это предположение не нашло экспериментального подтверждения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Среди исследуемых нами химических реакций в СКВ (превращение метил- и этилацетата, эфиров и низших спиртов) для изучения влияния плотности СКВ на кинетику и равновесие химических реакций по многим причинам была выбрана реакция дегидратации 2-пропанола. Эксперименты по изучению реакции дегидратации 2-пропанола в СКВ проводились в интервалах температуры 378–413°C, плотности СКВ 0.24–0.59 г/мл, давления p 227–330 атм, начальной концентрации 2-пропанола в СКВ $(3\text{--}4.5) \times 10^{-6}$ моль/см³.

В табл. 1 приведены первичные экспериментальные данные по реакции дегидратации 2-пропанола в СКВ при 393°C, плотности 0.42 г/мл, $p = 260$ атм и различных временах контакта. Молярные доли реагентов рассчитывались как отношение числа молей компонента к начальному числу молей 2-пропанола. Основными продуктами реакции дегидратации 2-пропанола в СКВ были пропилен (C_3H_6), пропан (C_3H_8), пропин (C_3H_4), ацетон (C_3H_6O) и 1-пропанол (C_3H_8O). Наличие в продуктах реакции помимо пропилена и 1-пропанола еще пропана, пропина и ацетона свидетельствует о значительном отличии в механизме реакции дегидратации 2-пропанола в СКВ по сравнению с

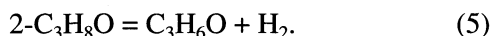
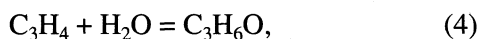
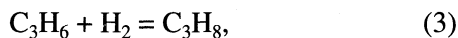
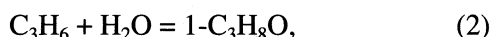
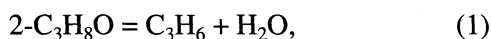
Таблица 1. Состав продуктов реакции дегидратации 2-пропанола в СКВ при 393°C и плотности 0.42 г/мл

τ, мин	$x_1 \times 10^4$	$x_2 \times 10^2$	$x_3 \times 10^3$	$x_4 \times 10^3$	$x_5 \times 10^3$	$x_6 \times 10$	$x_7 \times 10^4$	у
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.0	0.00	1.00
1.5	3.14	2.42	0.41	0.00	0.315	9.46	0.00	0.971
22.58	2.03	27.2	1.28	0.00	0.99	6.85	0.00	0.959
44.08	3.83	45.9	2.35	0.00	1.46	5.03	6.56	0.967
68	5.47	61.3	2.75	3.21	1.87	3.76	8.92	0.997
108	9.95	75.2	3.67	3.28	2.36	2.56	12.4	1.02
160	14.5	84.7	4.52	3.41	2.90	1.85	15.1	1.04
210	19.1	89.2	5.75	3.48	3.36	1.54	17.3	1.06
259	23.0	88.1	7.04	3.66	3.78	1.41	19.3	1.04
284	25.9	89.0	7.48	3.69	3.80	1.39	19.1	1.05
306	27.6	88.9	7.80	4.08	4.04	1.37	20.1	1.04

Обозначения: $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6$ и x_7 – содержание метана, пропилена, пропана, пропина, ацетона, 2-пропанола и 1-пропанола соответственно, мол. доли; у – баланс по углероду.

механизмом реакции в “горячей” воде в присутствии сильного кислотного катализатора [2, 8].

На основании анализа продуктов реакции (табл. 1) и литературных данных предварительно можно записать основные реакции, имеющие место при дегидратации 2-пропанола в СКВ в виде



Реакция (1) в условиях ее осуществления в СКВ является обратимой, что будет в дальнейшем подтверждено экспериментально при проведении реакции гидратации пропилена в СКВ. Для выяснения механизма образования пропина, ацетона, 1-пропанола и пропана в процессе реакции дегидратации 2-пропанола и подтверждения протекания реакций (2)–(5) нами были проведены дополнительные экспериментальные исследования.

Реакция дегидратации 1-пропанола в СКВ проводилась при 397°C и плотностях СКВ, равных 0.28 и 0.48 г/мл. В продуктах реакции дегидратации 1-пропанола были, главным образом, пропилен и вода, а также незначительные количества 2-пропанола, пропана и ацетона. Следовательно, в реакции дегидратации 2-пропанола 1-пропанол образуется в результате обратимой реакции гидратации пропилена (2). Наличие 2-пропанола, пропана и ацетона в продуктах реакции дегидратации 1-пропанола подтверждает протекание одних и тех же реакций ((1), (3)–(5)). Следует также отметить, что скорость реакции дегидратации 1-пропанола в несколько раз ниже скорости реакции дегидратации 2-пропанола при аналогичных условиях.

Реакции гидратации пропилена и пропина в СКВ. Как правило, реакции гидратации осуществляют в присутствии сильных кислот. Наша задача, – показать, что реакция гидратации пропилена в СКВ может осуществляться без сильных кислот, с другой стороны, идентифицировать реакции, приводящие к образованию ацетона. Эксперименты показали, во-первых, что реакция гидратации пропилена в СКВ на ~99% протекает с образованием 2-пропанола по реакции, обратной (1). Во-вторых, небольшое количество ацетона обнаруживается в продуктах реакции, только когда концентрации 2-пропанола значительно увеличивается. Следовательно, пропилен не может служить источником образования ацетона. А вот реакция гидратации пропина в СКВ приводит к образованию только ацетона, причем скорость этой реакции в несколько раз выше скорости реакции (1). Поскольку пропин, как было отмечено выше, присутствует в продуктах реакции, можно предположить, что образование ацетона происходит по реакции гидратации пропина, который является промежуточным компонентом реакции дегидратации 2-пропанола. К сожалению, нам не удалось экспериментально идентифицировать реакцию образования пропина. Следует обратить внимание на другую возможную реакцию, приводящую к образованию ацетона – реакцию дегидрирования 2-пропанола в СКВ на ацетон и водород (5).

Реакции гидрирования пропилена и ацетона водородом в СКВ проводили по следующей методике. Предварительно вакуумированный реактор заполняли водородом до ~3 атм, после чего в него подавали воду и создавали ее сверхкритический флюид. Количество водорода соответствовало $\sim 1.5 \times 10^{-2}$ М, а количество вводимого пропилена или ацетона $\sim 5.5 \times 10^{-4}$ М. Несмотря на то, что часть водорода уходит в “мертвый” объем, можно предположить, что количество водорода, “растворенного” в СКВ, будет достаточным для осу-

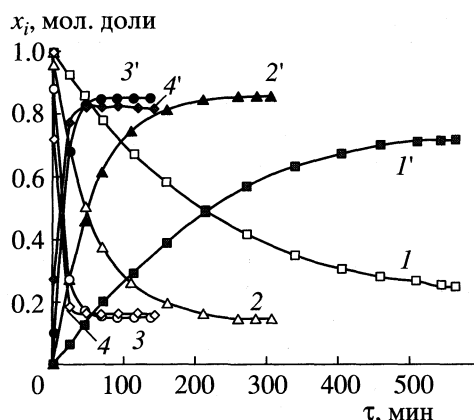


Рис. 3. Реакция дегидратации 2-пропанола в СКВ при 393°C. Изменение содержания 2-пропанола (1–4) и пропилена (1'–4') в зависимости от времени пребывания при различных плотностях СКВ: 1, 1' – 0.34; 2, 2' – 0.42; 3, 3' – 0.503; 4, 4' – 0.583 г/мл.

ществления реакций гидрирования водородом без значительного торможения.

Главный вывод, который можно сделать по результатам данных экспериментов, состоит в том, что присутствие водорода в СКВ приводит к реакции гидрирования C_3H_6 с образованием C_3H_8 . Естественно, что в продуктах этой реакции присутствует и 2-пропанол, скорость образования которого примерно равна скорости образования пропана. Как и предполагалось ранее, в указанных условиях имеет место реакция гидрирования ацетона водородом с образованием 2-пропанола. Но ее скорость низка, несмотря на высокую начальную концентрацию ацетона. Кроме того, образующийся 2-пропанол расходуется по реакции (1) с образованием пропилена, который в свою очередь, при избытке водорода, гидрируется до пропана. В результате в реакционной смеси пример-

но в равных количествах присутствуют пропилен, пропан и 2-пропанол.

Отметим, что возможность осуществления реакций гидрирования органических соединений в СКВ в отсутствие катализаторов представляет отдельный теоретический и практический интерес.

Реакции (1), (2) и (5) в СКВ обратимы в условиях эксперимента. Исходный 2-пропанол расходуется по двум параллельным реакциям (1) и (5). Продукт реакции – пропилен – может также расходоваться по реакциям гидратации (2) и гидрирования (3). По имеющимся экспериментальным данным не просто разделить вклады реакций (4) и (5) в образование ацетона. То, что ацетон образуется по реакции (4), сомнений не вызывает, поскольку C_3H_4 присутствует в продуктах реакции дегидратации 2-пропанола. В зависимости от условий эксперимента его концентрация может проходить через максимум в результате высокой скорости его гидратации. Есть основания предполагать, что C_3H_4 образуется непосредственно из 2-пропанола, хотя в проведенных экспериментах нам не удалось выяснить механизм его образования.

Таким образом, исследования показали, что реакция дегидратации 2-пропанола в СКВ осуществляется по пяти последовательно-параллельным реакциям, три из которых обратимы в условиях эксперимента.

Влияние плотности на скорость и равновесие обратимой химической реакции. Эксперименты по исследованию влияния плотности СКВ на скорость реакции дегидратации 2-пропанола проводились в интервале изменения плотности СКВ от 0.24 до 0.58 г/мл при постоянной температуре, равной 393°C. Результаты приведены на рис. 3–5. Из характера изменения содержания 2-пропанола и пропилена (рис. 3) следует, что при постоянной температуре с увеличением плотности СКВ от 0.34 до 0.5 г/мл наблюдается значи-

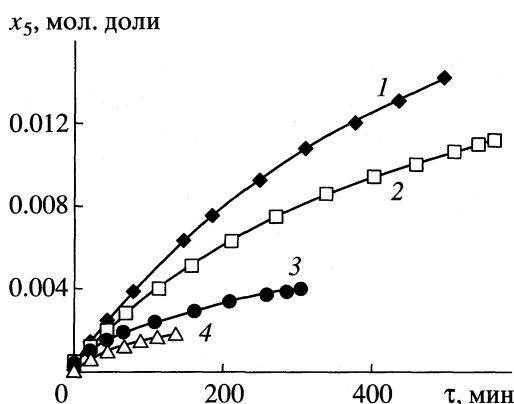


Рис. 4. Реакция дегидратации 2-пропанола в СКВ при 393°C. Изменение содержания ацетона в зависимости от времени пребывания при различных плотностях СКВ: 1 – 0.246, 2 – 0.34, 3 – 0.42, 4 – 0.503 г/мл.

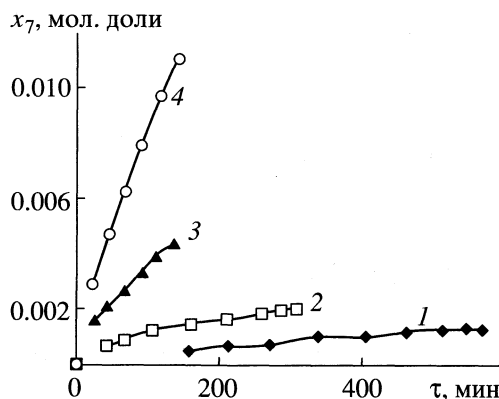


Рис. 5. Реакция дегидратации 2-пропанола в СКВ при 393°C. Изменение содержания 1-пропанола в зависимости от времени пребывания при различных плотностях СКВ: 1 – 0.34, 2 – 0.42, 3 – 0.503, 4 – 0.583 г/мл.

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по модели данных при 393°C и плотности 0.42 г/мл

τ, мин	x_6	x_2	x_5	x_3	x_7	x_6	x_2	x_5	x_3	x_7
	Эксперимент					Расчет				
0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1.5	0.954	0.024	0.0003	0.0004	0	0.976	0.024	0.0001	0	0
22.5	0.691	0.0275	0.001	0.0013	0.0003	0.698	0.301	0.0007	0.0002	0.000031
44	0.508	0.463	0.0015	0.0021	0.0007	0.51	0.488	0.0012	0.0006	0.000106
68	0.379	0.618	0.0019	0.0027	0.0009	0.375	0.622	0.0016	0.0011	0.000221
108	0.264	0.741	0.0023	0.0035	0.0012	0.252	0.743	0.0021	0.0021	0.000458
160	0.196	0.814	0.0028	0.0045	0.0014	0.185	0.808	0.0026	0.0033	0.000808
210	0.166	0.846	0.0032	0.0055	0.0016	0.161	0.831	0.0029	0.0046	0.001161
259	0.149	0.851	0.0037	0.0067	0.0019	0.152	0.838	0.0032	0.059	0.0015
284	0.147	0.855	0.0037	0.0071	0.0018	0.149	0.839	0.00033	0.065	0.00169
306	0.145	0.855	0.0039	0.0075	0.0019	0.148	0.84	0.0035	0.0071	0.00185

Таблица 3. Константы скорости (k_i , с^{-1}) и равновесия (K) реакции дегидратации 2-пропанола в СКВ при 393°C и различных плотностях

ρ , г/мл	$k_1 \times 10^5$	$k_2 \times 10^6$	K	$k_3 \times 10^7$	$k_4 \times 10^7$	$k_5 \times 10^8$
0.34	5.8 ± 0.069	12.7 ± 0.81	0.219	7.17×2.6	7.87×2.1	7.2×3.1
0.424	27.5 ± 0.25	47.5 ± 1.4	0.173	6.51	4.67	14.3
0.503	128 ± 1.2	227 ± 4	0.177	9.5	5.33	70
0.583	187 ± 2.5	351 ± 7.7	0.187	15	34.2 ± 1.7	196

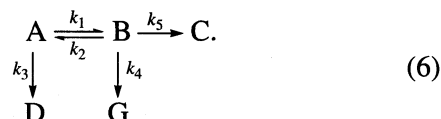
Примечание. При $\rho \geq 0.424$ г/мл для k_3 , k_4 и k_5 величина доверительного интервала приблизительно равна значению константы.

тельный рост скорости превращения 2-пропанола. Дальнейшее увеличение плотности СКВ от 0.5 до 0.58 г/мл уже слабо влияет на рост скорости основной реакции (1). Эксперименты показали также, что скорости реакции 2-пропанола при плотностях СКВ 0.24 и 0.34 г/мл не сильно отличаются друг от друга. Исследуемая область изменения плотности СКВ соответствует такой области параметров T и ρ , в которой наиболее сильно изменяются основ-

ные свойства СКВ, в том числе константа ионизации и ее диэлектрическая проницаемость [7]. Именно изменением указанных свойств СКВ можно объяснить увеличение скорости реакции.

С увеличением плотности флюида в продуктах реакции существенно снижается содержание ацетона (рис. 4), но увеличивается в той же мере содержание 1-пропанола (рис. 5). Содержание пропана слабо зависит от плотности в исследуемом интервале ее изменения. Увеличение в продуктах реакции концентрации 1-пропанола более чем в 3 раза при увеличении плотности от 0.5 до 0.58 г/мл в результате протекания реакции (2) значительно влияет на характер изменения содержания C_3H_6 в квазиравновесных условиях (рис. 3).

Математическая обработка экспериментальных данных проводилась по ранее описанной методике [12]. Схему реакций при дегидратации 2-пропанола, принятую для обработки кинетических данных и нахождения констант скорости реакций, удобно представить в виде



Здесь А – 2-пропанол, В – пропилен, С – пропан, G – 1-пропанол и D – ацетон. В соответствии со схемой (6), для нахождения констант скорости реакций выписывается система из пяти дифферен-

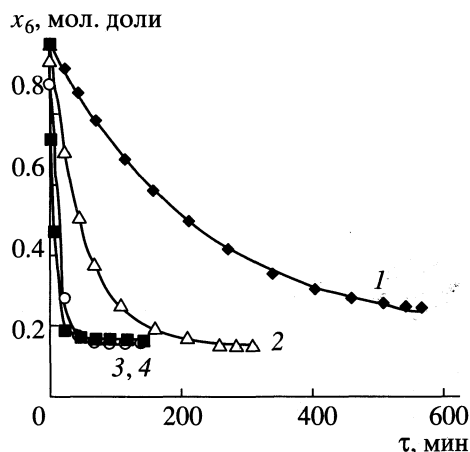


Рис. 6. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (линии) значений содержания 2-пропанола от времени пребывания при 393°C и различных плотностях СКВ; 1–4 – см. рис. 5.

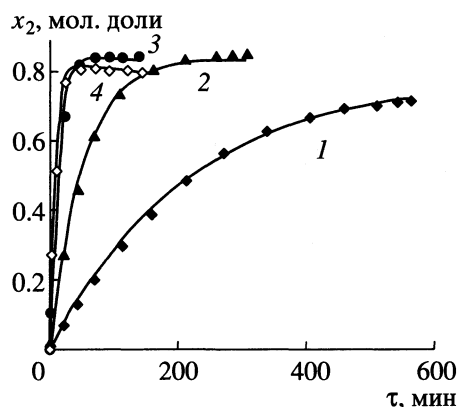


Рис. 7. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (линии) значений содержания пропилена от времени пребывания при 393°C и различных плотностях СКВ; 1–4 – см. рис. 5.

циальных уравнений в предположении первого порядка реакции. Пример сравнения расчетных и экспериментальных данных приведен нами в табл. 2 для плотности 0.42 г/мл и температуры 393°C.

На рис. 6, 7 показаны рассчитанные по модели содержания реагентов и их экспериментальные значения в зависимости от времени контакта. Рассчитанные значения констант скорости реакции, а также константы равновесия реакции (1) приведены нами в табл. 3 для исследуемых значений плотности СКВ. Из приведенных в табл. 3 данных следует, во-первых, что константа скорости реакции (1) увеличивается с ростом плотности от 0.3 до 0.58 г/мл более чем на порядок. Во-вторых, что более важно, с увеличением плотности меняется и константа равновесия реакции (1), рассчитываемая как отношение констант скорости обратной и прямой реакций. Значительные изменения константы равновесия происходят в интервале изме-

нения плотности от 0.34 до 0.42 г/мл. Отметим, что отличие константы равновесия при плотности 0.58 г/мл от констант при 0.42 и 0.5 г/мл может быть вызвано некоторой погрешностью расчета при обработке экспериментальных данных, а также действием вторичных реакций типа (2), приводящих к заниженным концентрациям пропилена. Специально проведенные нами эксперименты по исследованию реакции дегидратации 2-пропанола в СКВ с плотностью, равной 0.34 г/мл, при длительных (~1500 мин) временах контакта убедительно подтверждают достижение 2-пропанолом и пропиленом устойчивого равновесия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Savage P.E., Gopalan S., Mizan T.I. et al. // *AIChE Journal*. 1995. V. 41. P. 1723.
2. Ramayya S., Brittain A., DeAlmeida C. et al. // *Fuel*. 1987. V. 66. P. 1364.
3. Savage P.E. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. P. 603.
4. Eisenberg D., Kauzmann W. *The structure and properties of water*. Oxford: Oxford University, 1969.
5. Yamanaka K., Yamaguchi T., Wakita H. // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. P. 9830.
6. Gorbaty Yu.E., Gupta R.B. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. P. 3026.
7. Baliga B.T., Whalley E. // *Canad. J. Chem.* 1964. V. 42. P. 1019.
8. Antal M.J., Carlsson M., Xu X., Andeson D.G.M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. P. 3820.
9. Narayan R., Antal M.J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 1927.
10. Klein S.A., Harvey A.H. *NIST/ASME Steam Properties*. NIST Standard Reference Database 10. Version 2.01, 1996.
11. Flarshein W.M., Bard A.J., Johnston K.P. // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. P. 4234.
12. Ермакова А. // Математическое моделирование каталитических реакторов / Под ред. Ю.Ш. Матросса. Новосибирск: Наука, 1989. С. 120–150.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ С УЧЕТОМ ЕЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ

© 2001 г. А. Ермакова*, С. И. Фадеев**, В. И. Аникеев*

Российская академия наук, Сибирское отделение

** Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

*** Институт математики им. С.Л. Соболева, Новосибирск*

Поступила в редакцию 05.05.2000 г.

На основе известного метода продолжения решения по параметру предложен эффективный алгоритм расчета равновесного состава многокомпонентной смеси для случая, когда реагирующая система описывается детерминированными химическими реакциями. Расчет поправок на неидеальность проведен с использованием уравнения состояния Редлиха–Квонга–Соаве. Даны примеры расчета равновесия для реакций синтеза аммиака, синтеза метанола и др., проведено сравнение результатов расчета с экспериментальными данными.

Расчет химического равновесия при высоких давлениях и температурах является составной частью математического моделирования процессов и реакторов. В настоящее время значительное число важных для промышленности процессов проводится в области высоких давлений и температур, включая область сверхкритических параметров процесса. Примером таких процессов являются синтез аммиака [1], метанола [2] и высших спиртов [3], синтез углеводородов по реакции Фишера–Тропша [4, 5], гидрирование непредельных органических соединений в сверхкритической среде [6], а также многие другие процессы. Известно, что в указанных условиях свойства реакционной смеси сильно отклоняются от свойств идеального газа, и этими отклонениями нельзя пренебречь при расчете констант равновесия и равновесного состава реакционной смеси.

Несмотря на то, что сама проблема и постановка задачи хорошо известны [7, 8], в настоящее время недостаточно решены вопросы выбора адекватной термодинамической модели для описания p – V – T -свойств неидеальных смесей при расчете химического равновесия. Второй, не менее важный вопрос касается эффективных вычислительных методов, необходимых для численного решения задачи расчета равновесных составов реагирующих смесей сложного состава.

В настоящей работе исследована применимость уравнения состояния Редлиха–Квонга–Соаве (РКС) для описания химического равновесия в условиях неидеальности и предложен эффективный алгоритм решения возникающих при этом специфических нелинейных проблем.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Приводимые ниже краткие сведения из области классической термодинамики составляют основу математических моделей расчета химического равновесия как в идеальных, так и в неидеальных системах. Состояние химического равновесия может быть определено как такое состояние, к которому при данных внешних условиях стремится система химически реагирующих веществ. Под расчетом равновесия понимается определение чисел молей (или концентраций) всех компонентов, участвующих в реакциях, а также всех фаз, появление которых сопровождает процесс. Мы ограничимся рассмотрением частного случая без фазовых превращений.

Энергия Гиббса при постоянных температуре и давлении выражается в форме

$$G = \sum_{i=1}^{N_s} \mu_i n_i, \quad (1)$$

где n_i – число молей, $\mu_i = \partial G / \partial n_i$ – химический потенциал i -го компонента смеси. Химический потенциал является интенсивным параметром, зависящим от давления, температуры и мольных долей компонентов. Эта зависимость определяется термодинамической моделью, выбранной для описания p – V – T -свойств компонента в чистом виде и в смеси компонентов.

Задача о химическом равновесии в самом общем виде при заданных значениях T и p может быть сформулирована как поиск минимума функ-

ции (1) при $n_i > 0$ и других ограничениях, обусловленных сохранением числа атомов:

$$G = \sum_{i=1}^{N_s} \mu_i n_i \rightarrow \min, \quad \sum_{i=1}^{N_s} a_{ji}(n_i - n_i^0) = 0, \quad (2)$$

$$j = 1, 2, \dots, N_A,$$

где n_i^0 – начальное число молей i -го компонента смеси, a_{ji} – элементы атомной матрицы $\mathbf{A}$, показывающие число химических элементов j -го сорта в i -м компоненте. Размерность $\mathbf{A}$ равна $(N_A \times N_s)$, где N_A – число видов атомов, встречающихся в системе, N_s – число компонентов.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим случай, когда связь между компонентами задается детерминированными химическими реакциями посредством общей формулы

$$\mathbf{Z} \times \mathbf{M} = \mathbf{0}. \quad (3)$$

Здесь $\mathbf{Z}$ – матрица стехиометрических коэффициентов размерностью $(N_R \times N_s)$, где N_R – число реакций, а через $\mathbf{M} = [M_1, M_2, \dots, M_{N_s}]^T$ обозначен вектор, составленный из химических формул компонентов, участвующих в реакциях. Элементы z_{ij} матрицы $\mathbf{Z}$ отрицательны для исходных веществ и положительны для продуктов реакции.

Текущие значения мольных чисел всех N_s компонентов могут быть выражены через N_R параметров: $X_1, X_2, \dots, X_{N_R}$, называемых “координатами реакций”. Тогда

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}^0 + \mathbf{Z}^T \mathbf{X}, \quad (4)$$

где $\mathbf{X} = [X_1, X_2, \dots, X_{N_R}]^T$. Индекс “Т” обозначает транспонирование вектора или матрицы. Через $\mathbf{n}^0$ и $\mathbf{n}$ обозначены соответственно N_s -мерные векторы исходных и текущих чисел молей компонентов. Введением координат реакций задача расчета равновесия сводится к поиску минимума G как функции $\mathbf{X}$, т.е. условия равновесия записываются в виде

$$\partial G / \partial \mathbf{X} = \mathbf{Z} \boldsymbol{\mu} = \mathbf{0}. \quad (5)$$

Здесь через $\boldsymbol{\mu}$ обозначен N_s -мерный вектор, составленный из μ_i (элементов химических потенциалов).

Для общего случая неидеальных систем химический потенциал i -го компонента смеси обычно выражают в виде суммы

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln[f_i(T, p, y)/p^\circ], \quad (6)$$

где μ_i° – стандартный химический потенциал при температуре системы и стандартном давлении

$p^\circ = 1$ атм, f_i – фугитивность i -го компонента как функция температуры (T), давления (p) и состава смеси (вектор $\mathbf{y}$), выраженного в мольных долях.

Подстановка $\mathbf{c} \equiv \boldsymbol{\mu}/RT$ в уравнение (5) с учетом (6) приводит к следующей системе нелинейных алгебраических уравнений относительно неизвестных $\mathbf{X}$:

$$F_i(\mathbf{X}) = \sum_{j=1}^{N_s} z_{ij}(c_j^\circ + \ln \phi_j + \ln n_j + \ln p - \ln S) = 0, \quad (7)$$

$$i = 1, 2, \dots, N_R,$$

где

$$\ln \phi_j + \ln p + \ln(n_j/S) = \ln f_j, \quad n_j/S = y_j, \quad (8)$$

$$S = \sum_{j=1}^{N_s} n_j = S^0 + \langle \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{X} \rangle, \quad (9)$$

$\boldsymbol{\sigma}$ – вектор с элементами $\sigma_i = \sum_{j=1}^{N_s} z_{ij}$, $i = 1, 2, \dots, N_R$. Знак $\langle \cdot \rangle$ в (9) означает скалярное произведение векторов, S^0 – сумма молей исходной смеси. При условии, что строки матрицы $\mathbf{Z}$ линейно независимы (т.е. в системе учитываются только стехиометрически независимые реакции), условие (5) дает N_R уравнений связи на значения координат реакций $\mathbf{X}^*$, удовлетворяющие условиям равновесия (5). Равновесный состав смеси однозначно определяется подстановкой $\mathbf{X}^*$ в уравнение (4).

Очевидно, что при записи балансовых соотношений в форме (4) баланс атомов в системе сохраняется автоматически при всех значениях $\mathbf{X}$:

$$\mathbf{A}(\mathbf{n} - \mathbf{n}^0) = \mathbf{A}(\mathbf{n}^0 + \mathbf{Z}^T \mathbf{X} - \mathbf{n}^0) = \mathbf{0}, \quad (10)$$

так как $\mathbf{A}\mathbf{Z}^T = \mathbf{0}$. Первое слагаемое под знаком суммы в уравнении (7) дает так называемую “термодинамическую” константу равновесия i -й реакции, выраженную по закону действующих масс:

$$-\ln K_{T,i} \equiv \sum_{j=1}^{N_s} z_{ij} c_j^\circ. \quad (11)$$

Через $c_j^\circ \equiv \mu_j^\circ/RT = \Delta G_j^\circ/RT$ обозначены значения приведенного стандартного химического потенциала. Значения $\Delta G_j^\circ(T)$ находятся по справочным термохимическим таблицам. Второе слагаемое в уравнении (7) дает поправку на неидеальность:

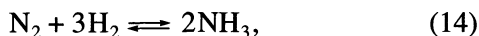
$$\ln K_{\phi,i} \equiv \sum_{j=1}^{N_s} z_{ij} \ln \phi_j(y). \quad (12)$$

Для идеального случая значения $\phi_j(y) = 1$, а для реального случая $\phi_j(y)$ – функция мольных долей y , температуры и давления. Реально наблюдае-

мая константа равновесия неидеальной смеси, если выразить ее через парциальные давления компонентов, будет определяться как

$$\ln K_{pi} \equiv \sum_{j=1}^{N_s} z_{ij} \ln \left(p \frac{n_j}{S} \right) = \ln K_{Ti} - \ln K_{\phi i}. \quad (13)$$

Уравнение состояния Редлиха–Квонга–Соаве для расчета коэффициентов фугитивности. Критерием выбора той или иной термодинамической модели для расчета коэффициентов фугитивности является возможность адекватного описания равновесия в широком диапазоне значений T и p , хорошее согласие опытных и расчетных данных. Известно, что идеально-газовое приближение к описанию химического равновесия в области высоких давлений и температур не дает удовлетворительного результата [1]. В более ранних работах [7, 8] поправки на неидеальность вычисляли по приближенным правилам, например, по соотношениям Льюиса–Рендла [7], либо по вириальному уравнению с использованием второго вириального коэффициента. Область применимости указанных методов ограничена умеренными давлениями. Что касается применимости кубических уравнений состояния, то подробных исследований по этому вопросу не существует, хотя известны работы [1, 2, 9], в которых ставится и обсуждается указанная проблема. Авторы [9] проводили экспериментальное исследование равновесия реакций синтеза метанола и реакции паровой конверсии оксида углерода при $T = 474\text{--}536$ К, $p = 10\text{--}72$ атм. Экспериментальные значения констант равновесия сравнивали с расчетом по нескольким уравнениям состояния. Было найдено, что наилучшее согласие опытных и расчетных данных обеспечивает уравнение состояния РКС. В работе [1] при исследовании этих же реакций, а также реакции синтеза аммиака (при $T = 617\text{--}873$ К, $p = 100\text{--}800$ атм) также использовали модель РКС, но с модификациями, сделанными в работе [10], (так называемая модель S92). В [1] приводится большой массив экспериментальных данных по химическому равновесию реакции



и авторам с помощью модели S92 удалось воспроизвести экспериментальные значения равновесной степени превращения с хорошей точностью. К сожалению, нахождение эмпирических параметров модели S92 является достаточно сложной, специфической задачей, и это обстоятельство, на наш взгляд, ограничивает область ее применимости.

В цитируемых выше работах не обсуждаются проблемы, связанные с методами решения нелинейной задачи (7). Метод “проб и ошибок”, который использовали в работе [1], нельзя считать

приемлемым и эффективным для решения аналогичных задач.

С учетом нашего опыта работы с уравнением состояния РКС в той форме, в которой оно представлено в [11], в данной работе эта модель была использована для расчета коэффициентов фугитивностей в модели химического равновесия. Уравнение состояния имеет следующий вид:

$$p = \frac{RT}{v_m - b_m} - \frac{a_m(T)}{v_m(v_m + b_m)}, \quad (15)$$

где v_m – молярный объем смеси, л/г-моль. Коэффициенты a_m , b_m для смеси с заданным молярным составом y определены следующим образом:

$$a_m = \sum_{j=1}^{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} y_i y_j a_{ij}, \quad b_m = \sum_{j=1}^{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} y_i y_j b_{ij}, \quad (16)$$

$$a_{ii} = \alpha_i(T)(0.42748 R^2 T_{ci}^2 / p_{ci}), \quad (17)$$

$$b_{ii} = 0.08664 RT_{ci} / p_{ci}, \quad (18)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_{ii} a_{jj})^{1/2}, \quad (19)$$

$$b_{ij} = (1 - c_{ij})(b_{ii} + b_{jj})/2, \quad (20)$$

$$\alpha_i(T) = \{1 + d_i[1 - (T/T_{ci})^{1/2}]\}^2, \quad (21)$$

$$d_i = 0.480 + 1.574 \omega_i - 0.176 \omega_i^2. \quad (22)$$

Через T_{ci} и p_{ci} обозначены критические температура и давление i -го компонента смеси. Параметр ω_i , называемой “фактором ацентричности”, табулируется в термодинамических справочниках [12].

Отличительной особенностью приведенной выше модификации уравнения РКС является наличие в уравнениях (19) и (20) двух поправочных коэффициентов, называемых коэффициентами бинарного взаимодействия k_{ij} и c_{ij} . Они определяются с использованием экспериментальных данных о равновесии в бинарных системах. Методика определения k_{ij} и c_{ij} и численные примеры приводятся в работе [11].

Функция фугитивности i -го компонента смеси, полученная на базе приведенной выше модели, имеет следующий вид:

$$\ln f_i(y) = \ln [y_i RT / (v_m - b_m)] + \beta_i / (v_m - b_m) + \frac{\zeta_i \beta_i}{RT b_m^2} \left[\ln \left(\frac{v_m + b_m}{v_m} \right) - \frac{b_m}{(v_m + b_m)} \right] - \frac{\zeta_i}{RT b_m} \ln \left(\frac{v_m + b_m}{v_m} \right), \quad (23)$$

где

$$\zeta_i = 2 \sum_j y_j a_{ij}, \quad \beta_i = 2 \sum_j y_j b_{ij} - b_m.$$

Коэффициент фугитивности определяется как $\phi_i(y, T, p) = f_i(y, T, p)$ [12]. Молярный объем смеси v_m вычисляется непосредственно из уравнения (15) как корень кубического полинома. Обычно в области высоких температур и давлений полином имеет один вещественный корень. Однако, если в исследуемых условиях имеются три вещественных корня, то задача в данной постановке теряет смысл, поскольку наличие трех вещественных корней свидетельствует о возможности фазовых превращений, которые могут сопровождать химические реакции. В таком случае необходимо рассматривать модель, учитывающую одновременно и фазовое, и химическое равновесие.

Ранее нами было показано [11], что при подходящем выборе коэффициентов бинарного взаимодействия k_{ij} и c_{ij} , фигурирующих в формулах (19), (20), и при учете их зависимости от температуры и давления, приведенная выше модификация уравнения состояния РКС хорошо описывает p - V - T -свойства смесей, в том числе и в области высоких и сверхвысоких давлений и вблизи критической точки.

ЧИСЛЕННЫЙ АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Задача нахождения значения вектора $\mathbf{X}^*$ сводится к решению системы нелинейных уравнений (7). Представим ее в матричной форме:

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \mathbf{Z}(\mathbf{c}^\circ(T) + \ln \mathbf{n}(\mathbf{X}) + \ln \Phi(\mathbf{y}) + \ln p - \ln S(\mathbf{X})) = \mathbf{0}. \quad (24)$$

Для определения явного вида вектор-функций $\mathbf{n}(\mathbf{X})$, $\Phi(\mathbf{y}, T, p)$ и скалярной величины $S(\mathbf{X})$ используются соотношения (4), (8), (9), (23).

В принципе для решения системы нелинейных уравнений (24) можно было бы использовать один из известных итерационных методов, например, метод Ньютона, как наиболее эффективный. В данном случае выбор начального приближения для $\mathbf{X}$ имеет ключевое значение, поскольку, очевидно, что логарифмические функции в (24) не допускают отрицательных и нулевых значений молярных чисел n_i на итерациях. Значения чисел, составляющих элементы вектора $\mathbf{X}$, могут быть как положительными, так и отрицательными, в зависимости от способа записи реакции ("слева направо" или наоборот), задающего элементы стехиометрической матрицы $\mathbf{Z}$, и от того, в какую сторону реакция сдвигается при заданных T и p . Кроме того, числовые значения вектора $\mathbf{X}$ зависят от заданных начальных значений молярных чисел $\mathbf{n}^0$. В принципе допускаются нулевые начальные приближения для $\mathbf{X}$, при которых

$\mathbf{n} = \mathbf{n}^0$, однако, необходимо учесть, что некоторые компоненты исходной смеси $\mathbf{n}^0$ по условиям задачи обычно задаются равными нулю. Следовательно, нулевые начальные приближения для вектора $\mathbf{X}$ в общем случае недопустимы.

Для решения изложенной выше алгоритмической проблемы в данной работе предлагается использовать метод продолжения решения по параметру (метод гомотопии) [13–15].

Рассмотрим "возмущенную" систему, получаемую из (24) при возмущении компонент вектора $\mathbf{n}^0$:

$$\tilde{\mathbf{n}}^0 = \mathbf{n}^0 + (1-t)\boldsymbol{\varepsilon}, \quad \tilde{\mathbf{n}} = \tilde{\mathbf{n}}^0 + \mathbf{Z}^T \mathbf{X}, \quad 0 \leq t \leq 1, \quad (25)$$

где $\boldsymbol{\varepsilon}$ – вектор возмущений с компонентами $\varepsilon_j \geq 0$, $j = 1, 2, \dots, N_s$, t – формальный параметр. Тогда

$$\tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{Z}(\mu^\circ(T) + \ln \tilde{\mathbf{n}}(\mathbf{X}, t) + \ln \Phi(\mathbf{y}, t) + \ln p - \ln S(\mathbf{X}, t)) = \mathbf{0}. \quad (26)$$

Очевидно, искомое "невозмущенное" решение (24) принадлежит однопараметрическому семейству решений возмущенной системы (26) при $t = 1$. Таким образом, численное решение системы (26), полученное при $t = 0$, требуется продолжить по t до $t = 1$. Для каждого значения t , определяемого в процессе продолжения по параметру, строится решение $\mathbf{X}(t)$ системы (26) методом Ньютона с матрицей Якоби $\mathbf{F}_X$ (размерностью $N_R \times N_R$):

$$\mathbf{F}_X = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{n}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}}(\mathbf{n}) = \mathbf{Z} \times \mathbf{H} \times \mathbf{Z}^T - \frac{1}{S} \boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\sigma}^T \quad (27)$$

при условии, что $\mathbf{F}_X$ является невырожденной матрицей. Через $\mathbf{H}$ обозначена симметричная матрица размерностью $(N_s \times N_s)$, составленная из производных $[\partial^2(G/RT)/\partial n_i \partial n_j] = (1/S)[\partial \ln f_i / \partial y_j]$. Частные производные $\partial \ln f_i / \partial y_j$ вычисляются в аналитической форме на базе уравнения (23). После того, как решение $\mathbf{X}(t)$ найдено, вычисляются компоненты вектора производных $d\mathbf{X}/dt$ из следующей системы линейных алгебраических уравнений:

$$\mathbf{F}_X d\mathbf{X}/dt = -\mathbf{F}_t, \quad (28)$$

где $\mathbf{F}_t$ – вектор производных по t вектор-функции (26):

$$\mathbf{F}_t = -\mathbf{Z} \times \mathbf{H} \times \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{S} \boldsymbol{\sigma} \sum_{j=1}^{N_s} \varepsilon_j. \quad (29)$$

Далее вектор $d\mathbf{X}/dt$ используется для задания начального приближения решения системы (26) на очередном шаге по t .

Матрица $\mathbf{H}$ для термодинамически устойчивых гомогенных смесей должна быть положительно определена. И поскольку ранг матрицы $\mathbf{Z}$ по условиям задачи равен числу реакций N_R , можно показать, что $\mathbf{F}_X$ является невырожденной матрицей. Условие положительной определенности матрицы $\mathbf{H}$ может нарушаться только в том случае,

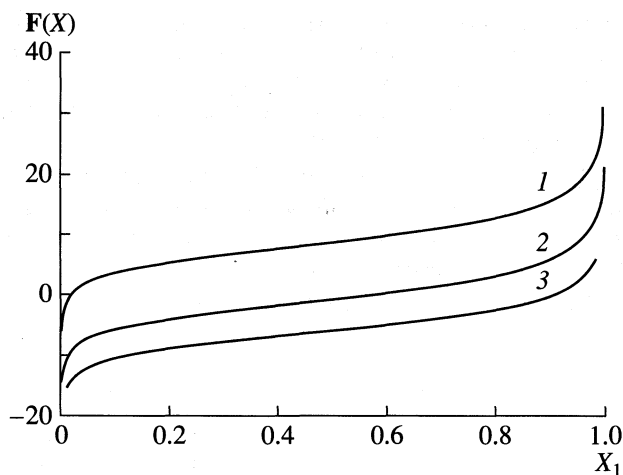


Рис. 1. Зависимости $F(X)$ от X_1 для единственной реакции синтеза аммиака при $T = 617$ К и $p = 1$ (1), 100 (2) и 1000 атм (3).

если при выбранных значениях температуры и давления рассматриваемая смесь не может существовать в виде гомогенного флюида (спинодальная неустойчивость). Следовательно, модель (24), так же как и (26), верна при условии, что при данных T и p термодинамическая устойчивость смеси не нарушается, т.е. фазовый переход невозможен. Контроль за положительной определенностью матрицы $\mathbf{H}$ на итерациях осуществляется путем вычисления минимального собственного числа матрицы $\mathbf{H}$, которое должно удовлетворять условию $\lambda_{\min} > 0$. Ввиду симметричности матрицы $\mathbf{H}$ для этой цели используется сравнительно простая процедура метода Якоби.

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА

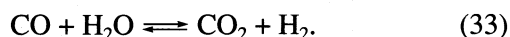
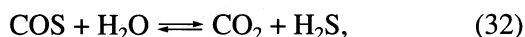
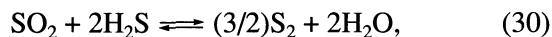
Особенности функции F (уравнение (24)) проиллюстрируем на примере единственной реакции синтеза аммиака (14). В данном случае вектор $\mathbf{X}$ состоит из одного элемента X_1 , значение которого совпадает со степенью превращения исходных реагентов. На рис. 1 приводятся кривые зависимости $F(X)$ от X_1 , построенные для стехиометриче-

ского состава исходной смеси при $T = 617$ К и $p = 1, 100, 1000$ атм, а на рис. 2 зависимость энергии Гиббса от X_1 . Искомые решения X_1^* являются точками пересечения кривых рис. 1 с осью абсцисс. Как видно из рис. 2, координаты X_1^* отвечают минимуму функции энергии Гиббса (уравнение (1)).

Из рис. 1 видно, что с ростом давления значения X_1^* приближаются к единице. В предельных случаях, когда $X_1^* \rightarrow 0$ (реакция не идет, продукт не появляется) и $X_1^* \rightarrow 1$ (полное превращение, исчезновение исходных веществ) функция $F(X)$ устремляется соответственно к $-\infty$ и $+\infty$. В этой ситуации минимум G находится на соответствующей границе области определения X_1 .

Результаты приведенного выше простого примера являются общими для более сложных систем. Функция $F(X)$ является знакопеременной в области определения значений X , матрица производных F_X для термодинамически устойчивых смесей определена строго положительно, следовательно, решение X^* является единственным. Следует отметить, что в рассмотренных выше простых случаях, когда решение X^* не принадлежит упомянутым выше крайним случаям, т.е. при отсутствии нулевых мольных чисел в равновесии, в процессе продолжения по t достаточно использовать 2–3 шага по t на интервале $0 \leq t \leq 1$. Несколько более трудны для решения “жесткие” задачи, когда мольные числа некоторых компонентов в состоянии равновесия становятся очень малыми ($\leq 10^{-5}$), приближаясь к нулевым значениям. В таких случаях число шагов по t возрастает.

В качестве второго примера рассмотрим такую “жесткую” систему. Исследуются приведенные ниже модельные реакции при $T = 700$ К, $p = 10$ атм:



“Жесткость” этой задачи предопределена сильной необратимостью реакций (31) и (32), выража-

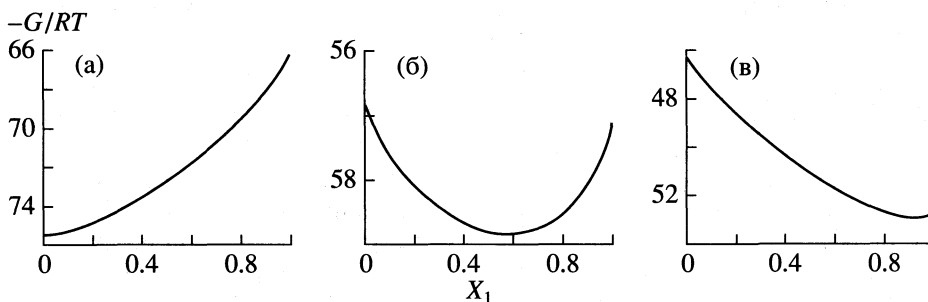


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса в зависимости от X_1 для реакции синтеза аммиака при $p = 1$ (а), 100 (б) и 1000 атм (в).

Таблица 1. Значения X_j^* в системе реакций (30)–(33)

Реакция	X_j^*	$F_j(X^*) \times 10^9$	Реакция	X_j^*	$F_j(X^*) \times 10^{10}$
(30)	1.1556	–3.264	(32)	1.9950	2.016
(31)	1.9999	2.116	(33)	–0.9999	1.647

Таблица 2. Начальные (n^0) и равновесные концентрации в системе реакций (30)–(33)

Компонент	n^0 , моль	n^* , моль	y^* , моль/моль	ϕ^* (–)	Компонент	n^0 , моль	n^* , моль	y^* , моль/моль	ϕ^* (–)
CO	1.0000	9×10^{-6}	2×10^{-6}	1.0199	SO ₂	2.0000	0.8444	0.1514	0.9958
CO ₂	0.0000	0.9951	0.1784	1.0083	COS	0.0000	0.0049	0.0009	0.9966
H ₂	1.0000	0.0001	2×10^{-5}	1.0194	H ₂ S	2.0000	1.6838	0.3019	0.9999
H ₂ O	0.0000	1.3161	0.2360	0.9885	S ₂	0.0000	0.7335	0.1314	0.9138

емой численными значениями констант термодинамического равновесия, определяемых по уравнению (11). Значения K_T при 700 К для реакций (30), (31), (32) и (33) соответственно равны 0.5217, 478.18, 265.49 и 9.2238.

Для расчета стандартных химических потенциалов чистых компонентов здесь и далее использовались термохимические данные, приведенные в справочнике [16]. Элементы вектора возмущений ϵ_i обычно выбираем равными $0.05S^0$.

Как было отмечено, жесткость задачи налагает определенные условия на выбор шага по параметру t . Тем не менее, обычно достаточно использовать 10–12 шагов на интервале $0 \leq t \leq 1$, и аналогичные жесткие задачи также решаются надежно предлагаемым методом. В качестве иллюстрации в табл. 1 приводятся равновесные значения координат реакции X_j^* для рассматриваемого примера. Там же приведены остаточные значения функций $F_j(X^*)$, характеризующие точность сходимости итерационного процесса.

В табл. 2 приводятся начальные и равновесные значения мольных чисел, равновесные мольные доли компонентов и их коэффициенты фугитивности. Из данных табл. 2 видно, что реакция (33) при заданных начальных мольных числах сдвинута справа налево, значение $X_4^* < 0$. Исчезающими компонентами в равновесии являются CO, H₂, COS. Коэффициенты фугитивности при данных условиях несущественно отличаются от единицы, следовательно, свойства смеси близки к идеальному газу.

ВЛИЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ НА РАВНОВЕСИЕ

Синтез аммиака: реакция (14). В расчете использовался стехиометрический состав исходной

смеси. Сравнение результатов расчета с учетом неидеальности с полученными для идеально-газового приближения представлены на рис. 3 в виде зависимости равновесного выхода аммиака от давления при $T = 617$ и 873 К. Видно, что расчет в идеально-газовом приближении дает существенное отклонение опытных и расчетных значений равновесной степени превращения. Отклонения возрастают с ростом давления и достигают более 10% при 800 атм. Кривые рис. 3 показывают также хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных.

Синтез метанола. В качестве второго примера рассматриваются реакции, участвующие в синтезе

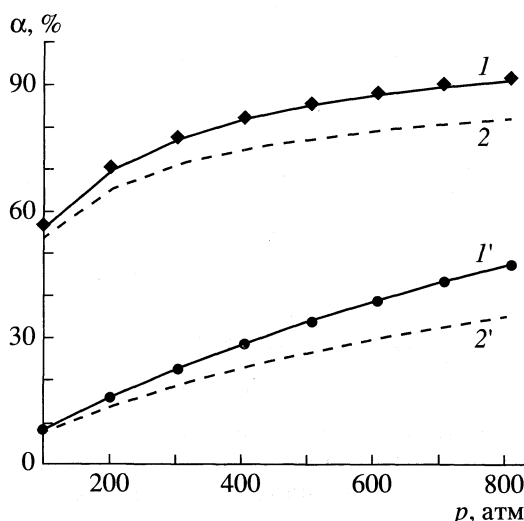


Рис. 3. Зависимости равновесной степени превращения от давления в реакции синтеза аммиака; 1 и 1' – расчет с учетом неидеальности по уравнению состояния РКС, 2 и 2' – в идеально-газовом приближении при 617 (1, 2) и 873 К (1', 2'); точки – экспериментальные данные [1].

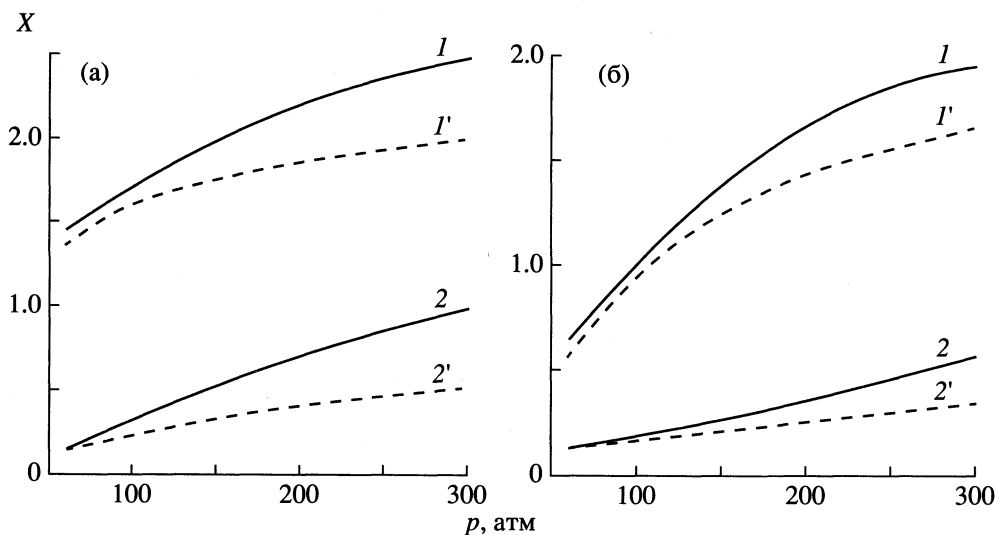


Рис. 4. Зависимости от давления равновесных значений координат реакций, участвующих в синтезе метанола при $T = 513$ (а) и 573 К (б). Сплошные линии – 1, 2 – расчет с учетом неидеальности, 1', 2' – идеально-газовое приближение; 1, 1' – реакция (34), 2, 2' – (35).

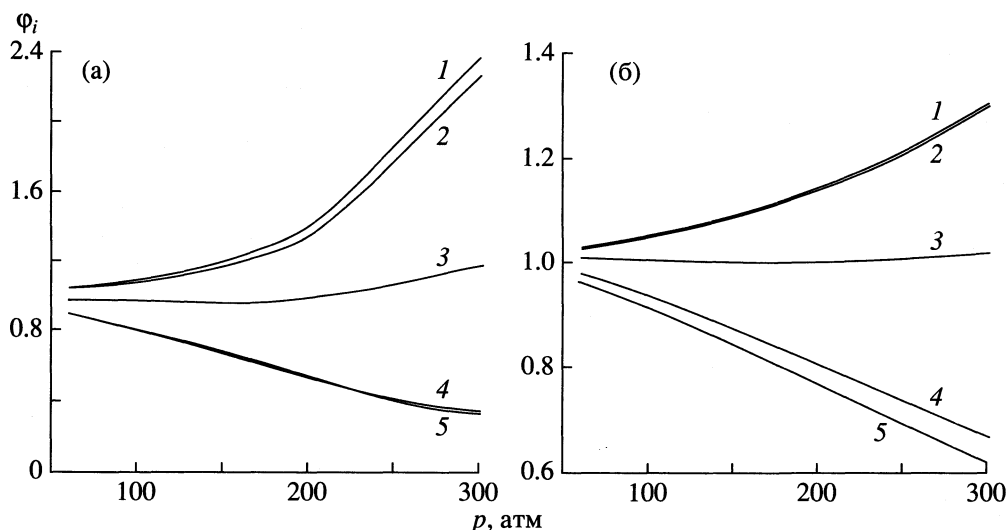
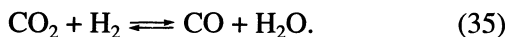


Рис. 5. Изменение коэффициентов фугитивности индивидуальных компонентов в зависимости от давления при $T = 513$ (а) и 573 К (б); 1 – H_2 , 2 – CO , 3 – CO_2 , 4 – CH_3OH , 5 – H_2O .

метанола [1, 2], при 513 и 573 К в области $p = 60$ –300 атм:



В исходной смеси присутствует избыток водорода в соотношении $H_2 : CO = 5$, а также CO_2 в количестве 8–10%. Расчет проводили для начального состава:

$$n_{CO}^0 = 1.5, \quad n_{H_2}^0 = 7.5, \quad n_{CO_2}^0 = 1.0,$$

$$n_{H_2O}^0 = 0, \quad n_{CH_3OH}^0 = 0.$$

На рис. 4 приводятся зависимости равновесных значений координат реакций (34), (35) от дав-

ления при двух температурах, рассчитанных в идеально-газовом приближении и с учетом неидеальности. В этих расчетах использовались приведенные в литературе [2] значения k_{ij} для всех бинарных пар исследуемых компонентов при $c_{ij} = 0$.

В рассматриваемой системе также отмечается сильное влияние неидеальности реакционной смеси на равновесное состояние. На рис. 5 приведены значения коэффициентов фугитивности индивидуальных компонентов реакционной смеси, рассчитанные при равновесном составе смеси. Резкое изменение ϕ_i с ростом давления при $T = 513$ К в области 200 атм свидетельствует о том, что указанные параметры близки к критическим пара-

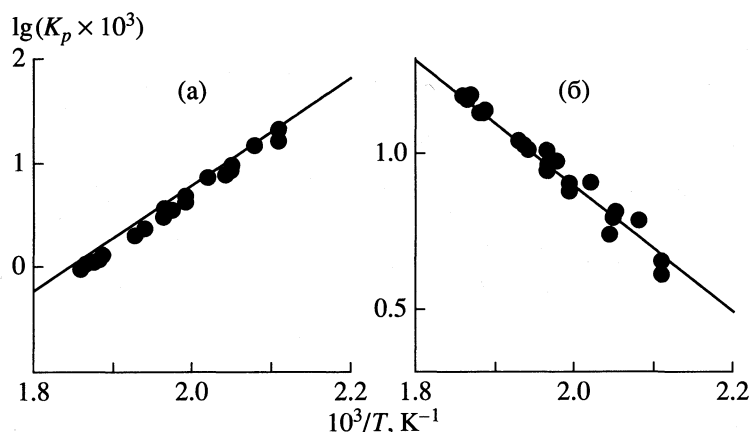


Рис. 6. Сравнение опытных и расчетных значений констант равновесия для реакций: а – (34), б – (35); линии – расчет, точки – эксперимент.

метрам смеси. Как известно, многокомпонентная смесь (подобно индивидуальным компонентам) имеет свои критические параметры: T_{cm} , p_{cm} , зависящие от состава смеси и от критических параметров индивидуальных компонентов. Методика расчета T_{cm} и p_{cm} приведена в работе [17].

Состав равновесной смеси при 200 атм и $T = 513$ К и указанном выше исходном составе приводится в табл. 3. Видно существенное влияние неидеальности на равновесный состав реакционной смеси. Очевидно, в технологических расчетах процесса нельзя пренебречь поправками на неидеальность.

В работе [9] приводятся экспериментальные данные по равновесию реакций (34), (35). Эксперименты проводили при $T = 473$ – 543 К, $p = 10$ – 80 атм. Экспериментальные значения констант равновесия рассчитаны по формулам

$$\tilde{K}_{p1} = \frac{\tilde{y}_{CH_3OH}}{\tilde{y}_{CO}\tilde{y}_{H_2}^2} \frac{1}{p^2}, \quad \tilde{K}_{p2} = \frac{\tilde{y}_{H_2O}\tilde{y}_{CO}}{\tilde{y}_{CO_2}\tilde{y}_{H_2}}, \quad (36)$$

где $\tilde{y}_i$ – экспериментально измеренные мольные доли компонентов смеси в условиях равновесия.

Таблица 3. Синтез метанола. Равновесный состав смеси (x_i , мол. %) и выход компонентов (n_i , моль) с учетом неидеальности (x_1 , n_1) и в идеально-газовом приближении (x_2 , n_2) при $T = 513$ К, $p = 200$ атм

Компонент	n_1	x_1	n_2	x_2
CO	0.0180	0.32	0.0480	0.76
CO ₂	0.2945	5.24	0.5984	9.51
H ₂	2.4194	43.01	3.3912	53.89
H ₂ O	0.7055	12.54	0.4016	6.38
CH ₃ OH	2.1875	38.89	1.8536	29.46
Сумма	5.6249	100.00	6.2928	100.00

Нами были получены расчетные значения (K_{pi}) указанных констант. Сравнение опытных и расчетных данных (рис. 6) свидетельствует об их хорошем совпадении.

В заключение хотелось бы обратить внимание на высокую эффективность и надежность предложенного метода для расчета химического равновесия гомогенных многокомпонентных смесей для случая, когда задаются детерминированные химические реакции. Следует также отметить существенное влияние неидеальности смеси на равновесный состав, особенно при повышенных давлениях. Сравнение с экспериментальными данными показывает, что уравнение состояния РКС является адекватной термодинамической моделью для расчета поправок на неидеальность реакционной смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bertucco A., Barolo M., Soave G. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. № 9. P. 3159.
- Cybulski A. // Catal. Rev.-Sci. Eng., 1994. V. 36. № 4. P. 557.
- Burcham M.M., Herman R.G., Klier K. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. № 12. P. 4657.
- Fan L., Yokota K., Hanakata Y., Fujimoto K. // AIChE Journal. 1992. V. 38. № 10. P. 1639.
- Lang X., Akgerman A., Bukur D.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. № 1. P. 72.
- Bertucco A., Canu P., Devetta L., Zwahlen G. // Ibid. 1997. V. 36. № 7. P. 2626.
- Байбуз В.Ф., Зицерман В.Ю., Голубушкин Л.М., Чернов Ю.Г. Химическое равновесие в неидеальных системах / Под ред. В.С. Юнгмана. М.: ИВТАН, 1985. 227 с.
- Sanderson R.V., Chein H.H.Y. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1973. V. 12. № 1. P. 81.
- Graaf G.H., Sijtsema P.J.J.M., Stamhuis E.J., Joosten G.E.H. // Chem. Eng. Sci. 1986. V. 41. № 11. P. 2883.

10. *Soave G.* // Ibid. 1972. V. 27. P. 1197.
11. *Аникеев В.И., Ермакова А.* // Теор. основы хим. технологии. 1998. Т. 32. № 5. С. 508.
12. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. Л.: Химия, 1982.
13. *Fadeev S.I.* // Siberian J. Differential Equations. 1998. V. 1. № 4. P. 321.
14. *Холоднюк М., Клич А., Кубичек М., Марек М.* Методы анализа нелинейных динамических моделей. М.: Мир, 1991. 365 с.
15. *Фадеев С.И., Покровская С.А., Березин А.Ю., Гайнова И.А.* Пакет программ STER для численного исследования систем нелинейных уравнений и автономных систем общего вида. Учебное пособие. Новосибирск. гос. ун-т, 1998. 187 с.
16. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. Part I–II. VCH Verlagsgesellschaft mbH. D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1989.
17. *Ермакова А., Аникеев В.И.* // Теор. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. № 1. С. 57.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 543.422:541.124

КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПУТЕЙ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ

© 2001 г. Л. А. Грибов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва
Поступила в редакцию 30.08.2000 г.

Развиваемый автором подход к изучению механизмов химических реакций и определению их путей на основе предложенных правил и наблюдения анимационных изображений колебаний молекул применен для исследования ряда бимолекулярных реакций присоединения и разложения.

В работах [1–4] предлагался новый подход к изучению молекулярных превращений в ходе химических реакций. Согласно этому подходу, бимолекулярные реакции структурной изомеризации рассматриваются как результат переходов между уровнями энергии локализованной системы одного и того же атомного состава. Математическая процедура заключается в решении задачи с оператором в виде матрицы H с диагональными элементами, равными адиабатическим электронно-колебательным уровням энергии каждой из изомерных форм ($E_{ev}^{(k)}$), и недиагональными, равными

$$h_{kn} = \frac{1}{2}(E_{ev}^{(k)} + E_{ev}^{(n)})S_{ev}^{(k,n)}.$$

Здесь индексы k и n относятся к изомерным формам, символом $S_{ev}^{(k,n)}$ обозначен интеграл прерывания электронно-колебательных функций изомерных форм (ИФ). В работе [5] подход был распространен на бимолекулярные реакции. Исследование величин $S_{ev}^{(k,n)}$ позволило сформулировать некоторые общие правила [2, 3] хода химических реакций. В этих же работах было показано также, что пути реакций структурной изомеризации можно предсказать, наблюдая колебания атомов в молекуле при возбуждении подходящих высоких обертонов низкочастотных локальных нормальных колебаний. Такой подход позволяет сразу объяснить хорошо известную закономерность, согласно которой, миграция кратной связи (перенос протона) при изомеризации ациклических ненасыщенных соединений всегда происходит через один атом углерода, но не на соседний, что, казалось бы, гораздо более естественно. Оказывается, что аналогичный подход дает возможность уловить и некоторые важные особенности в бимолекулярных реакциях присоединения и разложения.

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ В НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Типичными реакциями присоединения для таких молекул являются реакции, совершающиеся по механизму раскрытия кратных связей с образованием четырехчленных циклов за счет наложения друг на друга попарно свободных (не образующих связей) π -АО кратных связей молекул-партнеров. Такое наложение, однако, не всегда возможно и не только из-за статических стерических препятствий. В самом деле, для образования связей, образующих цикл, необходимо сильно до расстояний $\approx 1.5\text{--}2.5$ Å сблизить кратные связи партнеров. Между тем любое сближение молекул-партнеров требует преодоления хотя бы сил ван-дер-ваальсового отталкивания. Необходимая для этого энергия заимствуется из резервуара температурной энергии поступательных движений в ансамбле молекул. При установившемся тепловом равновесии колебательные уровни всех молекул будут заполнены согласно закону Больцмана. Достигать энергии активации реакции и вступать в реакции будут, следовательно, молекулы, находящиеся не в основном, а в возбужденных колебательных состояниях, причем иногда сильно возбужденных. Следует ожидать, что присоединение молекул-партнеров с образованием цикла с наибольшей вероятностью произойдет тогда, когда за счет локальных колебаний большой амплитуды “реагирующие” кратные связи “выталкиваются” навстречу друг другу.

Рассмотрим с этой точки зрения некоторые конкретные случаи. Например, хорошо известным фактом является образование в плотном газе, состоящем из молекул C_2F_4 прочных четырехчленных циклов C_4F_8 . Аналогичная ситуация затруднена в этилене, хотя закономерности распределения электронной плотности очень схожи с молекулой C_2F_4 . Ясно, что образование цикла может произойти только за счет перекрывания соответствующих пар π -АО атомов углерода двух реагирующих молекул. При этом сближение мо-

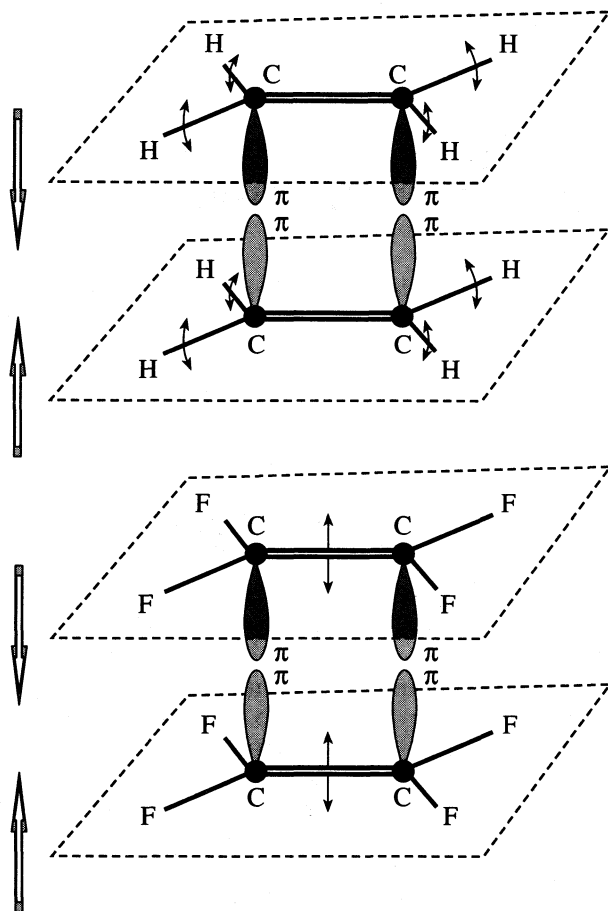


Рис. 1. Особенности неплоских колебаний молекул этилена и четырехфтористого этилена. В молекуле этилена из плоскости выходят атомы водорода, а связь $C=C$ практически не движется. Возникает динамический стерический барьер на сближение "свободных" π -АО молекул. В молекуле C_2F_4 , наоборот, атомы F остаются практически неподвижными, а связь $C=C$ "выталкивается" из плоскости четырех фторов. Динамический стерический запрет на сближение π -АО снимается.

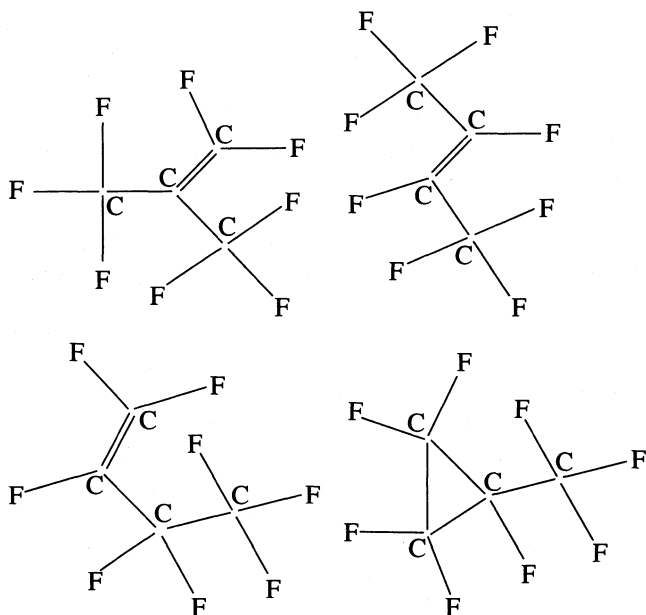
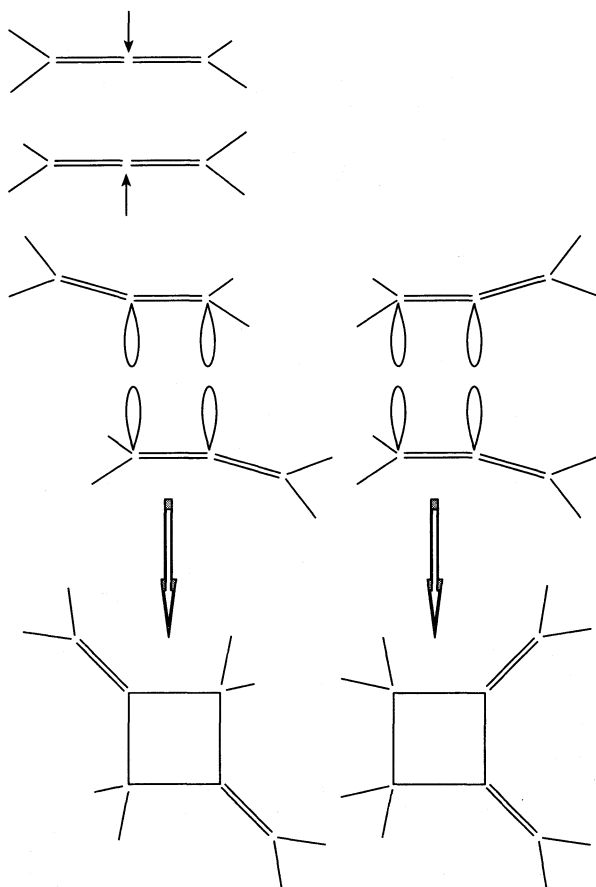
лекул должно происходить вдоль прямой, перпендикулярной к их "равновесным" плоскостям. Казалось бы, никакой разницы между случаем образования колец C_4H_8 и C_4F_8 не должно быть. Это, однако, не так. Обратим внимание на смещение атомов в молекулах в неплоских синфазных колебаниях выхода связи $C=C$ из плоскости CH_2 или CF_2 (см. рис. 1). В молекуле C_2H_4 все сводится к колебаниям легких протонов около относительно тяжелых атомов углерода. Связь $C=C$ остается практически на месте. Движения протонов совершаются с большой частотой ($\approx 1000\text{ см}^{-1}$). За время, отвечающее периоду колебаний, молекула C_2H_4 пройдет путь $\sim 0.1\text{ \AA}$. Может оказаться поэтому, что положения атомов водорода в момент, когда π -АО $C=C$ -связей молекулы C_2H_4 могли бы образовать связь, будут препятствовать этому.

Назовем этот эффект динамическим стереохимическим ограничением прохождения реакции.

В молекуле C_2F_4 все по другому: в аналогичном неплоском колебании в равновесной плоскости молекулы остаются как раз атомы F. Из плоскости выходит связь $C=C$, причем соответствующее колебательное движение совершается с низкой частотой. Динамическое стерическое препятствие исчезает и, наоборот, создаются условия, когда связи $C=C$ пары реагирующих молекул "выталкиваются" из плоскостей C_2F_4 навстречу друг другу. В результате перекрывание π -АО атомов углерода становится вполне возможным (см. рис. 1). Интересно отметить, что дальнейшее структурное превращение четырехчленного цикла C_4F_8 в другие изомерные формы (рис. 2) должно быть крайне маловероятным, так как нет ни одного нормального колебания, за счет возбуждения обертона которого можно было бы изменить нужным образом геометрическую фигуру молекулы. Как показывает анализ, для этого необходимо было бы возбуждать сложные составные колебания, что делает процесс перестройки практически невозможным. Именно поэтому циклическая структура C_4F_8 и является столь устойчивой.

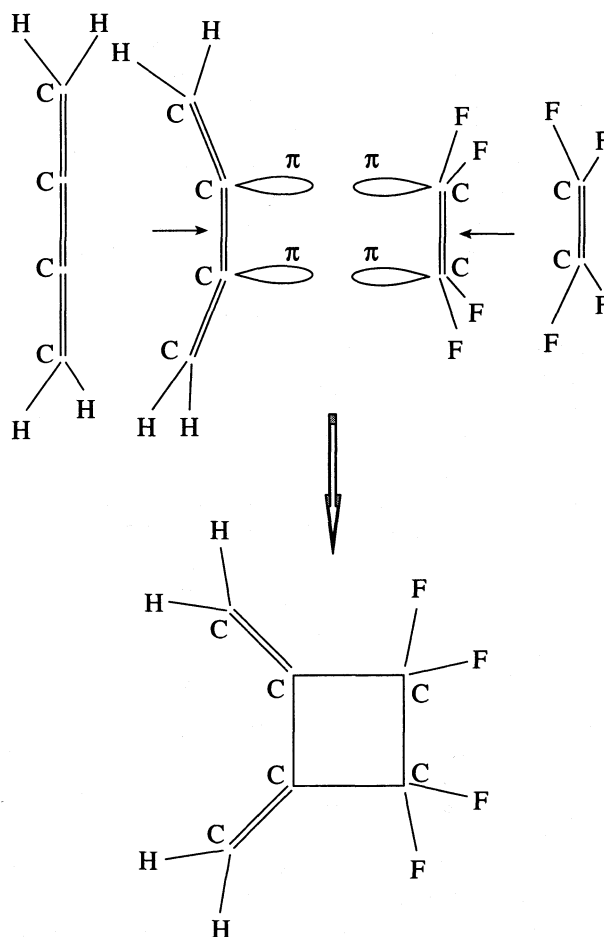
Следующий пример относится к образованию четырехчленного цикла при реакции объединения двух молекул аллена. Такая реакция идет довольно легко при нагревании газа до $\sim 400^\circ\text{C}$. В равновесном состоянии образование объединенной системы стерически затруднено. Однако при возбуждении высокого обертона низкочастотного (350 см^{-1}) нелинейного колебания группы $C=C=C$ происходит излом молекулы, и становится возможным объединение двух молекул в одну по механизмам, показанным на рис. 3. При этом образование цикла с *цис*-расположением заместителей оказывается стерически более выгодным, что вполне согласуется с экспериментом.

Рассмотрим еще примеры. В молекуле бутатриена имеется нелинейное низкочастотное колебание $\approx 200\text{ см}^{-1}$, при котором средняя $C=C$ -связь "выталкивается" от оси молекулы, двигаясь параллельно самой себе. Это при возбуждении высокого обертона (что не требует больших температур, так как частота основного тона мала) приводит к "активному" расположению $C=C$ -связи и "лежащих в плоскости" молекулы π -АО. В результате может оказаться допустимой реакция присоединения молекулы C_2F_4 с образованием цикла (рис. 4). Активной в рассматриваемом смысле является и средняя $C=C$ -связь в молекуле $H_3C-CH=CH-CH=CH_2$. В этой молекуле имеется низкочастотное колебание $\approx 225\text{ см}^{-1}$, при котором происходит "выталкивание" данной связи из плоскости молекулы. Прилежащие к этой связи атомы H следуют за атомами C и не создают динамических стерических препятствий. В резуль-

Рис. 2. Возможные изомерные формы состава C_4F_8 .Рис. 3. Схема образования четырехчленных циклов с разным расположением заместителей. При низкочастотных нормальных колебаниях ($\approx 358 \text{ см}^{-1}$) происходит излом цепочки $C=C=C$ и π -АО двух молекул аллена "выталкиваются" навстречу друг другу.

тате сильной деформации при возбуждении высокого обертона создается реакционный центр.

Реакцию присоединения следует ожидать и в случае пары $C_2F_4 + C_2F_3CCH$, где связи $C=C$ в партнерах за счет низкочастотных колебаний также движутся навстречу друг другу. Аналогичным образом во многих молекулах ведут себя и тройные $C\equiv C$ -связи. Они всегда находятся в окружении одиночных связей с относительно тяжелыми атомами, что и способствует их локальному "выталкиванию" на периферию молекул при некоторых низкочастотных колебаниях. Таким образом, необходимым (но не достаточным!) условием прохождения реакций присоединения в ненасыщенных углеводородах с участием кратных связей и образованием кольцевых структур является наличие в молекуле локального низкочастотного колебания, при возбуждении обертона которого кратная связь "выталкивается" на периферию молекулы так, что не замкнутые ее π -АО

Рис. 4. Схема образования четырехчленного цикла $(H_2C)_2C_4F_4$ с участием кумулена (бутатриена). В молекуле бутатриена имеется низкочастотное колебание ($\approx 212 \text{ см}^{-1}$), при котором средняя способная к образованию цикла связь выдвигается навстречу связи $C=C$ в C_2F_4 .

выдвигаются в сторону присоединяемого партнера. Такая ситуация легко обнаруживается при анализе анимационных изображений колебаний молекул.

В качестве еще одного примера остановимся на реакции Дильса–Альдера, при которой в результате присоединения к *цис*-бутадиену этилена, а в особенности замещенного этилена ($C=C-CO$, $C=C-CN$, $C=C-C\equiv CH$), образуются соответствующие шестичленные циклы. Присоединение идет за счет образования связей свободных π -АО этилена и π -АО концевых CH_2 -групп *цис*-бутадиена. Ясно, что это возможно только при условии плоской конформации молекулы *цис*-бутадиена и такого ее сближения с молекулой этилена, при котором молекула C_2H_4 , оставаясь в плоскости, параллельной плоскости *цис*-бутадиена, “накрывает” область концевых атомов углерода CH_2 -групп.

Однако возникает вопрос, каким образом можно сильно сблизить (что необходимо для образования связей) соответствующие атомы углерода молекул *цис*-бутадиена и этилена, если равновесное расстояние между концевыми атомами углерода молекулы бутадиена более, чем в 2 раза превосходит длину $C=C$ -связи в молекуле этилена? “Растянуть” $C=C$ -связь в молекуле этилена за счет температурного возбуждения обертоного уровня с большим квантовым числом трудно, так как основное колебание $C=C$ -связи в молекуле имеет высокую частоту ($\approx 1640\text{ см}^{-1}$). Возбуждение обертона ее требует очень сильного нагрева.

Оказывается, что “растягивать” связь $C=C$ в этилене нет необходимости – проще сблизить концевые атомы углерода в молекуле *цис*-бутадиена. Соответствующее нормальное колебание встречного изменения двух углов $CC(CH_2)$ в плоскости молекулы имеет частоту основного тона всего $\approx 360\text{ см}^{-1}$. Термически возбудить даже 10-й обертон легко! Сближение молекул *цис*-бутадиена и этилена облегчается также при возбуждении крутильных колебаний CH_2 -групп в этилене вокруг связи $C=C$. Таким образом, молекула *цис*-бутадиена как бы “приспосабливается” к реакции с практически неизменной молекулой этилена.

Известно, что реакции Дильса–Альдера идут легче, если происходит присоединение замещенной молекулы этилена ($C=C-C=O$, $C=C-C=N$, $C=C-C\equiv C$). Не обсуждая электроакцепторного влияния заместителей, обратим внимание на изменения характера движений атомов в молекуле однозамещенного этилена. Например, в молекуле $H_2CHC\equiv CH$ появляется достаточно низкочастотное колебание ($\approx 700\text{ см}^{-1}$), при котором атом углерода связи $C=C$ выталкивается из плоскости молекулы. При этом средний атом углерода в группе $C-C\equiv C$ смещается, наоборот, за плоскость. Также за плоскость смещается и атом Н в группе $CH-C\equiv CH$, а группа CH_2 поворачивается

вокруг оси $C=C$. Тем самым улучшаются условия сближения π -активных центров молекул *цис*-бутадиена и замещенного этилена, что должно способствовать облегчению реакции.

Аналогичный эффект обнаруживается и при $C=O$ -, $C\equiv N$ -заместителях. Образование шестичленных циклов в принципе возможно и при присоединении к *цис*-бутадиену аллена или метилацетилена. Выше мы уже отмечали, что эти две молекулы, будучи изомерными структурами того же состава, легко переходят друг в друга за счет излома цепи $C=C=C$ или $C\equiv C-C$. Основные колебания излома имеют частоты в области 360 см^{-1} . Высокие обертоны этих колебаний достаточно легко возбудить, а в возбужденном состоянии обе структуры перестраиваются одна в другую. В результате, как нетрудно видеть (подобно сближению молекул этилена и *цис*-бутадиена), может почти с равной вероятностью образоваться как шестичленное кольцо типа $H_2C(C-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2)$, которое в дальнейшем за счет изомер-изомерного перехода с переносом протона через один атом может преобразоваться как в кольцо $H_2C(C-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH)$, так и в кольцо $H_3C(C=CH-CH_2-CH=CH-CH_2)$. Перенос протона в кольце становится возможным в результате возбуждения обертона низкочастотного деформационного колебания цикла, когда уменьшение соответствующего угла приводит к сближению подходящих атомных групп. В скобках указаны последовательности атомов углерода и связей CH в циклах при обходе цикла против часовой стрелки, начиная с первого атома углерода, соединяющегося с группой CH_2 (или CH_3), присоединенной к циклу.

Цикл $H_3C(C=C-CH_2-CH-CH=CH-CH_2)$ за счет обертонов низкочастотных деформационных колебаний кольца (что создает условия для “прыжка” протона через один атом углерода) может перейти в циклы $H_3C(C=CH-CH=CH-CH-CH_2-CH_2)$ и $H_3C(C-CH=CH-CH_2-CH_2-CH)$. Возможны и другие изомерные циклы с CH_3 -группой. Видно, что в данном случае следует ожидать не только многоступенчатый характер реакций с возможностью образования различных изомерных структур, но и разветвления реакции по двум направлениям: с образованием циклов с присоединенной CH_2 -, либо CH_3 -группой.

Описанная выше реакция теоретически возможна, хотя реально ее наблюдение может быть затруднено тем, что в газовой фазе энергично будут идти реакции образования четырехчленных циклов из двух молекул аллена и реакция соединения двух молекул *цис*-бутадиена. Появления рассмотренных выше соединений следует ожидать лишь в виде примесей.

Таким образом, наблюдение анимационных изображений колебаний дает возможность получить в наглядной форме достаточно подробную

картину механизма реакций разного типа, конечно, без “энергетических” оценок и оценок вероятностей хода реакций при температурных или иных воздействиях.

РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ И ПЕРЕНОС ПРОТОНОВ

Мы рассмотрели (включая и данные [2–4]) несколько типов реакций: мономолекулярные реакции “переноса” связи (структурной изомеризации) в ненасыщенных ациклических углеводородах, изомеризации с превращением ациклических неразветвленных ненасыщенных углеводородов в разветвленные, реакции превращения бензольного кольца в ациклическую ненасыщенную структуру, некоторые реакции присоединения. Во всех случаях подчеркивались значение наблюдений анимационных изображений колебаний индивидуальных молекул и роль колебаний при образовании и снятии динамических стерических препятствий при реакциях присоединения. Отмечалось также, что так называемый перенос связи в углеводородах фактически сводится к переносу протона, который в результате скелетных колебаний большой амплитуды оказывается в условиях, когда становится возможным “прыжок” его к другому атому углерода через один.

Оказывается, что сходный механизм объясняет и некоторые реакции разложения. В качестве первой рассмотрим реакцию пиролиза сложных эфиров (рис. 5). Эта реакция происходит в результате переноса (см. стрелку) протона из начального положения в положение около атома кислорода. Как и в случае реакции “переноса связи”, протон “перепрыгивает” через один атом углерода. Необходимые условия создаются за счет обертона низкочастотного колебания угла CCO (отмечен дугой), которое приводит к сближению протона с атомом кислорода. Механизм переноса протона наглядно проявляется при наблюдении соответствующей анимационной картины колебаний.

Следующий пример относится к крекингу парафинов. Здесь в достаточно длинных цепях всегда присутствуют низкочастотные ($\approx 343, 443, 129 \text{ см}^{-1}$) локальные колебания углов ССС . Если учесть, что парафиновая цепь легко становится в результате внутреннего вращения неплоской (что нарушает симметрию и делает возможным проникновение (см. стрелку на рис. 6) протона в область ниже атомов H в противоположащей CH_2 -группе), то легко заключить, что реакция крекинга пойдет так, как показано на рис. 6. Подобный разрыв соединений парафинового ряда с образованием ненасыщенного партнера с двойной $\text{C}=\text{C}$ -связью у одного конца и ненасыщенного соединения является, по-видимому, типичным для крекинг-процесса. В дальнейшем может наблюдаться миграция кратной связи по цепи и, следовательно, появ-

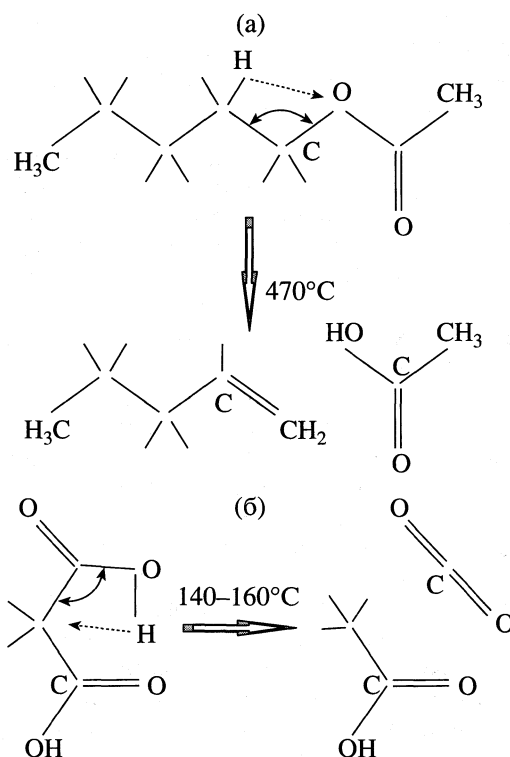


Рис. 5. Механизмы некоторых реакций разложения: пиролиз сложного эфира (а) и декарбоксилирование карбоновой кислоты (б). В результате переноса протона (см. стрелку) через атом C при низкочастотных деформационных колебаниях (указаны дугами) нарушаются условия существования соответственно связей $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{C}$ (“разрыв” связи).

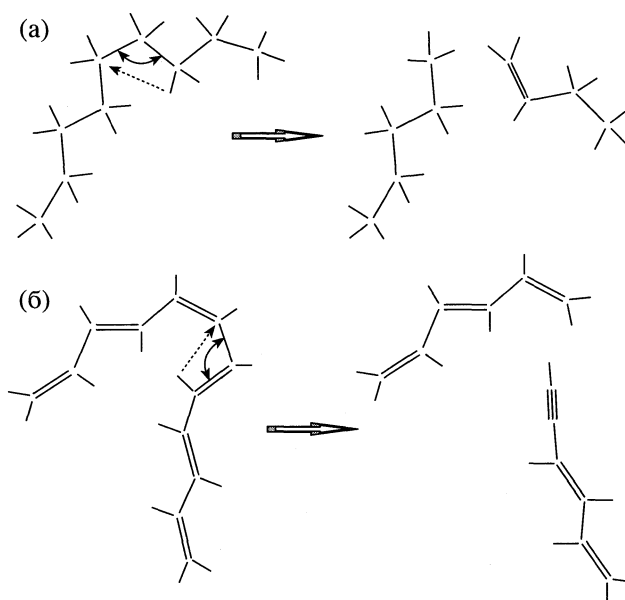


Рис. 6. Механизмы “разрывов” связей $\text{C}-\text{C}$ в нормальных парафинах (а) и диенах (б) в результате переноса протона при высоковольтных локализованных деформационных колебаниях.

ление других изомерных продуктов реакции. Внутримолекулярный перенос протона (показан стрелкой) наблюдается и в реакции декарбоксилирования карбоновых кислот (рис. 5б).

В качестве еще одного примера рассмотрим разрыв полиеновых соединений (см. рис. 6б). В этих соединениях опять-таки при переносе протона через один атом углерода (показан стрелкой) при локальном колебании угла ССС становится возможным разрыв полиеновой цепи с образованием двух продуктов: один из них имеет на конце CH_2 -группу, а другой CH . Для того чтобы такая реакция стала возможной, необходим соответствующий внутренний поворот участка цепи вокруг "разрываемой" одиночной связи. Этими примерами мы сейчас и ограничимся. Нашей целью было еще раз обратить внимание на то, что использование наглядных анимационных изображений молекул, которые отвечают высоковозбужденным локальным колебаниям, помогают легко представить себе механизмы и пути разнообразных реакций. Конечно, энергетические оценки требуют отдельного рассмотрения с помощью соответствующих расчетов, математическая сторона которых изложена в работах [1–5].

Интересно (и важно) отметить, что во всех рассмотренных нами случаях все сводится лишь к переносу протона. Это вполне естественно, так как протон – самая легкая ядерная частица, и для перемены ее расположения требуется наимень-

шая энергия, а сама частица способна к движению с большой амплитудой [6].

Упомянутое выше правило, заключающееся в том, что в реакциях разложения ациклических углеводородов на нейтральные молекулы всегда образуется пара – углеводород исходного типа и углеводород с одной связью повышенной кратности – хорошо известно на основании эмпирического химического опыта [7]. Здесь данное правило получено на основе общих соображений о закономерностях химических превращений. Обязательным при этом является стадия внутреннего вращения (конформационная перестройка). Отметим в заключение необратимость обсуждавшихся реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gribov L.F., Maslov I.V. // J. Mol. Struct. 2000. V. 521. P. 107.
2. Грибов Л.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 83.
3. Грибов Л.А. // Там же. 2001. Т. 75. № 2. С. 290.
4. Грибов Л.А. // Там же. В печати.
5. Грибов Л.А., Маслов И.В. // Там же. 2000. Т. 74. № 3. С. 441.
6. Темникова Т.И., Семенова С.Н. Молекулярные перегруппировки в органической химии. Л.: Химия, 1983.
7. Общая органическая химия. М.: Мир, 1981–1983. Т. 1–4.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ ПОТОКОВ В ФАЗОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

© 2001 г. А. В. Медведев, А. А. Грановский, А. А. Бучаченко, Н. Ф. Степанов

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

Поступила в редакцию 25.09.2000 г.

В рамках классической механики предложен метод вычисления констант скоростей мономолекулярных реакций через автокорреляционные функции потоков в фазовом пространстве. Основные уравнения метода получены, исходя из известной формулы Миллера для квантовой константы скорости бимолекулярной реакции, путем перехода к классическому пределу и модификации начальных условий. Показано, что в пределе нулевого времени метод сводится к статистической модели переходного состояния, а учет корреляций потоков на конечных временах дает поправки на многократные пересечения контрольной поверхности. Обсуждена связь развитого подхода с теориями транспорта в фазовом пространстве. Метод применен к модельной задаче о колебательной предиссоциации слабосвязанного комплекса. Показано, что благодаря учету эффектов многократного пересечения контрольной поверхности метод позволяет уточнить статистические оценки константы скорости на 40–50%.

В настоящее время в теоретической химической кинетике, особенно при рассмотрении эволюции малых молекулярных систем, достаточно четко проявляется тенденция отказа от статистических методов и обращения к подходам, явно рассматривающим динамику системы. Стандартные статистические теории в большинстве своем основаны на концепции переходного состояния (ПС), то есть на выделении на пути реакции точки (или, в общем случае, поверхности в конфигурационном пространстве системы), разделяющей области существования реагентов и продуктов [1]. Статистическая оценка скорости использует допущение об однократном прохождении системы через ПС – необратимости перехода системы из состояния реагентов в состояние продуктов. Это допущение крайне редко соответствует действительности и приводит к систематическому завышению оценок констант скоростей [2, 3]. Попытки учесть эффект многократного прохождения системы через ПС с помощью эмпирических или полуэмпирических поправочных (трансмиссионных) коэффициентов [1] или в рамках вариационных статистических теорий [4] не меняют ситуации радикально [5]. Единственным последовательным подходом остается рассмотрение реальной временной эволюции системы. При этом желательно сохранить присущее статистическим теориям усредненное по состояниям описание системы и минимизировать затраты на расчет временной динамики.

Одним из подходов, удовлетворяющих данным требованиям, является предложенный Миллером [6, 7] метод расчета констант скоростей химических реакций, основанный на построении и анализе автокорреляционных функций реакционного

потока (АФП). Константа скорости реакции оценивается интегралом

$$k = \frac{1}{Q} \int_0^{\infty} C_{ff}(t) dt \quad (1)$$

от функции $C_{ff}(t)$, представляющей собой усредненную по состояниям автокорреляционную функцию оператора потока через некоторую контрольную поверхность в конфигурационном пространстве системы, разделяющую области существования реагентов и продуктов реакции. Следует отличать контрольную (или критическую) поверхность от поверхности ПС, так как последнее понятие четко ассоциируется с допущением об однократном пересечении. Величина Q в уравнении (1) есть статистическая сумма по состояниям реагентов.

Разработка этого метода не привела, как предполагалось, к построению последовательной квантовой теории переходного состояния [8, 9]. Тем не менее, взаимосвязь миллеровского подхода со стандартными статистическими теориями переходного состояния (ТПС), которую непросто проследить для исходной квантовой формулировки, становится ясной, если, пользуясь принципом соответствия, перевести основные формулы на язык классической механики. В статистическом пределе — при рассмотрении $C_{ff}(t)$ только при временах $t \rightarrow 0$ — они дают выражения, аналогичные стандартной ТПС [7]. Рассмотрение же поведения автокорреляционной функции на временах, отличных от нуля, позволяет получить динамические поправки на многократное прохождение системы через контрольную поверхность. Важно, что благодаря явному рассмотрению динамики реакци-

онного превращения, результаты применения метода Миллера не зависят от выбора критической поверхности, т.е. метод не привязан жестко к определенной конфигурации ПС, в отличие от стандартных статистических теорий. При этом, поскольку значение автокорреляционной функции в каждый момент времени является интегральной характеристикой ансамбля состояний системы, формализм АФП позволяет описать на едином языке два аспекта кинетического процесса – статистическое формирование ансамбля состояний и его динамическую эволюцию.

Будучи основанным на квантовой теории рассеяния, оригинальный миллеровский подход сформулирован для описания бимолекулярных реакций. Как свидетельствует ряд теоретических исследований, основывающихся на различных, квантовых или классических, предположениях, формализм АФП должен быть достаточно общим для вычисления кинетических характеристик ансамблей динамических систем, в частности, для описания процессов мономолекулярного распада. Так, в работах [10, 11] формальные выражения, аналогичные миллеровским, были получены на основе статистической механики для реакций изомеризации, а в [12, 13] – для более широкого класса реакций при рассмотрении эволюции заселенностей ансамбля квантовых состояний.

С другой стороны, в последнее время для изучения мономолекулярных процессов успешно применяются методы классической механики и нелинейной динамики [14–18], основанные на анализе эволюции системы в фазовом пространстве. Использование в статистических теориях переходных состояний, определяемых поверхностями в фазовом пространстве, позволяет решить некоторые принципиальные проблемы концепции ПС для таких процессов, как, например, безбарьерная диссоциация. В частности, этот прием позволил на порядки величины улучшить оценки констант скоростей стандартной теории РРКМ для распада слабосвязанных комплексов [15].

Наиболее интересными классическими подходами следует признать геометрические теории транспорта в фазовом пространстве (ТТФП), рассматривающие поведение систем в рамках дискретно-временных отображений. В их основе лежит строгий анализ структуры фазового пространства системы, выделение специфических орбит, разделяющих фазовое пространство на области с различным характером динамики и исследование их временной эволюции, позволяющее оценить потоки фазовых точек между этими областями [19, 20]. При этом, хотя для описания эволюции систем на коротких временах бывает достаточно рассмотрения потока за одну итерацию отображения [19], полное описание распада требует анализа долговременных корреляций потоков, опять-таки из-за возможности многократного пересечения критической поверхности [20]. Близость концеп-

ций, лежащих в основе теорий транспорта и переходного состояния неоднократно отмечалась в литературе [14, 15].

Таким образом, общность квантового формализма автокорреляционных функций потока для расчета кинетических характеристик реакционных процессов и возможность использования строгих теорий транспорта в фазовом пространстве для построения классических статистических моделей позволяет надеяться, что комбинация этих двух подходов может дать точный и надежный инструмент анализа кинетики мономолекулярных процессов.

В данной работе впервые предложен метод АФП для критических поверхностей в фазовом пространстве. Представленная формулировка метода позволяет рассчитывать константы скорости мономолекулярных реакций. В качестве примера рассмотрена задача о колебательной преддиссоциации модельного ван-дер-ваальсова комплекса, дающая возможность сопоставить результаты с данными предыдущих исследований в рамках ТТФП и статистических моделей.

АФП В ФАЗОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

В оригинальной миллеровской формулировке квантовая автокорреляционная функция реакционного потока $C_{ff}(t)$ представляет собой след оператора

$$\hat{F} e^{i\hat{H}t_c/\hbar} \hat{F} e^{-i\hat{H}t_c/\hbar}, \quad (2)$$

где

$$\hat{F} = \delta[f(\mathbf{q})] \frac{df(\mathbf{q})}{dt} = \delta[f(\mathbf{q})] \frac{\partial f(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \hat{\mathbf{v}} \quad (3)$$

есть оператор потока через поверхность $f(\mathbf{q}) = 0$, заданную в конфигурационном пространстве молекулярной системы $\{\mathbf{q}\}$ и разделяющую области существования реагентов и продуктов реакции, а $\hat{\mathbf{v}}$ – оператор скорости.

Сформулируем классический метод АФП для расчета скорости мономолекулярного распада. Для этого поставим в соответствие реагенту – системе, находящейся в связанном состоянии, – некоторую замкнутую область, определенную в фазовом пространстве системы. Будем соотносить переход фазовой траектории через границу этой области (контрольную поверхность) вовне ее (в область продуктов) с распадом системы. Введем функцию f , зависящую от канонических переменных системы (координат и импульсов) так, чтобы в области реагентов $f < 0$, в области продуктов $f > 0$, и $f = 0$ на границе.

Аналог формулы Миллера в рамках классической механики может быть получен на основании принципа соответствия заменой операторов на соответствующие классические функции динамиче-

ских переменных. Оператор потока (3) через контрольную поверхность приобретает при этом вид

$$F(\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0) = \delta[-f(\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0)] \nabla f(\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0) \mathbf{v}(\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0), \quad (4)$$

где $\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0$ – набор канонических переменных, соответствующих начальным условиям, $\mathbf{v}(\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0)$ – вектор фазовой скорости, а δ -функция Дирака от f определяет уравнение контрольной поверхности. Поток через ту же поверхность через время t выражается как

$$F(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)) = \delta[-f(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))] \nabla f(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)) \mathbf{v}(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)), \quad (5)$$

где $\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)$ – значения динамических переменных через время t при условии, что в начальный момент они были равны $\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0$. Аналогом квантовомеханического следа оператора является интеграл от соответствующей классической функции по начальным значениям динамических переменных, причем, поскольку в подынтегральном выражении присутствует функция $\delta(f)$, в действительности интегрирование ведется по контрольной поверхности. Ввиду того, что полный поток через замкнутую фазовую поверхность равен нулю, что следует из условия сохранения фазового объема, необходимо ввести проектор, вырезающий компоненту потока в область продуктов. Он имеет вид

$$\frac{1}{Q} \lim_{\tau \rightarrow 0^+} \int_0^\tau C_{ff}(t) dt = \frac{\int d\mathbf{p}^0 d\mathbf{q}^0 h[\nabla f(\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0) \mathbf{v}(\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0)] \delta[-f(\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0)] \nabla f(\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0) \mathbf{v}(\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0)}{\int d\mathbf{p}^0 d\mathbf{q}^0 h[-f(\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0)]}. \quad (9)$$

С точностью до обозначений, эта формула аналогична одной из форм записи альтернативной теории РРКМ [15] – статистической теории, использующей концепцию переходного состояния как поверхности в фазовом пространстве и базирующейся на предположении ТТФП. Таким образом, в пределе нулевого времени полученная нами конструкция, как и исходный подход Миллера, сводится к одному из вариантов ТПС. Очевидно, что в рамках описанного выше формализма интегрирование несингулярной части АФП должно давать отрицательные динамические поправки к завышенным оценкам скорости распада по ТПС (9), учитывающие возможность многократных переходов фазовых траекторий через критическую поверхность.

Отметим еще один аспект описанного выше подхода. Он допускает и другую интерпретацию поправок к константам скорости, вносимых несингулярной частью АФП. Скорость затухания осцилляций АФП, а также относительные величины поправок, полученных для различных критических поверхностей, определяют, насколько оптимальным является выбор критической поверхности, по аналогии с вариационной трактовкой ТПС.

$$h(\nabla f \mathbf{v}), \quad (6)$$

где $h(\dots)$ – функция Хэвисайда:

$$h(x) = \begin{cases} 1, & x > 0; \\ 0, & x \leq 0. \end{cases}$$

Выражение для автокорреляционной функции реакционного потока в фазовом пространстве приобретает вид зависящего от времени интеграла по фазовому пространству

$$C_{ff}(t) = \int d\mathbf{p}^0 d\mathbf{q}^0 h[\nabla f(\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0) \mathbf{v}(\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0)] \times \times F(\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0) F(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)), \quad (7)$$

где потоки F определяются выражениями (4), (5).

Знаменатель выражения (1) – классический аналог суммы по состояниям реагента – равен фазовому объему области реагентов и вычисляется как

$$Q = \int d\mathbf{p}^0 d\mathbf{q}^0 h[-f(\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0)]. \quad (8)$$

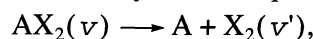
Интересно исследовать поведение выражения (7) и результирующей формулы для константы скорости в пределе $t \rightarrow 0$. Как отмечалось и ранее [8, 9], при $t = 0$ классические АФП всегда имеют δ -образную особенность. Можно показать, что интегрирование этой особенности у функции (7) приводит к выражению

Следует подчеркнуть, что теория динамических систем позволяет в ряде случаев построить критические поверхности в фазовом пространстве, для которых выполняется правило однократного пересечения [14], что невозможно для критических поверхностей, заданных в конфигурационном пространстве.

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ПРЕДИССОЦИАЦИЯ

Динамическая модель

В качестве иллюстрации рассмотрим приложение развитого метода к модельной задаче о динамике колебательной предиссоциации трехатомного ван-дер-ваальсова комплекса AX_2 . Колебательная предиссоциация (КП) – типичный случай безбарьерного мономолекулярного распада за счет переноса энергии колебательного возбуждения v с двухатомного фрагмента X_2 на ван-дер-ваальсову связь с последующим ее разрывом



где $v' < v$. Эта задача многократно обсуждалась в литературе, прежде всего в контексте теорий транспорта в фазовом пространстве [14–18].

Динамику преддиссоциирующего комплекса будем рассматривать, следуя [17], в рамках двумерной колебательной модели, описываемой функцией Гамильтона

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{p^2}{2m} + U_r(r) + U(R, r). \quad (10)$$

Здесь r – межатомное расстояние фрагмента X_2 , R – расстояние между атомом A и центром масс X_2 ; p и P – импульсы, сопряженные r , R ; m и μ – соответствующие приведенные массы. Функция $U_r(r)$ есть потенциал Морзе фрагмента X_2 , а потенциал взаимодействия $U(R, r)$ представлен в виде суммы парных морзевских потенциалов так, что при $R \rightarrow \infty$ $U(R, r) \rightarrow 0$.

Динамику комплекса удобно рассматривать с помощью отображения Пуанкаре, задаваемого условиями $r = \text{const}$ и $p > 0$. На плоскости сечения Пуанкаре (P, R) существуют две фазовые области, соответствующие финитному и инфинитному движению системы. Первая соответствует колебательной динамике связанного комплекса (реагента), вторая – рассеянию продуктов КП. Разделяет эти две области сепаратриса диссоциации – специфическая кривая, две ветви которой выходят из бесконечно удаленной особой точки ($R = \infty$, $P = 0$). Благодаря взаимодействию со второй степенью свободы, сепаратриса не является инвариантной кривой. Ее изменение за одну итерацию отображения Пуанкаре, или за один период колебания T_r фрагмента X_2 определяет поток фазовых точек, покидающих или входящих в область финитного движения. Эта качественная картина подробно рассмотрена в [14]. В данном контексте важно то, что, во-первых, сепаратриса диссоциации является естественной критической поверхностью для рассмотрения распада комплекса, гарантирующей притом невозвращение фазовой точки [14] и, во-вторых, что простейшая версия ТТФП позволяет связать константу скорости КП с потоком F_s через сепаратрису за одну итерацию отображения Пуанкаре по формуле

$$k = \frac{F_s}{Q} T_r^{-1}. \quad (11)$$

Построение точной сепаратрисы является достаточно трудоемкой процедурой. Более простую модель можно получить, воспользовавшись теорией возмущений [16, 17]. Для этого функцию Гамильтона (10) следует представить как сумму

$$H = H_0 + V = h_R(P, R) + h_r(p, r) + V(r, R), \quad (12)$$

где функции Гамильтона

$$h_r(p, r) = \frac{p^2}{2m} + U_r(r), \quad h_R(P, R) = \frac{P^2}{2\mu} + U_R(R)$$

описывают движение системы в отсутствие взаимодействия между степенями свободы. Используя разложение полного потенциала $U(R, r)$ в ряд Тейлора по степеням r , невозмущенный потенциал $U_R(R)$ можно представить независимым от r членом, имеющим вид функции Морзе

$$U_R(R) = D \{ \exp[-2\alpha(R - R_e)] - 2\exp[-\alpha(R - R_e)] \}. \quad (13)$$

Тогда возмущение принимает вид

$$V = U(R, r) - U_r(r) - U_R(R). \quad (14)$$

Для анализа динамики данной модели при определенных исходных колебательных состояниях v фрагмента X_2 удобно ввести для этой степени свободы канонические переменные действие – угол (J_r, θ_r) [21]. Как показано в [22], благодаря большой разнице в частотах колебаний двух степеней свободы ω_r и ω_R , действие J_r является адиабатическим инвариантом первого порядка, так что можно считать $J_r \approx \text{const}$ и $h_r(J_r) \approx \text{const}$. Опустив постоянный член h_r , функцию Гамильтона (12) можно переписать в виде

$$H \approx h_R(P, R) + V_r(\theta_r, R; J_r). \quad (15)$$

Полное фазовое пространство данной модели четырехмерно (J_r, θ_r, P, R) , однако в приближении постоянства J_r доступным для фазовых траекторий является лишь его трехмерное сечение $(\theta_r, P, R)|_{J_r}$. В этом пространстве существованию связанного комплекса естественно поставить в соответствие область финитного движения невозмущенной реакционной степени свободы с энергией меньше нуля $h_R(P, R) < 0$. Соответствующая невозмущенная сепаратриса задается условием $h_R(P, R) = 0$ [15, 17], играющим роль определения критической поверхности f в нашем подходе:

$$f(\theta_r, P, R) \equiv h_R(P, R). \quad (16)$$

Оценка константы скорости в рамках ТТФП сохраняет вид (11), только величины потока F_s и фазового объема Q следует вычислять для невозмущенной сепаратрисы.

КОМПОНЕНТЫ АФП

Мгновенный фазовый поток (4) через контрольную поверхность (16) определяется в каждой ее точке выражением

$$\nabla f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \mathbf{v}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \{h_R, H\} = -\frac{\partial V}{\partial R} \dot{R}, \quad (17)$$

где $\{, \}$ – скобки Пуассона. Интересно отметить, что аналогичная оценка мгновенного фазового потока через невозмущенную сепаратрису получена в [16] на основании принципа изменения дей-

ствия [19]. Проектор (6), выделяющий поток во вне контрольной поверхности, имеет вид:

$$h(\nabla f \mathbf{v}) = h \left[-\frac{\partial V}{\partial R} \dot{R} \right]. \quad (18)$$

Интеграл по начальным фазовым координатам для рассматриваемой модели трехмерен

$$d\mathbf{p}^0 d\mathbf{q}^0 = d\theta_r^0 dP^0 dR^0.$$

Однако, с учетом вида функции, определяющей положение контрольной поверхности (16), удобно осуществить каноническое преобразование переменных

$$(P^0, R^0) \longrightarrow (h_R^0, t_R^0).$$

В новых переменных за счет функции $\delta[-h_R(P^0, R^0)]$ размерность интеграла по начальным условиям снижается до двух

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{p}^0 d\mathbf{q}^0 \delta[-f(d\mathbf{p}^0 d\mathbf{q}^0)] &= \\ &= \int_0^{2\pi} d\theta_r^0 \int dP^0 \int dR^0 \delta[-h_R(P^0, R^0)] = \\ &= \int_0^{2\pi} d\theta_r^0 \int_0^{T_R} dt_R^0 \int dh_R \delta(h_R) = \int_0^{2\pi} d\theta_r^0 \int_{-\infty}^{\infty} dt_R^0. \end{aligned} \quad (19)$$

Значения R , которые нужно использовать в (17), определяются в каждый момент времени явным выражением для невозмущенной сепаратрисы [16]

$$R_S(t) = \bar{R} - \frac{1}{\alpha_R} \ln[2(1 + \omega_R^0 t^2)^{-1}]. \quad (20)$$

Здесь $\bar{R}$ – равновесное значение R , а ω_R^0 – гармоническая частота осциллятора Морзе.

Принимая во внимание тот факт, что ввиду (19) все начальные условия определяются поверхностью $h_R = 0$, пересечения ее фазовыми траекториями можно соотносить с моментами времени, когда временной интеграл от функции (17) принимает нулевые значения, то есть

$$\delta[h_R(t_R^0, t)] = \delta \left(\int_0^t dt' \frac{\partial V}{\partial R} \dot{R} \right) \Big|_{R=R_S(t' + t_R^0)}. \quad (21)$$

Таким образом, автокорреляционная функция (7) может быть представлена выражением

$$\begin{aligned} C_{ff}(t) &= \int_0^{2\pi} d\theta_r^0 \int_{-\infty}^{\infty} dt_R^0 h \left[\frac{\partial V}{\partial R} \dot{R} \right] \frac{\partial V}{\partial R} \dot{R} \Big|_{R=R_S(t_R^0)} \times \\ &\times \delta \left(\int_0^{t_2} dt' \frac{\partial V}{\partial R} \dot{R} \right) \Big|_{R=R_S(t' + t_R^0)} \frac{\partial V}{\partial R} \dot{R} \Big|_{R=R_S(t_2 + t_R^0)}. \end{aligned} \quad (22)$$

Знаменатель выражения (1) Q равен объему области, ограниченной сепаратрисой

$$Q = \int_0^{2\pi} d\theta_r^0 \int_{-D_R}^0 dh_R \int dt_R^0 h(-h_R) = \frac{8\pi^2 D_R}{\omega_R^0}. \quad (23)$$

ПРИМЕР He...I₂

В качестве примера применения метода АФП в фазовом пространстве мы рассмотрели колебательную преддиссоциацию комплекса He...I₂. Данная модель была ранее исследована различными методами [14, 15, 17], результаты которых интересно сопоставить с нашими данными. Параметры модели многократно описаны и их можно найти, например, в [14].

Константы скорости преддиссоциации рассчитывались по формулам (1), (22), (23) для серии начальных колебательных возбуждений фрагмента I₂: $v = J_r - 1/2 = 10, 20, 30, 50$. Интеграл по начальным условиям (19) вычислялся суммированием по равномерной сетке значений θ_r^0, t_R^0 . Выборка начальных условий в ансамбле была достаточно велика, чтобы обеспечить сходимость получаемых значений констант скорости. Для каждого набора начальных условий интеграл (21) определялся численно на временных интервалах в несколько периодов колебаний I₂(T_r). За это время осцилляция несингулярных частей АФП затухали до величины порядка 10^{-2} от их максимальной амплитуды.

Временные зависимости АФП представлены на рис. 1, 2. Главной характерной их особенностью является область отрицательных значений функций при малых t . Эта область отражает быстрое возвращение значительной части фазовых траекторий внутрь сепаратрисы и вносит основной вклад в поправку к значению потока в статистическом пределе. Для начального участка также характерны быстро затухающие высокочастотные осцилляции, обусловленные, очевидно, существованием траекторий, несколько раз пересекающих сепаратрису за короткое время. Положительные значения функции при больших временах соответствуют распадным траекториям, пересекающим контрольную поверхность более двух раз за более длительное время.

Значения констант скорости КП, рассчитанные по формулам (1), (22) и (23), а также в статистическом пределе (9), приведены в таблице вместе с данными уже упоминавшейся альтернативной теории РРКМ [15] и теории транспорта в фазовом пространстве [14, 15].

Статистический предел метода АФП правильно воспроизводит результаты альтернативной теории РРКМ. Хотя совпадение должно быть точным, очевидно некоторое различие в численных результатах. Оно обусловлено недостаточной величиной ансамбля начальных условий, использо-

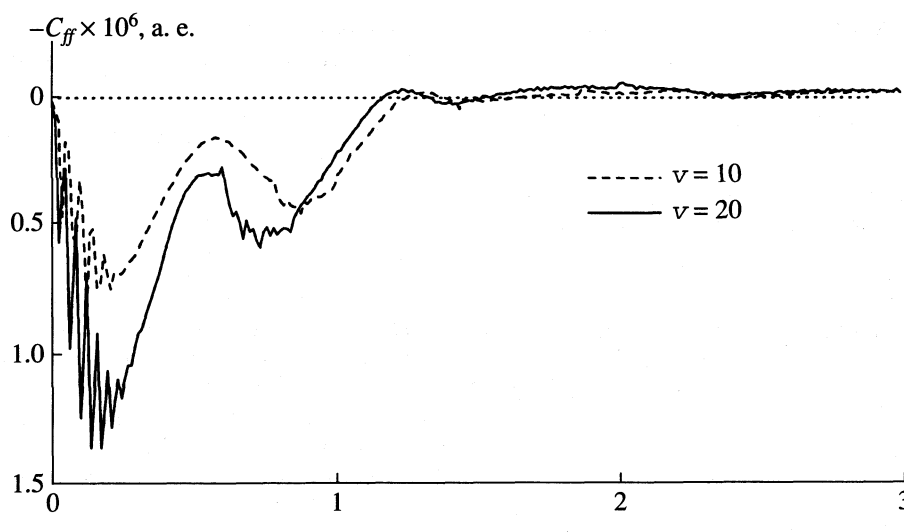


Рис. 1. Зависимость автокорреляционной функции потока при $v = 10$ и 20 от времени (в единицах T_r).

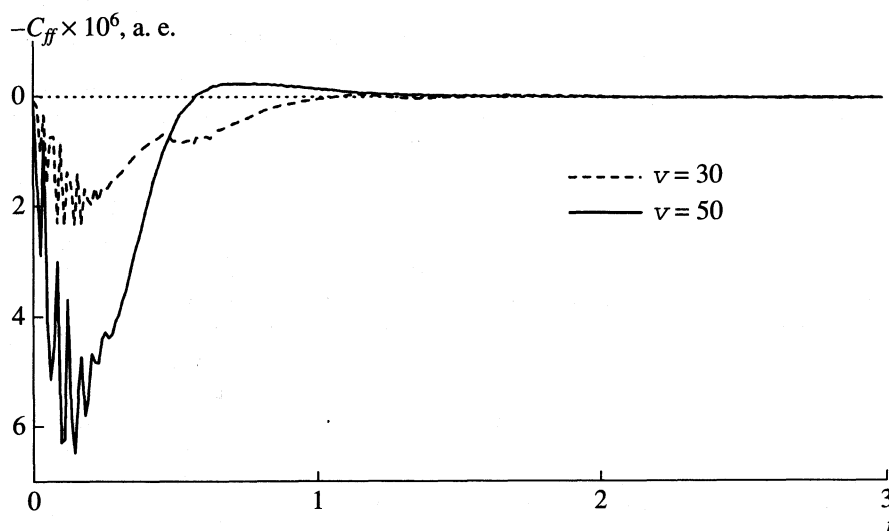


Рис. 2. Зависимость автокорреляционной функции потока при $v = 30$ и 50 от времени (в единицах T_r).

ванного авторами [15], что подтверждается нашими расчетами для сокращенного набора начальных условий, практически точно воспроизводящими данные [15]. Учет динамических поправок к статистическому пределу, вносимых несингулярными частями АФП, как и ожидалось, приводит к понижению констант скорости, причем на очень существенную величину порядка 40–50% для всех рассмотренных значений v .

Заслуживает внимания и сравнение результатов метода АФП с данными теории транспорта, полученными для невозмущенной сепаратрисы (как и в нашем случае) [15] и для точной сепаратрисы [14]. С одной стороны, близость этих оценок является неоспоримым свидетельством правильности метода АФП. С другой – из общих соображений следовало бы ожидать, что оценки

статистического предела метода АФП должны быть близки к данным ТТФП из работы [15], а результаты полного расчета этим методом – к оценкам [14]. Данные таблицы не вполне соответствуют этим ожиданиям. Хотя, как и в предыдущем случае, нельзя исключить численные погрешности, связанные со сходимостью результатов, представленных в [14, 15], наиболее вероятная причина расхождения связана с дискретизацией непрерывной временной динамики в рамках ТТФП, использующей метод отображения Пуанкаре. Как следует из рис. 1, 2, эффекты вторичного пересечения критической поверхности имеют место на малых временах, заметно меньших периода отображения T_r . ТТФП дают среднюю арифметическую величину потока на периоде отображения, которая не учитывает корреляции последова-

Константы скорости колебательной преддиссоциации модельного комплекса $\text{He} \cdots \text{I}_2$ (пс^{-1})

ν	I	II	III	IV	V
10	0.0954	0.1079	0.0546	0.044	0.036
20	0.1505	0.1653	0.0895	0.122	0.071
30	0.2041	0.2251	0.1266	0.146	0.117
40	0.3584	0.3714	0.1724	0.236	0.245

Обозначения. Данные альтернативной теории РРКМ [15] (колонка I), статистического предела метода АФП (II), метода АФП (III) и теории транспорта в фазовом пространстве, использующей невозмущенную [15] (IV) и точную [14] (V) сепаратрису.

тельных пересечений критической поверхности. Естественно, что эта оценка может отличаться от результатов как статистического предела, так и полного расчета. Это наблюдение дает еще один аргумент в пользу теорий транспорта, рассматривающих динамику на длительных временах, что уточняет усредненные оценки [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представляется, что предложенный в данной работе классический метод вычисления констант скоростей мономолекулярных реакций через автокорреляционные функции потока в фазовом пространстве является привлекательным как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Во-первых, он в существенной степени сохраняет присущую геометрическим теориям транспорта взаимосвязь между структурой фазового пространства системы и ее динамическими характеристиками, не требуя при этом огрубления динамики при переходе к дискретно-временному отображению. Во-вторых, рассчитываемые АФП сами по себе несут ценную информацию об эволюции системы. В-третьих, метод дает возможность разделить статистический и динамический вклады в такие характеристики процесса, как константа скорости или время жизни. Такая интерпретация является, на наш взгляд, более четкой и продуктивной, чем анализ нестатистических эффектов с помощью сложных моделей кинетических кривых (например, полиэкспоненциальных аппроксимаций классических вероятностей распада). В-четвертых, метод должен допускать обобщение на случай многомерных систем. В-пятых, он является достаточно экономичным — численное интегрирование требуется для сравнительно небольшого ансамбля траекторий, заданного критической поверхностью — подмножества размерности на единицу меньшей размерности ансамбля, анализируемого в рамках метода классических траекторий.

Необходимо отметить, что хотя в данной работе метод АФП выведен непосредственно из формулы Миллера, он может быть получен и путем общего рассмотрения эволюции замкнутой области фазового пространства гамильтоновой систе-

мы [24]. Этот факт может служить дополнительным подтверждением общности связи кинетических характеристик с АФП.

В заключение хотелось бы указать дальнейшие перспективы. Интересно установить более строгое соответствие предложенного метода с теориями транспорта в фазовом пространстве. Необходимо также исследовать его чувствительность к выбору контрольной поверхности. Наконец, практически важным вопросом является обобщение метода АФП для исследования систем со многими степенями свободы.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментального естествознания и программу "Университеты России" за финансовую поддержку. А.А. Бучаченко признателен также Министерству образования и культуры Испании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Издат. ин. лит. 1948. 583 с.
2. Truhlar D.G., Garrett B.C., Klippenstein S.J. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 12771.
3. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975. 380 с.
4. Truhlar D.G., Garrett B.C. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1984. V. 35. P. 159.
5. Grebenshchikov S.Yu., Beck C., Flöthman H. et al. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 619.
6. Miller W.H. // Ibid. 1974. V. 61. P. 1823.
7. Miller W.H., Schwartz S.D., Tromp J.W. // Ibid. 1983. V. 79. P. 4889.
8. Tromp J.W., Miller W.H. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1987. V. 84. P. 441.
9. Tromp J.W., Miller W.H. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 3482.
10. Chandler D. // J. Phys. Chem. 1978. V. 68. P. 2959.
11. Montgomery J.A.Jr., Chandler D. // Ibid. 1979. V. 70. P. 4056.
12. Northrup S.H., Hynes J.T. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 2700.
13. Grote R.F., Hynes J.T. // Ibid. 1980. V. 73. P. 2715.
14. Davis M.J., Gray S.K. // Ibid. 1986. V. 84. P. 5389.
15. Gray S.K., Rice S.A., Davis M.J. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 3470.
16. Buchachenko A.A., Stepanov N.F. // J. Phys. B. 1991. V. 24. P. L545.
17. Buchachenko A.A., Stepanov N.F. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5486.
18. Granovsky A.A., Medvedev A.V., Buchachenko A.A., Stepanov N.F. // Ibid. 1998. V. 108. P. 6282.
19. MacKay R.S., Meiss J.D., Percival I.C. // Physica D. 1984. V. 13. P. 55.
20. Wiggins S. // Ibid. 1990. V. 44. P. 471.
21. Shirts R.B. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 2258.
22. Morales D.A. // Chem. Phys. 1989. V. 132. P. 165.
23. Rom-Kedar V., Wiggins S. // Physica D. 1991. V. 51. P. 248.
24. Medvedev A.V., Buchachenko A.A., Stepanov N.F. // В печати.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 548.01:66.065

МАССОВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ЧАСТИЦ ФОРМЫ ЭЛЛИПСОИДА ВРАЩЕНИЯ ПРИ КИНЕТИЧЕСКОМ ЗАКОНЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

© 2001 г. А. И. Мошинский

Российский научный центр "Прикладная химия", Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 15.06.2000 г.

Для описания массовой кристаллизации использована функция распределения кристаллов по размерам (ФРКПР). Частицы, имеющие форму эллипсоидов вращения, охарактеризованы двумя параметрами. Рассмотрены частные (предельные) случаи данных частиц – игольчатые и пластинчатые (в форме круга) кристаллы. Задача сведена к решению системы обыкновенных дифференциальных уравнений для моментов ФРКПР. Данная система исследована на устойчивость стационарного решения. Получены соответствующие критерии устойчивости. Показано, что при нарушении устойчивости в системе возникает колебательный режим. Приведены примеры расчета его характеристик.

Процесс массовой кристаллизации солей из растворов сопровождается физико-химическими явлениями различной природы. В общем случае дисперсные частицы могут слипаться (коагулировать), раскалываться, в процессе роста могут исчезать отдельные грани кристалла, скорость роста частицы может флуктуировать. Определенное влияние на процесс оказывают методы его организации (непрерывная, периодическая, с рециклом твердой фазы и т.п.) [1–3]. Естественно, что в полном объеме отмеченные и некоторые другие эффекты учесть очень трудно. Поэтому исследователи существенно идеализируют процесс, проводя ряд упрощений. Одно из распространенных упрощений – принятие формы кристаллов сферической, что позволяет характеризовать размер кристалла одним параметром – эффективным радиусом частицы.

Примеры решения проблем периодической кристаллизации представлены в работах [1–8]. В непрерывном процессе легко определяется стационарная функция распределения кристаллов по размерам (ФРКПР). Однако стационарное решение может быть недостижимо, если оно неустойчиво. Отметим также, что даже при наличии устойчивости непрерывных процессов кристаллизации нестационарные режимы представляют интерес, хотя бы как переходный процесс (см. например, [9, 10]).

Некоторые вопросы потери устойчивости рассмотрены в [11–14]. В цитированных и ряде других (например, [15, 16]) работ установлено, что при потере устойчивости в кристаллизующей системе возникают автоколебания. Выявлена возможность путем модуляции параметров оказывать влияние на характеристики процесса при колебательных режимах [16, 17]. Однако в отмеченных

работах использовалось описание формы кристаллов как сферы некоторого радиуса, что не всегда дает адекватную картину роста частиц. Например, подобный подход не может описать такое явление, как исчезновение некоторых граней кристалла в процессе его роста [18, 19]. Поэтому представляет интерес исследование массовой кристаллизации более сложных по форме кристаллов, приближенной к форме реальных частиц.

Сразу после сферических по сложности анализа массовой кристаллизации следует считать частицы, для описания формы которых необходимо привлекать два параметра. Подобные частицы условно можно назвать "двухмерными" по сравнению с обычно рассматриваемыми "одномерными". Примерами служат эллипсоиды вращения (рассматриваемые здесь), цилиндры, призмы с квадратом в основании и др. В данной работе принимается, что рост осей эллипсоида вращения в общем случае подчиняется своим (индивидуальным) законам. Отметим, что в частном случае сплюснутого эллипсоида, когда большая полуось существенно превосходит меньшую, форма частицы приближается к плоской пластинке в виде круга. В другом предельном случае вытянутого эллипсоида вращения значительное превосходство большей полуоси над меньшей придает кристаллу игольчатый вид. Поэтому принятая здесь форма кристаллов не только дает возможность более точно аппроксимировать форму реальных кристаллов (далеких по форме от сферических), но и содержит важные для практики иглообразные и пластинчатые кристаллы как частные (предельные) случаи. Кроме того, частным случаем эллипсоида является шар, т.е. предлагаемая теория включает и известные случаи массовой кристаллизации.

Постановка задачи. Известно [20, с. 209], что объем W эллипсоида вращения выражается простой формулой:

$$W = 4\pi z r^2 / 3,$$

где r – величина двух совпадающих полуосей эллипсоида, z – третья полуось. Продифференцировав эту зависимость по времени t , получаем

$$dW/dt = 4\pi(r^2 dz/dt + 2rz dr/dt)/3. \quad (1)$$

Таким образом, для описания роста частицы необходимо знать, как связаны скорости роста полуосей dz/dt и dr/dt с геометрическими параметрами кристалла и пересыщением раствора C . В простейшем случае скорости роста dz/dt и dr/dt зависят только от пересыщения (кинетический режим). Здесь мы и ограничимся рассмотрением этого режима. Таким образом,

$$dz/dt = V_z(C), \quad dr/dt = V_r(C), \quad (2)$$

где $V_z(C)$ и $V_r(C)$ – функции только пересыщения C , причем $V_z(0) = V_r(0) = 0$. Считаем, что из концентрации растворенной твердой фазы вычтена равновесная часть при заданной постоянной температуре, и поэтому полному снятию пересыщения соответствует значение $C = 0$. В качестве основы описания процесса используем ФРКПР $f(r, z, t)$. Данная функция, будучи умноженной на элемент “площади” ($dU = dr dz$) дает число кристаллов, чьи полуоси лежат в интервалах $(r, r + dr)$, $(z, z + dz)$, при малых значениях dr и dz . Полагаем, что противоположные полуоси эллипсоида, относящиеся к “координате” z , растут совершенно одинаково, и в процессе роста частицы сохраняется форма эллипсоида вращения.

Основное уравнение задачи при изотермическом процессе формулируется следующим образом:

$$\begin{aligned} \partial f / \partial t + V_r(C) \partial f / \partial r + V_z(C) \partial f / \partial z = \\ = [f_*(r, z) - f(r, z, t)] / \tau, \end{aligned} \quad (3)$$

где $f_*(r, z)$ – функция, описывающая подаваемую на вход кристаллизатора порцию целевого вещества в кристаллах. Эта функция во многом зависит от организации процесса. В частности, ее можно использовать для стабилизации неустойчивых режимов работы кристаллизаторов. Тогда она должна зависеть от времени. Также функция f_* может учитывать рецикл твердой фазы и наличие классификаторов кристаллов [21, 22].

Связь пересыщения раствора с функцией распределения при непрерывной организации про-

цесса выражается балансом растворенного вещества и может быть описана уравнением

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} - \frac{\kappa}{\tau}(C_* - C) = -\frac{3\beta}{4\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty f \frac{dW}{dt} dU = \\ = -\beta \left[2V_r(C) \int_0^\infty \int_0^\infty r z f dU + V_z(C) \int_0^\infty \int_0^\infty r^2 f dU \right], \end{aligned} \quad (4)$$

где мы воспользовались соотношениями (1) и (2). Параметр τ в уравнениях (3), (4) выражает характерное время переноса кристаллов через аппарат. Он равен отношению объема кристаллизатора к объемному расходу твердой фазы. Перенос растворенного вещества может происходить, вообще говоря, с другой скоростью. Это обстоятельство учитывает постоянная κ , равная отношению расхода целевого вещества в растворе к расходу вещества в кристаллах. Параметр C_* – пересыщение поступающего на вход кристаллизатора раствора.

Коэффициент β характеризует форму кристалла, точнее, связь объема кристалла с произведением его полуосей r и z (две из них совпадают). Мы не будем его конкретизировать, оставляя возможность рассмотрения кристаллизации более сложных по форме кристаллов, например, в виде наклонной призмы и т.п. Важно только, чтобы объем кристалла выражался через его размеры в виде произведения $r^2 z$ на некоторый множитель и не происходило исчезновение граней. Варианты определения коэффициента β приведены, например, в работах [15, 23]. В нашем случае в этот коэффициент включен множитель $4\pi/3$ из соотношения (1).

Уравнения (3), (4) следует дополнить начальными и граничными условиями. Начальные условия

$$f|_{t=0} = f_0(r, z), \quad C|_{t=0} = C_0 \quad (5)$$

выражают соответственно гранулометрический состав и пересыщение раствора при запуске процесса. Граничные условия состоят из законов возникновения новых кристаллов (задание интенсивности нуклеации). Так как обычно размеры зародыша новой фазы пренебрежимо малы по сравнению с характерными размерами кристаллов для типичных задач массовой кристаллизации солей из растворов, то будем считать, что возникают кристаллы нулевого объема. Обобщение традиционного граничного условия нуклеации на случай зависимости объема кристалла от трех параметров было предложено в работе [24]. При этом рассматривались кристаллы формы параллелепипеда.

Вопросы теоретического вывода условий нуклеации представляют собой отдельную задачу и было бы логично опираться на решения специальных уравнений для описания образования за-

родышей новой фазы (теория Беккера–Деринга и др. [1, 18]). Однако по своей сложности эта проблема сопоставима с рассматриваемой здесь, поэтому на практике обычно функцию интенсивности нуклеации считают известной [1–3, 13 и др.]. В “одномерном” случае при наличии только одного параметра, связанного с размером кристалла, условие нуклеации выглядело так:

$$V(C)f|_{r=0} = I(C),$$

где $I(C)$ – интенсивность нуклеации. Данное соотношение выражает баланс числа частиц на границе области $r = 0$, и из него и уравнения для ФРКПР вытекает уравнение $dN/dt = I(C)$, где N – число кристаллов в системе, проявляющее роль функции нуклеации. При этом другие механизмы отвода частиц из системы не принимались (и не должны были приниматься при выявлении роли $I(C)$) во внимание. Ясно, что в многопараметрическом по размерам варианте также должно существовать такое же уравнение: $dN/dt = I(C)$.

Однако при наличии в дифференциальном операторе типа (3) $V_r \partial f / \partial r + V_z \partial f / \partial z$ дифференцирования по двум переменным r и z (в более сложных случаях дифференцирования может быть больше в зависимости от числа параметров, определяющих форму частицы) математически корректная постановка задачи требует в случае (как у нас) области изменения переменных $r \in (0, \infty)$, $z \in (0, \infty)$ задания граничных условий при $r = 0$ и $z = 0$ (при этом считаем $V_r > 0$ и $V_z > 0$, т.е. что идет кристаллизация, а не растворение). Условие, например, по переменной r , в достаточно общем случае может быть записано в виде $f|_{r=0} = \psi(C, t, z)$, где функция ψ известна. Поскольку принято, что кристаллы возникают только при нулевых размерах $r = 0$ и $z = 0$, зависимость от z должна быть локализована в окрестности точки $z = 0$. При этом должен быть конечным интеграл

$$\int_0^{\infty} f|_{r=0} dz = \int_0^{\infty} \psi(C, t, z) dz,$$

связанный с числом частиц на границе $r = 0$. В наиболее простой форме отмеченным требованиям удовлетворяет функция вида

$$\psi(C, t, z) = \psi_*(C, t) \delta(z),$$

где $\delta(z)$ – дельта-функция Дирака. Отсюда видно, что естественное обобщение “одномерных” условий нуклеации будет при $\psi_* = I_r(C)/V_r(C)$ (явную зависимость от времени обычно исключают). Таким образом, граничные условия записываются в форме, аналогичной [24]:

$$\begin{aligned} V_r(C)f|_{r=0} &= I_r(C)\delta(z+0), \\ V_z(C)f|_{z=0} &= I_z(C)\delta(r+0), \end{aligned} \quad (6)$$

где функции I_r и I_z относятся к тем частям возникающих кристаллов, которые образуются на границе $r = 0$ и $z = 0$ соответственно. Запись условий (6) показывает, что фактически кристаллы появляются при $r = 0$ и $z = 0$.

Приведем вывод граничных соотношений нуклеации другим способом. Рассмотрим малый промежуток времени Δt . За это время на границе $r = 0$ в силу определения функции $I_r(C)$ возникло $I_r \Delta t$ кристаллов при всех значениях z . При этом первые из образовавшихся кристаллов достигли величины (малой) Δr , т.е. Δr есть интервал, в котором сосредоточены новые частицы. Поскольку функция I_r определяет суммарное по координате z появление кристаллов, из определения ФРКПР следует, что должен выполняться баланс

$$\Delta r \int_0^{\infty} f|_{r=0} dz = I_r(C) \Delta t.$$

При малых Δt и Δr имеем $V_r \approx \Delta r / \Delta t$, что дает точное равенство при $\Delta t \rightarrow 0$. Аналогичные выкладки проделываем и для границы $z = 0$. Таким образом, имеем граничные соотношения

$$\begin{aligned} V_r(C) \int_0^{\infty} f|_{r=0} dz &= I_r(C), \\ V_z(C) \int_0^{\infty} f|_{z=0} dr &= I_z(C), \end{aligned} \quad (7)$$

не содержащие дельта-функций и более “прозрачные”, чем (6), по физическому смыслу. Ясно, что формулы (7) вытекают из (6) после интегрирования по соответствующим переменным. Фактически для дальнейшего изложения достаточно соотношений (7).

Таким образом, полная задача кристаллизации частиц в форме эллипсоида вращения в проточной системе сводится к уравнениям (3), (4) при начальных условиях (5) и “граничных” (6).

Введем моменты двух функций $f(r, z, t)$ и $f_*(r, z)$ соотношениями

$$\begin{aligned} M_{ij} &= \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} r^i z^j f dU, \quad \mu_{ij} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} r^i z^j f_* dU, \\ i, j &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (8)$$

При $i = 1$ или (и) $j = 1$ для большей наглядности будем писать соответствующую переменную r или z , например $M_{10} = M_{r0}$, $M_{11} = M_{rz}$ и т.п. Ясно, что моменты M_{ij} являются функциями времени, тогда как μ_{ij} – постоянные числа при рассматриваемых здесь функциях f_* . Прежде всего заметим, что два условия (6) тесно связаны с кинетикой изменения полного числа частиц в системе. Чтобы убедиться

в этом, проинтегрируем по r и z в пределах $(0, \infty)$ уравнение (3) и воспользуемся формулами (6). В результате получим

$$dM_{00}/dt = dN/dt = I(C) + (N_* - N)/\tau, \quad (9)$$

где $I(C) = I_r(C) + I_z(C)$ – полная интенсивность нуклеации, $N = M_{00}$ – число кристаллов, $N_* = \mu_{00}$ – число кристаллов, подаваемое на вход кристаллизатора. Отметим, что несмотря на “раздельную” запись граничных условий для каждой полуоси (6), в окончательных соотношениях будет фигурировать суммарная интенсивность нуклеации $I(C)$. Если не учитывать приток и отток частиц в кристаллизатор вследствие конвективного переноса $(N_* - N)/\tau$, т.е. принимать во внимание только нуклеацию и рост частиц, то из (9) получим требуемое выражение для интенсивности нуклеации $dN/dt = I(C)$, что подтверждает корректность применения граничных условий (6) и (7).

Аналогичным образом можно получить уравнение

$$d(C + \beta M_{21})/dt = [\beta(\mu_{21} - M_{21}) + \kappa(C_* - C)]/\tau,$$

которое выражает баланс полного количества вещества. Начальные условия для моментов M_{ij} следует находить из формулы

$$M_{ij}|_{t=0} = \int_0^\infty \int_0^\infty r^i z^j f_0(r, z) dU. \quad (10)$$

Уравнения для моментов. Уравнение (4) при использовании обозначений (8) можно записать в виде

$$dC/dt + \beta[2V_r(C)M_{rz} + V_z(C)M_{rr}] = \kappa(C_* - C)/\tau, \quad (11)$$

где для наглядности использовано обозначение $M_{rr} = M_{20}$. Уравнение (11) показывает, что для замкнутости системы (9), (11) необходимы уравнения для моментов второго порядка M_{11} и M_{20} . Под порядком момента понимаем сумму индексов $i + j$ у момента M_{ij} . Для получения соответствующих уравнений домножим уравнение (3) на rz в первом случае и на r^2 во втором. Далее проинтегрируем по переменным r и z в пределах от нуля до бесконечности. После интегрирования по частям, использования граничных условий (6) и известного равенства $X\delta(X+0) = 0$, приходим к требуемым уравнениям, которые, однако, содержат новые неизвестные моменты M_{r0} и M_{0z} . Действуя аналогично, в результате получаем следующую систему:

$$dM_{rr}/dt = 2V_r(C)M_{r0} + (\mu_{rr} - M_{rr})/\tau,$$

$$dM_{rz}/dt = V_r(C)M_{0z} + V_z(C)M_{r0} + (\mu_{rz} - M_{rz})/\tau, \quad (12)$$

$$dM_{r0}/dt = V_r(C)M_{00} + (\mu_{r0} - M_{r0})/\tau,$$

$$dM_{0z}/dt = V_z(C)M_{00} + (\mu_{0z} - M_{0z})/\tau,$$

которая вместе с уравнениями (9) и (11) представляет собой замкнутую систему шести уравнений с шестью неизвестными функциями $C, M_{00}, M_{rr}, M_{rz}, M_{r0}$ и M_{0z} . Обратим внимание, что для “одномерной” задачи кристаллизации при кинетическом режиме роста кристаллов достаточно четырех или пяти уравнений [4, 13, 25]. Увеличение числа уравнений связано с необходимостью учета роста полуосей кристалла с разными скоростями (2).

Для завершения постановки задачи для системы уравнений (9), (11), (12) необходимо сформулировать начальные условия. Для переменной C следует взять соответствующее условие (5), а для входящих в систему (9), (11), (12) моментов необходимо вычислить нужные моменты “затравочной” функции f_0 в (5). Общая формула (10) приведена выше.

Моменты функции распределения отражают важные характеристики совокупности кристаллов. Так, момент $N = M_{00}$ выражает число кристаллов, M_{r0} связан со средним размером кристалла в направлении оси r (аналогичный смысл имеет момент M_{0z}). Моменты M_{rr} и M_{rz} связаны со средними площадями поперечного сечения кристаллов формы эллипсоида вращения. Суммарный объем кристаллов выражается через момент M_{21} .

В некоторых процессах физико-химической кинетики, в частности, реализуемых в химической технологии, важную роль играет удельная поверхность частиц S_* , которая является интегральной характеристикой совокупности кристаллов. В анализируемом здесь варианте кристаллов формы эллипсоида вращения явная зависимость S_* от моментов в общем случае не просматривается. Известно [20, с. 219], что площадь поверхности эллипсоида вращения с полуосями a и b , т.е. с уравнением поверхности в декартовой системе координат $(x^2 + y^2)/a^2 + z^2/b^2 = 1$ определяется соотношением

$$S(a, b) = 2\pi a^2 \left[1 + \frac{b^2}{2a^2 \varepsilon} \ln \left(\frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) \right],$$

$$\varepsilon = [1 - (b/a)^2]^{1/2}, \quad a \geq b,$$

$$S(a, b) = 2\pi a^2 \left[1 + \frac{b}{av} \arcsin(v) \right], \quad (13)$$

$$v = [1 - (a/b)^2]^{1/2}, \quad b \geq a,$$

где первая формула отвечает сплюснутому эллипсоиду вращения, а вторая – вытянутому. Фактически (13) – единая формула, если использовать комплексные функции и числа и взять главные ветви многозначных функций $\ln$ и $\arcsin$. Для удельной поверхности частиц, используя соотношения (13), можно предложить формулу

$$S_* = \frac{3}{4\pi M_{21}} \int_0^\infty \int_0^\infty S(r, z) f(r, z, t) dU.$$

После того как построено решение системы (9), (11), (12) при соответствующих условиях (5) и (10), т.е. получены все присутствующие в отмеченных уравнениях моменты и пересыщение раствора как функции времени, легко довести до конца и решение полной задачи – построение ФРКПР на основе уравнения (3), которое к этому моменту становится линейным, поскольку известна функция $C(t)$, входящая под знаки функций $V_r(C)$ и $V_z(C)$. Так же и по той же причине будут определены и все граничные условия (6). Решение уравнения (3) при этом можно получить, например, при помощи метода характеристик [26]. Здесь мы его приводить не будем вследствие некоторой громоздкости записи, связанной с постановкой граничных условий на двух поверхностях. Для определения моментов функции распределения, не вошедших в систему (9), (11), (12), можно предложить линейные дифференциальные уравнения с известными коэффициентами, связывающие их с моментами более низкого порядка. Соотношения

$$\begin{aligned} dM_{ij}/dt - (\mu_{ij} - M_{ij})/\tau = \\ = iV_r(C)M_{i-1,j} + jV_z(C)M_{i,j-1} \quad (i, j \geq 1) \end{aligned} \quad (14)$$

позволяют последовательно определить все моменты, не входящие в систему (9), (11), (12), простым интегрированием (можно выбрать такую последовательность определения M_{ij} , что правая часть уравнения (14) всегда будет известной функцией).

Исследование устойчивости стационарного режима. Прежде всего получим уравнение для определения стационарного значения пересыщения и покажем, что в типичных задачах массовой кристаллизации оно имеет решение. Для этого используем стационарные уравнения (9), (11), (12) и последовательно исключим все моменты M_{ij} , что легко сделать, поскольку относительно M_{ij} стационарная система (9), (11), (12) линейная. В результате найдем

$$\begin{aligned} \kappa(C_* - C)/\beta\tau = 2V_r(C)\mu_{rz} + V_z(C)\mu_{rr} + \\ + 2\tau[V_r^2(C)\mu_{0z} + 2V_r(C)V_z(C)\mu_{r0}] + \\ + 6\tau^2 V_r^2(C)V_z(C)[\mu_{00} + \tau I(C)]. \end{aligned} \quad (15)$$

Из физических определений параметров и функций в уравнении (15) вытекают следующие свойства. Функции $I(C)$, $V_r(C)$ и $V_z(C)$ являются монотонно возрастающими функциями пересыщения C , обращающимися в нуль при $C = 0$.¹ Параметры

¹ Здесь мы не будем принимать во внимание эффект Таммана [15, 18], который приводит к наличию спадающего участка функции $I(C)$. При этом также можно доказать наличие стационарного режима, который, однако, может быть неединственным. Важно только, чтобы $I(C) \rightarrow \infty$ при $C \rightarrow \infty$ (достаточно чтобы $I(C) > C_*$ в некотором диапазоне пересыщений).

β , τ , κ , μ_{ij} (i, j – любые), естественно, положительны. Правая часть уравнения (15) при таких условиях будет монотонно возрастающей функцией C , обращающейся в нуль при $C = 0$ в силу условий $V_r(0) = V_z(0) = 0$. В то же время левая часть (15) монотонно убывает на промежутке $C \in (0, C_*)$, обращаясь в нуль при $C = C_*$. Тогда из известной теоремы анализа [27, с. 168] следует, что найдется хотя бы одна точка (при монотонности зависимостей только одна), в которой правая часть этого уравнения совпадает с левой, т.е. существует корень C_s уравнения (15). Индексом “ s ” здесь и далее будем помечать величины, относящиеся к стационарному решению. Ясно, что после определения C_s в стационарных уравнениях (9), (11), (12) можно легко найти стационарные значения для всех моментов M_{ij}^s , входящих в эту систему. Описанная процедура нахождения корней уравнения (15) просто реализуется на ПЭВМ, и поэтому данную задачу можно считать решенной. После определения C_s несложно рассчитать и стационарную ФРКПР, например, методом характеристик [26].

Для возможности использовать стационарное решение задачи кристаллизации необходимо чтобы оно было устойчивым, тем более, что неустойчивые режимы кристаллизации встречаются на практике [1, 11–17]. Возникновение автоколебаний в дисперсной среде под воздействием таких физико-химических факторов как нуклеация и вывод частиц из системы позволяет отнести исследование массовой кристаллизации к проблемам синергетики [28].

Для исследования стационарного решения на устойчивость поступим стандартным образом – линеаризуем систему уравнений (9), (11), (12) и изучим корни характеристического уравнения линеаризованной системы. Удобно ввести вектор-столбец возмущений параметров Y_j , где $Y_1 = \hat{M}_{00}$, $Y_2 = \hat{C}$, $Y_3 = \hat{M}_{rr}$, $Y_4 = \hat{M}_{rz}$, $Y_5 = \hat{M}_{r0}$, $Y_6 = \hat{M}_{0z}$ и матрицу линеаризованной системы A . При этом уравнения для возмущения стационарного решения выглядят следующим образом:

$$dY_i/dt = \sum_{j=1}^6 A_{ij}Y_j, \quad i = 1, 2, \dots, 6, \quad (16)$$

где компоненты матрицы A_{ij} имеют вид: $A_{11} = A_{33} = A_{44} = A_{55} = -1/\tau$, $A_{12} = I(C_s)$, $A_{22} = -\kappa/\tau - \beta[2V_r'(C_s)M_{rz}^s + V_z'(C_s)M_{rr}^s]$, $A_{23} = -\beta V_z(C_s)$, $A_{24} = -2\beta V_r(C_s)$, $A_{32} = 2V_r'(C_s)M_{r0}^s$, $A_{35} = 2V_r(C_s)$, $A_{42} = V_r'(C_s)M_{0z}^s + V_z'(C_s)M_{r0}^s$, $A_{45} = A_{61} = V_z(C_s)$, $A_{46} = A_{51} = V_r(C_s)$, $A_{52} = V_r'(C_s)M_{00}^s$, $A_{62} = V_z'(C_s)M_{00}^s$, а все остальные компоненты матрицы A_{ij} равны нулю.

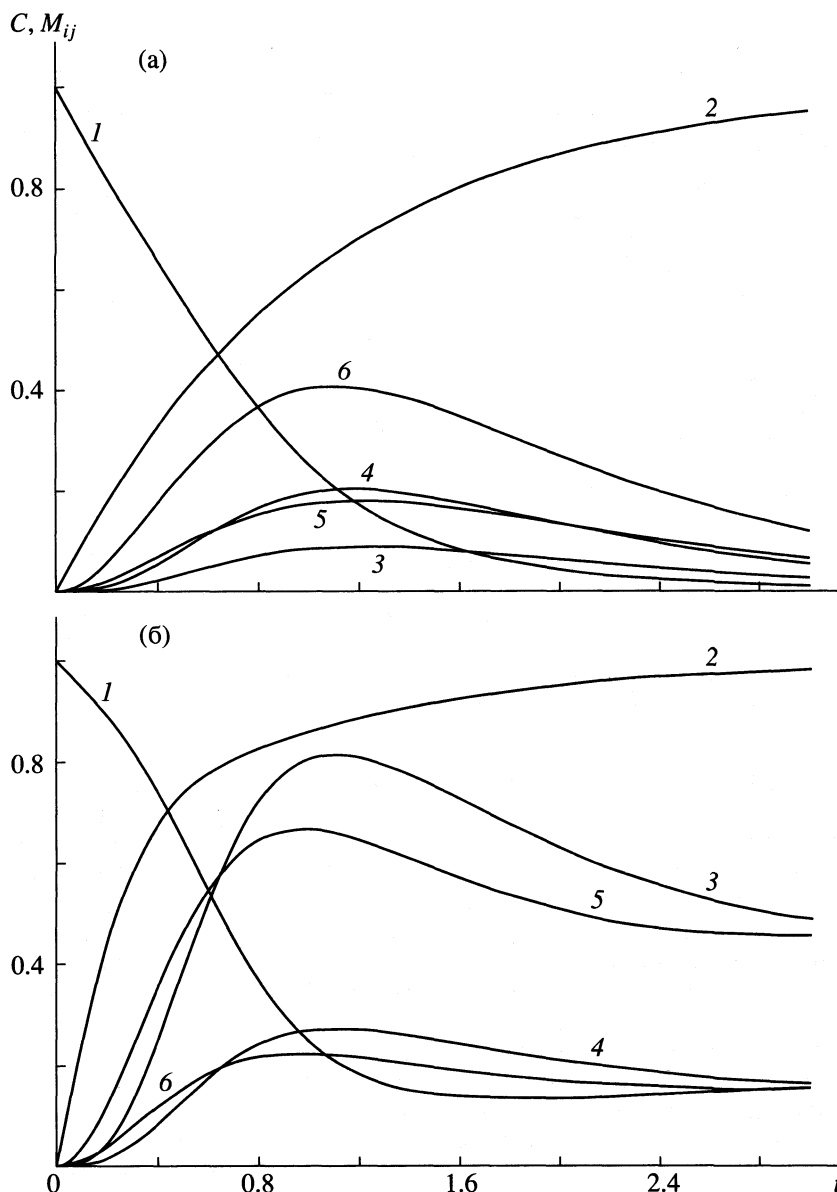


Рис. 1. Кинетические кривые кристаллизации как решения системы (9), (11), (12) в отсутствие (а) и при наличии (б) нуклеации; 1 – пересыщение C , 2 – M_{00} , 3 – M_{rr} , 4 – M_{rz} , 5 – M_{r0} , 6 – M_{0z} .

лю. Здесь символом “^” помечаем возмущение стационарного значения для соответствующей величины.

Разыскивая решение уравнения (16) в виде $Y_i = Z_i \exp(pt)$, убеждаемся, что для нетривиальности вектора Z_i необходимо равенство нулю определителя

$$\det[A_{ij} - p\delta_{ij}] = 0, \quad (17)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера. Данная формула приводит к уравнению шестого порядка относительно параметра p . Раскрытие этого определителя облегчается наличием у матрицы A большого

числа нулевых элементов A_{ij} . После некоторых выкладок уравнение (17) можно представить в виде

$$\begin{aligned} & 2V_r^2(C_s)I'(C_s)[2V_z(C_s) + V_r'(C_s)M_{00}^s] + (p + 1/\tau) \times \\ & \times \{2\beta V_r(C_s)M_{00}^s[V_r(C_s)V_z'(C_s) + 2V_z(C_s)V_r'(C_s)] + \\ & + (p + 1/\tau)2\beta V_r(C_s) \times \\ & \times [V_r'(C_s)M_{0z}^s + V_z'(C_s)M_{r0}^s] + (p + 1/\tau)^2 \times \\ & \times [p + \kappa/\tau + \beta\{2V_r'(C_s)M_{rz}^s + V_z'(C_s)M_{rr}^s\}]\} = 0. \end{aligned} \quad (18)$$

Для устойчивости стационарного режима кристаллизации по отношению к возмущениям малой амплитуды необходимо и достаточно, чтобы

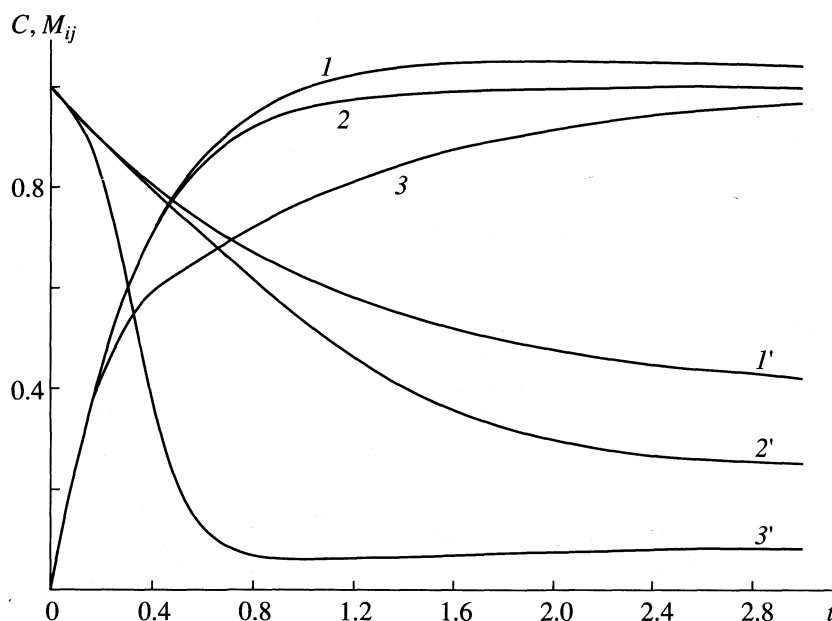


Рис. 2. Сопоставление кинетических кривых кристаллизации для пластинчатых (1, 1'), сферических (2, 2') и иглообразных (3, 3') частиц; 1–3 – пересыщение C , 1'–3' – число кристаллов M_{00} .

действительные части (Re) корней p_j уравнения (18) были бы отрицательными. При выводе уравнения (18) мы “сократили” на $(p + 1/\tau)^2$, что при $\tau > 0$ соответствует корням с отрицательной действительной частью, которые относятся к устойчивости. Уравнение четвертого порядка относительно p (18) может быть исследовано стандартными методами. В работе [29] приведены алгоритмы, позволяющие выяснить расположение корней характеристического уравнения без вычисления последних путем формулировки некоторых неравенств, которые следует наложить на коэффициенты уравнения (18) для реализации устойчивости.

Примеры расчетов

В общем случае уравнения (9), (11), (12) при начальных условиях (5) (для C) и (10) приходится решать численными методами. При наличии большого числа задаваемых параметров и функций τ , κ , C_0 , β , C_* , $I(C)$, μ_{ij} , M_{ij} ($i, j = 1, 2$) для иллюстрации их влияния на процесс кристаллизации необходим большой объем вычислительной работы. Однако интегрирование отмеченной системы уравнений можно проводить стандартными численными методами. Здесь мы используем метод Рунге–Кутты–Мерсона [30] и приведем расчет только для нескольких типичных ситуаций кристаллизации.

Первый расчет выполнен в отсутствие нуклеации $I(C) = 0$ и при следующих законах роста полусфер эллипсоида: $V_r(C) = V_1 C$, $V_z(C) = V_2 C^{1.2}$, при приведенных к безразмерным координатам значениях параметров. В частности, время нормировалось на величину τ . В таком случае в выписан-

ной системе можно положить $\tau = 1$ (и некоторых других параметров). На рис. 1а представлены кривые M_{ij} и C как функции времени при $V_1 = 1.5$, $V_2 = 4.0$, $\beta = 1$, $\tau = 1$, $f_* = \delta(r+0)\delta(z+0)$, $C_0 = 1$, $f_0 = 0$, $C_* = 0$, что приводит к $\mu_{00} = 1$, а другие $\mu_{ij} = 0$, когда хотя бы один индекс отличен от нуля. При отсутствии притока кристаллизанта в растворе ($C_* = 0$) с течением времени пересыщение монотонно убывает, стремясь к стационарному значению, равному нулю (при $I(C) = 0$ колебательные режимы кристаллизации не возникают). Рост числа кристаллов M_{00} вызван их притоком извне. При $t \rightarrow \infty$ момент $M_{00} \rightarrow 1$, остальные $M_{ij} \rightarrow 0$, причем достигают максимума значения в определенный момент времени. В кристаллизаторе при $t \rightarrow \infty$ пересыщение раствора полностью израсходуется, и поэтому в нем присутствуют только кристаллы нулевого размера (остальные удалены потоком).

При наличии нуклеации небольшой интенсивности (чтобы не возникали автоколебания) кривые, описывающие поведение пересыщения раствора и моментов ФРКПР ведут себя несколько иначе. Данные расчетов представлены на рис. 1б при значениях параметров: $C_* = 0.4$, $f_0 = 0$, $I(C) = 2C^5$, $V_r = 3.0C$, $V_z = 1.0C$, $C_0 = \tau = \beta = \kappa = \mu_{00} = 1$ (остальные $\mu_{ij} = 0$). На рис. 1б прослеживается выход решения на стационарный режим. Значения стационарных параметров таковы: $C = 0.163$, $M_{00} = 1.002$, $M_{rr} = 0.482$, $M_{rz} = 0.161$, $M_{r0} = 0.492$, $M_{0z} = 0.164$. Естественно, что близкое значение $C_s = 0.16358$ для стационарного значения пересыщения дает решение уравнения (15). Учет нуклеации привел к

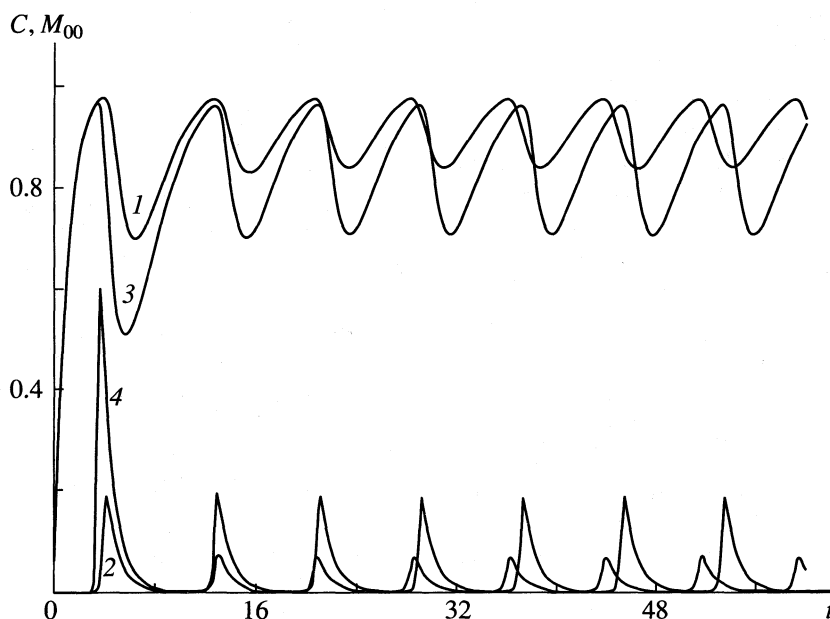


Рис. 3. Автоколебательный режим кристаллизации (система (9), (11), (12)) при наличии интенсивной нуклеации, 1, 2 – сферические кристаллы, 3, 4 – иглообразные; 1, 3 – пересыщение C , 2 – $10M_{00}$, 4 – $1000M_{00}$.

ненулевому стационарному значению пересыщения в отличие от примера, рассмотренного на рис. 1а. Подстановка необходимых стационарных значений M_{ij}^s и C_s в уравнение (18) и решение последнего стандартным методом [31] приводят к следующим значениям параметра p : $p_{1,2} = -1.011 \pm 0.994i$, $p_{3,4} = -1.008 \pm 1.464i$ (i – мнимая единица), т.е. $\text{Re} p_j < 0$, а значит, имеем устойчивость стационарного решения.

Представляет интерес сопоставить рост частиц сферической формы, реализующийся при $V_r = V_z$ при соответствующих дополнительных условиях, а также сильно вытянутых ($V_r < V_z$), т.е. иглообразных, и сплюснутых ($V_r > V_z$), т.е. пластинчатых частиц. Данные расчетов представлены на рис. 2 при значениях параметров: $C_* = 0.4$, $f_0 = 0$, $I(C) = 2C^5$, $V_r = 1.0C$, $C_0 = \tau = \beta = \kappa = \mu_{00} = 1$ (остальные $\mu_{ij} = 0$), для трех вариантов скоростей роста полуосей эллипсоида: а) $V_z = 0.01C$ (пластинчатые кристаллы), б) $V_r = V_z$ (кристаллы сферической формы), в) $V_z = 100.0C$ (иглообразные кристаллы). Показана только кинетика пересыщения и числа кристаллов.

При нарушении условий устойчивости (наличия корней с положительной действительной частью у уравнения (18)) наблюдается колебательный режим кристаллизации, который, в частности, проиллюстрирован на рис. 3. Здесь представлены случаи сферических частиц ($V_r = V_z = 4.0C$) и иглообразных ($V_r = 4.0C$, $V_z = 25.0C$) при следующих (общих) значениях остальных параметров: $I(C) = 20C^{16}$, $f_* = 0$ (т.е. все $\mu_{ij} = 0$), $C_* = 1.0$, $f_0 = C_0 = 0$,

$\tau = \beta = \kappa = 1$. Данные расчета (M_{00} и C) также приведены на рис. 3. Система довольно быстро ($t \approx 15.0$ в случае сферических частиц и $t \approx 20.0$ в случае иглообразных) выходит на периодический режим (до этого момента амплитуда колебаний меняется). Для большей наглядности построена линия $10M_{00}$ (кривая 2 в первом случае) и $1000M_{00}$ (кривая 4 во втором). Можно заметить, что в начале процесса происходит нарастание пересыщения C за счет поступления раствора в кристаллизатор. В этот период кристаллов мало (мала интенсивность нуклеации $I(C)$). При достаточно высоком пересыщении раствора происходит резкий рост числа кристаллов. Это снимает пересыщение, и интенсивность возникновения новых кристаллов падает, а уже имеющиеся покидают кристаллизатор. Далее снова происходит рост пересыщения за счет поступления раствора и картина повторяется. Остальные моменты M_{ij} качественно ведут себя так же, как M_{00} . Отметим, что варианты для сферических и иглообразных частиц демонстрируют несколько отличающиеся периоды установившихся колебаний.

В целом же можно отметить, что переход формы кристалла от сферы к эллипсоиду, в первую очередь, вносит количественные (не качественные) изменения в кинетику основных характеристик процесса массовой кристаллизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии.

- Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. М.: Наука, 1983. 368 с.
2. *Веригин А.Н., Шупляк И.А., Михалев М.Ф.* Кристаллизация в дисперсных системах: Инженерные методы расчета. Л.: Химия, 1986. 248 с.
 3. *Тодес О.М., Себалло В.А., Гольцикер А.Д.* Массовая кристаллизация из растворов. Л.: Химия, 1984. 332 с.
 4. *Тодес О.М.* // Вопросы кинетики и катализа. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. Вып. 7. С. 91.
 5. *Берлинер Л.Б.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 3. С. 592.
 6. *Берлинков В.М., Дрикер Б.Н., Простаков С.М.* // Там же. 1982. Т. 56. № 2. С. 442.
 7. *Мошинский А.И.* // Там же. 1984. Т. 58. № 3. С. 779.
 8. *Сибирев М.И., Мошинский А.И.* // Там же. 1985. Т. 59. № 2. С. 338.
 9. *Федоров С.П., Шариков Ю.В., Лунев В.Д.* // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 7. С. 1566.
 10. *Федоров С.П.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 12. С. 3251.
 11. *Lei S.J., Shinnar R., Katz S.* // Amer. Inst. Chem. Eng. J. 1971. V. 17. № 6. P. 1459.
 12. *Anshus B.E., Ruckenstein E.* // Chem. Engng. Sci. 1973. V. 28. № 2. P. 501.
 13. *Берлинер Л.Б., Горин В.Н.* // Теорет. основы хим. технологии. 1973. Т. 7. № 5. С. 643.
 14. *Song Y.H., Douglas J.M.* // Amer. Inst. Chem. Eng. J. 1975. V. 21. № 5. P. 924.
 15. *Бувевич Ю.А., Мансуров В.В., Наталуха И.А.* // Инж.-физ. журн. 1985. Т. 49. № 2. С. 233.
 16. *Наталуха И.А.* // Теорет. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 4. С. 399.
 17. *Бувевич Ю.А., Мансуров В.В., Наталуха И.А.* // Там же. 1987. Т. 21. № 1. С. 95.
 18. *Стрикленд-Констебл Р.Ф.* Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра, 1971. 312 с.
 19. *Мелихов И.В.* // Теорет. основы хим. технологии. 1993. Т. 27. № 2. С. 142.
 20. *Фихтенгольц Г.М.* Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т. 2. М.: Наука, 1969. 800 с.
 21. *Мошинский А.И.* // Инж.-физ. журн. 1993. Т. 64. № 2. С. 199.
 22. *Мошинский А.И.* // Теорет. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 2. С. 157.
 23. *Мелихов И.В., Михеева И.Е., Рудин В.Н.* // Там же. 1985. Т. 19. № 6. С. 742.
 24. *Мошинский А.И.* // Там же. 1989. Т. 23. № 3. С. 309.
 25. *Берлинер Л.Б.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 7. С. 1713.
 26. *Годунов С.К.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1971. 416 с.
 27. *Фихтенгольц Г.М.* Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т. 1. М.: Наука, 1969. 608 с.
 28. *Хакен Г.* Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах. М.: Мир, 1985. 423 с.
 29. *Лаврентьев М.А., Шабат Б.В.* Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1973. 736 с.
 30. *Мудров А.Е.* Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран и Паскаль. Томск: МП "Раско", 1992. 272 с.
 31. *Дьяконов В.П.* Система MathCAD: Справочник. М.: Радио и связь, 1993. 128 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 537.226.1/2:541.123.22

ПОГЛОЩЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ В МИЛЛИМЕТРОВОМ
И СУБМИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНАХ ДОЛГОЖИВУЩИХ
ГИДРАТИРОВАННЫХ ИОНОВ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2001 г. В. И. Гайдук, Б. М. Цейтлин

Российская академия наук, Институт радиотехники и электроники, Москва

Поступила в редакцию 30.06.2000 г.

Рассмотрены диэлектрические/дальние инфракрасные (ДИК) спектры комплексной проницаемости и поглощения водных растворов электролитов NaCl и KCl (до $\approx 1000 \text{ см}^{-1}$), обусловленные переориентациями молекул воды и трансляциями ионов. Для описания диэлектрического отклика ионов использована модель ионов, ограниченных сферой. Обращено внимание на возможность дополнительного поглощения излучения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах волн, обусловленного движением иона внутри гидратной оболочки. Из представленных результатов расчетов сделан вывод, что такое поглощение заметно лишь при условии $\tau_{\text{ион}} \gg \tau$ ($\tau_{\text{ион}}$ – среднее время жизни гидратного слоя, τ – среднее время жизни молекул воды, которое составляет доли пс).

Диэлектрический отклик водных растворов электролитов обусловлен взаимодействием электромагнитного излучения с полярными молекулами воды, испытывающими переориентации в области ближнего порядка, а также с катионами и анионами электролита, совершающими трансляционные движения в той же области. Вклад ионов в мнимую часть ϵ'' диэлектрической проницаемости раствора и соответственно в коэффициент поглощения раствора α определяется проводимостью электролита σ и обычно замечен лишь при достаточно низких частотах (при $\nu < 10 \text{ см}^{-1}$). Водная компонента раствора характеризуется спектром $\epsilon(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$ комплексной диэлектрической проницаемости и поглощения $\alpha(\nu)$ в широкой полосе от 0 до 1000 см^{-1} . В этой полосе условно можно выделить области: а) дебаевского релаксации (от 0 до 10 см^{-1}), б) нерезонансного дальнего инфракрасного (ДИК) спектра (от 0 до 100 см^{-1}), в) квазирезонансного спектра (от 10 до 1000 см^{-1}). Область (а) содержит дебаевский максимум диэлектрических потерь ϵ'' вблизи частоты $\nu_D \sim 1 \text{ см}^{-1}$, а область (в) – два пика поглощения: либрационный вблизи частоты $\nu_L \sim 700 \text{ см}^{-1}$ и трансляционный вблизи частоты $\nu_t \sim 200 \text{ см}^{-1}$, причем высота первого пика втрое превышает высоту второго. В интересующем нас случае разбавленных водных растворов электролита картина спектра близка к указанной.

МОДЕЛЬ

Предлагаемая модель ионов, ограниченных сферой (ИОС), схематически поясняется на рис. 1. Ион, имеющий форму шара с центром в точке O' , периодически смещается относительно центра O

сферической гидратной оболочки (рис. 1б), испытывая упругие отражения от ее “стенок”. Радиус иона лишь ненамного меньше радиуса оболочки, поэтому ион движется в небольшом шаровом

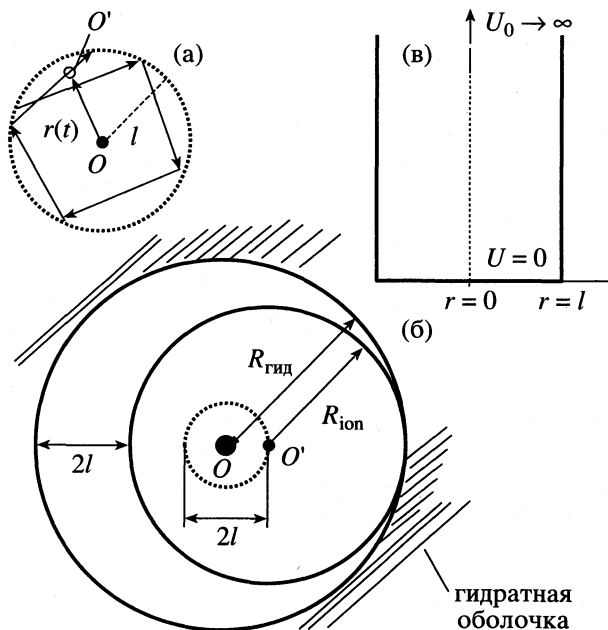


Рис. 1. Схема движения иона внутри сферической оболочки; а – траектория $r(t)$ центра масс иона внутри воображаемой сферической оболочки радиуса l ; б – позиция центра масс O' иона в момент времени, когда некоторая точка его поверхности касается гидратной оболочки (с центром O и радиусом $R_{\text{гид}}$), пунктиром помечена сферическая полость, внутри которой движется центр масс иона; в – зависимость модельного потенциала от радиальной координаты иона.

слое толщины l , смещаясь от одной точки гидратной оболочки к другой. Максимальное удаление центра иона от центра оболочки равно l , а от поверхности иона до поверхности последней – $2l$. При выводе закона движения ион для простоты считаем точечным; учитывая его реальные размеры, замечаем, что движение центра масс иона происходит внутри малой воображаемой сферы радиуса l (на рис. 1а и 1б помечена пунктиром).

МЕТОД РАСЧЕТА И ФОРМУЛА ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПРОВОДИМОСТИ $\sigma(\omega)$

Метод расчета диэлектрических свойств полярных жидкостей на основе микроскопической молекулярной модели был предложен в Институте радиотехники и электроники РАН [1–5]. Находится закон движения диполя в некотором заданном модельном потенциале $U(\vartheta)$, описывающем в одночастичном приближении межмолекулярные взаимодействия диполей. Характеристикой линейного диэлектрического отклика при заданном потенциале служит *спектральная функция* $L(z)$. Она представляет собой спектр дипольной автокорреляционной функции (АКФ), вычисленный для равновесной среды; нормированная комплексная частота $z = x + iy$, $x = \eta\omega$, $y = \eta/\tau$, $\eta = (I/2k_B T)^{1/2}$, где ω – круговая частота излучения, I – момент инерции молекулы (в данном случае H_2O), k_B – постоянная Больцмана, T – температура, τ – среднее время жизни молекулы в потенциальной яме (время жизни либрационного состояния). Для описания диэлектрического отклика диполей воды используется гибридная модель (ГМ) [1–3]. В ГМ рассматривается вращение полярных молекул в области ближнего порядка, модельный потенциал $U(\vartheta)$ имеет вид прямоугольной ямы. Предполагается, что диполи двигаются независимо один от другого, учитывается статистическое распределение частиц равновесной среды по координатам и импульсам. Большая часть диполей совершает либрации, периодически испытывая упругие мгновенные отражения от “стенок” потенциальной ямы, моделирующих водное окружение диполя. Диполи-либраторы обуславливают широкий квазирезонансный спектр с центром при $\nu \approx 700 \text{ см}^{-1}$ (здесь $\nu = \omega/2\pi c = \lambda^{-1}$ – волновое число, λ и c – длина волны излучения и скорость света в вакууме, далее ν называется частотой). Небольшая же часть ($\approx 6\%$) диполей, называемых “ротаторами”, движется поверх потенциального барьера. Они обуславливают так называемую трансляционную полосу поглощения (вблизи 200 см^{-1}).

Комплексную проницаемость раствора электролита представляем в виде суммы вкладов подансамблей диполей и ионов

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\text{дip}}^*(\omega) + \epsilon_{\text{ion}}^*(\omega). \quad (1)$$

Здесь $\epsilon^*(\nu) = \epsilon' + i\epsilon''$, “*” – символ комплексного сопряжения; ϵ^* мы используем вместо ϵ , чтобы

диэлектрические потери (положительная величина) определялись как $\text{Im}(\epsilon^*)$. В (1) первый член находится для ГМ, а второй – для модели ИОС. Он рассчитывается по известной формуле

$$\Delta\epsilon_{\text{ion}}^*(\omega) = 2i\sigma^*(\nu)/(c\nu), \quad (2)$$

$\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$ – комплексная проводимость раствора, зависящая, вообще говоря, от частоты излучения ν . Для упрощения обозначений символ “*” у σ^* опускаем ($\sigma^* \rightarrow \sigma$).

Представляя $\Delta\epsilon_{\text{ion}}^*$ в виде суммы вкладов анионов (соответствующие величины снабжаем верхним индексом “–”) и катионов (используем символ “+”), правую часть (2) можно записать как (детали вывода представлены в [6, 7])

$$\Delta\epsilon^*(\nu) = 4\pi\chi_{\text{ion}}^* = 4\pi[(S^+/X^+) + (S^-/X^-)]. \quad (3)$$

Здесь X и S – нормированные проводимость и частота излучения: $X = \omega/\omega_p$,

$$S(Z, d) = \frac{\sigma}{\omega_p} = \frac{i}{4\pi Z} \left(1 - \sqrt{\frac{1}{\pi}} \frac{4}{Zd} \int_0^\infty \exp(-t^2) t^5 dt \int_0^1 \frac{f^3 \sin(2Zf d/t) df}{f^2 - \sin^2(Zf d/t)} \right), \quad (4)$$

$$Y = \frac{1}{\omega_p \tau_{\text{ion}}}, \quad \omega_p = \left(\frac{4\pi e^2 N_{\text{ion}}}{m} \right)^{1/2}, \quad r_D \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{k_B T}{e^2 \pi N_{\text{ion}}} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

$Z = X + iY$ – комплексная частота, $d \equiv l/\sqrt{2} r_D$ – нормированная длина среднего (т.е. при центрированном положении иона) зазора l между поверхностями иона и гидратной сферы (см. рис. 1б), ω_p и r_D – плазменная частота и дебаевский радиус для ансамбля зарядов в вакууме, e – заряд электрона, Y – средняя нормированная частота сильных мгновенных столкновений ионов с частицами окружающей среды, N – концентрация ионов одного сорта в растворе электролита, τ_{ion} – время жизни иона. (Этим термином обозначаем среднюю длительность регулярного движения иона внутри гидратной оболочки. Аналогично далее вводим время жизни τ молекул воды, т.е. среднее время ориентационного движения диполя в заданном межмолекулярном потенциале.)

Согласно первому равенству в (4), проводимость раствора есть сумма вкладов катионов и анионов:

$$\sigma(\omega) = S^+ \omega_p^+ + S^- \omega_p^-. \quad (6)$$

Рассматриваемая модель ИОС характеризуется четырьмя безразмерными параметрами (d^+ , d^- , Y^+ , Y^-). Приравнявая при нулевой частоте ($\omega = 0$)

Таблица 1. Экспериментальные данные [14, 15] и параметры гибридной модели

c_M	NaCl–вода					KCl–вода				
	ρ_{eff}	σ_s	ϵ_s	τ_D	τ	ρ_{eff}	σ_s	ϵ_s	τ_D	τ
0.0	0.998	0	80	9.8	0.42	0.998	0	80.1	9.8	0.42
0.5	0.988	0.35	71	9.2	0.44	0.984	0.46	73.5	9.0	0.41
1	0.980	0.65	63	8.8	0.47	0.969	0.88	69	8.3	0.40
1.5	0.970	0.97	57	8.4	0.49	0.954	1.27	65	7.5	0.38
2	0.961	1.24	51	8.1	0.53	0.939	1.66	62	6.9	0.35
2.5	0.950	1.46	46	7.8	0.56	0.923	2.02	60	6.4	0.33
3	0.939	1.6	41	7.5	0.60	0.907	2.38	58	5.9	0.31

Примечание. Время жизни молекул воды τ и дебаевское время τ_D в пс; статическая проводимость σ_s в единицах СГС (т.е. в с^{-1}), умноженных на 10^{-11} ; эффективная плотность воды ρ_{eff} в $\text{г}/\text{см}^3$; концентрация электролита c_M в моль/л. Водные растворы NaCl и KCl при 20°C. Значение $k_\mu = 1.12$, $I = 1.483 \times 10^{-40} \text{ г см}^2$, $n_\infty^2 = 1.7$, $u_w = 5.575$, $\beta = 19.4^\circ$; u_w , β и k_μ – параметры ГМ (нормированная на $k_B T$ высота потенциальной ямы; амплитуда либрационного движения и параметр дипольного момента молекулы в растворе соответственно); n_∞^2 – значение действительной части ϵ' проницаемости за пределами области ориентационной релаксации.

правую часть (6) экспериментальной величине статической проводимости σ_s , получаем одно уравнение для определения неизвестных констант:

$$\sigma(0) \equiv (S^+ \omega_p^+ + S^- \omega_p^-)_{\omega=0} = \sigma_s. \quad (7)$$

Другие уравнения запишем, предположив, что а) катионы и анионы характеризуются одинаковым временем жизни τ_{ion} ; б) величина τ_{ion} в k раз больше времени τ ; в) радиус l воображаемой сферы, ограничивающей движение центра масс иона, пропорционален сумме радиусов молекулы воды (R_w) и иона (R^+ или R^-), причем коэффициент пропорциональности γ одинаков для катионов и анионов. Тогда

$$Y^\pm = (\omega_p^\pm \tau_{\text{ion}})^{-1}, \quad \tau_{\text{ion}} = k\tau, \quad (8)$$

$$l^\pm = (R^\pm + R_w)\gamma, \quad d^\pm = (R^\pm + R_w)\gamma/\sqrt{2}r_D.$$

Подобрав для ГМ среднее время жизни τ молекул воды, можем определить из уравнений (7), (8) константы d^+ , d^- , Y^+ , Y^- , комплексную проницаемость раствора ϵ^* из (1) и коэффициент поглощения

$$\alpha(\nu) = 4\pi\nu \text{Im}[\epsilon^*(\nu)]^{1/2}. \quad (9)$$

При расчете спектров растворов электролитов вместо строгой формулы (2) ранее использовалась приближенная [1, 5]

$$\Delta\epsilon_{\text{ion}}^*(\omega) \approx 2i\sigma_s/c\nu. \quad (10)$$

Приближение состоит в том, что проводимость σ приравнивается ее статическому значению σ_s , т.е. не учитывается дисперсия σ , и как следствие – отличие от нуля σ'' (мнимой части проводимости). Расчеты по модели ИОС показывают, что замена (2) на (10) неправомерна.

Теории дисперсии электропроводности электролитов $\sigma(\nu)$ посвящен ряд публикаций, например, [8–10]. Однако развиваемая в известных нам работах теория именно к водным растворам не применяется, по-видимому, вследствие сложности описания диэлектрической дисперсии растворителя (воды). Этот пробел впервые был устранен в работе [11], где рассмотрено одномерное движение ионов в плоской отвесной потенциальной яме конечной глубины. В [12] предложен упрощенный вариант такой модели: потенциальная яма считается неограниченно глубокой. Настоящую работу можно рассматривать как некоторое обобщение результатов [12], но в отличие от [12] мы не используем одномерного приближения, движение иона рассматривается с учетом всех трех степеней свободы. Соответственно *планарная конфигурация потенциальной ямы заменяется сферической*. Потенциальную яму для ионов, как и в [12], полагаем бесконечно глубокой, тем самым пренебрегаем вкладом в $\Delta\epsilon_{\text{ion}}^*$ ионов, проникающих через толщу гидратного слоя. Более подробный вывод основных формул (3)–(5) представлен в [6–7].

ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ МОДЕЛИ ИОС И РАСЧЕТ СПЕКТРОВ

Параметры ГМ определяем независимо от параметров ионной модели. Исходим из значений молекулярных констант и вида диэлектрических/ДИК спектров растворов. В качестве первого шага вклад ионов в спектры растворов рассчитываем по упрощенной схеме (10). Выполнив эту процедуру так, как описано в [1, 5], затем вычисляем первый член правой части в (1). Далее, подобрав γ из уравнений (7), (8), находим частотные зависимости $\epsilon''(\nu)$ и $\alpha(\nu)$. В табл. 1 приведены ис-

Таблица 2. Подобранные параметры модели электролита

c_M	NaCl-вода						KCl-вода					
	d^+	d^-	$Y^+ \times 10^3$	$Y^- \times 10^3$	τ_{ion} , пс	γ	d^+	d^-	$Y^+ \times 10^3$	$Y^- \times 10^3$	τ_{ion} , пс	γ
0.5	1.79	0.975	10.2	8.2	4.4	0.16	1.81	1.36	12	13	4.10	0.183
1	2.62	1.42	9.58	7.7	4.7	0.23	2.51	1.87	13	14	3.96	0.254
1.5	3.31	1.80	9.23	7.4	4.9	0.30	2.94	2.20	14	14	3.75	0.300
2	3.93	2.14	8.58	6.9	5.3	0.35	3.30	2.47	15	15	3.53	0.340
2.5	4.36	2.37	8.16	6.6	5.6	0.40	3.51	2.63	16	15	3.34	0.365
3	4.72	2.56	7.66	6.2	6.0	0.43	3.69	2.76	17	18	3.12	0.387

Таблица 3. Подобранная ширина среднего зазора (l , Å) между поверхностями иона и его гидратной оболочкой

c_M	$\tau_{ion}/\tau = 10$				$\tau_{ion}/\tau = 2$			
	NaCl-вода		KCl-вода		NaCl-вода		KCl-вода	
	l^+	l^-	l^+	l^-	l^+	l^-	l^+	l^-
0.5	0.240	0.180	0.240	0.180	0.11	0.08	0.11	0.083
1	0.335	0.250	0.335	0.250	0.15	0.11	0.15	0.11
1.5	0.395	0.295	0.395	0.295	0.18	0.13	0.18	0.13
2	0.448	0.335	0.448	0.335	0.20	0.15	0.20	0.15
2.5	0.481	0.359	0.481	0.360	0.22	0.16	0.22	0.16
3	0.510	0.381	0.510	0.381	0.23	0.17	0.23	0.17

ходные экспериментальные данные и найденные параметры для ГМ, а в табл. 2 – для ионной модели. По физическому смыслу τ_{ion} , т.е. время жизни окружающей ион гидратной оболочки, должно превышать время жизни τ . Мы рассмотрим два случая, когда это превышение достаточно мало и когда оно значительно, а именно $\tau_{ion} = 2\tau$ и 10τ . В табл. 3 представлены результаты вычисления l – параметра, характеризующего динамику иона внутри гидратной оболочки. Здесь даны и результаты расчета для варианта $\tau_{ion} = 2\tau$. В остальных приведенных примерах предполагалось, что $\tau_{ion} = 10\tau$.

Рассчитанные частотные зависимости ϵ^* и α приведены на рис. 2а и 2б, соответственно для водных растворов NaCl и KCl. Показаны зависимости $\alpha(\nu)$, найденные при строгом расчете ионного вклада в диэлектрическую проницаемость (т.е. из (2)), а также в приближении (10). Точками изображена частотная зависимость потерь $\epsilon''(\nu)$, рассчитанная по часто используемой формуле

$$\epsilon^*(\nu) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - 2\pi i c \nu \tau_D} + \frac{2i\sigma_s}{c\nu}, \quad (11)$$

где дипольный вклад в ϵ^* находится по формуле Дебая, а не по ГМ, как в (1), а ионный вклад – по упрощенной формуле (10). Мы видим, что в ДИК-области спектра приближение (11) неприменимо. В области между кривыми 1 и 2 располагается зона добавочного поглощения, обусловленная подвижностью ионов. Заметим, что при $\tau_{ion} = 2\tau$ эта

зона становится уже, а при $\tau_{ion} = \tau$ она практически отсутствует (именно последний случай был рассмотрен в работах [6, 12]).

Итак, нами предсказано, что в области миллиметровых/субмиллиметровых волн, т.е. в интервале частот от 1 до 100 см⁻¹, располагается зона добавочного поглощения, обусловленного движением ионов электролита в пределах расстояния $2l$ порядка долей Å. При увеличении концентрации c_M электролита величина l возрастает, а движение иона становится менее упорядоченным. К последнему выводу можно прийти, замечая [7], что при возрастании c_M уменьшается среднее число m_{ion} отражений иона от “стенок” потенциальной ямы за время жизни τ_{ion} . При малой концентрации электролита значение m_{ion} больше аналогичной величины m_w , рассчитанной для молекул воды, а при значительной – напротив, $m_{ion} < m_w$. Заметим, что предлагаемая модель ИОС позволяет вычислить также концентрационные зависимости: статической проводимости $\sigma_s^\pm$, катионов и анионов, их коэффициентов самодиффузии $D^\pm$ и подвижностей $U^\pm$. Зависимость от c_M времени жизни τ и следующая из нее зависимость от c_M коэффициентов самодиффузии воды отвечает представлению [13] о положительной (для NaCl) и отрицательной (для KCl) гидратации. Нашему предсказанию о добавочном поглощении в растворах электролитов желательно найти экспери-

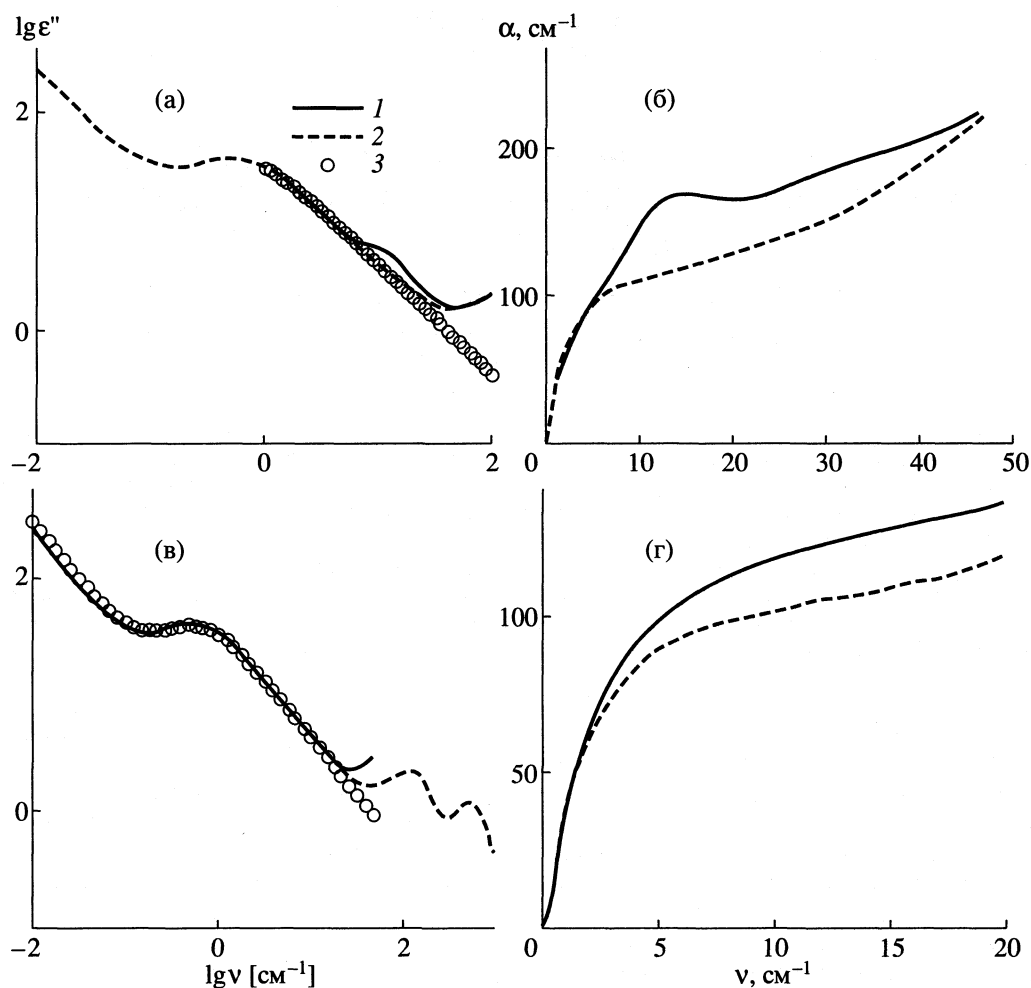


Рис. 2. Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости (а, в) и коэффициента поглощения (б, г) водных растворов NaCl (а, б) и KCl (в, г), рассчитанных: 1 – по модели ИОС при $\tau_{\text{ion}} = 10\tau$, 2 – в приближении (10), 3 – по упрощенной формуле (11). Концентрация электролита $c_M = 0.5$ моль/л, 20°C .

ментальное подтверждение. Напротив, отсутствие предсказанного эффекта могло бы, согласно нашей модели, свидетельствовать о том, что долгоживущие состояния гидратированного иона в растворах не реализуются.

Авторы признательны В.Ф. Золину за полезные замечания, сделанные им при обсуждении работы.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-33212).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gaiduk V.I. // Dielectric relaxation and dynamics of polar molecules. Singapore: World Scientific, 1999.
- Gaiduk V.I., Gaiduk V.V. // Mendelev Commun. 1997. № 2. P. 76.
- Гайдук В.И., Гайдук В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1818.
- Gaiduk V.I., Tseitlin B.M. // Adv. Chem. Phys. 1994. V. 87. P. 125.
- Гайдук В.И., Либерман Б.М. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1799.
- Гайдук В.И., Цейтлин Б.М. // Радиотехника и электроника. 2001. Т. 46. № 1.
- Gaiduk V.I., Tseitlin B.M., Crothers D.S.F. // J. Mol. Liquids. In press.
- Wei D., Patey G.N. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 6795.
- Chandra A., Wei D., Patey G.N. // Ibid. 1993. V. 99. P. 6795.
- Chandra A., Bagchi B. // Ibid. 2000. V. 112. P. 1876.
- Гайдук В.И., Цейтлин Б.М., Либерман Б.М. // Радиотехника и электроника. 1998. Т. 43. С. 1389.
- Gaiduk V.I., Tseitlin B.M., Vij J.K. // Chem. Phys. and Phys. Chem. In press.
- Самойлов О.Я. // Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
- Lane J.A., Saxton J.A. // Proc. Roy. Soc. 1952. V. 214A. P. 531.
- Ахадов Я.Ю. // Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.15;541.18;546.57;546.98

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА И ФОРМЫ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ НА СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2001 г. Б. Г. Ершов, Н. Л. Сухов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 31.07.2000 г.

Выполнены расчеты спектров оптического поглощения золей платины в воде, обусловленных межзонными переходами и резонансным поглощением плазмонов. Показано хорошее согласие с экспериментальным спектром для частиц сферической формы с диаметром 2–8 нм, который представляет собой одиночную полосу с максимумом при 215 нм (коэффициент экстинкции $= (6 \pm 1) \times 10^3 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$), плавно спадающую в сторону длинных волн. Установлено, что с увеличением размера частиц полоса поглощения смещается в видимую область. При этом возрастает вклад рассеяния света в общее ослабление. Отмечено, что для частиц, имеющих форму вытянутых эллипсоидов вращения, наблюдается расщепление полосы, вызванное поперечным и продольным резонансом. По мере вытягивания частицы полоса продольного резонанса смещается в сторону длинных волн.

Металлы в коллоидном состоянии обнаруживают интенсивные полосы или широкие области оптического поглощения в ультрафиолетовой и видимой частях спектра. Они обусловлены возбуждением поверхностных плазмонов и межзонными электронными переходами в ультрамалых металлических частицах. Разделение заряда на поверхности частицы, обусловленное действием света, вызывает осцилляцию электронной плотности. Толщина слоя составляет приблизительно несколько ангстрем и поглощение поверхностных плазмонов определяется диэлектрическими свойствами металла и окружающей среды. Электронная спектроскопия является наиболее информативным и часто используемым методом изучения металлических наночастиц. Поэтому важно знать параметры оптического поглощения таких частиц, которые могут быть получены в результате теоретических расчетов.

Спектры поглощения достаточно разбавленных растворов дисперсий металлов коллоидных размеров могут быть рассчитаны по теории Ми из спектральной зависимости оптических констант объемного металла (индекс рефракции n или диэлектрическая константа ϵ) в данном конкретном растворителе [1, 2]. Для шара произвольного размера теория Ми дает следующее выражение для коэффициента ослабления

$$C_{\text{осл.}} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\}, \quad (1)$$

где λ – длина волны света, Re – действительная часть комплексных величин a_n и b_n , которые являются коэффициентами, получаемыми при ре-

шении скалярного волнового уравнения и выражаются через функции Бесселя. Аргументами функций Бесселя являются $x = \pi \epsilon d / \lambda$ (d – диаметр шара и ϵ – комплексная диэлектрическая постоянная). Оптическое поглощение малых металлических частиц зависят от их размера и формы. Ранее были предприняты многочисленные и достаточно успешные попытки согласовать экспериментальные спектры поглощения некоторых металлических наночастиц (преимущественно серебра и золота) в различных средах с получаемыми в теоретических расчетах [3–7].

Типичный размер частиц металлов, получаемых разнообразными химическими методами, обычно находится в пределах 3–20 нм и частицы имеют сферическую форму. Поэтому теоретические расчеты спектров поглощения по большей части относятся к частицам данного размера и формы. Для них оказывается несущественным вклад квадрупольного и других членов разложения уравнения Ми в ряд. Вполне достаточно в расчетах ограничиться только первым членом, учитывающим дипольное взаимодействие частиц металла. Это взаимодействие зависит от их концентрации в растворе и не зависит от размера. Указанный подход был использован при систематическом расчете спектров поглощения золей диаметром 10 нм для многих металлов [6].

При расчете спектров поглощения крупных частиц помимо дипольного члена также учитываются и другие члены разложения уравнения (1) в ряд. Оптические свойства металлических частиц, имеющих форму эллипсоидов вращения, вычисляются из теории Ганса [8, 9], которая представляет расширение теории Ми и учитывает геомет-

рию частицы, т.е. тот факт, что направление осцилляции плазмона зависит от ориентации оси частицы относительно волнового вектора падающего света. Согласно этой теории коэффициент экстинкции случайно ориентированных металлических частиц в дипольном приближении рассчитывается по следующему уравнению

$$\gamma = \frac{2\pi N V \epsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_j \frac{(1/P_j^2) \epsilon_2}{(\epsilon_1 + (1 - P_j)/P_j)^2 + \epsilon_2^2}, \quad (2)$$

где N – число частиц на единицу объема, V – объем каждой частицы, ϵ_m – диэлектрическая постоянная среды, λ – длина волны взаимодействующего света, ϵ_1 и ϵ_2 – действительная и мнимая составляющие комплексной диэлектрической постоянной металла, которые зависят от частоты падающего света. Значение ϵ_m остается практически постоянным. P_j – геометрические факторы для трех осей A , B и C . Для вытянутого эллипсоида оси B и C одинаковы и соответствуют диаметру (D), а ось A отвечает длине частицы (L). $A > B = C$. Геометрические факторы P_j для вытянутого эллипсоида вдоль осей A и B , C определяются, соответственно, как

$$P_A = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) - 1 \right], \quad (3)$$

$$P_{B,C} = (1/P_A)/2, \quad (4)$$

где

$$e = (1 - (B - A)^2)^{1/2}. \quad (5)$$

Для металлов, оптическое поглощение которых преимущественно вызвано осцилляцией плазмонов, наблюдаются две полосы поглощения. Одна полоса отвечает колебаниям плазмонов вдоль осей B и C (поперечная осцилляция плазмонов) металлической частицы, имеющей форму вытянутого эллипсоида. Другая – вдоль оси A (продольная осцилляция плазмонов). Положение максимумов полос определяется равенством

$$\epsilon_1 = (1 - P_A) \epsilon_m / P_A. \quad (6)$$

Установлено хорошее согласие экспериментальных спектров поглощения для частиц серебра [10, 11] и золота [12, 13], имеющих сферическую форму и различные размеры, а также форму вытянутых эллипсоидов (иглы или цилиндры).

Настоящая работа посвящена расчету спектров поглощения наночастиц платины в воде. В [14] впервые был измерен спектр сферических частиц платины диаметром 1–3 и 5–8 нм, полученных в водных растворах при радиационно-химическом способе восстановления ионов PtCl_4^{2-} или при использовании в качестве восстановителя водорода, соответственно. Устойчивость наночастиц плати-

Поглощение, отн. ед.

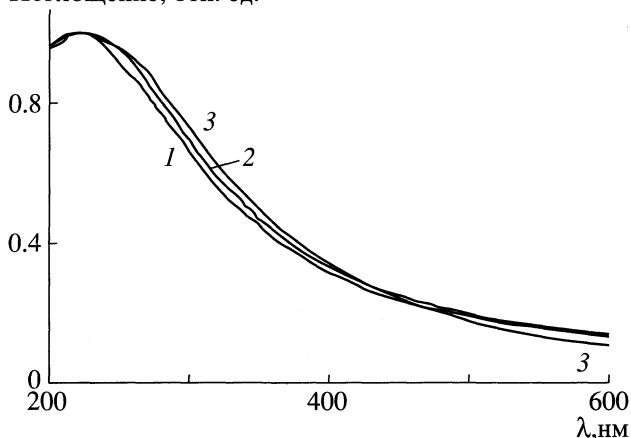


Рис. 1. Нормированные спектры оптического поглощения сферических частиц платины в воде, полученных при радиационно-химическом восстановлении ионов PtCl_4^{2-} (1) и восстановлении водородом (2). Теоретически рассчитанный спектр для частиц диаметром 5 нм (3).

ны достигалась добавлением в водный раствор полиакрилата или полифосфата. Спектр представляет собой широкую оптическую полосу с максимумом при 215 нм, плавно спадающую в сторону длинных волн. Коэффициент экстинкции, отнесенный к концентрации атомов металла, равен примерно $6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Те же оптические характеристики коллоидной платины описаны и в [15], в которой наночастицы платины с диаметром 1–3 нм были получены в результате восстановления ионов PtCl_6^{2-} этанолом при кипячении в присутствии поли-N-изопропилакриламида в водно-этанольных смесях. В настоящей работе мы приводим данные расчетов спектров поглощения для сферических частиц платины разного размера, а также для малых частиц, имеющих форму вытянутых эллипсоидов вращения.

На рис. 1 показаны нормированные спектры поглощения зольей платины диаметром 1–3, полученных в водных растворах при радиационно-химическом восстановлении ионов PtCl_4^{2-} (кривая 1) и диаметром 5–8 нм, полученных при восстановлении водородом (кривая 2). В обоих случаях в качестве стабилизатора применялся полиакрилат натрия. Здесь же показан спектр, рассчитанный для частицы диаметром 5 нм (кривая 3). Значения диэлектрических констант платины были взяты из [16]. Видно, что спектры представляют собой полосы с максимумом примерно при 215 нм, которые плавно спадают в длинноволновую область. Наблюдается хорошее согласие в положении и форме спектров для сферических частиц, измеренных в эксперименте и вычисленных по теории

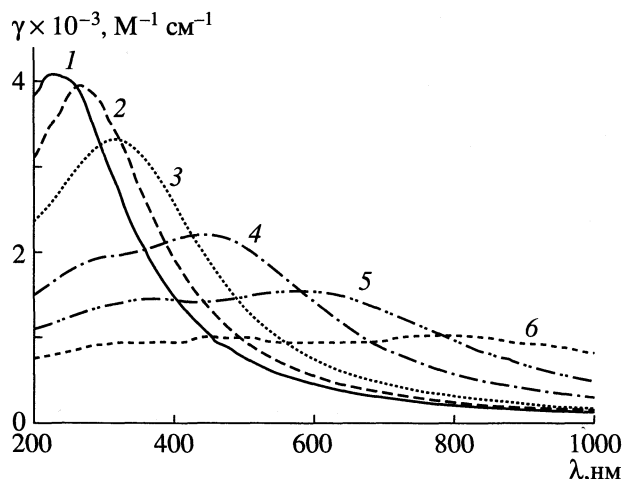


Рис. 2. Рассчитанные спектры оптического поглощения сферических частиц платины в воде в зависимости от их диаметра: 20 (1), 40 (2), 60 (3), 100 (4), 140 (5), 200 нм (6).

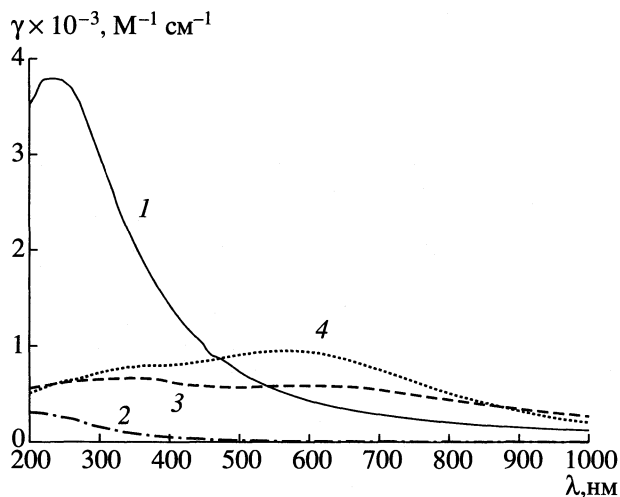


Рис. 3. Вклад "истинного" поглощения (1), (3) и рассеяния (2), (4) в спектры оптического поглощения сферических частиц платины в воде с диаметрами 10 нм (1), (2) и 140 нм (3), (4).

Ми. Имеется также неплохое соответствие и в значениях коэффициентов экстинкции: около $(6 \pm 1) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ – в эксперименте [14] и примерно $4.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ – в расчете. Результаты выполненных расчетов показали, что изменение диаметра частицы платины от 2 до 20 нм существенно не влияет на характеристики спектра.

На рис. 2 приведены расчетные спектры поглощения сферических коллоидных частиц платины различного размера в воде. Коэффициент экстинкции на атом был рассчитан по формуле

$$\gamma = C_{\text{осл}} M \times 10^{-3} / \ln(10) V \rho, \quad (7)$$

где M – атомная масса, V – объем одной частицы (cm^3) и ρ – удельная масса (г/см^3). С увеличением размера частицы полоса поглощения смещается в сторону длинных волн. Происходит также общее уширение спектра и уменьшение коэффициента экстинкции в максимумах полос поглощения. Для частиц с диаметром 100–150 нм отмечается появление слабо выраженных двух максимумов поглощения в интервале 250–450 нм и – безструктурного поглощения во всей видимой и ближней УФ-области спектра для более крупных частиц.

Некоторые металлы (серебро, золото и ртуть [6]) в коллоидной форме в воде обнаруживают узкие и отчетливые полосы поглощения в ультрафиолетовой или видимой областях. В них электроны существуют в свободном состоянии в форме электронного газа. Для малых сферических частиц этих металлов положение максимума полосы плазменного поглощения определяется условием $\epsilon_1 = -2n_0^2$ (ϵ_1 – действительная часть диэлектрической постоянной металла, n_0 – показатель преломления среды). Если бы вышеуказанное условие выполнялось для малых (≤ 20 нм) частиц платины ($\epsilon_2 = -2n_0^2 = -3.66$), то его плазменному поглощению соответствовала бы полоса с максимумом при 345 нм. Реально же для металлов с менее свободными электронами наблюдаются преимущественно широкие области поглощения, плавно спадающие в видимую область [6]. Характерной особенностью их является заметное изменение величин ϵ_1 и ϵ_2 от длины волны света во всей оптической области и, как следствие этого, перекрывание поглощений, обусловленных межзонными переходами и резонансным поглощением плазмонов.

Таким образом, оптическое поглощение этих металлов носит смешанный характер, а положение пиков поглощения или областей поглощения для малых частиц не соответствует выполнению требования $\epsilon_1 = -2n_0^2$. Именно к таким металлам относится платина. Общее ослабление света крупными частицами платины вызвано истинным поглощением и рассеянием. С увеличением размера частиц относительный вклад рассеяния увеличивается. На рис. 3 показаны составляющие поглощения и рассеяния для частиц разного размера.

На рис. 4 показаны спектры поглощения частиц платины, имеющих форму вытянутых эллипсоидов вращения. Объем частиц при этом во всех случаях равен объему сферической частицы с диаметром 10 нм. Наблюдается расщепление полосы, вызванное поперечным и продольным резонансом. По мере вытягивания частицы полоса продольного резонанса смещается в сторону длинных волн. Однако расщепление слабое и по-

лоса оказывается очень широкой, по сравнению с тем, что наблюдается для серебра [10] и золота [12, 13]. Это вызвано тем, что в отличие от указанных металлов вклад поглощения плазмонов не является определяющим. В то же время наблюдается сходный характер влияния размера и формы металлической частицы на ее оптические характеристики для платины и для палладия [17], что является следствием близости их электронно-физических свойств (электронной структуры и диэлектрических параметров).

В [18] было предложено использовать для характеристики “размера” золей платины в воде коэффициент формы S спадающей длинноволновой ветви их оптического поглощения. Этот параметр представляет собой наклон прямой линии, получаемой в логарифмических координатах оптической плотности длинноволновой ветви поглощения (OD) и длины волны, т.е. $S = -\alpha \log(OD)/\log \lambda$. Было установлено, что при увеличении размера частицы платины от 1.5–2.0 до примерно 4 нм параметр S уменьшается от 3.6 до 1.8.

Мы проанализировали спектры поглощения частиц платины различного размера, получаемых различными способами в присутствии различных стабилизирующих добавок, которые приведены в работе [14]. Это частицы размером 1–3 нм, которые были получены при радиационно-химическом восстановлении ионов $PtCl_4^{2-}$ в воде; размером 5–8 нм, когда в качестве восстановителя применялся водород (стабилизаторами в обоих случаях были полиакрилат или полифосфат) и размером 2.5 нм, полученных при использовании цитрата как восстановителя и стабилизатора. Во всех перечисленных случаях параметр S был практически одинаков и равен 2.5 ± 0.3 . Этот же параметр для теоретических спектров (рис. 1) оказался одинаковым для частиц разного размера (от 10 до 100 нм) и равным примерно 2.7, т.е. он оказался в хорошем согласии с параметром, полученным для экспериментальных спектров.

Возможно, изменение параметра S для частиц платины разного размера, установленное в [18], вызвано тем, что эти частицы получались при восстановлении цитратом ионов $PtCl_6^{2-}$ при разных температурах: при 85°C ($S = 3.6$, размер частиц 1.5–2.0) и при 165°C ($S = 1.8$, размер частиц ~4 нм). С увеличением температуры их получения возрастала вероятность образования фракталов, на что собственно и указывают данные прямого наблюдения с помощью метода электронной спектроскопии. Этот процесс описан в [19], когда в результате обработки водородом частиц размером 2.5 нм, полученных при восстановлении цитратом ионов $PtCl_6^{2-}$, незначительно возрастал их размер

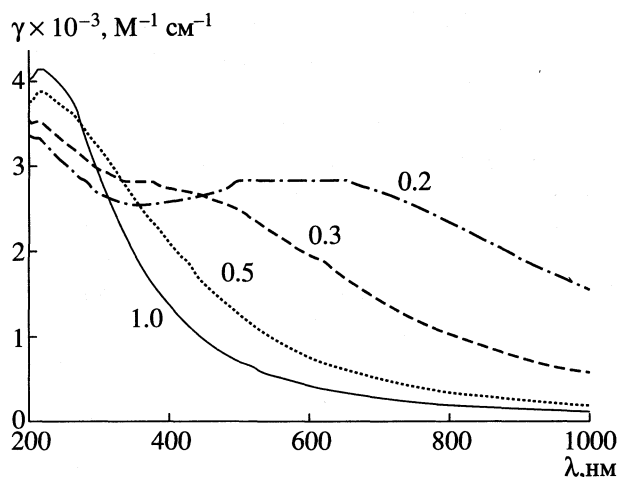


Рис. 4. Спектры оптического поглощения вытянутых частиц платины в воде в зависимости от отношения размеров осей эллипсоидов вращения (B/A).

(примерно до 5 нм) и происходила их флокуляция с образованием фракталов (свернутых цепочек и разветвленных структур). При этом фактор S уменьшался от ~2.7 до 1.8. Данное изменение можно связывать с возрастанием вклада рассеяния света при переходе от отдельно распределенных в объеме частиц к фракталам.

Таким образом, результаты расчетов спектров поглощения наночастиц платины в воде указывают на заметное влияние их размера и формы на оптические характеристики. Для малых сферических частиц (диаметр менее 10 нм) имеется хорошее согласие в спектрах их поглощения, измеренных в экспериментах и полученных расчетным путем.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32107) и Министерства науки и технологии РФ (проект “Химические превращения с участием нано- и ультрамолекулярных систем” 9.2.08).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mie G. // Ann. Physik. 1908. V. 25. P. 377.
2. Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 536.
3. Kerker M. The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation. N.Y.: Academic Press, 1969. С. 38.
4. Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. N.Y.: John Wiley, 1983.
5. Kreibitz U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer, 1995.
6. Creighton J.A., Eadon D.G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1991. V. 87. P. 3881.
7. Alvarez M.M., Khoury J.T., Schaaff T.G. et al. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 3706.

8. *Gans R.* // *Ann. Physik.* 1915. V. 47. P. 270.
9. *Papavassiliou G.C.* // *Prog. Solid State Chem.* 1979. V. 12. P. 185.
10. *Doremus R.H.* // *J. Phys. Chem.* 1965. V. 42. P. 414.
11. *Сухов Н.Л., Ершов Н.Б., Михалко В.К., Гордеев А.В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1997. № 1. С. 201.
12. *Link S., El-Sayed M.A.* // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 8410.
13. *Van der Zande B., Bohmer M., Fokink L., Schonenberger C.* // *Langmuir.* 2000, 16, 451.
14. *Henglein A., Ershov B.G., Malov M.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 14129.
15. *Chen C.W., Akashi M.* // *Langmuir.* 1997, 13, 6465.
16. *Weaver J.H., Krafka C., Lynch D.W., Koch E.E.* *Optical properties of metals.* Karlsruhe, Germany: Fachinformationzentrum, 1981. V. 2. P. 280.
17. *Ершов Б.Г., Сухов Н.Л., Троицкий Д.А.* // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. С. 820.
18. *Furling D.N., Launiconis A., Sasse W.H.F.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1984. V. 80. P. 571.
19. *Ершов Б.Г.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* В печати.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8 : 541.536.7

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОФИЛЬНЫХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2001 г. А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский

Московский государственный инженерно-физический институт (технический университет)

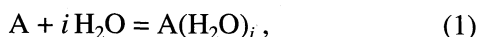
Поступила в редакцию 05.09.2000 г.

В рамках модели нестехиометрической гидратации получены уравнения связи объемных свойств растворов с концентрацией гидрофильных неэлектролитов. Параметрами уравнений являются парциальные молярные объемы компонентов и изменение объема раствора в процессе гидратации (ΔV°). Величина и знак ΔV° являются интегральными характеристиками гидратации неэлектролитов. Установлено, что модель адекватно описывает данные по плотности водных растворов различных неэлектролитов (сахарозы, фруктозы, глюкозы, раффинозы и др.) во всем диапазоне изменения их концентрации. При этом значения ΔV° отрицательны и по абсолютной величине уменьшаются с ростом температуры, что свидетельствует об уменьшении вклада гидратации в неидеальность растворов.

Значительный интерес к исследованию свойств водных растворов сахаров обусловлен как их широким применением в пищевой промышленности [1], так и важной ролью взаимодействий сахаров с молекулами воды в биологических системах. Гидратация сахаров исследуется по результатам измерений различных свойств растворов. В работах [2, 3] по данным о плотности растворов сахарозы и некоторых моносахаридов сделан вывод об усилении их гидратации с ростом температуры. В то же время, на основе анализа концентрационных зависимостей активности компонентов было установлено [4–6], что числа гидратации сахаров уменьшаются с ростом температуры.

Для устранения этого расхождения представляется целесообразным дальнейшее исследование гидратации сахаров по плотности их растворов. Отметим, что обычно измерения объемных свойств ограничены областью разбавленных растворов и их описанием полиномами различной степени с целью определения парциальных молярных объемов компонентов. Поэтому также важной задачей является рассмотрение в рамках предложенной ранее модели возможности описания плотности в широком диапазоне изменения концентрации растворенного вещества.

В развиваемой авторами модели [4–6] водных растворов гидрофильных неэлектролитов предполагается, что неидеальность растворов обусловлена только гидратацией растворенного вещества А по реакции



где i имеет целочисленные значения. Раствор, состоящий из молекул свободной воды, мономеров неэлектролита и ансамбля их стехиометрических гидратов считается идеальным ассоциированным.

Среднее текущее число гидратации h определено уравнением

$$h = \frac{\sum i n_i}{\sum n_i}, \quad (2)$$

где n_i – количество вещества (моль) гидрата неэлектролита, содержащего i молекул воды. Установлено [7], что в рамках допущения о независимости взаимодействий каждой из молекул воды с молекулой неэлектролита зависимость h от состава раствора описывается уравнением

$$h = h_1 x_w, \quad (3)$$

где x_w – мольная доля воды в растворе, h_1 – число нестехиометрической гидратации неэлектролита в стандартном состоянии (бесконечно разбавленный раствор).

Для рациональных коэффициентов активности воды f_w и неэлектролита f были получены следующие уравнения:

$$\ln f_w = h_1 (\ln x_w + x) \quad (4)$$

и

$$\ln f = h_1 x, \quad (5)$$

где x – мольная доля неэлектролита. При этом выражение для избыточной мольной энергии Гиббса (G^E) в расчете на моль раствора имеет вид

$$G^E = h_1 RT (x_w \ln x_w + x), \quad (6)$$

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

В рассматриваемом приближении h_1 является единственным параметром уравнений (4–6). Этот параметр может быть вычислен по экспериментально найденным значениям коэффициентов

активности компонентов. Величины h_1 для ряда гидрофильных неэлектролитов, приведенные в [4–6], имеют разумные значения. Они согласуются с литературными оценками различных авторов, сделанными по результатам измерений различных свойств растворов.

Для получения зависимости объемных свойств растворов от концентрации компонентов воспользуемся определением

$$V^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_{T,n}, \quad (7)$$

где V^E – избыточный мольный объем раствора, n – количество вещества неэлектролита, p – давление. После подстановки (6) в (7), получим

$$V^E = RT(x_w \ln x_w + x) \frac{\partial h_1}{\partial p}, \quad (8)$$

где неизвестной является производная $\partial h_1 / \partial p$. Для нахождения этой производной установим связь h_1 с термодинамическими константами равновесия реакции (1). Для идеального ассоциированного раствора выражение для константы имеет вид

$$k_i = \frac{x_i}{x_0 x_w^i}, \quad (9)$$

где x_i и x_0 – мольные доли неэлектролита, гидратированного i молекулами воды, и негидратированного мономера соответственно. Отсюда

$$x_i = k_i x_0 x_w^i. \quad (10)$$

После умножения (10) на i , суммирования по всем значениям i и деления на x , получим

$$\sum i x_i / \sum x_i = \sum i n_i / \sum n_i = h = \sum (i x_w^i x_0 k_i / x). \quad (11)$$

Очевидно, что $x_0 = x - \sum x_i$. С использованием (10) имеем

$$x_0 / x = 1 / \sum k_i x_w^i. \quad (12)$$

После подстановки (12) в (11) получим

$$h = \sum i k_i x_w^i / \sum k_i x_w^i. \quad (13)$$

Для достаточно разбавленных растворов $x_w \rightarrow 1$, $h \rightarrow h_1$, а уравнение (13) преобразуется к виду

$$h = \sum i k_i / \sum k_i. \quad (14)$$

После дифференцирования (14) по давлению, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_1}{\partial p} = & \left(\sum i k_i \frac{\partial \ln k_i}{\partial p} - h_1 \sum k_i \frac{\partial \ln k_i}{\partial p} \right) / \sum k_i. \end{aligned} \quad (15)$$

Гидратация сопровождается изменением стандартной мольной энергии Гиббса ΔG_i° , которая связана с константой гидратации определением

$$\ln k_i = -\frac{\Delta G_i^\circ}{RT}. \quad (16)$$

Частная производная (16) по давлению имеет вид

$$\frac{\partial \ln k_i}{\partial p} = -\frac{\Delta V_i^\circ}{RT}, \quad (17)$$

где ΔV_i° – изменение мольного объема, сопровождающее реакцию (1) в стандартном состоянии.

Допустим, что последовательное присоединение каждой молекулы воды к гидрату сопровождается одинаковым изменением мольного объема ΔV_{st}° . В этом приближении присоединение i молекул воды будет сопровождаться следующим изменением объема

$$\Delta V_i^\circ = i \Delta V_{st}^\circ. \quad (18)$$

Уравнение (15) с учетом (17) и (18) преобразуем к виду

$$\frac{\partial h_1}{\partial p} = -\Delta V_{st}^\circ / RT \left[\left(\sum i^2 k_i - h_1 \sum i k_i \right) / \sum k_i \right]. \quad (19)$$

В этом соотношении выражение в квадратных скобках является дисперсией распределения гидратов по числам гидратации. Допустим, что это распределение является пуассоновским [6]. Тогда в соответствии с известным свойством этого распределения, получим

$$\frac{\partial h_1}{\partial p} = -(\Delta V_{st}^\circ / RT) h_1. \quad (20)$$

Уравнение для избыточного объема (8) с учетом (20) принимает вид

$$V^E = -\Delta V_{st}^\circ h_1 (x_w \ln x_w + x). \quad (21)$$

Это уравнение лежит в основе описания и анализа объемных свойств растворов гидрофильных неэлектролитов. Действительно, уравнение для плотности растворов (ρ) имеет вид

$$\rho = (M_w x_w + M x) / (V_w^\circ x_w + V^\circ x + V^E), \quad (22)$$

где M_w , M , V_w° и V° – молярные массы и парциальные молярные объемы воды и неэлектролита, соответственно. С учетом (21) уравнение (22) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \rho = & (M_w x_w + M x) / (V_w^\circ x_w + V^\circ x - \\ & - \Delta V_{st}^\circ h_1 (x_w \ln x_w + x)). \end{aligned} \quad (23)$$

Понятно, что присоединение h_1 молекул воды к молекуле неэлектролита будет сопровождаться изменением объема, равным $\Delta V^\circ = h_1 \Delta V_{st}^\circ$. Величина ΔV_w° рассчитывается по плотности воды при

Таблица 1. Зависимости плотности водных растворов некоторых неэлектролитов от концентрации (25)

Литературный источник	T, °C	V°, см³/моль	–ΔV°, см³/моль	s _p × 10 ⁵	m _{max} , моль/кг
Сахароза					
[2]	5	207.00	274.11	8.5	0.9268
[11]	5	208.99	102.13	28	4.192
[2]	15	208.14	328.57	9.9	1.0239
[11]	15	210.77	91.80	22	4.192
[2]	25	212.23	82.34	8.5	0.9692
[10]	25	211.38	141.10	13	1.19
[11]	25	212.56	76.50	23	4.192
[2]	30	212.69	114.42	3.9	1.02
[10]	35	213.73	74.77	22	4.192
[2]	45	213.64	98.27	1.5	0.79
α-D-Глюкоза					
[3]	5	110.31	67.76	1.7	0.8207
[11]	5	110.20	53.98	24	6
[11]	15	111.44	47.04	26	–
[11]	25	112.32	43.07	15	–
[12]	25	113.81	17.98	170	21
[10]	25	112.08	56.72	4.1	1.799
[11]	35	113.03	41.68	23	6
[12]	45	115.03	16.90	150	21
[12]	65	116.13	16.98	170	21
D-Фруктоза					
[3]	5	107.24	89.32	1.8	0.8
[11]	5	108.16	70.67	7.7	3.77
[11]	15	109.72	53.71	1.9	–
[11]	25	111.05	44.85	8.5	–
[11]	35	112.11	42.35	9.6	–
Ксилоза					
[11]	5	93.58	50.82	9.1	3.93
[11]	15	94.93	37.38	5.1	–
[13]	25	95.47	39.71	6.4	3
[11]	25	95.63	37.91	6.5	3.93
[11]	35	96.63	29.81	12	–
Раффиноза					
[10]	25	306.98	210.03	3.5	0.4

данной температуре (ρ° [8]). Следовательно, параметрами уравнения (23) являются V° и ΔV_{st}° . В тех случаях, когда значение h_1 может быть найдено из независимых измерений, по данным значениям плотности можно вычислить ΔV_{st}° .

В [2, 3, 9–11] опубликованы данные по плотности водных растворов некоторых углеводов при различных температурах. Эти данные используются главным образом для нахождения значений парциальных молярных объемов неэлектролитов. При этом проводят нелинейные экстраполяции концентрационных зависимостей ка-

жущихся молярных объемов (ϕ_v) в область бесконечно разбавленных растворов. Достоинства и недостатки используемых методов экстраполяции обсуждены в [2, 3].

Кажущийся объем системы, с одной стороны, определяется уравнением

$$\phi_v m = 1000(\rho^\circ - \rho)/\rho^\circ \rho + mM/\rho, \quad (24)$$

а с другой – при использовании представлений об избыточном объеме, соотношением

$$\phi_v m = V^\circ m + (n_w + m)V^E. \quad (25)$$

Таблица 2. Параметры описания зависимости плотности водного раствора сахарозы от состава при разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$V^\circ, \text{см}^3/\text{моль}$	$-\Delta V^\circ, \text{см}^3/\text{моль}$	$s_p \times 10^4$	h_1	$V_w^\circ, \text{см}^3/\text{моль}$	δV_w°
0	207.92	105.37	6.2	17.2	18.02	0.34
10	210.15	87.02	3.9	14.2	18.02	0.34
15	211.05	81.24	3.5	13.3	18.03	0.34
20	211.83	77.21	3.3	12.6	18.05	0.34
25	212.60	72.81	4.5	12.2	18.07	0.34
30	213.18	72.02	3.3	11.8	18.09	0.34
40	214.41	67.98	2.9	11.1	18.16	0.34
50	215.48	66.11	2.6	10.8	18.23	0.34
60	216.54	63.56	1.9	10.4	18.32	0.33

Выражение (25) линейно по параметру ΔV° (в силу того, что функция (21) линейна по этому параметру) и по параметру V° (если считать его за неизвестный параметр). Оценку их значений можно проводить при помощи линейного метода наименьших квадратов, минимизируя функцию квадратичной ошибки вида

$$\text{Err}(V^\circ, \Delta V^\circ) = \sum [\phi_{v,i}^{\text{exp}} m_i - (V^\circ m_i + (n_w + m_i) V_i^E(\Delta V^\circ))]^2. \quad (26)$$

Оценки значений параметров были сделаны с помощью стандартной процедуры пакета MATHCAD.

Результаты описания данных для некоторых карбогидратов, которые относятся, как правило, к разбавленным растворам, приведены в табл. 1. Там же представлены значения стандартных отклонений (s_p) данных моделирования от экспериментальных значений плотности растворов, которые рассчитывали по формуле

$$s = \left(\sum_1^N (\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{mod}})^2 / (N - 3) \right)^{1/2}, \quad (27)$$

где ρ_i^{exp} , ρ_i^{mod} – экспериментальное и модельное значения плотности в i -й точке, N – число экспериментальных точек.

Наиболее чувствительным к полноте концентрационного диапазона является параметр ΔV° . Для одних и тех же систем в одинаковых условиях можно получить разные значения этого параметра, если использовать данные для разных диапазонов концентраций. Но и в этом случае для каждого набора данных с ростом температуры наблюдается тенденция к убыванию ΔV° по абсолютной величине. Это может быть объяснено закономерной убылью числа гидратации с ростом температуры. Отрицательный знак ΔV° свидетельствует об уменьшении объема системы за

счет взаимной деформации молекул воды и неэлектролита при образовании гидрата.

Для всех рассматриваемых неэлектролитов значения параметра V° достаточно близки к приведенным в [2, 3]. Они практически совпадают при расчете по плотности достаточно разбавленных растворов, но несколько выше при описании данных по плотности растворов во всем диапазоне концентраций (от разбавленных до насыщенных растворов). Следовательно, предлагаемая модель пригодна для оценки значения параметра V° . Отметим, что все параметры модели относятся к стандартному состоянию. Но это не означает, что их оценки следует проводить, используя данные только для разбавленных растворов. Если уравнения должны быть справедливы во всем диапазоне концентрации, то и оценки параметров правильнее делать в как можно более полном концентрационном диапазоне.

В [9] представлены данные по плотности растворов сахарозы при разных температурах (от 0 до 60°C) во всем диапазоне изменения концентрации. Результаты описания этих данных представлены в табл. 2. Значения s_p при всех температурах не превышают 6×10^{-4} . Можно полагать, что описание этих данных является математически адекватным.

Значения ΔV° как и в других рассмотренных системах убывают с ростом температуры, что свидетельствует о соответствующем уменьшении вклада гидратации в неидеальность растворов. Ослабление гидратации сахаров с ростом температуры следует ожидать и на основе того, что межмолекулярное взаимодействие в таких растворах обусловлено, главным образом, образованием водородных связей. Вывод об усилении гидратации сахаров с ростом температуры в работах [2, 3] сделан, главным образом, для объяснения увеличения значений V° . Монотонный рост V° с ростом температуры (табл. 2), по нашему мнению,

может свидетельствовать об ослаблении меж-атомных связей, приводящему к увеличению расстояний между атомами и “разрыхлению” молекулы сахарозы.

Числа нестехиометрической гидратации h_1 рекомендовано определять по концентрационным зависимостям осмотических коэффициентов растворов или коэффициентам активности компонентов [4, 5]. Эти свойства растворов при различных температурах известны для ограниченного круга неэлектролитов. Поэтому представляет интерес оценка значений h_1 по плотности растворов. Понятно, что $h_1 = \Delta V^\circ / \Delta V_{st}^\circ$. При 25°C $\Delta V^\circ = -74.7 \text{ см}^3/\text{моль}$ (табл. 2), а $h_1 = 12.2$ [4]. Следовательно, при этой температуре значение изменения объема при присоединении молекулы воды к гидрату сахарозы – $6.12 \text{ см}^3/\text{моль}$. Предположив, что ΔV_{st}° не зависит или слабо зависит от T в рассматриваемом диапазоне температур, мы получаем оценки чисел гидратации для этой системы при разных температурах. Как следует из табл. 2, значения h_1 монотонно убывают с ростом температуры. Это согласуется как с оценками значений h_1 по данным о коэффициентах активности сахарозы при различных температурах, так и с данными по энтальпиям растворения карбогидратов [6].

Вычисленные значения $h_1(T)$ позволяют провести оценку изменения энтальпии при присоединении молекулы воды к гидрату (ΔH_{st}°). Ранее [6] было получено следующее уравнение зависимости $h_1(T)$:

$$\ln(h_1(T)/h_1(T_0)) = (\Delta H_{st}^\circ(T_0)/RT_0)(T - T_0)/T. \quad (28)$$

Используя медиан-медианную регрессию для оценки параметров линейной зависимости $y = kx + b$, где

$$y = \ln(h_1(T)/h_1(T_0)), \quad x = (T - T_0)/T,$$

было найдено $k = -2.108$, $b = 0.019$. Следовательно, $\Delta H_{st}^\circ = -5.2 \text{ кДж/моль}$. Это значение близко к полученному ранее (-4.5 кДж/моль) в [6] при описании зависимости энтальпии разбавления от состава раствора.

Важным для оценки чисел гидратации по данным об адиабатической сжимаемости растворов является допущение о полной сжимаемости молекул воды в гидратных оболочках неэлектролитов

[14]. Найденное значение ΔV_{st}° позволяет оценить относительную сжимаемость воды (δV_w°) в гидратных оболочках сахарозы по соотношению

$$\delta V_w^\circ = \frac{|\Delta V_{st}^\circ|}{V_w^\circ}. \quad (29)$$

Результаты приведены в табл. 2. Можно видеть, что значения δV_w° находятся на уровне 0.33 и практически не зависят от температур.

Таким образом, уравнения модели нестехиометрической гидратации адекватно описывают зависимости плотности растворов гидрофильных неэлектролитов во всем диапазоне изменения их концентрации. Параметры модели свидетельствуют об ослаблении гидратации гидрофильных неэлектролитов с ростом температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкс Ф. // Вода в пищевых продуктах / Под ред. Р.Б. Дакуорта. М.: Пищевая пром-сть, 1980. С. 14.
2. Чумакова Р.В., Крестов Г.А., Абросимов В.К. // Журн. хим. термодинамики и термохимии. 1993. Т. 2. № 1. С. 53.
3. Чумакова Р.В., Крестов Г.А., Абросимов В.К. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 997.
4. Рудаков А.М., Сергеевский В.В. // Там же. 1997. Т. 71. № 8. С. 1420.
5. Рудаков А.М., Жаворонков Е.Ю., Сергеевский В.В. // Там же. 1997. Т. 71. № 9. С. 1628.
6. Рудаков А.М., Сергеевский В.В. // Там же. 1999. Т. 73. № 11. С. 1968.
7. Рудаков А.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МИФИ, 1997.
8. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Принципы технологии сахара / Под ред. П. Хонига. М.: Пищепромиздат, 1961.
10. Kiyosawa K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. № 3. P. 633.
11. Cerdeirina C.A., Carballo E., Tovar C.A., Romani L. // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. № 1. P. 124.
12. Taylor J.B., Rowlinson J.S. // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 1183.
13. Uedaira H., Uedaira H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. V. 42. № 8. P. 2137.
14. Passynsky A. // Acta physicochimica URSS. 1947. V. 32. № 1. P. 137.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТАНТАЛА И РУТЕНИЯ СО ФТОРОМ, ИЗОЛИРОВАННЫХ В ТВЕРДОМ АРГОНЕ

© 2001 г. С. Б. Осин*, Д. И. Давлятшин*, Дж. С. Огден**

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

** *Саутхэмптонский университет, Химический факультет, Англия*

Поступила в редакцию 22.08.2000 г.

Изучены ИК-спектры продуктов, образующихся при пропускании молекулярного фтора над нагретыми до 100–1100°C танталом и рутением и изолированных в инертных матрицах при 12 К. В системе Ta + F₂ идентифицированы полосы, принадлежащие молекулам (TaF₅)₃, TaF₅, TaF₄. Показано, что в системе Ru + F₂ основным продуктом реакции является мономер пентафторида рутения. Обсуждено строение фторидов разного состава.

Спектры и структура труднолетучих фторидов переходных металлов в газовой фазе изучались в целом ряде работ, например [1–3]. В этих работах, как правило, использовалось испарение предварительно синтезированных твердых образцов с последующим исследованием равновесной газовой фазы непосредственно в высокотемпературных печах-кюветах, либо после изоляции паров в инертных матрицах. В ряде случаев для получения информации о соединениях низшей валентности использовался перегретый пар и реакции продуктов испарения фторидов с другими твердыми веществами, преимущественно металлами, либо продуктов УФ-фотолиза изолированных в матрицах молекул.

В то же время практически отсутствовали данные по продуктам, образующимся 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, которые возникают на первых стадиях реакций. Так, выполненное нами ИК-спектроскопическое излучение продуктов реакций фтора с нагретыми хромом и железом [4], а также молибденом и вольфрамом [5], изолированных в матрицах, не только подтвердило имеющиеся данные по частотам колебаний и структурам известных фторидов этих металлов, но и позволило получить информацию о новых соединениях.

Процессы фторирования твердого тантала в широком интервале температур были изучены ранее [6] масс-спектрометрически с использованием SF₆ или WF₆ в качестве фторирующих агентов. Было показано, что в системе Ta + SF₆ при последовательном повышении температуры от 1000 до 2300 К в газовой фазе детектируются все менее

фторсодержащие молекулы мономеров фторидов тантала от TaF₅ до TaF. Масс-спектрометрические исследования реакций фтора с Ta, W и Re при высоких температурах [7] хорошо согласуются с данными [6]. С другой стороны установлено, что равновесный пар над твердым пентафторидом тантала содержит в основном тримеры (TaF₅)₃ [3, 8]. Равновесный пар над твердым пентафторидом рутения по данным [9–11] также, в основном, содержит полимерные формы. Надежные спектральные данные по молекулам мономеров пентафторидов тантала и рутения в литературе отсутствуют. Для генерации мономеров фторидов тантала и рутения и определения их частот колебаний и симметрии нами использована разработанная методика [4, 5] исследования ИК-спектров продуктов, образующихся в газовой фазе при реакции фтора с твердыми переходными металлами в проточном реакторе при различных температурах с последующей их изоляцией в матрице из аргона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и методика исследований подробно описана [4, 5]. При исследовании систем Ta + F₂ и Ru + F₂ фтор пропускался через никелевую трубку со стружкой или порошком соответствующего металла. Реакционную трубку фиксировали в алундовой печи, нагреваемой Mo/W-спиралью. Температуру изменяли от 230 до ~1200°C. Фтор подавали через натекатель, предварительно откалываемый 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 составляло не менее 1 : 1000. Матрицы формировали в течение 0.5–6 часов.

Таблица 1. Частоты колебаний (см^{-1}) пентафторида тантала

Литература	$\nu_{17}(E)$ (экв.)	$\nu_{13}(A_2'')$ (акс.)	$\nu_{18}(E)$ (экв.)	$\nu_{18}(E)$ (акс.)	$\nu_{20}(E)$ (мост.)	$\nu_5(E)$	$\nu_3(A_2'')$
Данные авторов	751	712.9	(TaF ₅) ₃ 696.7	688.7/686.2	523	TaF ₅ 707.5	658.1
Ag-матрица							
[13] расчет	754	720	703	689	529		
[10] газ, 100°C	751	716	703	690	522		

ИК-спектры регистрировали на установке на базе спектрофотометра "Perkin-Elmer-983" с разрешением $3\text{--}1.3\text{ см}^{-1}$ и микрохолодильника с замкнутым циклом Air Products "Displex CS-202", охлаждающего CsI-подложку до 12 К [1].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система Ta + F₂. Как и в предыдущих работах [1, 2] в первую очередь были зарегистрированы ИК-спектры низкого разрешения продуктов реакции тантала с фтором, изолированных в матрице из аргона, в диапазоне $1200\text{--}200\text{ см}^{-1}$ при разных температурах. Температурная зависимость интенсивностей полос в этих спектрах представлена на рис. 1. Кроме хорошо известных примесных полос WOF₄ ($1051, 688.7\text{ см}^{-1}$), которые присутствуют в низкотемпературных спектрах, SiF₄ ($1022, 384\text{ см}^{-1}$) и "общих", неотнесенных для всех спектров полос $934, 903, 818, 560, 445\text{ см}^{-1}$ в спектрах зарегистрированы новые, специфические для данной системы полосы $751, 713, 696.6, 686.2, 681.2, 669.9, 658.1, 523\text{ см}^{-1}$. Температурная зависимость интенсивностей полос в спектрах высокого разрешения представлена на рис. 2.

Полосы в области валентных колебаний Ta–F вблизи 700 см^{-1} появляются в спектрах при температуре реактора 180°C (рис. 2а), но при этих условиях их интенсивность незначительна и они плохо разрешены. Такой вид спектра может быть обусловлен отчасти перекрытием полос валентных колебаний Ta–F с дублетом WF₆ (688.7 см^{-1}), который доминирует в спектрах, начиная с 100°C , и полосой WOF₄ (688.7 см^{-1}). Наличие в спектре полос фторида и оксифторида вольфрама может объясняться наличием примесей вольфрама как в танталовом образце, так и в молибденовой проволоке нагревателя. В температурном интервале $300\text{--}935^\circ\text{C}$ волновые числа полос практически не изменяются (рис. 2б–2з). Однако эти полосы можно разделить на две группы, внутри которых интенсивности полос изменяются симбатно во всем диапазоне температур. Первая группа состоит из двух полос 707.5 и 658.1 см^{-1} , их интенсивности слабы при $T = 300^\circ\text{C}$, растут с повышением температуры и доминируют в спектре при 935°C . Вторая группа состоит из полос $751, 712.9, 696.7,$

$686.2, 523$ и, возможно, 215 см^{-1} . Эта группа более интенсивна при низких температурах в отличие от первой и уменьшает свою интенсивность при повышении температуры реактора. Наличие двух групп полос, внутри которых соотношения интенсивностей компонентов сохраняются, но которые по-разному ведут себя с изменением температуры, позволяет сделать вывод, что они обусловлены колебаниями двух различных молекул.

Дальнейший нагрев до 1050°C приводит к существенному изменению спектра. Интенсивность полос первой группы снова понижается до слабой, а вторая группа практически полностью исчезает (исключая 686 см^{-1}). Кроме того, появляется несколько новых полос 728 (широкая), 721 (плечо), $696.1, 681.9\text{ см}^{-1}$ (рис. 2и).

Поскольку тантал и фтор моноизотопны, то идентификацию колебаний танталсодержащих молекул проводили на основании изучения температурной зависимости интенсивностей полос, сравнения с другими системами Me + F₂ и с литературными данными по ИК-спектрам и составу пара фторидов тантала. В настоящее время принято считать, что равновесный пар над твердым TaF₅ в основном состоит из полимерных молекул различного состава, по крайней мере, при низких температурах [12,13]. Современные масс-спектрометрические [8] и электронографические [3] исследования газообразного TaF₅ показали, что в паре при низких температурах, вплоть до 45°C , доминируют тримерные молекулы (TaF₅)₃. С другой стороны интерпретация электронографических данных [14] перегретого пара TaF₅ при 340°C проводилась в предположении, что в паре присутствуют только мономерные молекулы. Результаты известных спектральных, электронографических и масс-спектрометрических работ по исследованию пентафторидов Nb, Mo, Ru и Ta в твердой, жидкой, газообразной фазе и в ряде случаев в инертных матрицах были обобщены и систематизированы в [15]. Для молекул тримеров пентафторидов этих металлов, в том числе тантала, в предположении симметрии D_{3h} ими был предложен полный набор частот колебаний и силовое поле, которое достаточно хорошо воспроизводит экспериментальные частоты.

В соответствии с этими данными, наши спектры могут быть интерпретированы следующим

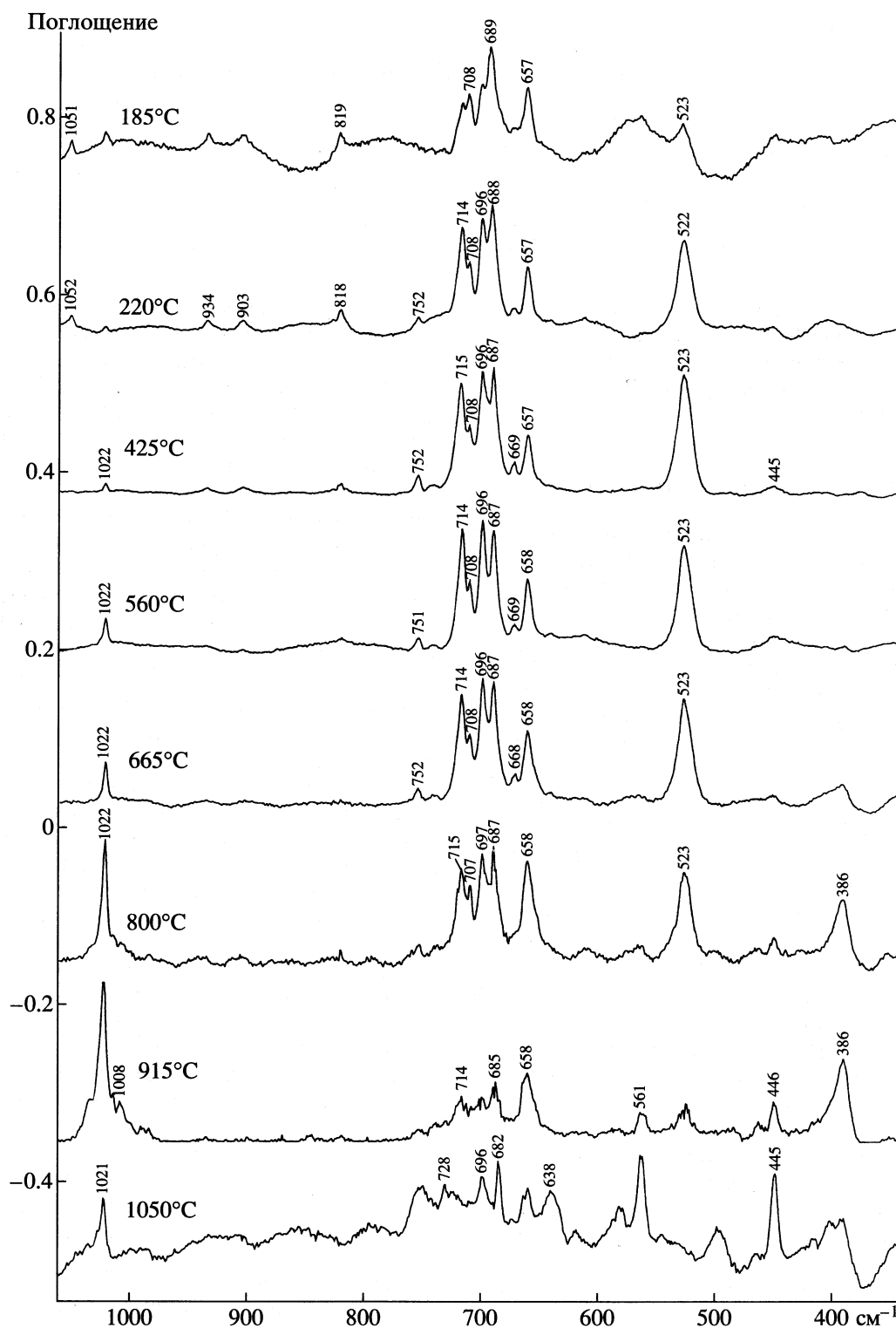


Рис. 1. ИК-спектры низкого разрешения продуктов взаимодействия тантала с фтором, изолированных в аргоновых матрицах, в зависимости от температуры реактора.

образом (табл. 1). Первая группа полос, относительная интенсивность которой с повышением температуры уменьшается, отнесена к колебаниям полимерной молекулы, которая, скорее всего,

является тримером $(\text{TaF}_5)_3$ с симметрией D_{3h} . Наблюдаемые частоты колебаний в матрице хорошо коррелируют с газофазными [12] и расчетными [15] частотами для тримера. Дополнительным

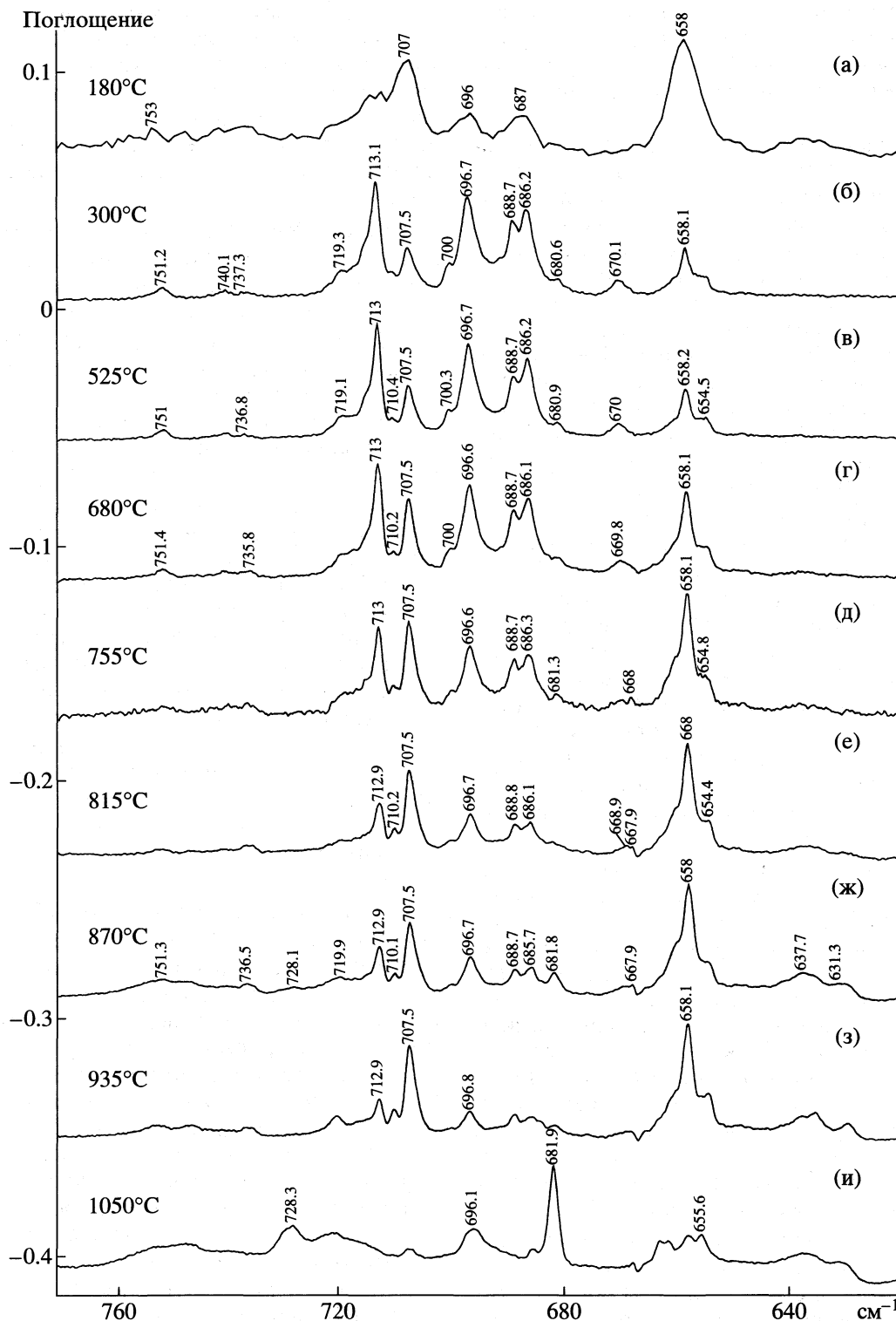


Рис. 2. ИК-спектры высокого разрешения продуктов взаимодействия тантала с фтором, изолированных в аргоновых матрицах, в зависимости от температуры реактора.

аргументом в пользу такого отнесения является присутствие в спектрах полосы 523 см^{-1} (рис. 1), обусловленной мостиковым колебанием Ta-F-Ta. Такие полосы в этой же области наблюдались в

случае других тримеров пентафторидов переходных металлов и могут считаться характеристичными для мостиковых колебаний полимеров пентафторидов тяжелых переходных металлов. В то

же время мы не можем исключить отнесения данной группы полос к димерной или к тетрамерной молекулам, можно только утверждать, что указанные полосы обусловлены колебаниями одной молекулы.

Вторая группа полос, 707.5 и 658.1 см^{-1} , появляющаяся выше 100°C и исчезающая при 950°C , отнесена нами к мономерной молекуле TaF_5 . Данное отнесение хорошо коррелирует с симбатным поведением этих полос при различных условиях формирования матриц. Кроме того, хорошо известно, что для молекул XY_5 в ИК-спектре в области валентных колебаний будут реально наблюдаться две полосы (третья активная в ИК-спектре полоса валентного колебания намного менее интенсивна) и в зависимости от симметрии данной молекулы, C_{3v} или D_{3h} , соотношение интенсивностей должно быть близко к $3 : 2$ для симметрии D_{3h} или $4 : 1$ для C_{3v} . В полученных нами спектрах соотношение интенсивностей полос 707.5 и 658.1 см^{-1} ближе к $3 : 2$, чем к $4 : 1$. Поэтому симметрия треугольной бипирамиды D_{3h} для мономера TaF_5 выглядит более предпочтительной. Полоса 658.1 см^{-1} в некоторых спектрах, в особенности при высоких температурах, кажется более интенсивной (рис. 2), но в действительности она имеет меньшую интенсивность, чем полоса 707.5 см^{-1} , а кажущееся увеличение интенсивности обусловлено ее перекрыванием с полосой в области 662 см^{-1} , связанной с колебанием ν_2 примеси CO_2 , концентрация которой в матрице возрастает с увеличением температуры реактора.

Измеренная зависимость интенсивностей полос от температуры в реакционной зоне хорошо согласуется с предлагаемым отнесением. Тример является основным продуктом газофазной реакции при низких температурах (выше 200°C) и его содержание постепенно уменьшается с увеличением температуры в соответствии с равновесием “полимер–мономер”. Низкая интенсивность полос или их отсутствие при температурах реактора ниже 180°C могут быть объяснены низкой скоростью реакции. При повышенной температуре (до 950°C) мономер пентафторида тантала является основным продуктом реакции, что согласуется с масс-спектрометрическими данными [6, 7].

Исчезновение полос колебаний мономера TaF_5 при температурах выше 1050°C так же объяснимо. В соответствии с данными [6, 7] при высоких температурах доминирующими компонентами пара становятся фториды тантала низшей валентности и в первую очередь TaF_4 . С этой точки зрения полоса с максимумом 681.9 см^{-1} , присутствующая в спектре при высоких температурах может быть отнесена к колебанию молекулы TaF_4 , что согласуется с тенденцией изменения состава пара в этой системе с повышением температуры. С другой стороны, это отнесение может

рассматриваться только как предположительное, поскольку, исходя из данных [6, 7], молекулы TaF_4 являются основным компонентом пара при температурах ($\sim 1500\text{ K}$), недостижимых в нашем эксперименте. Волновые числа наблюдаемых полос пентафторидов тантала, их отнесение и имеющиеся литературные данные представлены в табл. 1.

Система $\text{Ru} + \text{F}_2$. Спектры низкого разрешения продуктов реакции $\text{Ru} + \text{F}_2$, изолированных в аргоновых матрицах, содержат только одну полосу, которую можно отнести к валентному колебанию $\text{Ru}-\text{F}$. Эта полоса с максимумом 708 см^{-1} воспроизводимо появляется в спектре при 450°C и присутствует вплоть до 650°C , исчезая при более высоких температурах. Большинство из примесных “общих” полос [4] также присутствуют в спектрах во всем диапазоне температур.

Как известно из масс-спектрометрических данных [16], равновесный пар над твердым пентафторидом рутения содержит полимерные молекулы. Имеющиеся данные по ИК-спектрам равновесного пара при 120°C [10] были интерпретированы в предположении о преобладающем содержании тримера в газовой фазе. Среди наблюдаемых полос (726 , 749 , 698 , 697 и 523 см^{-1}) присутствовала и полоса мостикового колебания $\text{Ru}-\text{F}-\text{Ru}$ в области 523 см^{-1} , являющаяся характерной для всех полимерных молекул $(\text{MeF}_3)_3$, где $\text{Me} = \text{Nb}$, Mo , Ru , Ta . Следовательно, выполненное в [10] отнесение полос к полимерной форме пентафторида можно считать достаточно обоснованным.

В отличие от спектров системы $\text{Ta} + \text{F}_2$ в спектрах системы $\text{Ru} + \text{F}_2$ полосы мостикового колебания $\text{Ru}-\text{F}-\text{Ru}$ не наблюдалось во всем интервале температур, из чего можно сделать вывод, что в условиях нашего эксперимента в этой системе полимерные формы не образуются. Следовательно, полоса с максимумом 708 см^{-1} не может быть связана с колебанием какого-либо полимерного фторида. С другой стороны, эта полоса не может относиться к колебаниям молекулы оксифторида рутения, поскольку не наблюдается полоса валентного колебания $\text{Ru}=\text{O}$ в области 1061 см^{-1} [16]. Таким образом, можно сделать вывод, что полоса 708 см^{-1} обусловлена колебаниями некоторой мономерной молекулы состава RuF_n (где $n \leq 5$). ИК-спектра гексафторида рутения, изолированного в матрице из аргона [17] и принадлежащих ему полос в наших спектрах не обнаружено.

Спектры высокого (0.7 см^{-1}) разрешения продуктов реакции $\text{Ru} + \text{F}_2/\text{Ar}$ представлены на рис. 3. Наблюдаемая изотопная структура хорошо соответствует молекуле, содержащей один атом рутения. Интенсивности компонентов структуры близки к рассчитанным, исходя из процентного

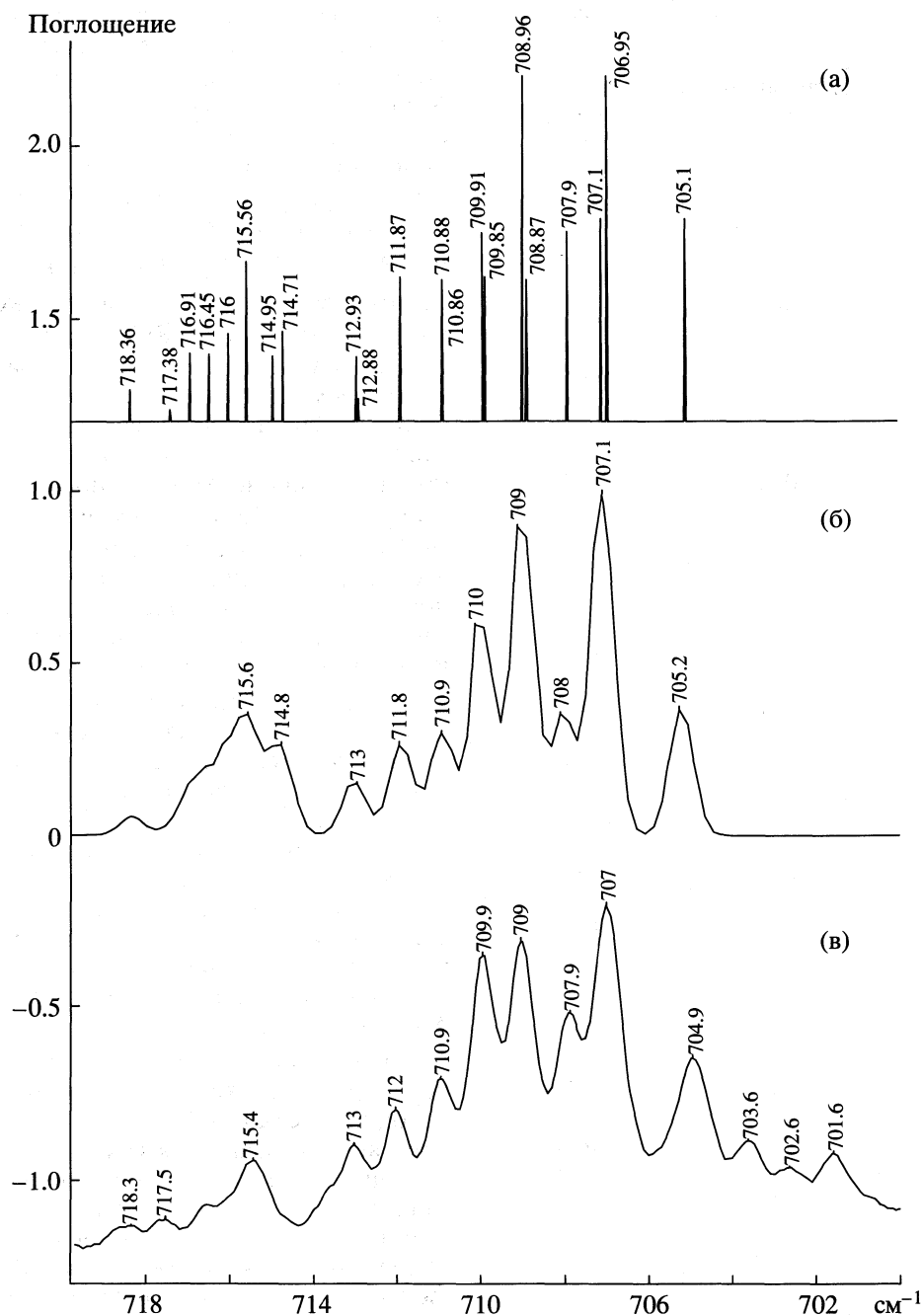


Рис. 3. ИК-спектры валентных колебаний молекулы пентафторида рутения: а – рассчитанные частоты и интенсивности валентных колебаний изотопомеров RuF_5 , б – модельный спектр валентных колебаний молекулы RuF_5 (разрешение 0.7 cm^{-1}), в – наблюдаемая изотопная структура полос валентных колебаний молекулы RuF_5 .

содержания изотопов рутения в естественной изотопной смеси (^{96}Ru 5.51%, ^{98}Ru 1.87%, ^{99}Ru 12.72%, ^{100}Ru 12.62, ^{101}Ru 17.07%, ^{102}Ru 31.61%, ^{104}Ru 18.58%). Величину изотопного расщепления рассчитывали для ряда молекул: RuF_2 , RuF_3 , RuF_4 , RuF_5 , RuF_6 в предположении различных геометрических конфигураций. Расчет проводился в программе SVIB, созданной в Сатхэмтонском Университете (Великобритания). Наилучшее со-

гласие наблюдаемой и расчетной изотопной структуры было достигнуто для молекулы RuF_5 симметрии C_{4v} . При этом было установлено, что широкая полоса в области 708 cm^{-1} в действительности обусловлена перекрыванием полос симметричного $\nu_1(A_1)$ и дважды вырожденного $\nu_7(E)$ колебаний (последняя, в свою очередь, расщеплена на две компоненты за счет влияния матричного окруже-

Таблица 2. Частоты колебаний (см^{-1}) изотопомеров пентафторида рутения

Отнесение	Эксперимент	Расчет
$\nu_7^{104} \text{RuF}_5$	704.9	705.1
$\nu_7^{102} \text{RuF}_5$	707	706.95
$\nu_7^{104} \text{RuF}_5^*$		707.1
$\nu_7^{101} \text{RuF}_5$	707.9	707.9
$\nu_7^{99} \text{RuF}_5$	709	708.87
$\nu_7^{102} \text{RuF}_5^*$		708.96
$\nu_7^{99} \text{RuF}_5$	709.9	709.85
$\nu_7^{101} \text{RuF}_5^*$		709.91
$\nu_7^{99} \text{RuF}_5$	710.9	710.86
$\nu_7^{100} \text{RuF}_5^*$		710.88
$\nu_7^{99} \text{RuF}_5^*$	712	711.87
$\nu_7^{98} \text{RuF}_5^*$	713	712.87
$\nu_7^{96} \text{RuF}_5$		712.93
$\nu_1^{104} \text{RuF}_5$	714.9	714.71
$\nu_7^{96} \text{RuF}_5^*$		714.95
$\nu_1^{102} \text{RuF}_5$	715.4	715.56
$\nu_1^{101} \text{RuF}_5$		716
$\nu_1^{100} \text{RuF}_5$	716.5	716.45
$\nu_1^{99} \text{RuF}_5$		716.91
$\nu_1^{98} \text{RuF}_5$	717.5	717.38
$\nu_1^{96} \text{RuF}_5$	718.4	718.35

ния (рис. 3а)). Волновые числа полос изотопомеров RuF_5 и их отнесение приведены в табл. 2.

Несмотря на то, что модельная (с учетом спектрального разрешения 0.7 см^{-1}) и измеренная изотопная структуры в целом хорошо согласуются между собой (рис. 3б, 3в), обращает на себя внимание ряд особенностей наблюдаемого спектра, которые не воспроизводятся расчетом. Во-первых, остается неясной природа полос в области ниже 704 см^{-1} . Эти полосы имеют низкую интенсивность, но расстояние между ними соответствует расщеплению в изотопной структуре по рутению для валентного колебания $\text{Ru}-\text{F}$. Возможно,

эти полосы связаны с еще одной компонентой матричного расщепления полосы $\nu_7 \text{RuF}_5$ (в дальнейшем – *), хотя нельзя исключить, что они могут быть связаны и с колебанием другой молекулы, содержащей рутений. Во-вторых, согласно расчету в спектре должна присутствовать и быть отчетливо разрешена полоса в области 714.8 см^{-1} , связанная с наложением полос изотопомеров $\nu_1^{104} \text{RuF}_5$ и $\nu_7^{96} \text{RuF}_5^*$. Полоса в этой области в эксперименте наблюдается, но только в виде плеча на фоне полосы $\nu_1^{102} \text{RuF}_5$ и имеет меньшую интенсивность, чем это предсказывается расчетом, в то время как интенсивности подавляющего большинства полос изотопомеров очень хорошо с ним согласуются. В-третьих, крайняя высокочастотная компонента изотопной структуры полосы ν_1 ($^{96}\text{RuF}_5$, 718.35 см^{-1}) в спектре не наблюдается. Ее расчетная интенсивность хоть и низка, но все же достаточна для спектрального обнаружения. Возможно, она маскируется перекрыванием с несколько более интенсивной высокочастотной полосой неясной природы.

Предложенный анализ наблюдаемой изотопной структуры, вероятно, может быть уточнен, однако остается мало сомнений, что полоса в области 708 см^{-1} принадлежит совокупности валентных колебаний мономера RuF_5 симметрии C_{4v} . Дополнительным аргументом в пользу выбора структуры C_{4v} , а не D_{3h} служит соотношение интенсивностей полос ν_1 и ν_7 , которое близко к 1 : 4, в то время как для симметрии D_{3h} соотношение интенсивностей наиболее активных в ИК-спектре полос валентных колебаний $\text{Ru}-\text{F}$ должно быть ближе к 2 : 3.

Разработанная нами [4] методика высокотемпературного синтеза газообразных фторидов переходных металлов в условиях проточного реактора использована для ИК-спектроскопического изучения методом матричной изоляции фторидов рутения и тантала. В результате установлено, что в системе $\text{Ta} + \text{F}_2$ в условиях потока в газовой фазе образуются как мономерная, так и тримерная формы пентафторида тантала, причем содержание мономера при повышении температуры реактора растет. Впервые были определены частоты валентных колебаний молекулы TaF_5 , а также измерены частоты колебаний тримера $(\text{TaF}_5)_3$, изолированных в аргоновых матрицах. Интересной особенностью спектров продуктов реакции $\text{Ru} + \text{F}_2$ является то, что в них были обнаружены полосы только мономера RuF_5 (в отличие от спектров $\text{Ta} + \text{F}_2$), в то время как литературные данные свидетельствуют о том, что равновесный пар над твердым пентафторидом содержит, в основном, полимерные формы. Другой особенностью является различие в структурах пентафторидов тантала и рутения, которое, по-видимому, требует теоретического обоснования. Для TaF_5 , по нашему

мнению, более вероятно строение симметрии D_{3h} , а для RuF_5 – соответственно C_{4v} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-332045а) и Королевского общества Великобритании (проект P726/alg).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Acquista N., Abramowitz S.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 12. P. 5484.
2. *Блинова О.В., Предтеченский Ю.Б.* // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. № 6. С. 1120.
3. *Brunvoll J., Ischenko A.A., Miakshin I.N. et al.* // Acta Chem. Scand. A 33 9 1979. № 10. P. 775.
4. *Osin S.B., Davliatshin D.I., Ogden J.S.* // J. Fluor. Chem. 1996. V. 76. P. 187.
5. *Осин С.Б., Давлятишин Д.И., Огден Д.С.* // Журн. физ. химии. 2001. В печати.
6. *Lau K.H., Hildenbrand D.L.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 4. P. 1572.
7. *Philippart J.L., Caradec J.Y., Weber B., Cassuto A.* // J. Electrochem. Soc., Solid-State Science and Technology. 1978. V. 125. P. 162.
8. *Gusarov A.V., Gorokhov L.N., Gotkis I.S.* // Adv. Mass-Spectrom. 1978. V. 7. P. 666.
9. *Кузнецов С.В., Коробов М.В., Сидоров Л.Н., Акишин П.А.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 9. С. 2309.
10. *Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Раков Г.В. и др.* // Координац. химия. 1988. Т. 14. № 6. С. 816.
11. *Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Раков Э.Г., Авербух Б.С.* // VII Всесоюз. симпоз. по химии неорг. фторидов. Тез. докл. 1987.
12. *Alexander L.E., Beattie I.R., Jones P.J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. № 2. P. 210.
13. *Alexander L.E.* // Inorg. Nucl. Chem. Letts. 1970. V. 7. № 10. P. 1053.
14. *Петрова В.Н., Гиричев Г.В., Петров В.М., Гончарук В.К.* // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 2. С. 56.
15. *Гиричева Н.И., Гиричев Г.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 7. С. 3.
16. *Briston A.K., Hope E.G., Holloway J.H. et al.* // J. Fluor. Chem. 1993. V. 64. P. 117.
17. *Briston A.K., Jones P.J., Levason W. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990. P. 715.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7+532.783

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В АТЕРМИЧЕСКОЙ
НЕМАТИЧЕСКОЙ СМЕСИ ДВУХОСНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2001 г. Е. П. Соколова, И. К. Тохадзе, Н. А. Смирнова

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

Поступила в редакцию 12.09.2000 г.

Для нематической смеси двухосных молекул стержнеобразной и пластинчатой формы (параллелепипедов симметрии D_{2h}), взаимодействие между которыми сводится к стерическому отталкиванию, определены параметры порядка компонентов и фазовые поля, соответствующие нематическим жидким кристаллам разной симметрии. Обсуждены вопросы устойчивости двухосной фазы. Показано, что область этой фазы не симметрична относительно эквимолекулярного состава, что соответствует результатам численного эксперимента.

Смеси нематических жидких кристаллов (НЖК), состоящих из вытянутых и плоских молекул, представляют интерес как ввиду перспективы их практического применения [1], так и в связи с дискуссией об относительной устойчивости фаз разной симметрии. Около 30 лет назад в решеточной системе аксиально симметричных стержней и пластин была обнаружена двухосная нематическая фаза (В), в которой имеется вторая ось макроскопического ориентационного упорядочения, перпендикулярная директору нематика [2]. Если в смесях образование фазы В обусловлено взаимодействием разнородных частиц, то в однокомпонентных ЖК необходимым условием ее появления является анизотропия молекулярных свойств в плоскости, перпендикулярной оси симметрии молекулы [3–5]. Хотя существование фазы В пока не нашло однозначного экспериментального подтверждения [6], вплоть до настоящего времени продолжается теоретическое исследование условий образования такой фазы, изучение взаимосвязи молекулярных характеристик с параметрами ориентационного порядка и топологическими особенностями диаграмм состояния, — как для индивидуальных нематических флюидов [7], так и для смесей [8–16].

Наибольшее внимание уделяется системам, состоящим из аксиально симметричных молекул. Для атермической смеси вытянутых и плоских эллипсоидов равного объема методами численного эксперимента установлено, что поле двухосной фазы не симметрично относительно эквимолекулярного состава [10, 11]. Такой вид диаграмм состояния не удастся, однако, предсказать в рамках представлений среднего поля [8]; для достижения соответствия с результатами машинных методов нужен учет стерических корреляций соседних молекул [10, 12–14]. Продолжается изучение окрестности критической точки Ландау [16] и обсуждение устойчивости двухосного нематика

относительно расслоения на две одноосные нематические фазы. Как показано в [12, 15] методами теории двухчастичных кластеров и теории Онзагера, фаза В может оказаться стабильной лишь в смесях с направленными специфическими взаимодействиями разнородных молекул.

Ориентационные характеристики и фазовые состояния смесей двухосных молекул исследованы пока только в работе [9], где использованы представления среднеполевой теории Майера–Заупе [17]. В настоящей работе используется модель флюида из параллелепипедов с непрерывными трансляционными координатами [18], применявшаяся в [13, 14] для рассмотрения фазовых полей в смесях осесимметричных стержней и пластин, а также в исследованиях ориентационных и термодинамических свойств растворов НЖК — немезоген [19]. Получаемые на основе данной модели характеристики нематических фаз идентичны результатам, получаемым в рамках третьего порядка у-разложения ($y = \eta/(1 - \eta)$; η — доля заполненного объема) [13]. Флюид из параллелепипедов служил базовой системой и в рассмотренной ранее ван-дер-ваальсовой модели притягивающихся двухосных молекул [20]. Расчеты в этой работе относились к смесям одноосных стержней и пластин, модель позволила описать ряд закономерностей диаграмм реальных смесей нематических систем каламитик — дискотик. Настоящее сообщение посвящено изучению этих характеристик для смесей вытянутых и плоских молекул симметрии D_{2h} , между которыми действуют силы стерического отталкивания.

РАСЧЕТ

Бинарная система состоит из $\{N_k\}$ вытянутых (компонент 1) и пластинчатых (компонент 2) двухосных частиц симметрии D_{2h} . Частица сорта k име-

ет объем v_k и ребра $A_1^{(1)} > A_2^{(1)} > A_3^{(1)}$, для осесимметричных стержней и пластин $A_1^{(1)} > A_2^{(1)} = A_3^{(1)}$ и $A_1^{(2)} = A_2^{(2)} > A_3^{(2)}$ соответственно. Допустим, что грани частиц параллельны осям x, y, z неподвижной (правой) системы координат. Функция распределения по ориентациям представится набором значений $\{s_{\alpha k}\}$ ($\sum_{\alpha} s_{\alpha k} = 1$), где $s_{\alpha k} = N_{\alpha k}/N_k$ – доля частиц сорта k с ориентацией α ; для двухосных молекул $\alpha = 1, \dots, 6$. В табл. 1 приведены углы Эйлера (θ, ψ, φ) [21], характеризующие положение частицы относительно осей x, y, z для каждой из ориентаций при выбранном способе их нумерации; θ и ψ – углы ориентации частицы относительно z и вращения относительно ее длинной оси, φ – угол, описывающий поворот молекулы относительно оси z [5].

Допустим, что директор ($\vec{n}$) одноосной мезофазы N_+ – направление преимущественного ориентирования длинных осей вытянутых молекул – совпадает с осью z . Если следовать принятой нумерации ориентаций, то для обоих компонентов системы в этом случае $s_{1k} = s_{2k} > s_{3k} = s_{4k} > s_{5k} = s_{6k}$.

В фазе N_- вдоль $\vec{n}$ преимущественно располагаются короткие оси пластин и соответственно $s_{1k} = s_{2k} < s_{3k} = s_{4k} < s_{5k} = s_{6k}$. В фазе B появляется до-

полнительная ось дальнего ориентационного упорядочения и усиливается тенденция к параллельному расположению больших граней стержней и пластин. Теоретически возможна реализация следующих состояний: B_+ , в котором $s_{1k} > s_{2k} > s_{3k} > s_{4k} > s_{5k} > s_{6k}$ (длинные оси частиц преимущественно выстраиваются вдоль $\vec{n}$, большие грани вдоль оси x), либо B_- , в котором $s_{1k} < s_{2k} < s_{3k} < s_{4k} < s_{5k} < s_{6k}$ (короткие оси частиц преимущественно выстраиваются вдоль $\vec{n}$, большие грани вдоль оси x) [2, 5]. Ось z здесь является тем направлением, относительно которого рассматривается отклонение от симметрии функции распределения ориентаций ($\{s_{\alpha k}\}$) частиц сорта k .

Следуя [5], определим параметры ориентационного порядка двухосных молекул компонента k с помощью статистических средних

$$S_k = \left\langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle_k = \quad (1)$$

$$= s_{1k} + s_{2k} - \frac{1}{2}(s_{3k} + s_{4k} + s_{5k} + s_{6k}),$$

$$T_k = \langle \sin^2 \theta \cos 2\varphi \rangle_k = -s_{3k} + s_{4k} - s_{5k} + s_{6k}, \quad (2)$$

$$U_k = \langle \sin^2 \theta \cos 2\psi \rangle_k = s_{3k} + s_{4k} - s_{5k} - s_{6k}, \quad (3)$$

$$V_k = \left\langle \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta) \cos 2\varphi \cos 2\psi - \cos \theta \sin 2\varphi \sin 2\psi \right\rangle_k = s_{2k} - s_{1k} + \frac{1}{2}(s_{4k} - s_{3k} + s_{5k} - s_{6k}). \quad (4)$$

Правые части соотношений (1)–(4) соответствуют нумерации α , приведенной в табл. 1.

Параметры S_k и U_k характеризуют в среднем распределение длинной и соответственно поперечных осей молекул относительно $\vec{n}$. Отметим, что наряду с U_k , определенным в (3), используется параметр $D_k = (3/2)U_k$ [5, 9, 19]. Значения S_k и U_k положительны в фазах N_+ , B_+ и отрицательны в N_- , B_- ; для одноосных частиц $U_k = 0$. Параметры T_k и V_k являются мерой асимметрии функции распределения ориентаций относительно оси z . В фазе B выполняется условие $T_k \neq 0$ как для одноосных, так и для двухосных молекул, для двухосных молекул – $V_k \neq 0$ [5]. В одноосных фазах $T_k = V_k = 0$.

Конфигурационная составляющая энергии Гиббса $G_{conf}\{N_{\alpha k}\}$ ансамбля молекул симметрии D_{2h} , отсчитанная от состояния с отключенными взаимодействиями при единичной плотности, имеет вид [13, 14, 18]

$$\frac{G_{conf}(\{N_{\alpha k}\})}{NkT} = \sum_k y_k \left\{ \sum_{\alpha} s_{\alpha k} \ln s_{\alpha k} - 1 + \ln \frac{\varphi_k/v_k}{\bar{V} - 1} + \right. \quad (5)$$

$$\left. + f_k \left[\frac{1}{(\bar{V} - 1)^2} \sum_{i=1}^3 a_i b_i + \frac{1}{(\bar{V} - 1)^3} \prod_{i=1}^3 a_i \right] \right\} + \Phi_1(y_1/\varphi_1) \bar{V}.$$

Здесь $N = N_1 + N_2$, y_k и $\varphi_k = N_k v_k / \sum_l N_l v_l$ – молярная и объемная доля частиц сорта k , $\bar{V} = V / \sum_l N_l v_l$,

Таблица 1. Углы Эйлера, определяющие ориентацию (α) частицы с размерами $A_1 > A_2 > A_3$ относительно осей неподвижной системы координат

α	x	y	z	θ	ψ	φ	α	x	y	z	θ	ψ	φ
1	A_2	A_3	A_1	0	0	$\pi/2$	4	A_3	A_1	A_2	$\pi/2$	0	0
2	A_3	A_2	A_1	0	0	0	5	A_1	A_2	A_3	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$
3	A_1	A_3	A_2	$\pi/2$	0	$\pi/2$	6	A_2	A_1	A_3	$\pi/2$	$\pi/2$	0

Таблица 2. Параметры фазового перехода $N-I$ для флюидов, образованных стержнеобразными (R) и пластинчатыми (P) частицами с размерами $5 \times y \times 1$

Компонент	y	$\bar{\eta}$	$\Delta\eta/\bar{\eta}$	S	U	Φ
R ₁	1	0.276	0.070	0.730	0	1.224
R ₂	1.43	0.314	0.041	0.616	0.071	1.695
R ₃	1.67	0.324	0.024	0.473	0.107	1.871
R ₄	1.82	0.327	0.014	0.356	0.116	1.938
P ₄	2.75	0.313	0.006	-0.162	-0.188	1.744
P ₃	3	0.305	0.011	-0.206	-0.273	1.635
P ₂	3.5	0.290	0.020	-0.250	-0.391	1.436
P ₁	5	0.249	0.042	-0.262	-0.525	1.025

$a_i \equiv \sum_k \Phi_k \sum_{\alpha} s_{\alpha k} / f_{\alpha k}^{(i)}$, $b_i \equiv \sum_k \Phi_k \sum_{\alpha} s_{\alpha k} f_{\alpha k}^{(i)} / f_k$; $\Phi_1 = P v_1 / kT$ – фактор сжимаемости; P и V – давление и объем системы, $\eta = 1/\bar{V}$ – плотность, $f_{\alpha k}^{(i)}$ – длина ребра частицы сорта k с ориентацией α вдоль направления i . Параметрами модели являются отношение объемов v_1/v_2 частиц и их осевые отношения ($\gamma_1^{(k)} = A_1^k/A_2^{(k)}$, $\gamma_2^{(k)} = A_3^k/A_2^{(k)}$).

Вычислительная задача работы состояла в расчете полей нематических фаз и параметров ориентационного порядка бинарных смесей двухосных молекул. Свойства систем рассматривались в терминах относительной температуры $t^* = T/(T_{NI})_1 = (\Phi_{NI})_1/\Phi_1$, где величины с индексом NI относятся к точке фазового перехода NI . Моновариантные равновесия между изотропной и одноосными нематическими фазами определялись из условий гетерогенного равновесия совместно с соотношениями для минимума функции $\tilde{G}_{conf}[\{s_{\alpha k}\}] = G_{conf}[\{N_{\alpha k}\}]/NkT$ относительно четырех параметров порядка S_k и U_k . Для нахождения областей двухосных нематиков использовался прямой поиск минимума $\tilde{G}_{conf}$ относительно 11 переменных, плотности системы η и долей s_{1k} , ..., s_{5k} для каждого компонента, применялся метод деформируемых конфигураций [22, 23]. Параметры порядка рассчитывались согласно выражениям (1–4). Если при выполнении итерационного процесса начальные условия задавались в окрестности фаз N_+ или N_- , то его результат приводил к значениям S_k , U_k и T_k , которые характеризуют состояния B_+ или B_- соответственно. Выявление перехода между этими состояниями представляет трудности из-за происходящей при итерациях переориентации осей преимущественного ориентирования мезофазы. Возможность такой переориентации при вычислении парамет-

ров порядка фазы B в смеси двухосных молекул отмечалась и в работе [9]. Устойчивость двухосного нематика относительно расслоения на фазы N_+ и N_- анализировалась с помощью построения изотермических сечений функции $\tilde{G}_{conf}$ и рассмотрения кривизны ее поверхности [9, 13, 14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве компонентов смесей рассмотрены флюиды вытянутых (R) и плоских (P) частиц с размерами $5 \times y \times 1$. В табл. 2 приведены характеристики нематико–изотропного ($N-I$) перехода исследованных компонентов: средняя плотность ($\bar{\eta} = (\eta^{(N)} + \eta^{(I)})/2$), относительное изменение плотности ($\Delta\eta/\bar{\eta}$), параметры порядка (S , U) и фактор сжимаемости (Φ). Факторы анизотричности частиц R_i – P_i определялись заданием их осевых отношений так, что $\gamma_1^{(2)}/\gamma_1^{(1)} = y^{(1)}/y^{(2)}$. Для стержней $y < y^*$, для пластин $y > y^*$. Значение $y^* \approx (A_1 \times A_3)^{1/2}$ определяет точку Ландау в системе молекул $A_1 > A_2 > A_3$. В этой точке происходит непрерывный переход из изотропного состояния в двухосный нематик, равны плотности фаз и равны нулю параметры порядка фазы B [5, 24]. Для обсуждаемого случая $y^* \approx 2.24$. При приближении значений $A_2^{(i)}$ к y^* уменьшается фактор анизотричности молекул.

При анализе диаграмм состояния температуры T_{NI} обоих компонентов для определенности полагались равными. Это предположение определяет отношение объемов молекул через отношение факторов сжимаемости в точке перехода ($v_1/v_2 = (\Phi_1)_{NI}/(\Phi_2)_{NI}$). Значения v_1/v_2 для частиц R_i и P_i , образующих системы I–IV, составляют 1.194, 1.180, 1.144, 1.111 соответственно. Система I, состоящая из осесимметричных стержней $5 \times 1 \times 1$ и пластин $5 \times 5 \times 1$, исследована ранее [13, 14]. Наряду с I–IV рассмотрены смеси (a – d) молекул, имеющих равные объемы и следующие значения A_2 : $a - y^{(1)} = 1$, $y^{(2)} = 4.16$; $b - y^{(1)} = 1.11$, $y^{(2)} = 3.77$; $c - y^{(1)} = 1.25$, $y^{(2)} = 3.28$; $d - y^{(1)} = 1.43$, $y^{(2)} = 2.86$. В этом случае при задании геометрических характеристик частиц R и P соблюдалось условие $(\Phi_1)_{NI} = (\Phi_2)_{NI}$. Для компонентов систем a – d параметр Φ_{NI} имеет следующие значения: 1.224, 1.360, 1.518, 1.695.

Результаты расчета представлены на рис. 1 и 2. Рассмотрим на этих примерах взаимосвязь полей нематических фаз разной симметрии и геометрических характеристик молекул.

Во всех системах обнаружены области B , разделяющие одноосные фазы N_+ и N_- . Они являются очень узкими и не превышают ~1 мол. % в рассмотренном интервале температур, уменьшаясь при повышении температуры. Характерным при-

знаком является несимметричное расположение областей фазы В относительно эквимолекулярного состава, они смещены в сторону меньших концентраций стержней. Наряду с системой R_1-P_1 (рис. 1), эта особенность ранее обнаружена в смесях осесимметричных стержней и пластин с меньшими ($\gamma_1^{(1)} = 3$, $\gamma_1^{(2)} = 1$) и большими ($\gamma_1^{(1)} = 10$, $\gamma_1^{(2)} = 1$) факторами анизотричности [13, 14]. Сходная асимметрия области В обнаружена и в смесях вытянутых и сплюснутых эллипсоидов, исследованных в [10, 11] методом Монте-Карло. Такой вид диаграмм состояния предопределяется спецификой стерических корреляций стержней и пластин и не может быть воспроизведен в рамках теорий, использующих второе вириальное приближение [8, 10]. Учет коллективных взаимодействий молекул с помощью полуэмпирического метода перенормировки плотности [25] позволил авторам работы [10] значительно улучшить соответствие результатов теории и численного эксперимента. В настоящем сообщении стерические корреляции молекул учитываются в приближении дискретности ориентационной функции распределения [18], что, как указывалось выше, дало возможность утверждать о соответствии используемого уравнения состояния третьему порядку разложения [13].

Если двухосность молекул компонентов R и P становится более заметной (при приближении значений y к y^*), то область фазы В еще больше смещается в сторону меньших концентраций R (рис. 1). Такая же тенденция заметна и для систем, образованных частицами R и P равного объема (рис. 2). Интересной особенностью диаграмм, представленных на рис. 1, является распространение области В в сторону более высоких температур, особенно заметное для системы R_4-P_4 . Этот результат показывает, что выбор геометрических характеристик обоих типов молекул может иметь существенное значение при поиске двухосного нематика в бинарных смесях, так как они определяют температурные границы этой фазы.

Однако в рамках применяемой здесь атермической модели нельзя сделать однозначного вывода об устойчивости состояния В по отношению к распаду на две одноосные фазы N_+ и N_- . Действительно, как и в случае исследованных в [13, 14] смесей одноосных стержней и пластин, оказалось, что зависимость $\tilde{G}_{conf}$ от состава двухосной фазы линейна и совпадает с общей касательной к кривым $\tilde{G}_{conf}$ для N_+ и N_- . Таким образом, устойчивость двухосного нематика сравнима с устойчивостью гетерогенного комплекса $N_+ - N_-$. Согласно недавним статистико-термодинамическим исследованиям, выполненным для смесей аксиально симметричных молекул, стабилизацию фазы В

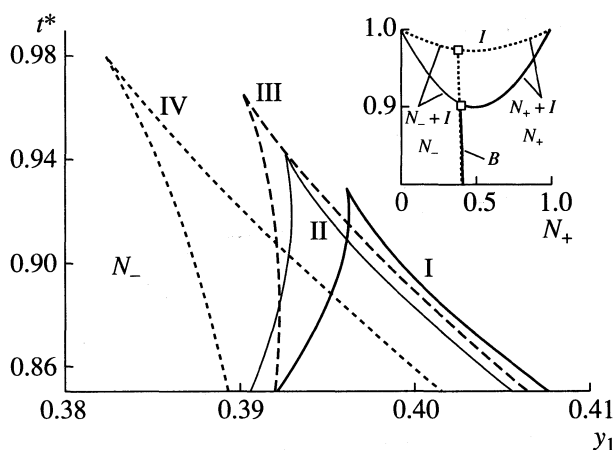


Рис. 1. Области двухосной фазы для системы вытянутых (R_i) и плоских (P_i) частиц ($i = I-IV$). Параметры флюидов даны в табл. 2; y_1 – мольная доля компонента R. На вставке: диаграммы состояний систем R_1-P_1 и R_4-P_4 .

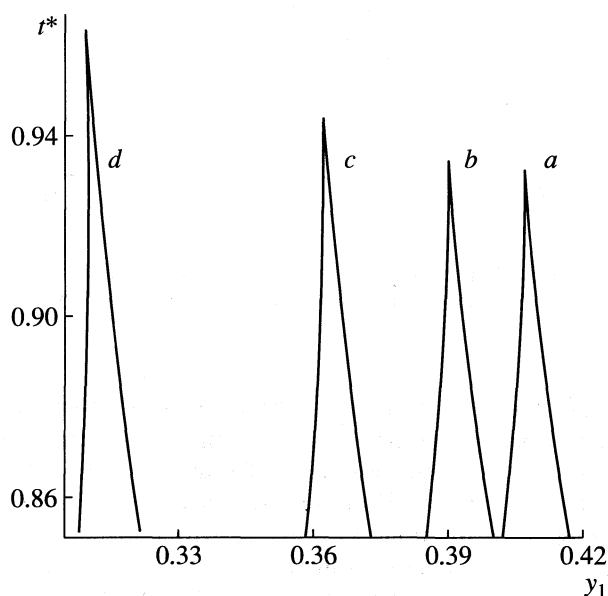


Рис. 2. Области двухосной фазы в системах a–d, рассчитанные при равных объемах молекул R–P.

могут обеспечить направленные специфические взаимодействия разноименных частиц [12, 15].

На вставке к рис. 1 показаны диаграммы состояний систем R_1-P_1 и R_4-P_4 , включающие гетерогенные области $I - N_+$ и $I - N_-$ (I – изотропная фаза), ввиду узости этих областей они показаны как сплошные линии. Во взаимосвязи с указанными обстоятельствами на диаграммах выделены прямоугольные области, которые могут содержать либо точку пересечения границ непрерывных переходов $N_+ - B$ и $N_- - B$, либо очень короткую ноду, отвечающую равновесию фаз I , N_+ и N_- .

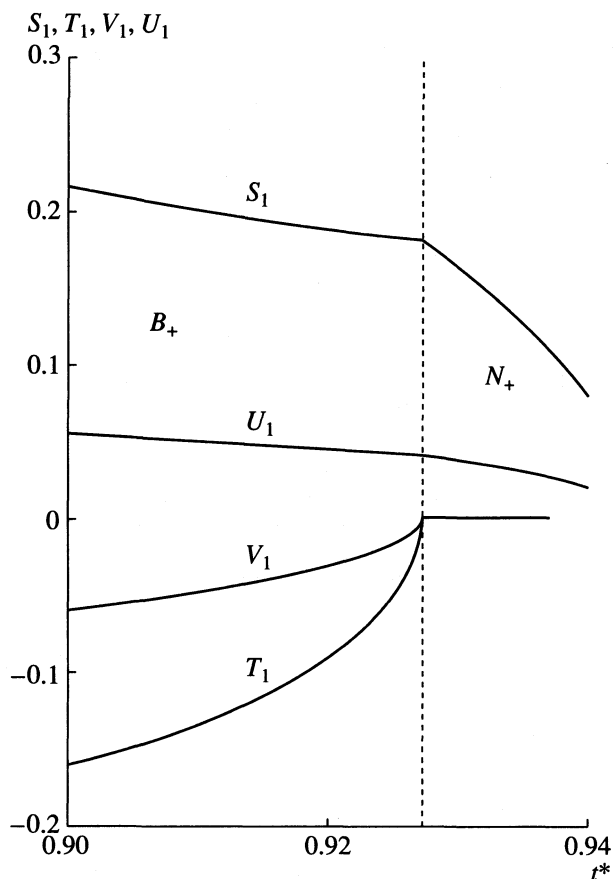


Рис. 3. Температурные зависимости параметров порядка S , T , U , V компонента R в системе R_2 – P_2 при $y_1 = 0.394$.

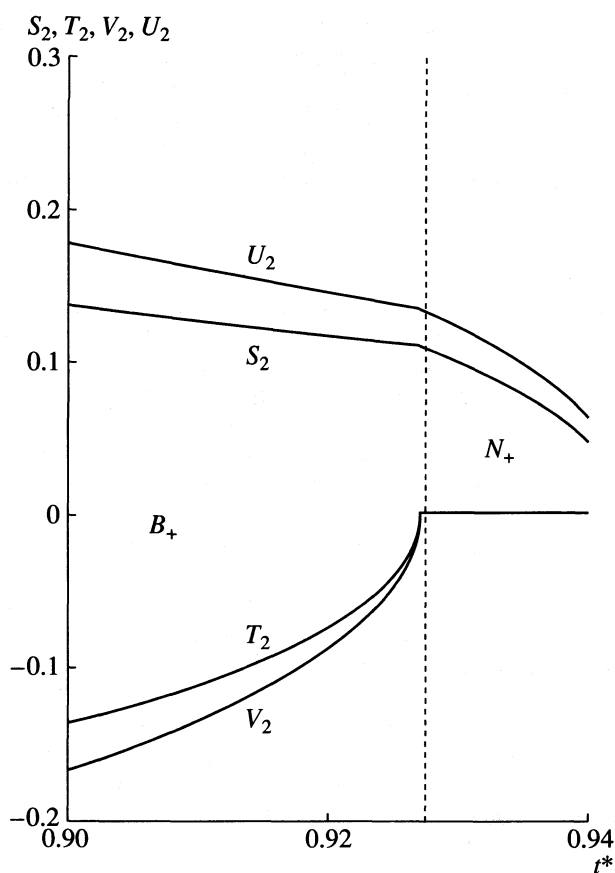


Рис. 4. Температурные зависимости параметров порядка S , T , U , V компонента P в системе R_2 – P_2 при $y_1 = 0.394$.

На рис. 3 и 4 на примере системы R_2 – P_2 представлены температурные зависимости всех параметров порядка для компонентов R и P при фиксированном составе $y_1 = 0.394$. Параметры S_k и U_k для стержней и для пластин положительны, что соответствует принятой идентификации фаз. При $t^* > 0.927$ система находится в состоянии, соответствующем фазе N_+ (рис. 1), при $t^* < 0.927$ становятся отличными от 0 параметры порядка T_k и V_k , что указывает на возможное появление двухосной фазы. Значения параметров порядка в исследованном интервале температур позволяют предположить, что низкотемпературное состояние упорядочено по типу фазы B_+ .

Таким образом, статистико-термодинамические расчеты показали, что двухосность формы молекул оказывает заметное влияние на температурный интервал и расположение поля двухосного нематика. Учет этого фактора, выбор подходящих геометрических характеристик молекул существенны при поиске таких фаз в смесях термотропных НЖК, пока еще не обнаруженных на опыте.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32587), а также гранта “Научные школы России” (проект № 00-15-97353).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Philips T. J., Minter V., Jones J. C. // *Liq. Cryst.* 1996. V. 21. P. 581
2. Alben R // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. P. 4299.
3. Freiser M.J. // *Phys. Rev. Lett.* 1970. V. 24. P. 1041.
4. Alben R // *Ibid.* 1973. V. 30. P. 778.
5. Straley J.P. // *Phys. Rev. A.* 1974. V. 10. P. 1881.
6. Galerne Y. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1998. V. 323. P. 211
7. Teixeira P.I.C., Masters A.J., Mulder B.M. // *Ibid.* 1998. V. 323. P. 167.
8. van Roji R., Mulder B.M. // *J. Phys. II.* 1994. V. 4. P. 1762.
9. Goetz J.M., Hoatson G.L. // *Liq. Cryst.* 1994. V. 17. P. 31.
10. Camp P.J., Allen M.P. // *Physica.* 1996. V. A229. P. 410.
11. Camp P.J., Allen M.P., Bolhuis P.G., Frenkel D. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 9270.
12. Vanakaras A.G., Photinos D.J. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1997. V. 299. P. 65.

13. Sokolova E.P., Vlasov A.Yu. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 4089.
14. Соколова Е.Р., Квич К. // Докл. АН. 1997. Т. 352. С. 64.
15. Vanakaras A.G., McGrother S.C., Jackson G., Photinos D.J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997. V. 299. P. 199.
16. Chrzanowska A. // Phys. Rev. E, 1998. V. 58. P. 3229.
17. Maier W., Saupe A. // Z. Naturforsch. 1959. B. 14a. S. 882; 1960. B. 15a. S. 287.
18. Матевосян Р.О., Туманян Н.П., Органические реактивы для научных исследований, М., 1988. С. 145.
19. Sokolova E.P., Vlasov A.Yu. // Fluid Phase Equil. 1998. V. 150–151. P. 403.
20. Sokolova E.P., Smirnova N.A., Tokhadze I.K. // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 2. P. S357.
21. Бухгольц Н.И. Основной курс теоретической механики. М.: Наука, 1966.
22. Рыков А.С. Поисковая оптимизация. Метод деформируемых конфигураций. М.: Физматгиз, 1993. 216 с.
23. Библиотека алгоритмов 1516–2006: справ. пособие. М.: Радио и связь, 1981. Вып. 4.
24. Tjijto-Margo B., Evans G.T. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 4254.
25. Lee S.-D. // Ibid. 1989. V. 89. P. 7036.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.634

ОДНО- И ДВУМЕРНАЯ МОДЕЛИ ТОРСИОННЫХ И ИНВЕРСИОННЫХ
КОЛЕБАНИЙ 2-ХЛОРЭТАНАЛЯ В НИЗШЕМ СИНГЛЕТНОМ
ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

© 2001 г. В. А. Батаев, А. В. Абраменков, И. А. Годунов

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

Поступила в редакцию 18.09.2000 г.

Проведены неэмпирические квантово-механические расчеты строения конформационно нежесткой молекулы 2-хлорэтанала (ХЭ) в низшем возбужденном синглетном S_1 -электронном состоянии. Установлено, что при электронном возбуждении *цис*- и *гош*-конформеров молекулы 2-хлорэтанала из основного электронного состояния S_0 в S_1 -состояние происходят существенные изменения их строения, в частности, волчок CH_2Cl поворачивается и карбонильный фрагмент CCHO становится неплоским. Шесть минимумов на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в S_1 -состоянии ХЭ соответствуют трем парам зеркально симметричных конформеров. На основе рассчитанной ППЭ для ХЭ в S_1 -состоянии решены задачи о торсионном и инверсионном движениях ядер в одномерном приближении, а также двумерная торсионно-инверсионная задача. При этом обнаружена связь торсионного и инверсионного движений.

Настоящая работа является частью наших систематических экспериментальных и теоретических исследований строения конформационно нежестких молекул карбонильных соединений в основном и возбужденных электронных состояниях (см. [1,2]). Проведенное нами ранее теоретическое исследование молекулы 2-хлорэтанала (CH_2ClCHO , ХЭ) в основном S_0 [3] и низшем возбужденном триплетном [4] T_1 -электронных состояниях показало, что $T_1 \leftarrow S_0$ -возбуждение существенно меняет форму поверхности потенциальной энергии (ППЭ): вместо *цис*- ($\angle \text{ClCCO} = 0^\circ$) и *гош*- ($\angle \text{ClCCO} \approx 150^\circ$) конформеров с плоским (или почти плоским) карбонильным фрагментом CCHO минимумы на ППЭ в T_1 -состоянии отвечают структурам с пирамидальным карбонильным фрагментом и повернутым волчком CH_2Cl . При этом для ХЭ в T_1 -состоянии была обнаружена существенная связь торсионного и инверсионного (неплоского карбонильного фрагмента) колебаний.

Данная работа посвящена исследованию строения и конформаций молекулы ХЭ в низшем возбужденном электронном синглетном S_1 -состоянии, причем торсионное и инверсионное движения ядер рассмотрены как в одномерных приближениях, так и в рамках двумерной торсионно-инверсионной задачи.

В качестве основного метода квантово-химического расчета мы использовали метод многоконфигурационного самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF), с помощью которого ранее были получены надежные данные для родственных молекул карбонильных соединений в низших возбужденных электронных

состояниях [2]. Расчет S_1 -состояния проводился с полной оптимизацией второго корня вековой задачи. При этом в изучаемой области ППЭ проблема вариационного коллапса основного и возбужденного состояний не возникала при использовании в качестве начального приближения молекулярных орбиталей (МО), соответствующих симметричной ядерной конфигурации, в которой S_1 -состояние отделено от основного по симметрии. Наш опыт исследования молекул карбонильных соединений в возбужденных электронных состояниях свидетельствует [2, 4], что для корректного описания подобных систем достаточно использования активного пространства из пяти МО – σ_{CO} , π_{CO} , n_{O} , π_{CO}^* , σ_{CO}^* , заселенного шестью электронами, и двухэкспонентного базиса атомных орбиталей, дополненного поляризационными функциями на всех атомах, типа 6-31G**. Именно в этом варианте и проводились основные квантово-химические расчеты с помощью программного комплекса GAMESS (US) [5] (версия PC GAMESS [6]).

Проведенные расчеты показывают, что возбуждение молекулы из S_0 - в S_1 -состояние сопровождается значительными изменениями ее геометрической конфигурации (табл. 1, рис. 1). На ППЭ ХЭ в S_1 -состоянии найдены шесть минимумов, соответствующих шести различным конформерам (рис. 1). В табл. 1 представлены геометрические параметры трех из них (Ia, IIa, и IIIa, рис. 1); другие три конформера являются их энантиомерами (Iб, IIб и IIIб, рис. 1). Таким образом, из рис. 1 и табл. 1 видно, что $S_1 \leftarrow S_0$ -возбуждение ХЭ сопровождается поворотом группы CH_2Cl и пирамидализацией карбонильного фрагмента.

Таблица 1. Геометрические параметры конформеров молекулы ХЭ в T_1 - и S_1 -состояниях, рассчитанные в базисе 6-31G** (межъядерные расстояния приведены в Å, углы – в град)

Параметр	T_1 -состояние [4]			S_1 -состояние				
	CASSCF			CASSCF			CIS	CISD
	Min-Ia	Min-IIa	Min-IIIa	Min-Ia	Min-IIa	Min-IIIa		
$r(\text{C}=\text{O})$	1.365	1.372	1.368	1.386	1.393	1.389	1.256	1.319
$r(\text{C}-\text{C})$	1.485	1.500	1.493	1.483	1.497	1.491	1.496	1.471
$r(\text{C}-\text{H}_a)$	1.077	1.078	1.078	1.076	1.077	1.077	1.086	1.081
$r(\text{C}-\text{Cl})$	1.812	1.787	1.798	1.810	1.786	1.797	1.825	1.844
$r(\text{C}-\text{H}_1)$	1.079	1.082	1.078	1.079	1.082	1.078	1.077	1.078
$r(\text{C}-\text{H}_2)$	1.078	1.080	1.082	1.078	1.080	1.082	1.077	1.077
$\angle \text{CCO}$	115.6	113.0	115.7	115.4	112.6	115.3	119.8	118.7
$\angle \text{CCH}_a$	120.7	119.6	118.9	121.0	120.1	119.5	118.5	121.2
$\angle \text{CCCl}$	113.1	110.2	112.3	112.7	110.4	112.1	114.1	112.6
$\angle \text{CCH}_1$	111.5	112.4	109.7	111.4	112.0	110.0	111.0	111.8
$\angle \text{CCH}_2$	110.2	110.9	112.3	110.4	110.8	111.9	109.3	110.5
$\angle \text{CH}_a(\text{вых})^a)$	-33.3	-37.7	-36.3	-32.1	-36.6	-35.0	-24.3	-23.0
$\angle \text{ClCH}_1$	106.2	106.9	106.9	106.3	107.1	107.0	105.7	105.2
$\angle \text{ClCH}_2$	106.2	107.4	106.1	106.4	107.5	106.2	105.9	105.6
$\angle \text{ClCCO}$	75.6	192.0	290.7	74.4	189.1	290.6	78.0	77.4
Энергия, см^{-1}	0	734	760	0	576	664		

^{a)} Угол выхода связи CH_a из плоскости CCO .

Кроме того, наблюдаются типичные для $n \rightarrow \pi^*$ -возбуждений карбонильных соединений существенное увеличение межъядерного расстояния $\text{C}=\text{O}$ и уменьшение угла CCO .

Результаты расчета методом конфигурационного взаимодействия в приближении замороженного остова с учетом только однократно (CIS) и однократно и двукратно (CISD) возбужденных конфигураций также свидетельствуют о пирамидализации карбонильного фрагмента и изменении ориентации волчка CHCl_2 . Однако этот метод предсказывает существование на исследуемой ППЭ только двух минимумов (одной пары энантиомеров). Геометрические параметры полученных минимумов в основном близки к результатам, полученным с помощью CASSCF для конформеров Ia и Ib, за исключением длин связи CO , и углов выхода CH_a -связи из плоскости CCO . Сравнивая полученные результаты, необходимо учесть, что методы конфигурационного взаимодействия дают менее надежные данные о форме ППЭ молекул карбонильных соединений в изучаемых возбужденных состояниях, чем CASSCF [2]. В данном случае оценка формы ППЭ ХЭ в S_1 -состоянии методом CASSCF также хорошо согласуются с результатами анализа $S_1 \leftarrow S_0$ -электронно-колебательного спектра молекулы ХЭ [7].

В табл. 2 приведены гармонические колебательные частоты ХЭ в S_0 - [3], T_1 - [4] и S_1 -состояниях. Видно, что значения частот колебаний одинаковой формы для молекулы в двух возбужденных электронных состояниях очень близки. Исключение составляет валентное колебание карбонильной группы (для конформеров I и II разница величин частот валентного CO колебания составляет

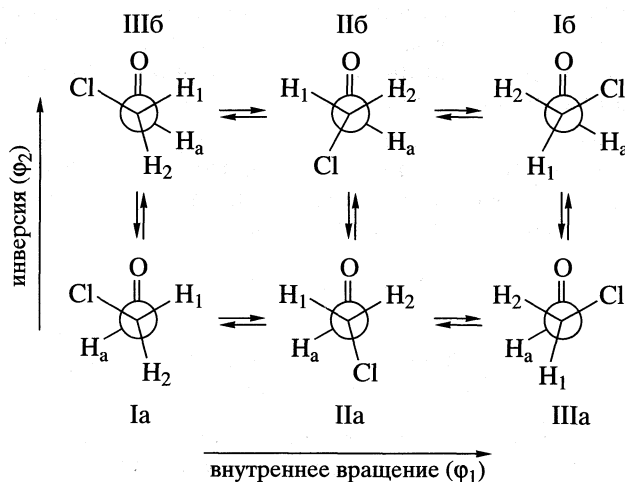
**Рис. 1.** Проекция Ньюмена конформеров молекулы ХЭ в S_1 -состоянии.

Таблица 2. Гармонические частоты (см^{-1}) конформеров молекулы ХЭ в S_0 -[3], T_1 -[4] и S_1 -состояниях, рассчитанные в базисе 6-31G**

Приближенная форма колебаний	MP2		CASSCF					
	S_0 -состояние		S_1 -состояние			T_1 -состояние		
	чис	гош ^{а)}	I	II	III	I	II	III
CH ₂ вал.асим.	3211	3252	3339	3307	3324	3349	3308	3331
CH ₂ вал.сим.	3148	3169	3276	3242	3250	3278	3243	3251
CH ₃ вал	3013	3053	3352	3337	3336	3341	3324	3320
CO вал	1806	1790	1082	1090	1169	1213	1176	1187
CH ₂ ножн.	1501	1506	1609	1617	1606	1608	1618	1606
CNO деф.	1442	1447	1479	1361	1443	1485	1481	1451
CH ₂ веерн.	1364	1327	1408	1480	1430	1409	1364	1432
CH ₂ крут.-деф.	1245	1229	1284	1279	1308	1284	1282	1307
СС вал.	1072	1086	1202	1164	1063	1091	1107	1067
Инверс. ^{б)}	988	1065	779	726	640	782	732	641
ССl вал.	801	853	696	826	813	693	823	813
CH ₂ маятн.	719	730	921	1025	931	930	1024	945
ССО деф.	656	468	457	394	455	454	395	469
ССCl деф.	222	285	293	264	295	298	273	302
торс.	159	45	127	96	97	129	92	101

^{а)} Вершина потенциального барьера $\text{гош} \longleftrightarrow \text{гош}$ -перехода лежит по энергии ниже нулевого колебательного уровня транс-конформера ХЭ.

^{б)} В S_0 -состоянии – неплоское колебание группы CNO.

$\approx 100 \text{ см}^{-1}$). Следует отметить, что при электронном возбуждении $S_1 \leftarrow S_0$ (как и при $T_1 \leftarrow S_0$) молекулы ХЭ частоты C=O-колебаний сильно уменьшаются в согласии с данными, полученными для других молекул карбонильных соединений [1].

Колебательные частоты, приведенные в табл. 2, определены в рамках гармонической модели, применимой, строго говоря, только для описания колебаний малой амплитуды. Поскольку торсионное и инверсионное колебания представляют собой движения ядер с большой амплитудой, мы рассмотрели для них соответствующие модели в одномерных и двумерном приближениях.

Методы решения задач о колебаниях с большой амплитудой описаны в работах [2, 4, 8–10]. При этом рассматривается гамильтониан колебательного движения в следующей форме

$$\hat{H}(\varphi_1, \dots, \varphi_n) = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial}{\partial \varphi_i} B_{ij}(\varphi_1, \dots, \varphi_n) \frac{\partial}{\partial \varphi_j} + V(\varphi_1, \dots, \varphi_n), \quad (1)$$

где n – число учитываемых колебательных координат, B_{ij} – элементы симметричной матрицы кинетических параметров, выбираемой так, чтобы обеспечить разделение колебательных и вращательных движений в соответствии с условиями

Эккарта, V – потенциальная функция. Для внутреннего вращения и инверсии молекулы в качестве переменных приняты φ_1 – угол относительного поворота альдегидной и CH_2Cl -групп (двугранный угол OCCCl) и φ_2 – угол выхода связи CH_3 из плоскости CCO , соответственно.

В одномерной модели внутреннего вращения по мере изменения угла φ_1 координата инверсии φ_2 не остается фиксированной, а определяется в результате оптимизации геометрии, то же справедливо для одномерной модели инверсии. Поэтому “траектории”, отвечающие одномерному внутреннему вращению или одномерной инверсии на двумерной поверхности, являются криволинейными. Максимальное изменение угла φ_2 при внутреннем вращении в S_1 -состоянии составляет 8.4 град.

Параметры B и потенциальные функции V в одномерных приближениях аппроксимировались выражениями:

для внутреннего вращения

$$B(\varphi_1) = B_0 + \sum_{k=1}^N B_k^e \cos k\varphi_1 + \sum_{k=1}^P B_k^o \sin k\varphi_1, \quad (2a)$$

$$V(\varphi_1) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M V_k^e (1 - \cos k\varphi_1) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^R V_k^o (1 - \sin k\varphi_1); \quad (2б)$$

Таблица 3. Параметры одномерной потенциальной функции внутреннего вращения и функции кинетической энергии ХЭ (см^{-1})

k	B_k^e	B_k^o	V_k^e	V_k^o
0	2.0178	—	—	—
1	0.5790	0.0089	–519.3	373.4
2	0.4195	0.0220	–786.6	267.6
3	0.1582	0.0100	–759.7	–248.2
4	0.0691	0.0066	13.5	–3.4
5	0.0210	0.0012	–21.8	11.8
6	0.0093	–0.0002	4.2	0.2
7	0.0040	–0.0005		
8	0.0015	–0.0005		
9	0.0006	–0.0004		
10	0.0001	–0.0004		
11	–0.0003	–0.0005		
12	–0.0005	–0.0004		
σ	0.0011		1.8	

Примечание. Энергии конформеров II и III относительно I равны 574 и 666 см^{-1} . Величины потенциальных барьеров конформационных переходов Ia $\rightarrow$ IIa $\rightarrow$ IIIa $\rightarrow$ Ia составляют 1072, 389 и 1245 см^{-1} соответственно, σ – стандартное отклонение (см^{-1}).

Таблица 5. Коэффициенты аппроксимации кинетических параметров B_{11} , B_{12} и B_{22} выражениями (4а) и стандартные отклонения σ (см^{-1})

K	L	B_{11}	B_{12}	B_{22}
		коэффициенты C_{KL}^{cc}		
0	0	2.3886	1.6258	16.4900
0	1	–0.0171	0.8906	2.0954
0	2	0.1503	0.1712	0.7291
0	4	0.0742	0.1471	0.3039
1	0	0.7753	0.7332	0.1209
1	2	0.0649	–0.0504	–0.1066
1	3	0.0492	0.1821	0.0124
2	0	0.6283	0.6684	0.9145
2	2	0.0653	0.3222	0.7553
2	4	0.0347	–0.0013	0.0253
3	0	0.2372	0.2378	0.2268
3	2	0.0211	–0.0690	–0.1022
3	3	0.0206	0.1135	0.1098
4	0	0.1291	0.1564	0.2136
σ		0.0444	0.1150	0.2990

Таблица 4. Параметры одномерной потенциальной функции инверсии (V_k) и функции кинетической энергии (B_k) ХЭ для перехода между конформерами Ia и IIb (см^{-1})

k	$g_{44}^{(k)6}$	V_k
0	1.0875	763.6
1	–0.0151	1070.8
2	–0.0370	–2220.6
3	0.0314	–1804.4
4	0.0512	2992.7
5	–0.0209	1244.3
6	–0.0505	–223.0
7	0.0054	–362.4
8	0.0173	–105.1
σ	0.0001	2.3

Примечание. Разности энергии конформеров I и III, а также энергия потенциального барьера конформационного перехода Ia $\rightarrow$ IIb равны 665 и 880 см^{-1} соответственно, σ – стандартное отклонение (см^{-1}). Значения $g_{44}^{(k)}$ приведены в (а.е.м.) $^{-1} \text{Å}^{-k}$.

Таблица 6. Коэффициенты аппроксимации потенциальной функции V (см^{-1}) ХЭ выражением (4б)

K	L	V_{KL}^{cc}
0	0	14217.8
0	1	–17611.7
0	2	4030.8
0	3	621.3
0	4	158.7
1	0	251.4
2	0	409.0
2	2	119.1
2	4	92.6
3	0	436.5
3	2	–194.0
3	4	–28.1
		V_{KL}^{ss}
1	3	192.3
2	3	141.4
3	3	126.6

Примечание. Энергии конформеров II и III относительно I равны 578 и 671 см^{-1} . Величины потенциальных барьеров конформационных переходов Ia $\rightarrow$ IIa $\rightarrow$ IIIa $\rightarrow$ Ia $\rightarrow$ IIb составляют 1073, 964, 1907 и 865 см^{-1} соответственно, σ = 8.1 см^{-1} – стандартное отклонение.

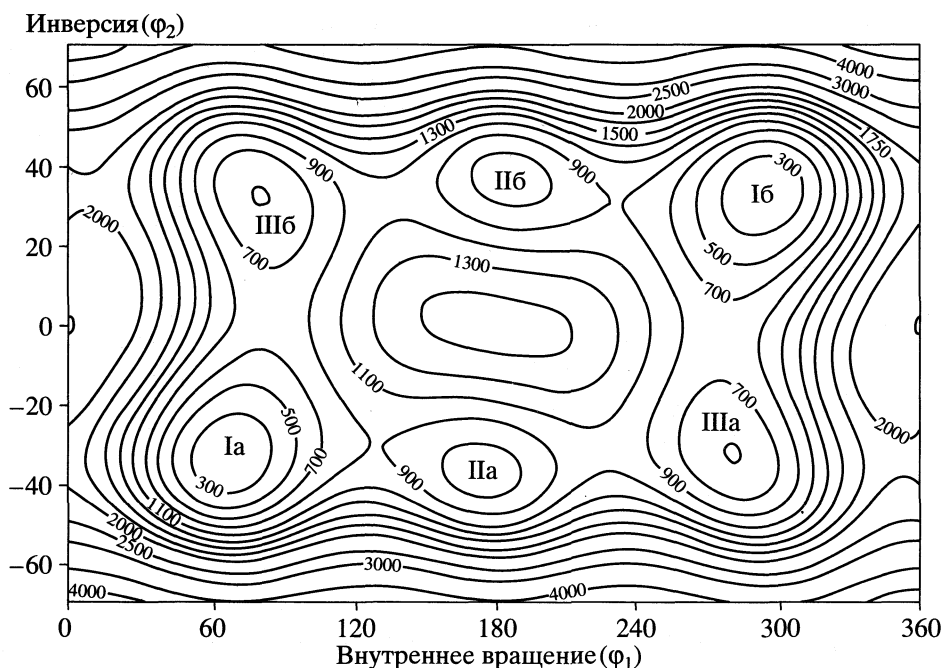


Рис. 2. Двумерная ППЭ молекулы ХЭ в S_1 -состоянии (CASSCF/6-31G**).

для инверсии

$$B(Q) = \sum_{k=0}^N B_k Q_k = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=0}^N g_{44}^{(k)} Q^k, \quad (3a)$$

$$V(Q) = \sum_{k=0}^M V_k Q^k, \quad (36)$$

где $Q = R_{CH_3} \varphi_2$, а переменные φ_1 и φ_2 изменяются в диапазонах $0^\circ \leq \varphi_1 \leq 180^\circ$ и $-60^\circ \leq \varphi_2 \leq 60^\circ$ с шагом 15 и 10 град соответственно; остальные геометрические параметры оптимизировались в ходе неэмпирического расчета. По рассчитанным значениям функции B_{ij} и V аппроксимировались методом наименьших квадратов линейными комбинациями тригонометрических функций:

$$B(\varphi_1, \varphi_2) \approx \sum_K \sum_L C_{KL}^{cc} \cos K\varphi_1 \cos L\varphi_2 + \sum_K \sum_L C_{KL}^{ss} \sin K\varphi_1 \sin L\varphi_2, \quad (4a)$$

$$V(\varphi_1, \varphi_2) \approx \sum_K \sum_L V_{KL}^{cc} \cos K\varphi_1 \cos L\varphi_2 + \sum_K \sum_L V_{KL}^{ss} \sin K\varphi_1 \sin L\varphi_2. \quad (46)$$

Значения коэффициентов в разложениях (2)–(4) для ХЭ в S_1 -состоянии и стандартные отклонения, характеризующие степень точности воспроизведения значений кинетических параметров и по-

тенциала в опорных точках, приведены в табл. 3–6. С использованием построенных таким образом одно- и двумерных поверхностей B и V вариационным методом в базисе тригонометрических функций решались соответствующие колебательные задачи. Вид двумерной неэмпирической ППЭ молекулы ХЭ в S_1 -состоянии приведен на рис. 2. По форме она похожа на полученную ранее [4] двумерную ППЭ для молекулы ХЭ в T_1 -состоянии. Из рис. 2 видно, что торсионное и инверсионное движения взаимосвязаны – инверсия сопровождается некоторым поворотом волчка CH_2Cl .

Результаты одно- и двумерных расчетов для ряда низколежащих колебательных состояний молекулы ХЭ в S_1 -состоянии приведены в табл. 7. Отнесение нижних уровней энергии к различным конформерам и определение колебательных квантовых чисел v_i и v_j для двух составляющих движений (внутреннего вращения и инверсии соответственно) проводилось на основании анализа областей локализации и структуры узловых поверхностей рассчитанных волновых функций. Такое отнесение не вызывает трудностей, пока колебательные волновые функции в основном локализованы в потенциальных ямах, отвечающих отдельным конформерам. С ростом значений торсионного и инверсионного квантовых чисел волновые функции достаточно быстро делокализуются, и в ряде случаев отнесение колебательных уровней представляет непростую проблему.

Для ХЭ в S_1 -состоянии достаточно четко локализованы функции, описывающие не слишком высокие состояния II конформера, а также чисто

Таблица 7. Рассчитанные торсионные, инверсионные и торсионно-инверсионные уровни энергии конформеров молекулы ХЭ в S_1 -состоянии (см^{-1})

Уровни энергии		Отнесение	Уровни энергии		Отнесение
Торсионно-инверсионные ($n = 2$)	Торсионные и инверсионные ($n = 1$)		Торсионно-инверсионные ($n = 2$)	Торсионные и инверсионные ($n = 1$)	
0.0		I (0, 0)+	728.1		I* (1, 2)+
0.2	0.0	I (0, 0)–	730.8	747.3	I* (1, 2)–
125.4		I (1, 0)+	760.9		II (2, 0)+
125.7	127.3	I (1, 0)–	761.5	730.1	II (2, 0)–
247.6		I (2, 0)+	783.3		III*(3, 0)–
247.8	251.7	I (2, 0)–	783.9	732.4	III*(3, 0)+
366.2		I (3, 0)+	791.0		I (7, 0)–
366.2	372.9	I (3, 0)–	791.7	815.7	I (7, 0)+
480.5		I (4, 0)–	809.8		I* (2, 2)+
480.6	490.4	I (4, 0)+	811.4	771.7	I* (2, 2)–
494.5		I,III (0, 1)–	826.0		II (3, 0)–
495.1	485.0	I,III (0, 1)+	827.5	805.7	II (3, 0)+
587.5		III*(1, 0)–	866.6		II (4, 0)+
588.0	578.5	III*(1, 0)+	866.8	870.5	II (4, 0)–
590.9		I (5, 0)–	880.3		III (4, 0)–
591.5	603.9	I (5, 0)+	880.7	762.2	III (4, 0)+
605.5		II (0, 0)+	886.8		I (8, 0)+
607.7	556.3	II (0, 0)–	887.0	911.2	I (8, 0)–
635.0		I* (0, 2)+	905.0		II (5, 0)+
637.0	620.0	I* (0, 2)–	906.5	925.9	II (5, 0)–
686.7	646.6	II (1, 0)+	941.5		II (6, 0)+
			945.9	959.1	II (6, 0)–
687.3		III* (2, 0)–	958.0	988.9	I (9, 0)–
687.9	662.8	III* (2, 0)+			
691.0	646.6	II (1, 0)–	962.9		I, III (0, 3)–
			963.6	901.0	I, III (0, 3)+
694.8		I (6, 0)–	965.0	988.9	I (9, 0)+
695.4	712.7	I (6, 0)+			

Примечание. В двумерной торсионно-инверсионной модели парам зеркально симметричных конформеров (a и b на рис. 1) соответствуют приблизительно дважды вырожденные уровни. Числа в скобках (v_t, v_i) соответствуют значениям торсионного и инверсионного квантовых чисел соответственно; римская цифра обозначает номер конформера; знаки “+” и “–” относятся соответственно к четной и нечетной компонентам инверсионного расщепления. Звездочка указывает на преимущественную локализацию волновой функции в области указанного конформера (см. текст).

торсионные состояния I конформера. Первый инверсионный уровень I конформера ($v_t = 0, v_i = 1$), расположенный ниже барьера инверсии, разделяющего I и III конформеры, одновременно является нулевым для III конформера. Более высокие торсионно-инверсионные уровни являются общими для I и III конформеров, причем соответствующие функции либо делокализованы между областями I и III конформеров достаточно равномерно (начиная с уровня I, III (0, 3)), либо оказы-

ваются существенно в большей степени локализованными в области I конформера (в табл. 7 они условно обозначены как I*(v_t, v_i)) или III конформера (в табл. 7 они обозначены как III*(v_t, v_i)).

Из табл. 7 видно, что энергии низших торсионных уровней, найденные для конформеров ХЭ в одномерном и двумерном приближениях, хорошо согласуются, но с увеличением торсионного квантового числа разница между ними возрастает. Очевидно, что корректное описание динамичес-

кого поведения молекулы ХЭ в S_1 -состоянии требует учета многомерности задачи.

Сравнивая конформационное поведение молекулы в T_1 и S_1 -состояниях, следует отметить их качественное подобие. В обоих случаях молекула имеет шесть конформеров, причем геометрические параметры соответствующих друг другу конформеров близки. Кроме того, довольно похожи также формы колебаний, а многие частоты отличаются незначительно. Подобные закономерности наблюдались нами при расчетах ППЭ молекул $CH_xR_{3-x}CHO$ ($R = F, Cl, x = 0-3$) в возбужденных электронных состояниях [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проектов 98-03-33233а, 00-15-97346).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 2. С. 269.
2. Батаев В.А., Пупышев В.И., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. Suppl. № 2. В печати.
3. Батаев В.А., Годунов И.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 1. С. 103.
4. Батаев В.А., Пупышев В.И., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 11. С. 1928.
5. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
6. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
7. Годунов И.А., Абраменков А.В., Яковлев Н.Н. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. В печати.
8. Абраменков А.В. // Там же. 1995. Т. 69. № 6. С. 1048.
9. Niño A., Muñoz-Caro C., Moule D.C. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1519.
10. Годунов И.А., Абраменков А.В., Яковлев Н.Н. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 5. С. 947.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ДГ-100, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕРАМИ

© 2001 г. И. А. Бардина, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин

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

Поступила в редакцию 20.06.2000 г.

Методом газовой хроматографии исследованы адсорбционные свойства технического углерода ДГ-100, модифицированного полимерами: поливинилацетатом (ПВА) с $M = 190000$ и полиарилатом Ф-1 с $M = 58000$. В качестве адсорбатов применены органические вещества, молекулы которых обладают различными электроноакцепторными и электронодонорными свойствами. Установлено, что отложение на поверхности от 0.2 до 0.9 мг/м² указанных полимеров приводит к снижению значений удельных удерживаемых объемов *n*-алканов, особенно резко в случае ПВА; теплоты адсорбции *n*-алканов на образцах, модифицированных ПВА, уменьшаются, а на образцах, модифицированных Ф-1, увеличиваются по сравнению с таковыми на ДГ-100. Сделан вывод о различном расположении полимеров на поверхности адсорбента и о существенной роли электронодонорных и электроноакцепторных взаимодействий при адсорбции полярных адсорбатов.

Графитированные сажи и близкие к ним по адсорбционным свойствам углеродные адсорбенты (карбопаки и карбохромы) довольно давно и успешно применяются в качестве адсорбентов для газовой хроматографии [1, 2], а также в качестве адсорбентов для концентрирования микропримесей вредных органических веществ из атмосферы [3, 4]. Они являются неспецифическими адсорбентами. Для получения селективных адсорбентов на их основе широко используют адсорбционное модифицирование поверхности органическими веществами, а также полимерами с различными функциональными группами, что дает возможность в широких пределах регулировать селективность адсорбентов [5–10]. Кроме того, отложение тонких полимерных слоев на неспецифическом адсорбенте-носителе, каким является графитированная сажа, также позволяет изучать газохроматографическим методом межмолекулярные взаимодействия функциональных групп полимеров с молекулами разной электронной структуры.

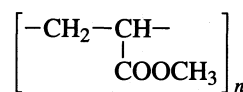
В настоящей работе для адсорбционного модифицирования были использованы поливинилацетат (ПВА) и термостойкий жесткоцепной полимер-полиарилат Ф-1 (Ф-1), являющийся продуктом конденсации фенолфталеина и изофталевой кислоты. Его макромолекулы могут образовывать стабильные глобулярные или фибриллярные структуры [11], он хорошо растворим в хлороформе, тетрагидрофуране, циклогексане и других растворителях. В [12] полиарилат Ф-1 был использован для модифицирования поверхности силикагеля. Нанесение Ф-1 в виде тонкого слоя на поверхность макропористого силикагеля значительно снизило адсорбцию ароматических угле-

водородов и полярных соединений и улучшило симметрию их хроматографических пиков.

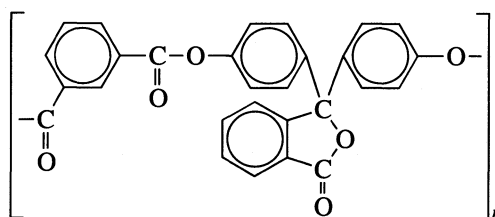
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного адсорбента был использован технический углерод ДГ-100, предварительно графитированный при 3000°C в инертной атмосфере. Его удельная поверхность $S = 93$ м²/г.

В качестве модифицирующих веществ были применены ПВА и Ф-1.



(ПВА)



(Ф-1)

Их молекулярные массы соответственно равны 190000 и 58000, температуры деструкции – 200 и 375°C, используемые растворители – C₂H₅ОН и CHCl₃.

Полимер наносился на адсорбент-носитель принудительным методом (подобно нанесению жидкой фазы). Были приготовлены образцы с содержанием на поверхности технического углерода 0.24, 0.64 и 0.9 мг/м² ПВА и 0.2, 0.4 и 0.8 мг/м²

Таблица 1. Удельные удерживаемые объемы (V_{m1} , мл/г) при 100°C тестовых адсорбатов I–VIII на исходном и модифицированных образцах

Адсорбент	I	I'	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
ДГ-100	72.4	305.0	190	10.6	14.0	10.4	28.0	88.3	44.0
ДГ-100 + Ф-1									
0.2 мг/м ²	72.0	253.0	191	19.2	10.2	12.3	22.4	89.7	48.2
0.4 мг/м ²	38.4	122.5	110.5	23.9	10.1	13.9	20.4	69.0	30.4
0.8 мг/м ²	24.0	56.0	78.0	37.0	13.7	21.0	24.7	59.8	25.4
ДГ-100 + ПВА									
0.24 мг/м ²	24.3	129.5	101.8	21.9	7.5	10.2	13.4	–	23.9
0.64 мг/м ²	–	–	12.0	–	7.4	11.5	–	11.5	–
0.9 мг/м ²	1.8	4.0	15.8	29.3	8.8	14.2	8.9	14.3	3.5

Обозначения: I – $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, I' – $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, II – C_6H_6 , III – CH_3OH , IV – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, V – CH_3CN , VI – $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, VII – $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, VIII – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Ф-1. В качестве адсорбатов применены органические вещества, молекулы которых обладают различными электроноакцепторными и электронодонорными свойствами: n -алканы $\text{C}_5\text{--C}_8$, бензол, толуол, n -спирты $\text{C}_1\text{--C}_4$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, CH_3NO_2 , CH_3CN .

Адсорбционные свойства исходного и модифицированного образцов исследовались на хроматографе "Цвет" с пламенно-ионизационным детектором. Скорость газа-носителя (азота) составляла 30 мл/мин. Были применены стеклянные колонки длиной 50–100 см и диаметром 0.3 см. Образцы прогревались в колонке хроматографа в токе газа-носителя при 200°C в течение 10 ч. Пробы вводились в виде разбавленных воздухом насыщенных паров медицинским шприцем. Для всех адсорбатов в области Генри были определены

удельные удерживаемые объемы (V_{m1} , мл/г) при 7–10 температурах в интервале от 100 до 200°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Технический углерод ДГ-100 даже после графитирования обладает значительно менее однородной поверхностью по сравнению с графитированной термической сажей (ГТС). Нанесение на его поверхность полимеров Ф-1 и ПВА приводит к улучшению однородности поверхности и как следствие к улучшению симметричности хроматографических пиков, в особенности для ПВА.

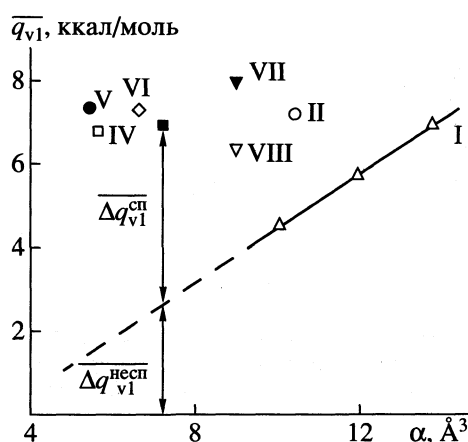
Для всех адсорбатов на всех адсорбентах в исследованном интервале температур зависимости $\lg V_{m1}$ от $1/T$ были линейны с коэффициентом корреляции 0.99:

$$\lg V_{m1} = A + B/T, \quad (1)$$

где

$$A = (\overline{\Delta S}_1 + R)/2.3R, \text{ а } B = \overline{q}_{v1}/2.3R,$$

$\overline{\Delta S}_1$ – стандартная энтропия адсорбции, $\overline{q}_{v1}$ – начальная теплота адсорбции. В табл. 1 приведены величины V_{m1} при 100°C, а в табл. 2 – величины $\overline{q}_{v1}$, вычисленные по уравнению (1), на исходном адсорбенте и модифицированных образцах. На образцах, модифицированных Ф-1, величины V_{m1} n -алканов уменьшаются с увеличением на поверхности ДГ-100 количества полимера Ф-1. Значения V_{m1} полярных адсорбатов, молекулы которых способны вступать в специфические межмолекулярные взаимодействия с функциональными группами полиарилата Ф-1, уменьшаются в меньшей степени или даже увеличиваются особенно для тех адсорбатов, молекулы которых обладают



Зависимость $\overline{q}_{v1}$ от общей поляризуемости молекул адсорбатов I–VIII (см. табл. 1) на ДГ-100 + 0.9 мг/м² ПВА.

Таблица 2. Начальные теплоты адсорбции ($\overline{q_{v1}}$, ккал/моль) тестовых адсорбатов I–VIII (см. табл. 1) на исходном и модифицированных образцах

	Адсорбент	I	I'	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	ДГ-100	8.3	10.0	8.7	5.6	5.3	5.5	7.6	8.0	7.7
	ДГ-100 + Ф-1									
2	0.2 мг/м ²	8.9	10.0	9.8	8.9	9.2	9.7	8.9	9.4	8.8
3	0.4 мг/м ²	9.7	11.5	10.7	10.7	10.2	10.0	10.1	11.0	9.9
4	0.8 мг/м ²	10.5	11.4	10.6	11.0	10.6	10.2	10.7	11.0	10.6
5	Ф-1	11.4	13.5	15.2	13.7	12.6	–	14.0	–	9.2
	ДГ-100 + ПВА									
6	0.24 мг/м ²	7.7	10.0	9.7	–	7.6	8.3	7.7	–	–
7	0.64 мг/м ²	5.8	6.6	6.6	6.8	7.4	7.3	–	7.7	–
8	0.9 мг/м ²	4.4	5.6	7.1	6.9	6.8	7.3	7.2	7.9	6.3

электроноакцепторными свойствами, например, в случае CH_3NO_2 .

Теплоты адсорбции *n*-алканов на образце ДГ-100, содержащем 0.2 мг/м² Ф-1, близки к таковым на исходном адсорбенте. С увеличением количества Ф-1 на поверхности ДГ-100 значения $\overline{q_{v1}}$ *n*-алканов увеличиваются. Это указывает на то, что жесткоцепной полимер полиарилат Ф-1 не распрямляется полностью на поверхности ДГ-100, а адсорбируется в виде глобул, куда как в поры проникают молекулы адсорбатов. В еще большей степени увеличиваются теплоты адсорбции полярных адсорбатов, молекулы которых способны специфически взаимодействовать с функциональными группами Ф-1.

На образце, модифицированном ПВА, величины V_{m1} *n*-алканов резко уменьшаются по сравнению с таковыми на исходном адсорбенте. Значения V_{m1} полярных адсорбатов также уменьшаются, но в меньшей степени, чем для *n*-алканов по сравнению с ДГ-100 или даже увеличиваются в случае CH_3CN и CH_3NO_2 . Теплоты адсорбции *n*-алканов также с увеличением количества ПВА на поверхности ДГ-100 резко уменьшаются по сравнению с таковыми на исходном адсорбенте. Это указывает на то, что гибкоцепной полимер наиболее полно экранирует поверхность исходного адсорбента, приводя к понижению энергии дисперсионных взаимодействий за счет меньшей концентрации силовых центров на поверхности модифицированных образцов по сравнению с исходным.

Величины $\overline{q_{v1}}$ полярных адсорбатов также уменьшаются, но в меньшей степени, чем для *n*-алканов. Это связано с дополнительным к дисперсионному специфическим взаимодействием адсорбатов с функциональными группами ПВА. Вклад

энергии специфического взаимодействия $\overline{\Delta q_{v1}^{\text{сп}}}$ в общую величину $\overline{q_{v1}}$ был определен из зависимости $\overline{q_{v1}}$ от общей поляризуемости молекул адсорбата α , как разность между экспериментально найденной теплотой адсорбции полярного адсорбата и неспецифической дисперсионной составляющей $\overline{\Delta q_{v1}^{\text{несп}}}$, определяемой из прямой зависимости $\overline{q_{v1}}$ от α для *n*-алканов (I, рисунок). Величины $\overline{\Delta q_{v1}^{\text{сп}}}$ для тестовых адсорбатов на модифицированных адсорбентах приведены в табл. 3. Почти для всех адсорбатов величина $\overline{\Delta q_{v1}^{\text{сп}}}$ на образцах, модифицированных ПВА, больше, чем на образцах, модифицированных Ф-1, что связано с различием в химии поверхности этих образцов, с различной способностью функциональных групп данных по-

Таблица 3. Энергия специфического взаимодействия ($\overline{\Delta q_{v1}^{\text{сп}}}$, ккал/моль) тестовых адсорбатов II–VIII (табл. 1) на адсорбентах 1–8 (см. табл. 2)

Адсорбент	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	0.0	0.0	1.1	1.4	2.4	0.6	0.3
2	0.7	1.8	3.0	3.2	2.1	1.2	0.6
3	0.6	3.0	3.7	3.7	2.9	1.8	0.8
4	0.0	1.8	2.4	1.84	1.8	0.9	0.6
5	3.4	5.6	6.3	6.7	6.5	–	–1.0
6	1.6	–	5.3	6.3	4.2	–	–
7	0.7	2.3	3.6	3.6	–	2.4	–
8	2.5	4.4	5.3	6.0	5.1	4.2	2.7

Таблица 4. Электронодонорные (K_D) и электроноакцепторные (K_A) характеристики поверхности исходного и модифицированных образцов

Адсорбент	K_D	K_A
ДГ-100	0.02	0.01
ДГ-100 + 0.8 мг/м ² Ф-1	0.08	0.016
ДГ-100 + 0.9 мг/м ² ПВА	0.22	0.10

лимеров к электронодонорным и электроноакцепторным взаимодействиям [13].

Электронодонорные K_D и электроноакцепторные K_A характеристики поверхности исходного и модифицированных образцов были определены по уравнению [14]:

$$\overline{q_{v1}} = K_D AN + K_A DN, \quad (2)$$

где AN и DN – электроноакцепторные и электронодонорные числа молекул тестовых адсорбатов по Гутману [13]. Как видно из табл. 4, при модифицировании поверхности ДГ-100 полимерами Ф-1 и ПВА сильно возрастают значения K_D и K_A (для ПВА на порядок), что приводит к увеличению вклада $\overline{q_{v1}^{сп}}$, причем у ПВА этот эффект проявляется значительно сильнее, чем у Ф-1.

Таким образом, адсорбционное модифицирование указанными выше полимерами привело к существенному изменению химии поверхности технического углерода ДГ-100, а именно к усилению его способности к электронодонорным и электро-

ноакцепторным взаимодействиям, особенно в случае модифицирования поливинилацетатом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Яшин Я.И. // Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967.
2. Kovaleva N.V., Shcherbakova K.D. // J. Chromatogr. 1990. V. 520. P. 55.
3. Betz W.R., Supina W.R. // Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. № 11. P. 2047.
4. Никитин Ю.С., Ковалева Н.В., Бардина И.А. // Рос. хим. журн. РХО им. Менделеева, 1995. Т. 39. № 6. С. 1117.
5. Киселев А.В. // Молекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986.
6. Zagorevskaya E.V., Kovaleva N.V. // J. Chromatogr. 1986. V. 365. P. 717.
7. Vidal-Madjar C., Guiochon G. // Aspects of Gas Chromatography. Berlin, 1971. P. 191.
8. Vidal-Madjar C., Guiochon G. // Nature (L.). 1967. V. 215. P. 1372.
9. Di Corcia A., Liberti A., Samperi R. // J. Chromatogr. 1976. V. 122. P. 459.
10. Bruner F., Ciccioli P., Bertoni G., Liberti A. // J. Chromatogr. Sci. 1977. V. 12. P. 758.
11. Аскадский А.А. // Физикохимия полиарилатов. М.: Химия, 1968.
12. Kiselev A.V., Kovaleva N.V., Nikitin Yu.S. // J. Chromatogr., 1971. V. 58. P. 19.
13. Gutman V. // Coord. Chem. Rev. 1991. V. 18. P. 255.
14. Donnet J.B., Park S.J. // J. Chromatogr. 1991. V. 29. P. 955.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544

СОРБЦИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ГИДРОФОБНЫМ ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМ SEPARON ИЗ СМЕСЕЙ ЭТАНОЛ–ВОДА И АЦЕТОНИТРИЛ–ВОДА

© 2001 г. Н. А. Бейгул, Ф. Х. Кудашева, В. Н. Майстренко, Э. Р. Валинурова

Башкирский государственный университет, Уфа

Поступила в редакцию 05.07.2000 г.

Исследована адсорбция полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) на неполярном полимерном сорбенте Separon BD из полярных растворов статическим методом. Рассчитаны изотермы адсорбции индивидуальных ПАУ на сорбенте из растворов этанол–вода и ацетонитрил–вода в соотношении органической и водной фаз 40 : 60 об. %. Установлено, что с увеличением числа атомов углерода в молекуле ПАУ адсорбция растворенных веществ увеличивается. Изучено влияние температуры на адсорбцию ПАУ из растворов. Рассчитаны кажущиеся дифференциальные изостерические теплоты адсорбции ПАУ из растворов.

Адсорбция веществ из водных растворов на различных сорбционных материалах лежит в основе твердофазной экстракции, которая в настоящее время является перспективным и широко используемым методом пробоподготовки в анализе экотоксикантов. В литературе представлено большое количество работ [1–3] по использованию адсорбентов для концентрирования из растворов полициклических ароматических углеводородов, обладающих высокой биологической активностью и оказывающих мутагенное и канцерогенное действия. Однако фундаментальные вопросы, связанные с выявлением процессов, происходящих на поверхности этих сорбентов, изучены недостаточно. Установление природы взаимодействия в системе адсорбат–адсорбент и определение некоторых термодинамических характеристик адсорбции позволяют оценить эффективность использования сорбента для дальнейшего извлечения и фракционирования ПАУ из воды.

Настоящая работа посвящена изучению адсорбции некоторых ПАУ (нафталина, флуорена, фенантрена, антрацена, пирена и бенз(а)антрацена) на гидрофобном полимерном сорбенте Separon BD из растворов статическим методом. Непосредственное определение содержания ПАУ, обладающих крайне малой растворимостью в воде, после адсорбции их из водного раствора затруднительно без проведения стадии предварительного концентрирования, которая, в свою очередь, вызывает увеличение погрешности измерения равновесной концентрации. Поэтому исследование адсорбции ПАУ на поверхности сорбента Separon BD проводили из водных растворов органических растворителей – ацетонитрила и этанола, которые повышают растворимость изучае-

мых компонентов и неограниченно смешиваются с водой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались индивидуальные вещества (нафталин, флуорен, фенантрен, антрацен, пирен, бенз(а)антрацен) марки “х. ч.”. Этиловый спирт и ацетонитрил марки “ос. ч.” для ВЭЖХ применяли без дополнительной очистки. Полимерный сорбент Separon BD (сополимер дивинилбензола с бутилметакрилатом; фракция 0.15 мм) фирмы Tessek (Прага) предварительно очищали растворителями в аппарате Сокслета.

Адсорбционные измерения осуществляли статическим методом в соответствии с методикой [4]. Термостатирование растворов проводили на термостате UTU-4 (Польша). Содержание компонентов в растворе до и после адсорбции контролировали на жидкостном хроматографе “Хром” в обращенно-фазовом варианте на колонке Separon SG C₁₈ (150 × 4 мм) с УФ-детектором. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрил–вода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции индивидуальных ПАУ на сорбенте Separon BD из раствора этанол–вода (40 : 60 об. %) при 15°C. Во всех случаях, за исключением адсорбции нафталина (на рис. 1 представлен только начальный фрагмент изотермы адсорбции нафталина), начальные участки изотермы адсорбции ПАУ из водно-этанольного раствора характеризуются резким подъемом и более плавным повышением адсорбции при дальнейшем увеличении концент-

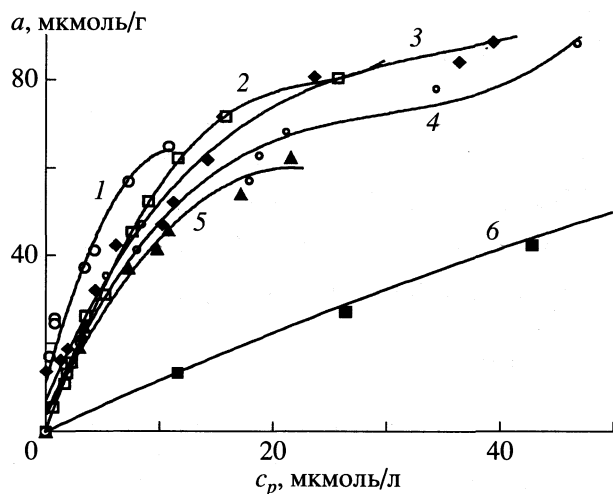


Рис. 1. Изотермы адсорбции ПАУ на сорбенте Sерагон ВД из раствора этанол-вода (40 : 60 об. %) при 15°C: 1 – бенз(а)антрацен; 2 – антрацен; 3 – фенантрен; 4 – флуорен; 5 – пирен; 6 – нафталин.

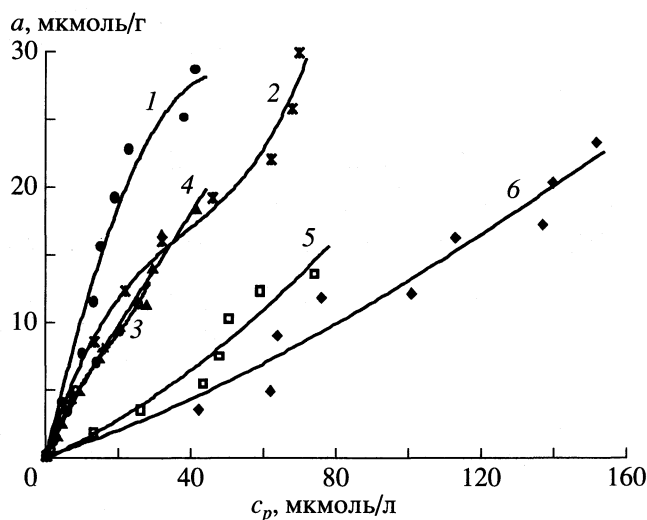


Рис. 2. Изотермы адсорбции ПАУ на сорбенте Sерагон ВД из раствора ацетонитрил-вода. Обозначения см. рис. 1.

рации адсорбата в растворе. В области значений $c_p < 5$ мкмоль/л наклон начальных участков изотерм адсорбции антрацена, фенантрена, пирена и флуорена практически совпадает.

При дальнейшем увеличении концентрации растворенных веществ наблюдается различие в ходе изотерм адсорбции ПАУ. Изотерма адсорбции бенз(а)антрацена проходит выше и круче, чем изотермы адсорбции других веществ, что обусловлено более сильным межмолекулярным взаимодействием данного компонента с поверхностью сорбента. Наряду с дисперсионным характером адсорбции нафталина имеет место значительное проявление взаимодействия растворенного вещества и растворителя, в результате чего уже в начальной области изотерма адсорбции нафталина располагается ближе к оси равновесной концентрации.

При адсорбции из раствора ацетонитрил-вода наблюдается плавное изменение величины адсорбции a с ростом концентрации (рис. 2). Изотермы адсорбции нафталина и флуорена в отличие от других ПАУ располагаются ближе к оси равновесной концентрации. Изотермы адсорбции антрацена и его ангулярного изомера фенантрена совпадают в изученном интервале концентраций.

Сопоставление изотерм адсорбции ПАУ из различных растворов показало, что адсорбция растворенных компонентов из смеси ацетонитрил-вода резко падает по сравнению с адсорбцией этих же компонентов из водноэтанольного раствора при одинаковом соотношении органического растворителя и воды (40 : 60 об. %). Уменьшение энергии неспецифического взаимодействия молекул ПАУ с неполярным сорбентом, видимо, связано с увеличением растворимости ПАУ

в растворе ацетонитрил-вода в 6–9 раз по сравнению с растворимостью в смеси этанол-вода.

Исследования показали, что с увеличением числа атомов углерода в молекуле ПАУ адсорбция компонентов из раствора ацетонитрил-вода (40 : 60 об. %) так же как и из раствора этанол-вода (40 : 60 об. %) возрастает. Плоские молекулы ПАУ ориентированы параллельно поверхности сорбента, так как при этом наибольшее число атомов углерода в молекуле адсорбата находится на самом близком расстоянии от атомов углерода на поверхности сорбента, что отвечает условию максимальной интенсивности дисперсионного взаимодействия [5].

Однако данная корреляционная зависимость нарушается при адсорбции пирена из водноэтанольного раствора. В области средних заполнений изотерма адсорбции пирена располагается ниже изотермы адсорбции флуорена. Это может быть связано с проявлением специфического взаимодействия молекул пирена с ассоциированными частицами “молекула этанола – молекула воды”, которое обусловлено взаимодействием π -электронов адсорбата с положительным зарядом диполя растворителя [6]. При этом взаимодействие тем больше, чем компактнее “облако” π -электронов и больше различие в электронных состояниях атомов углерода в молекулах ПАУ.

Экспериментальные данные, полученные из адсорбционных измерений, обрабатывались с помощью различных эмпирических уравнений изотерм адсорбции, дающих представление о полимолекулярной структуре адсорбированной фазы. Изотермы адсорбции ПАУ на сорбенте Sерагон ВД из раствора ацетонитрил-вода (40 : 60) достаточно хорошо подчиняются уравнению Фрейндли-

ха. Изотермы адсорбции ПАУ из водноэтанольного раствора спрямляются в координатах уравнения БЭТ [2]. Значения коэффициента корреляции находятся в интервале 0.93–0.99.

Адсорбция растворенных веществ существенно зависит от их растворимости и изменения растворимости веществ с температурой (рис. 3). Адсорбционные измерения, проведенные в температурном интервале 15–45°C, показали, что с увеличением температуры адсорбция ПАУ на сорбенте Separon BD как из водноэтанольного, так и из водноацетонитрильного растворов падает, что позволяет судить о физическом характере адсорбции. Это вызвано как уменьшением константы адсорбционного равновесия, так и увеличением растворимости ПАУ в данных растворах.

Известно, что адсорбция из растворов имеет вытеснительный характер, поэтому тепловые эффекты при адсорбции из раствора по существу отражают лишь сумму теплоты адсорбции растворенного компонента и теплоты десорбции адсорбированного растворителя [5]. Хотя изостерические теплоты адсорбции компонентов из растворов, найденные по данным адсорбционного равновесия, и не являются собственно тепловыми эффектами [7], непосредственно измеряемыми в калориметре, однако они позволяют оценить прочность адсорбции ПАУ и установить влияние природы органического растворителя в водном растворе на силу межмолекулярного взаимодействия в изучаемой адсорбционной системе. Кажущиеся дифференциальные изостерические теплоты адсорбции $Q_{из}$ при разных величинах удельной адсорбции a вычисляли по уравнению Клаузиуса–Клапейрона, приняв коэффициент активности предельно разбавленных растворов гидрофобных ПАУ равным единице.

На рис. 4 сопоставлены зависимости кажущейся дифференциальной изостерической теплоты адсорбции от величины адсорбции ПАУ из водноэтанольного раствора. Начальные величины теплоты $Q_{из}$ ангулярно аннелированных ката-конденсированных соединений бенз(а)антрацена и, в несколько меньшей степени, фенантрена имеют более высокие величины по сравнению с начальными значениями теплот адсорбции других ПАУ. Формы кривых имеют достаточно сложный характер, что, вероятно, является результатом различия интенсивности взаимодействий адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат по мере заполнения адсорбционного слоя. С увеличением адсорбции теплота $Q_{из}$ бенз(а)антрацена резко падает, тогда как значения теплот $Q_{из}$ наиболее компактных молекул (таких как нафталин, флуорен и пирен) в области малых и средних заполнений изменяются незначительно. При дальнейшем увеличении a кажущаяся дифференциальная изостерическая теплота адсорбции ПАУ увеличива-

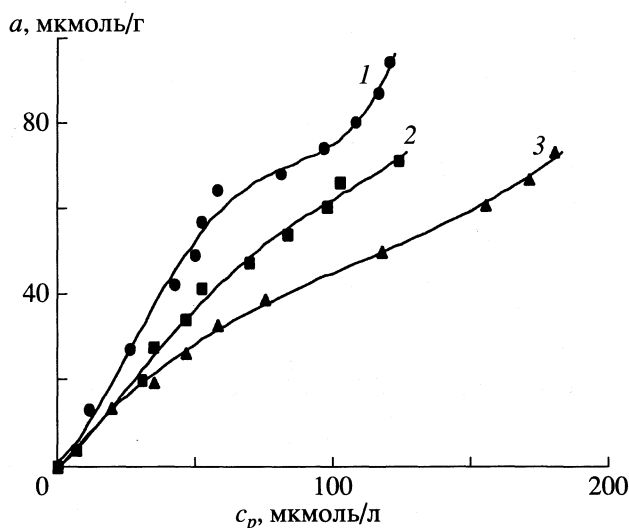


Рис. 3. Изотермы адсорбции нафталина на сорбенте Separon BD из раствора этанол–вода (40 : 60 об. %) при 15 (1), 25 (2) и 35°C (3).

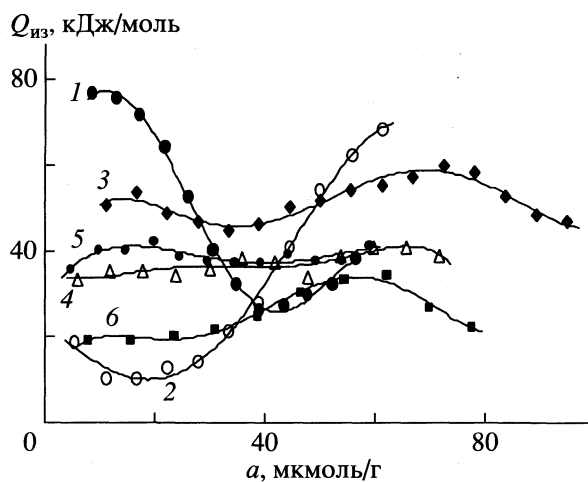


Рис. 4. Зависимости изостерической теплоты адсорбции от величины адсорбции ПАУ на сорбенте Separon BD из раствора этанол–вода (40 : 60). Обозначения см. рис. 1.

ется, приближаясь к максимальным значениям, причем максимум на кривых соответствуют перегибам на изотермах адсорбции растворенных веществ (рис. 1, 4). Это, вероятно, связано с тем, что с увеличением концентрации ПАУ в растворе растет доля поверхности сорбента, занятой молекулами ПАУ, и с усилением взаимодействия между ними в адсорбционном слое. При переходе преимущественно к заполнению последующего молекулярного слоя теплота $Q_{из}$ падает.

Кажущиеся изостерические теплоты адсорбции, полученные при использовании ацетонитрила в качестве органического растворителя в водном растворе, имеют несколько другие значения.

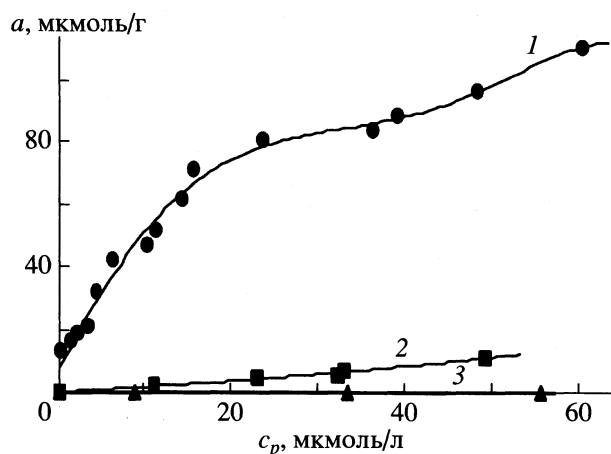


Рис. 5. Изотермы адсорбции фенантрена на сорбенте Separon BD при 15°C из растворов: 1 – этанол–вода (40 : 60 об. %); 2 – этанол–вода (80 : 20 об. %); 3 – этанол.

Так адсорбция ПАУ на сорбенте Separon BD из смеси ацетонитрил–вода (40 : 60 об. %) характеризуется меньшими величинами $Q_{из} = 5\text{--}20$ кДж/моль, которые соответствуют, согласно [5], значениям теплот $Q_{из}$ слабо адсорбирующихся веществ из растворов ПАУ, в отличие от адсорбции из водноэтанольного раствора, для которой $Q_{из}$ достигает 40–75 кДж/моль (характерной для хорошо адсорбирующихся веществ).

Таким образом, адсорбция растворенных веществ существенно зависит от природы органи-

ческого растворителя, входящего в состав водного раствора, и, как следствие, от изменения полярности раствора. В качестве примера на рис. 5 представлены изотермы адсорбции фенантрена из растворов с различным содержанием этанола. При увеличении концентрации воды в смеси адсорбция фенантрена возрастает. Это, вероятно, связано с усилением гидрофобного взаимодействия молекул ПАУ с неполярным адсорбентом при уменьшении содержания органического компонента в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов А.И., Вольнец Н.Ф., Костюк И.О. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 9. С. 1462.
2. Крылов А.И., Костюк И.О., Вольнец Н.Ф. // Там же. 1995. Т. 50. № 5. С. 543.
3. Кудашева Ф.Х., Майстренко В.Н., Бейгул Н.А., Валинурова Э.Р. // Баш. хим. журн. 1999. Т. 6. № 2–3. С. 81.
4. Практические работы по адсорбции и газовой хроматографии / Под ред. А.В. Киселева. М.: Изд-во МГУ, 1968. 285 с.
5. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наукова думка, 1977. С. 224.
6. Горбачевский А.Я., Киселев А.В., Никитин Ю.С., Пятыхин А.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 4. С. 364.
7. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 144 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ АЗОТА ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНОМ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 25 МПа

© 2001 г. Ан. А. Прибылов, Ал. А. Прибылов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 11.07.2000 г.

Измерены изотермы избыточной сорбции азота на поливинилтриметилсилане при температурах 298, 303 и 308 К и давлениях до 25 МПа. Определен адсорбционный объем для данной системы и рассчитаны изотермы абсолютной сорбции.

В настоящее время в различных технологических процессах для разделения смесей газов и жидкостей широко используются мембраны из полимерных материалов. Как правило, эти процессы идут при повышенных давлениях газов и жидкостей. Важную роль в процессе проницаемости и селективности мембранных материалов играют равновесные параметры сорбции газов и жидкостей на этих материалах. Поэтому изучение сорбции этих веществ (сорбтивов) при высоких давлениях представляет существенный научный и прикладной интерес. Сорбция газов и паров на различных сорбентах связана с различной степенью лабильности структуры сорбентов. Даже при адсорбции на кристаллических сорбентах (цеолитах) наблюдается изменение параметра элементарной ячейки или меняется кристаллографическое положение катионов, входящих в структуру решетки цеолита. Последнее фиксируется рентгенографическим методом [1], а изменение размеров сорбента – дилатометрическим методом [2]. Однако такие изменения сорбента незначительны и обратимы, а измеренные изотермы сорбции и десорбции на такого типа сорбентах воспроизводимы. В сорбционных исследованиях газов на микропористых углеродных сорбентах наблюдается невоспроизводимость изотерм сорбции при повторных измерениях в случае достижения измеряемых равновесных давлений ~100 МПа, что связано с лабильностью структуры сорбента [3]. По-видимому, в большей степени это относится и к сорбции на полимерных материалах.

Избыточные изотермы сорбции газов, измеренные при высоких давлениях сорбтивов на различных по химическому составу и структурным свойствам сорбентах не только количественно, но и качественно отличаются от изотерм сорбции полного содержания, например [4]. Настоящая работа посвящена исследованию сорбции азота на полимерном материале – поливинилтриметилсилане (ПВТМС).

Цель исследования – изучение лабильности ПВТМС на базе сорбционных данных, измеренных при давлениях до 25 МПа, и переход от измеряемых избыточных величин сорбции (Γ) к сорбции полного содержания (a).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбтива нами был взят поверочный газ–азот. Навеска откаченного образца ПВТМС составляла 4.199 г. Измерение сорбции проводилось на разработанной нами объемно-весовой установке, принципиальная схема которой показана на рис. 1. В металлическую ампулу (1) объемом $V_{\text{амп}} = 16.54 \pm 0.02 \text{ см}^3$ помещался адсорбент. Ампула (1) подвешивалась к рычажным аналитическим весам (ВРЛ-200) (2). Газ к сорбенту подавался через вентиль (6) и тонкий металлический капилляр диаметром 1 мм (4), свитый в пружину, благодаря чему абсолютная чувствитель-

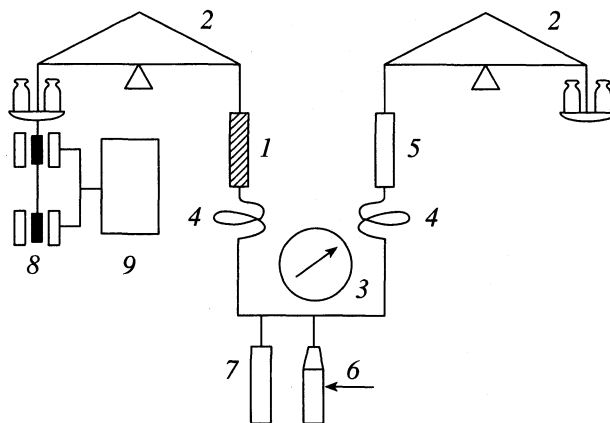


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – ампула с сорбентом, 2 – коромысловые весы, 3 – манометр, 4 – капилляр, 5 – ампула весового манометра, 6 – вентиль, 7 – балластная емкость, 8 – катушки датчика и электрической компенсации весов, 9 – электронный блок весов.

ность такой весовой системы составляла 0.3 мг. Объем пустой ампулы (1) со спиралью определялся по массе газа (N_2 и Kr) и по pVT данным этих газов в диапазоне давлений 1.6–10 МПа. Изменение веса фиксировалось электронной системой (8, 9). Температура образца определялась по ЭДС хромель-копелевой термопары, прижатой к середине ампулы (1), ЭДС фиксировалась прибором Ш-300. Ампула (1) находилась в термостате, нагреватель которого подключался к ВРТ-2. Точность поддержания температуры образца составляла ± 0.1 К, а температурный градиент по ампуле в измеряемом нами диапазоне (298–308 К) был не больше ± 0.1 К.

Давление в системе определялось двумя манометрами: эталонным манометром (3) на 250 кгс/см² с классом точности 0.15 и весовым манометром, который работает по такому же принципу, как и сама сорбционная установка с абсолютной чувствительностью ± 0.5 мг. Методика измерений позволяла одновременно определять величину сорбции, давление и плотность сорбтива в газе при фиксированной температуре. В тех случаях, когда температура сорбера отличалась от температуры манометра, плотность сорбтива и давление в системе определялась по уравнению состояния [5]. Благодаря относительно большому объему ампулы (5) весового манометра (13.157 см³) точность значений измеряемой плотности азота при адсорбционном равновесии ρ_r в области низких давлений была не хуже 0.5%, а при более высоких давлениях точность увеличивалась.

Давление азота вычисляли по значениям ρ_r и T в манометре, используя многоконстантное уравнение состояния азота $F = (p, \rho_r, T)$ [5]. Во всем диапазоне измеряемых давлений азота ошибка определения их величины по этому уравнению составляла не более 0.5%. Давление выше 100 кгс/см² создавалось в заготовительной части установки методом термокомпрессии.

Изотермы сорбции измерялись при трех температурах 298, 303 и 308 К. Измерения проводились в следующем порядке: 1 – при 298 К измерялась изотерма сорбции, 2 – изотерма десорбции (298 К), 3 – изотерма сорбции (298 К), 4 – изотерма сорбции при 303 К, 5 – изотерма сорбции при 308 К, 6 – при 303 К изотерма десорбции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде чем производить объемным методом измерение изотерм сорбции газов или паров на твердых сорбентах, к которым можно отнести и исследуемый нами стеклообразный полимерный материал, необходимо провести калибровку сорбционной аппаратуры, в результате которой, по существу, находится граница раздела фаз. Традиционно при калибровке используют He, считая, что при комнатных температурах и низких давле-

ниях он практически не сорбируется, т.е. в любой точке ампулы с сорбентом плотность He одинакова. В этом случае определяют доступный объем (V_d) для атомов He, а граница раздела фаз проходит между поверхностью сорбента и сорбируемым веществом (адсорбатом). Измеряемые величины сорбции при этом являются избыточными (Γ)

$$\Gamma = \frac{m - V_d \rho_r}{M_{ад}}, \quad (1)$$

здесь m – масса газа, поступающая в ампулу с сорбентом, ρ_r – плотность равновесной газовой фазы, $M_{ад}$ – масса сорбента. В принципе желательно провести калибровку прибора по сорбтиву, с которым проводится исследование, поскольку доступные объемы V_d для молекул сорбтива и атомов гелия могут отличаться в силу их различных размеров [6], что естественно отразится на рассчитываемых величинах сорбции Γ (1). Нами был предложен путь нахождения V_d , не по He, а по тому газу, с которым проводятся сорбционные исследования [6]. В основе этого подхода лежит такое же положение, как и при калибровке по He, т.е. достигается состояние, когда плотность газа во всех точках ампулы с сорбентом одинакова, но не при низких давлениях, а уже при высоких равновесных давлениях сорбтива.

Мы применяем в исследовании объемно-весовой метод измерений и согласно балансу масс масса газа (m), поступающая в ампулу с сорбентом, частично сорбируется (m_a – адсорбат), а другая ее часть (m_r – сорбтив) занимает все оставшееся пространство в ампуле с плотностью газа ρ_r , находясь в равновесии с сорбированной фазой

$$m = m_a + m_r. \quad (2)$$

Сорбируемая масса газа m_a , естественно, занимает некоторый адсорбционный объем (W). Под адсорбционным объемом W будем понимать пространство вблизи поверхности сорбента (в нашем случае полимерного материала), а также суммарный объем микропустот (микропор) в сорбенте, если их размер соизмерим с размерами молекул газа, где плотность вещества (ρ_a) значительно отличается от плотности равновесной газовой фазы ρ_r . Тогда выражение (2) можно представить следующим образом

$$m = V_r \rho_r + W \rho_a. \quad (3)$$

В свою очередь выражение (3) можно написать в виде

$$m/\rho_r = V = V_r + W \rho_a/\rho_r \quad (4)$$

и в области высоких давлений адсорбтива, когда достигается такое состояние, при котором $\rho_a \approx \rho_r$, получим

$$V = V_d = V_r + W. \quad (5)$$

На графике в координатах $m/\rho_r = F(p)$ должен быть горизонтальный участок с $V \cong V_d$. При этом объем ампулы с сорбентом, который определяется из калибровки, будет равен сумме двух объемов. Однако только для узкого класса кристаллических сорбентов может быть вычислен адсорбционный объем W , который совпадает с его кристаллографическими данными, и то с поправкой на размер молекулы [6], в результате чего удастся разложить сумму (5) на составляющие. Во всех других случаях при расчете изотерм сорбции используют значение V_d , получая при этом избыточные величины (Γ). Преимущество такой калибровки заключается еще и в том, что она не является отдельной операцией, а определение V_d производят одновременно с измерением самой изотермы сорбции. Если интервал измеряемых давлений мал и горизонтальный участок на изотерме отсутствует (рис. 2), то находят предел аппроксимирующей функции

$$V = m/\rho_r = B_0 + B_1/f + B_2/f^2 + B_3/f^3. \quad (6)$$

Здесь $B_0 = V_d$ и B_i – параметры, которые подбираются в процессе обработки экспериментальных данных, а f – летучесть.

Полученное этим способом значение доступного объема исследуемой сорбционной системы поливинилтриметилсилан – азот для трех температур (298, 305 и 308 К) в среднем составило $V_d = 12.00 \pm 0.02$ см³. Третий путь нахождения V_d состоит в том, что из известного объема пустой ампулы $V_{амп}$ вычитают объем помещенного в нее сорбента $V_{ад}$ с массой $M_{ад}$ и известной плотностью $\rho_{ад}$, т.е.

$$V_d = V_{амп} - V_{ад} = V_{амп} - M_{ад}/\rho_{ад}. \quad (7)$$

Однако, как отмечает автор монографии [7]: "... удивительно, что нет точных и надежных сводок экспериментальных данных о плотностях полимеров". В нашем случае по известным данным: объему ампулы ($V_{амп} = 16.54$ см³), массе сорбента ($M_{ад} = 4.199$ г) и значению V_d (12 см³) – находилась плотность $\rho_{ад}$ ПВТМС, которая составила

$$\rho_{ад} = M_{ад}/(V_{амп} - V_d) = 0.92 \pm 0.025 \text{ г/см}^3. \quad (8)$$

В [8] методом флотации было определено значение плотности ПВТМС ($\rho_{ад} = 0.89$ г/см³), которое ниже значения плотности, определенной в нашем эксперименте. В этом методе в качестве жидкости, в которую погружался исследуемый полимер, использовался раствор дистиллированная вода – изопропанол. За значение плотности полимерного материала принимали середину интервала концентраций раствора, при которых полимер всплывал и тонул. Если в сорбенте помимо микропустот (микропор) имеются также поры

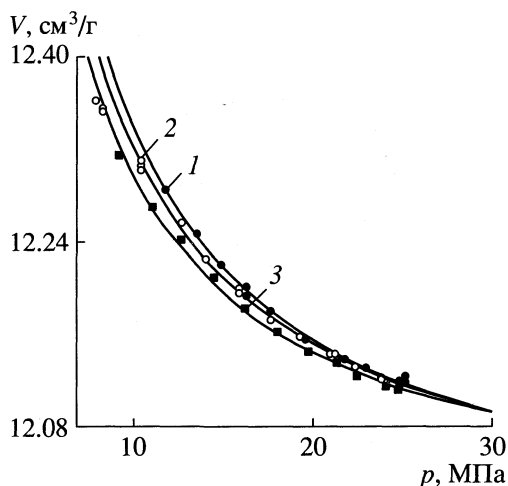


Рис. 2. Калибровочные кривые для определения доступного объема V_d : 1 – 298 К, 2 – 303 К, 3 – 308 К.

размером от десятков до ~200 нм, то в проведении такого эксперимента следует учитывать, что при погружении сорбента в несмачивающуюся жидкость из-за поверхностного натяжения жидкости (σ) и угла смачивания $\cos(\varphi)$, продвижение жидкости в этих порах будет зависеть от равновесного давления (p), например [9]. Поскольку определение плотности полимерного материала проводилось при атмосферном давлении, то существует вероятность того, что жидкость не полностью заполнила поры, это должно привести к уменьшению плотности сорбента ($\rho_{ад}$). Если использовать значение $\rho_{ад} = 0.89$ г/см³ [8], тогда по (8) получится значение $V_d = 11.82 \pm 0.03$ см³, что приблизительно на 1.5% меньше, чем было получено из нашей калибровки $V_d = 12.00 \pm 0.02$ см³. Однако в силу малой величины сорбции и большой плотности газа при высоких давлениях такое расхождение в V_d может существенно сказаться на рассчитываемой изотерме сорбции.

Рассмотрим поведение изотерм в порядке их измерения. После измерения изотермы сорбции (1) при 298 К измерялась изотерма десорбции (2) и затем повторно при этой же температуре сорбционная изотерма (3) (рис. 3). Изотерма сорбции (1) не совпадает с изотермой десорбции (2), которая лежит выше, однако повторно измеренная изотерма сорбции (3) практически легла на изотерму десорбции (2). Это свидетельствует о том, что во время измерения изотермы сорбции (1) при давлениях ~15 МПа с полимерным материалом произошли необратимые изменения. При этом, как видно из рис. 3, возросла величина сорбции, что эквивалентно увеличению сорбционного объема W .

По существу, изотерму (1) нельзя относить к изотерме сорбции в силу того, что каждая часть ее

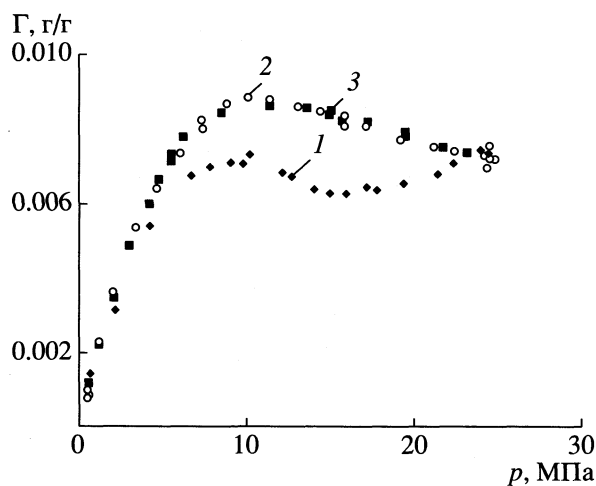


Рис. 3. Изотермы избыточной сорбции азота при 298 К на ПВТМС в порядке их измерения: 1 – сорбция, 2 – десорбция, 3 – сорбция.

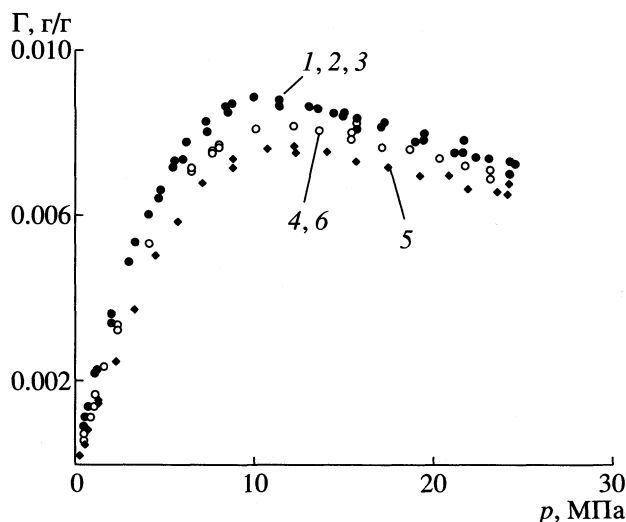


Рис. 4. Изотермы избыточной сорбции азота на ПВТМС. Измерения проводились в следующем порядке: 1 – изотерма сорбции (298 К), 2 – изотерма десорбции (298 К), 3 – изотерма сорбции (298 К), 4 – изотерма сорбции (303 К), 5 – изотерма сорбции (308 К), 6 – изотерма десорбции (303 К).

соответствует как бы двум различным сорбентам: до 15 МПа – одному сорбенту, а выше 15 МПа – другому. Такие изотермы, рассчитанные с постоянным объемом V_d для всего интервала измеряемых давлений, полезны для определения возможных структурных изменений сорбентов под воздействием давлений и температур. В дальнейшем измерялись изотермы сорбции при 303, 308 К и в конце – изотерма десорбции при 303 К (рис. 4). Изотермы сорбции и десорбции при 303 К хорошо совпадают друг с другом, т.е. здесь также не наблюдается никаких изменений с полимерным материалом.

Поскольку из сорбционных измерений получают избыточные величины (Γ), то рассчитываемые для таких систем термодинамические параметры: изостерическая теплота сорбции, дифференциальная теплоемкость адсорбата – совпадают с калориметрическими данными только при низких давлениях, а при измерениях в области высоких давлений эти параметры становятся настолько большими, что не отвечают реальному процессу сорбции, например [4]. Большинство молекулярно-статистических моделей и предложенные механизмы сорбции основаны на понятии полного содержания адсорбата (a). Кроме того, все спектроскопические методы (ИК, ЯМР и т.д.) да и сама промышленная технология имеет дело с полным содержанием адсорбата (абсолютной сорбцией). Поэтому знание адсорбционного объема W для сорбционной системы позволяет перейти от экспериментально измеряемых величин избыточной сорбции к полному содержанию адсорбата через универсальную зависимость

$$a = \Gamma + p_{\Gamma} W, \quad (9)$$

а величины абсолютной сорбции рассчитываются по уравнению

$$a = (m - p_{\Gamma} V_{\Gamma}) / M_{\text{ад}}. \quad (10)$$

Здесь $V_{\Gamma} = V_d - W M_{\text{ад}}$. В [8], где исследовалась сорбция различных газов и паров на ПВТМС, предполагалось, что сорбция этих веществ происходит в микропустотах (микропорах) сорбента, размер которых соизмерим с размером молекул. Для таких сорбционных систем разработан метод определения сорбционного объема, основанный на уравнении Дубинина–Радушкевича [10]. Однако этот метод применим только в случае сорбции паров. Нами развивается метод определения сорбционного объема для сорбции газов [11], который основан на соотношении (9). В этом методе используется экспериментально полученная избыточная изотерма сорбции $\Gamma(p)$ при высоком давлении и уравнение сорбции полного содержания (абсолютной сорбции) $a(p)$, которое необходимо выбрать таким, чтобы оно отвечало механизму сорбции исследуемой системы. Если предположить, что в исследуемой системе азот – поливинилтриметилсилан молекулы газа, сорбированные в одной микропоре, не взаимодействуют с молекулами, находящимися в других микропорах полимера (принцип независимости), то можно использовать уравнение, в основу которого положен именно этот принцип. Такое уравнение абсолютной сорбции (УАС) было получено из статистической термодинамики [12]

$$a = \frac{N}{B} = \frac{\lambda Q_1 + 2\lambda^2 Q_2 + \dots + m\lambda^m Q_m}{1 + \lambda Q_1 + \lambda^2 Q_2 + \dots + \lambda^m Q_m}, \quad (11)$$

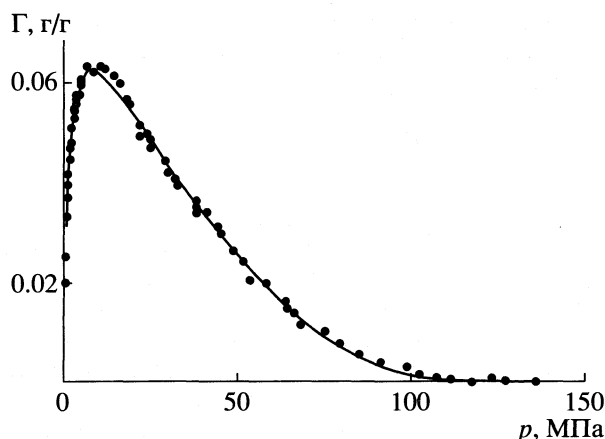


Рис. 5. Изотерма избыточной адсорбции азота на цеолите NaA при 305 К; линия – рассчитанная изотерма избыточной адсорбции при определении W с использованием уравнений (13).

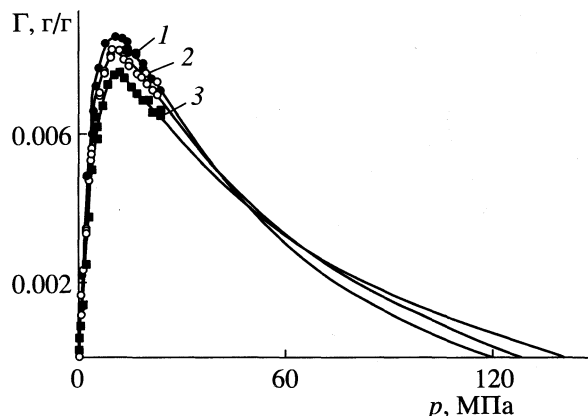


Рис. 6. Избыточные изотермы сорбции азота на ПВТМС при температурах: 1 – 298 К, 2 – 303 К, 3 – 308 К. Линии – избыточные изотермы сорбции, рассчитанные при определении W с использованием уравнения (13).

где $\lambda = e^{\mu/kT}$ – абсолютная активность, μ – химический потенциал равновесной газовой фазы; $Q_j(T) = \sum \exp\{-\epsilon_i(j)/kT\}$ – статистическая сумма j молекул, сорбированных в одной микропоре сорбента. Суммирование проводится по всем молекулам j и по их состояниям с энергией ϵ_i ; N – полное количество сорбированных молекул в сорбенте, B – количество микропор (микропустот). Обычно изотерму сорбции представляют в координатах (a, f) , а не (a, λ) , в связи с чем коэффициенты выражения (11) могут быть определены через $Q_j(T) = C_j(T)f^j$, используя зависимость

$$\ln \lambda = \mu/kT = \ln f + \mu_0(T)/kT. \quad (12)$$

Коэффициенты $\{C_j\}$, как и $\{Q_j\}$, зависят только от температуры, поэтому выражение (11) может быть использовано как ниже, так и выше критической температуры. Термическое уравнение сорбции (11) можно представить в виде

$$a(f) = C_0 \frac{C_1 f + 2C_2 f^2 + \dots m C_m f^m}{1 + C_1 f + C_2 f^2 + \dots C_m f^m}, \quad (13)$$

где f – летучесть равновесной газовой фазы, $C_0 = 1/B$, B – количество пор (микропустот) в единичной массе сорбента, $C_1 \dots C_m$ – коэффициенты для данной системы, m – максимальное количество сорбированных молекул в одной поре.

В нашем подходе при решении уравнения (9) методом нелинейной регрессии (симплекс-метод и метод Ньютона) для экспериментальных точек ($\Gamma_{\text{эксп}}$) изотермы подбираются коэффициенты выражения (13) и значение W при i -м значении p , таким образом, чтобы рассчитанное значение $\Gamma_{\text{рас}}$ совпадало с $\Gamma_{\text{эксп}}$ в пределах ошибки эксперимента. Этот метод был апробирован на ряде сорбционных систем, которые включали как монопоори-

стые адсорбенты типа цеолитов Rho и NaA, так и микропористый уголь CMS, имеющий поры различного размера, а в качестве сорбтивов – газы CH_4 , Ar, Kr, N_2 [13, 14, 4, 3]. Во всех случаях рассчитываемые по этому методу W хорошо совпадали с результатами, полученными для этих систем другими независимыми методами.

Для исследуемой системы сорбционный объем, рассчитанный с использованием уравнения (13) и изотермы $T = 298$ К (2), составил $W = 0.0216 \pm 0.0028 \text{ см}^3/\text{г}$, а для изотермы $T = 298$ К (3) – тире $W = 0.0212 \pm 0.0035 \text{ см}^3/\text{г}$, т.е. для 298 К средний объем составляет $\langle W \rangle = 0.0214 \pm 0.0035 \text{ см}^3/\text{г}$. Для изотермы $T = 303$ К – $W = 0.0221 \pm 0.0025 \text{ см}^3/\text{г}$, а для $T = 308$ К – $W = 0.0211 \pm 0.004 \text{ см}^3/\text{г}$, т.е. среднее значение по трем температурам $\langle W \rangle = 0.0215 \pm 0.0037 \text{ см}^3/\text{г}$. Как видно из приведенных данных, значения W для всех температур в пределах ошибок совпадают. Для получения этих значений в уравнение (13) достаточно было использовать члены со степенью не выше, чем четыре.

Поскольку в данном методе рассчитывается изотерма избыточной сорбции, то косвенным подтверждением правильности полученного результата может служить поведение рассчитываемых изотерм избыточной сорбции, экстраполированных в область высоких давлений. При сорбции газов на различных сорбентах [3, 4, 11, 13, 14] в области высоких давлений поведение изотерм сорбции в значительной степени определяются параметрами газовой фазы. Измеренные при давлениях ≥ 100 МПа избыточные изотермы сорбции стремятся даже к нулю, т.е. при этих давлениях сорбент не оказывает никакого влияния на процесс сорбции, а плотность адсорбата в порах сорбента при этих давлениях равна плотности равновесной газовой фазы (9). Учитывая вышесказанное, можно предположить, что характер изменения

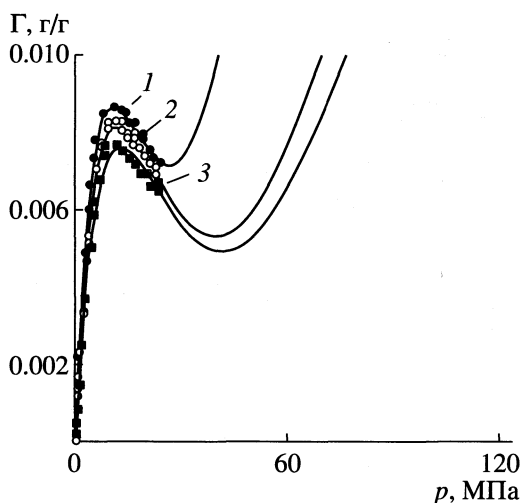


Рис. 7. Избыточные изотермы сорбции азота на ПВТМС при температурах: 1 – 298 К, 2 – 303 К, 3 – 308 К. Линии – избыточные изотермы сорбции рассчитанные при определении W с использованием уравнения (14).

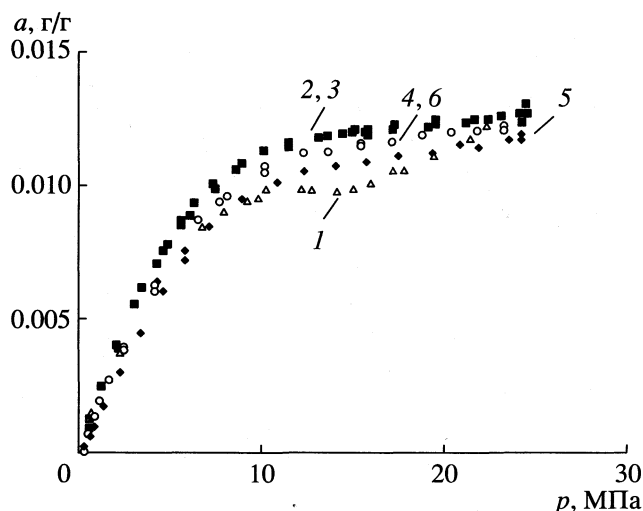


Рис. 8. Изотермы абсолютной сорбции азота на ПВТМС. Обозначения см. рис. 4.

изотерм сорбции азота на полимерном материале или на другом сорбенте в области высоких давлений должны быть аналогичны. Это видно, например на рис. 5, где представлена изотерма сорбции азота на цеолите NaA при 305 К.

На рис. 6 показаны избыточные изотермы сорбции для исследуемой системы. Сплошные линии на этих рисунках относятся к рассчитываемым избыточным изотермам сорбции при определении W вышеуказанным методом, когда используется УАС (13). Как видно на рис. 5, 6, характер поведения изотерм сорбции этих систем аналогичен, а значения $\Gamma \cong 0$ достигаются приблизительно при одном и том же равновесном давлении газа.

При сорбции различных веществ на полимерных материалах широко используется двучленное уравнение сорбции

$$a = C_0 p + C_1 p / (1 + C_2 p), \quad (14)$$

где C_0 , C_1 , C_2 – коэффициенты уравнения.

Полученные значения W по этому же методу с использованием уравнения (14) и экспериментальных, избыточных изотерм сорбции составили: для 298 К – $W(2) = 0.783$, $W(3) = 0.59$, $W(303 \text{ К}) = 0.47$ и $W(308 \text{ К}) = 0.371 \text{ см}^3/\text{г}$. Эти значения значительно больше, чем величины W , рассчитанные с использованием уравнения (13). Кроме того, при определении W рассчитанные избыточные изотермы сорбции азота на полимерном материале с использованием УАС (14) в случае экстраполяции их к высоким давлениям (рис. 7) качественно отличаются от поведения изотерм, когда для их расчета используется УАС (13). Такое увеличение сорбции при высоких давлениях, по-видимому, связано не с процессом сорбции, а с тем, что уравнение (14) не во всей области измеряемых равновесных давлений правильно описывает этот процесс.

Подтверждением корректного выбора уравнения (13) для определения W исследуемой системы могло бы также служить сравнение величин сорбции азота и W исследуемой системы и системы N_2 –NaA. Такое сравнение для этих двух сорбционных систем можно провести, поскольку различие в температурах исследуемой системы (303 К) и системы N_2 –NaA (305 К) несущественно. Для системы азот – цеолит адсорбционный объем, который определялся различными методами [6], в том числе и вышеуказанным способом, составил $W = 0.23 \text{ см}^3/\text{г}$. Эта величина приблизительно на порядок больше, чем W у исследуемой системы (см. выше), но и величины сорбции этих систем (в максимумах изотерм) различаются также сильно – в восемь раз (рис. 5, 6). Если принять во внимание, что величина сорбции азота на цеолите должна возрасти при переходе к температуре 303 К, при которой происходит сравнение двух сорбционных систем, то различие в величинах сорбции еще более увеличится.

Хорошее совпадение рассчитанных величин W у исследуемой системы для трех температур, проведенное сравнение величин сорбции и W для двух систем, а также качественное рассмотрение экстраполированных к высоким давлениям изотерм сорбции свидетельствуют о том, что выбранное УАС (13) отвечает процессу сорбции азота на полимерном материале и что в полимере, по-видимому, имеются микропоры, размер которых соизмерим с размером полостей цеолита NaA (линейный размер α -полости составляет 1.14 нм [1]).

По рассчитанному сорбционному объему $\langle W \rangle = 0.0215 \text{ см}^3/\text{г}$ для исследуемой системы были построены изотермы абсолютной сорбции (рис. 8).

Изотермы сорбции $a(p, T)$ во всем интервале измеряемых равновесных давлений являются возрастающими функциями в отличие от избыточных изотерм сорбции. На изотерме сорбции полного содержания (298 К, 1) также наблюдается область, где происходят необратимые изменения с сорбентом.

В заключение следовало бы отметить, что уравнение УАС (13), выведенное для сорбции в микропористых сорбентах, может быть использовано для описания сорбции в полимерных материалах, если эти материалы имеют поры, соизмеримые с размерами молекул. Малое значение W свидетельствует о малом количестве микропор, содержащихся в полимерном материале. Выражаем благодарность профессору Ю.П. Ямпольскому за предоставление полимерного материала и обсуждение результатов исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 779.
2. Фомкин А.А., Пулин А.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 2. С. 336.
3. Прибылов А.А., Стекли Г.Ф. // Журн. физ. химии. 1998. № 2. С. 306.
4. Прибылов А.А., Якубов Т.С. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 5. С. 1138.
5. Сычев И.И., Вассерман В.А., Козлов А.Д. Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов, 1977. С. 376.
6. Прибылов А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 3. С. 574.
7. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 414.
8. Bondar V.I., Kukharskii Yu.M., Yampolskii Yu.P. et al. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1993. V. 31. 1273.
9. Грег С., Синг К. Адсорбция удельная поверхность пористость, 2-е изд. М.: Мир, 1984.
10. Dubinin M.M. // Progr. Surface Membrane Sce. 1975. V. 9. P. 1.
11. Якубов Т.С., Шеховцова Л.Г., Прибылов А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 12. С. 2381.
12. Бакаев В.А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. С. 369.
13. Прибылов А.А., Якубов Т.С., Стекли Г.Ф. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 3. С. 568.
14. Pribylov A.A., Serpinsky V.V., Kalashnikov S.M. // Zeolites. 1991. V. 11. P. 846.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

МОДИФИЦИРОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДсорбЦИИ

© 2001 г. В. П. Шкилев

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 24.07.2000 г.

Предложено уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции на однородной поверхности, основанное на двух предположениях относительно теплот адсорбции: теплота адсорбции в первом адсорбционном слое не зависит от температуры, а теплота адсорбции в высших слоях равна теплоте конденсации адсорбата. Показано, что, если латеральные взаимодействия между молекулами, находящимися в первом адсорбционном слое, описываются в приближении молекулярного поля, то параметры полученного на основе этих предположений уравнения могут быть определены по двум экспериментальным кривым: изотерме адсорбции и изотерме дифференциальной теплоты адсорбции, соответствующим одной и той же температуре. Уравнение может использоваться для вычисления термодинамических характеристик полимолекулярного адсорбционного слоя при различных значениях температуры и давления в широком диапазоне степеней заполнения поверхности.

Существуют уравнения изотерм адсорбции на однородной поверхности, правильно передающие ход многих экспериментальных изотерм адсорбции [1, 2]. Однако попытки при помощи этих уравнений описать экспериментальные данные как по адсорбциям, так и по теплотам, как правило, оказываются неудачными [3]. Существующие уравнения основаны на чрезмерно упрощенных представлениях о свойствах адсорбционного слоя и не обладают достаточной гибкостью, поэтому они могут использоваться в качестве уравнений состояния адсорбционного слоя для реальных адсорбционных систем только в редких случаях. По-видимому, единственным уравнением, которое может систематически использоваться для этой цели, является вириальное уравнение [4]:

$$p = \Gamma \exp[C_1(T) + C_2(T)\Gamma + C_3(T)\Gamma^2 + \dots]. \quad (1)$$

Здесь p – парциальное давление адсорбата в газовой фазе, Γ – величина адсорбции, T – температура, $C_i(T)$ – коэффициенты, выражающиеся через конфигурационные интегралы.

Вириальное уравнение в противоположность уравнениям, основанным на модельных представлениях, является излишне гибким и общим, поэтому с его помощью нельзя на основе ограниченного экспериментального материала делать какие-либо предсказания о значениях термодинамических параметров адсорбционной системы вне области, в которой проводились измерения. Поскольку вириальные коэффициенты не могут быть вычислены теоретически, они, с точки зрения описания экспериментальных данных, являются подгоночными параметрами, а уравнение (1) – интерполяционной формулой, не отражающей никаких свойств реальных изотерм адсорбции. Нетрудно

убедиться в том, что любая аналитическая функция двух переменных $p = p(T, \Gamma)$, удовлетворяющая условиям $p = 0$ при $\Gamma = 0$ и $p > 0$ при $\Gamma > 0$, может быть записана в виде (1), т.е. выражение (1) является не конкретной функцией, в самой своей аналитической форме, содержащей отражение специфических свойств адсорбционных систем, а произвольной функцией двух переменных.

Более определенную форму вириальное уравнение приобретает в предположении о независимости дифференциальной теплоты адсорбции от температуры. В этом случае оно может быть записано в следующем виде [4]:

$$p = \Gamma \exp[f_1(\Gamma) + f_2(\Gamma)/RT], \quad (2)$$

где f_1 и f_2 – неопределенные функции одного переменного, подлежащие определению на основе экспериментальных данных.

Уравнение (2) уже содержит в себе конкретную информацию о том, каким образом связаны между собой параметры адсорбционной системы. Оно показывает, что при постоянной адсорбции зависимость давления от температуры имеет аррениусовскую форму. На основе этого уравнения можно определить функции f_1 и f_2 по изотерме адсорбции и теплоте адсорбции, измеренным при одной температуре, а затем вычислять значения адсорбции при других температурах. В таком виде вириальное уравнение использовалось в работах Н.Н. Авгуль с соавторами для получения уравнения состояния адсорбционного слоя на основе ограниченного экспериментального материала [4, 5].

В [4, 5] уравнение (2) использовалось для описания области преимущественного заполнения

монослоя. Но уравнение (2) не содержит никаких модельных представлений, кроме предположения о независимости теплоты адсорбции от температуры, поэтому оно может использоваться и в более широкой области заполнений, если в этой области выполняется указанное предположение. Однако в области перехода от преимущественного заполнения первого слоя к преимущественному заполнению высших слоев изотермы адсорбции и теплоты адсорбции изменяются сложным образом, поэтому описание экспериментальных данных по методике, предложенной в [4, 5], становится неэффективным. Кроме того, предположение о независимости теплоты адсорбции от температуры в этой области, по-видимому, выполняется хуже, чем в области преимущественного заполнения монослоя. Поэтому представляется целесообразным видоизменить уравнение изотермы адсорбции таким образом, чтобы оно явно учитывало специфику переходной области. В данной работе с этой целью вводятся два дополнительных предположения.

Во-первых, считается, что теплота адсорбции не зависит от температуры только в пределах первого адсорбционного слоя; в высших слоях она предполагается равной теплоте конденсации адсорбата. Известно, что это предположение хорошо выполняется во многих реальных адсорбционных системах [3]. Оно также используется при выводе некоторых изотерм полимолекулярной адсорбции (например, изотермы БЭТ).

Во-вторых, отношение числа адсорбированных молекул, находящихся в первом адсорбционном слое, к общему числу адсорбированных молекул (будем обозначать это отношение через u) предполагается зависящим только от относительного давления, а не от давления и от температуры по отдельности, т.е. предполагается, что существует функция $u(x)$, такая, что $h(p, T) = \Gamma(p, T)u(x)$. Здесь $x = p/p_0$ – относительное давление, p_0 – давление насыщенных паров адсорбата; h – количество адсорбата, находящегося в первом адсорбционном слое.

Второе предположение выполняется в некоторых моделях полимолекулярной адсорбции, в частности, в модели БЭТ, в которой функция $u(x) = 1 - x$ [6]. Кроме того, это предположение выполняется в рамках часто используемого представления о последовательном заполнении адсорбционных слоев, согласно которому, заполнение второго и последующих адсорбционных слоев начинается только после того, как заканчивается заполнение первого слоя. Действительно, в этом случае при низких давлениях адсорбированные молекулы будут располагаться только в первом адсорбционном слое, так что $u = 1$. При более высоких давлениях первый слой будет полностью заполнен, а количество адсорбата, находящегося в высших слоях (Γ_2), будет зависеть только от x , поэтому u также бу-

дет зависеть только от x . Тот факт, что величина Γ_2 зависит только от x , следует из предположения о равенстве теплоты адсорбции в высших слоях теплоте конденсации адсорбата. Это предположение означает, что чистая теплота адсорбции для высших слоев равна нулю:

$$RT^2 \frac{\partial \ln x}{\partial T} \Big|_{\Gamma_2} = 0, \quad (3)$$

а это, в свою очередь, означает, что величина Γ_2 , рассматриваемая как функция T и x , зависит только от x .

Очевидно, нет никаких оснований предполагать функцию $u(x)$ универсальной одной и той же для всех адсорбционных систем. Заранее можно полагать только то, что во всех случаях она должна быть равна единице при $x = 0$, а с ростом x монотонно убывать, оставаясь положительной. Вид этой функции для конкретной адсорбционной системы должен определяться на основании экспериментальных данных.

При сделанных предположениях интегральная теплота адсорбции может быть записана в виде суммы теплоты, выделяющейся в первом адсорбционном слое, и теплоты, выделяющейся в высших адсорбционных слоях:

$$Q = Q_1(h) + E_1(\Gamma - h), \quad (4)$$

где $Q_1(h)$ – интегральная теплота адсорбции, выделяющаяся в первом адсорбционном слое; E_1 – теплота конденсации адсорбата.

С другой стороны, в общем случае интегральная теплота адсорбции следующим образом выражается через изотерму адсорбции [4]:

$$Q = \Gamma E_1 + \int_0^x \frac{R}{x} \frac{\partial \Gamma}{\partial (1/T)} dx. \quad (5)$$

Приравнявая выражения (4) и (5), дифференцируя получающееся соотношение по x и умножая его на $u(x)$, получаем следующее дифференциальное уравнение в частных производных, которому должна удовлетворять функция $h(x, 1/T)$:

$$\frac{R}{x} \frac{\partial h}{\partial (1/T)} = u(x)[q(h) - E_1] \frac{\partial h}{\partial x}, \quad (6)$$

здесь $q(h) = dQ_1/dh$ – дифференциальная теплота адсорбции для первого слоя.

Уравнения характеристик для уравнения (6) имеют следующий вид:

$$\frac{dx}{d(1/T)} = -\frac{x}{R} u(x)[q(h) - E_1], \quad (7)$$

$$\frac{dh}{d(1/T)} = 0. \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что функция h вдоль характеристики не изменяется:

$$h = f. \quad (9)$$

Учитывая это обстоятельство, можем проинтегрировать уравнение (7). В результате получим уравнение, связывающее x и $1/T$ вдоль характеристики:

$$\ln g = C - \frac{q(h)}{RT} - \ln p_0, \quad (10)$$

здесь $g(x)$ – функция, связанная с функцией $u(x)$ с помощью уравнения $dg/dx = g/x$. Для определенности будем считать, что эта функция удовлетво-

ряет условию $\frac{dg}{dx}(0) = 1$ (точка $x = 0$, $g = 0$ является

для этого уравнения особой, так как через нее проходит бесконечное множество интегральных кривых, поэтому при $x = 0$ в качестве начального условия нужно задавать не значение функции $g(x)$, а значение ее производной). При получении уравнения (10) было учтено, что $E_1 = -Rd \ln p_0 / d(1/T)$.

Функция h не изменяется вдоль каждой характеристики, но на разных характеристиках может принимать разные значения. Разным характеристикам соответствуют разные значения константы C , следовательно, h можно рассматривать как функцию C . Выражая константу C из (10) и подставляя полученное выражение в качестве аргумента функции f в (9), находим, что изотерма адсорбции должна иметь следующий вид:

$$h = f[\ln(p_0 g(x)) + q(h)/RT]. \quad (11)$$

В этом уравнении f – функция одной переменной, конкретный вид которой так же, как и функций $u(x)$ и $q(h)$, остается неопределенным.

Функция $f(y)$ определяет вид монослойной изотермы адсорбции. При описании экспериментальных данных эта функция в частных случаях может задаваться в виде известных изотерм адсорбции, например, в виде изотермы Ленгмюра, т.е. в виде

$$f(y) = h_m \frac{b \exp y}{1 + b \exp y},$$

где h_m – емкость монослоя, b – числовой параметр, $y = \ln[p_0 g(x)] + q(h)/RT$.

Функция $q(h)$ определяет зависимость дифференциальной теплоты адсорбции от величины заполнения первого адсорбционного слоя. Поскольку для всех молекул, находящихся в первом адсорбционном слое, энергия их связи с поверхностью адсорбента одна и та же, то предполагая, что латеральные взаимодействия между адсорбированными молекулами могут быть описаны в приближении молекулярного поля, функцию $q(h)$ можно записать в виде

$$q(h) = E + \omega h,$$

где E – энергия связи молекулы адсорбата, находящейся в первом адсорбционном слое, с поверхностью адсорбента, а ω – параметр, характеризующий величину латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами.

В некоторых работах (например, в [6]) используется преобразование монослойных изотерм в полислойные при помощи функции $u(x)$, соответствующей модели ВЭТ, т.е. $u(x) = 1 - x$. Такое преобразование заключается в том, что в монослойную изотерму вместо степени заполнения монослоя подставляется произведение общей степени заполнения поверхности на $1 - x$, а вместо давления подставляется произведение давления насыщенных паров адсорбата на функцию $x/(1 - x)$ (давление насыщенных паров при этом обычно представляют в виде $p_0 = b \exp(-E_1/RT)$, где b – константа).

Вводя вместо функции $u(x)$, соответствующей модели БЭТ, неопределенную функцию $u(x)$, мы тем самым обобщаем также и способ преобразования монослойных изотерм в полислойные. В этом более общем случае преобразование заключается в том, что в монослойную изотерму вместо степени заполнения монослоя подставляется произведение $\Gamma u(x)$, а вместо давления подставляется произведение $p_0 g(x)$. Уравнение (11) может быть получено из уравнения (2) при помощи такого преобразования. Чтобы в этом убедиться, необходимо уравнение (11) записать в виде

$$p_0 g(x) = \exp(f^{-1}(h) - q(h)/RT),$$

а затем функцию $q(h)$ обозначить через $-f_2(h)$, а произвольную функцию $f^{-1}(h)$ записать в виде $\ln h + f_1(h)$.

Изостерическая теплота адсорбции, соответствующая уравнению изотермы адсорбции (11), может быть вычислена в явном виде. Для того чтобы сделать это, продифференцируем равенство (11) по x и $1/T$. В результате получим следующие уравнения для определения dh/dx и $dh/d(1/T)$:

$$\frac{\partial h}{\partial x} = \frac{df}{dy} \left[\frac{1}{xu(x)} + \frac{1}{RT} \frac{dq}{dh} \frac{\partial h}{\partial x} \right], \quad (12)$$

$$\frac{\partial h}{\partial(1/T)} = \frac{df}{dy} \left[\frac{q(h) - E_1}{R} + \frac{1}{RT} \frac{dq}{dh} \frac{\partial h}{\partial(1/T)} \right]. \quad (13)$$

Решая уравнение (12) относительно dh/dx , а уравнение (13) относительно $dh/d(1/T)$, находим, что частная производная изотермы по обратной температуре следующим образом выражается через частную производную функции h по относительному давлению:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial(1/T)} = \frac{\partial h}{\partial x} \frac{x}{R} [q(h) - E_1]. \quad (14)$$

Подставляя выражение (14) в формулу, определяющую изостерическую теплоту адсорбции

$$q_{st} = E_1 + R \frac{\partial \Gamma}{\partial (1/T)} \frac{\partial \Gamma}{\partial x}, \quad (15)$$

и используя соотношение

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial x} = \frac{1}{u} \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{h}{u^2} \frac{du}{dx}, \quad (16)$$

получаем следующее выражение для изостерической теплоты адсорбции:

$$q_{st} = E_1 + [q(h) - E_1]u(x) \left[1 + x \frac{du}{dx} \left(h \frac{dy}{df} - \frac{h}{RT} \frac{dq}{dh} \right) \right]. \quad (17)$$

Теплоты адсорбции, соответствующие уравнению изотермы адсорбции (11), могут быть вычислены и в том случае, когда поверхность адсорбента является неоднородной. Последовательность вычислений для случая, когда функция $u(x) = 1 - x$, приведена в [7]. При произвольной функции $u(x)$ последовательность вычислений остается той же, поэтому здесь мы приводим только окончательные формулы.

Если латеральные взаимодействия в первом адсорбционном слое описываются в приближении молекулярного поля, то при условии, что локальная изотерма адсорбции имеет вид (11), суммарная изотерма адсорбции для неоднородной поверхности может быть записана в следующем виде:

$$h_s = \int_a^b f \left(\ln(p_0 g(x)) + \frac{E + \omega[\alpha h + (1 - \alpha)h_s]}{RT} \right) \times \rho(E) dE, \quad (18)$$

где h_s – произведение общего заполнения поверхности Γ_s на функцию $u(x)$; α – параметр, определяющий структуру поверхности (при $\alpha = 0$ поверхность является хаотической, а при $\alpha = 1$ – пятнистой; при $1 > \alpha > 0$ этот параметр характеризует степень коррелированности в расположении адсорбционных центров), $\rho(E)$ – функция распределения адсорбционных центров по энергиям адсорбции.

Соответствующая изотерме адсорбции (18) интегральная теплота адсорбции равна

$$Q = \int_a^b \{ (\Gamma - h)E_1 + hE + \omega h[\alpha h + (1 - \alpha)h_s]/2 \} \times \rho(E) dE, \quad (19)$$

а изостерическая теплота

$$q_{st} = E_1 + \int_a^b \frac{\partial h}{\partial x} u \{ E - E_1 + \omega[\alpha h + (1 - \alpha)h_s] \} \times \rho(E) dE / \int_a^b \left[\frac{\partial h}{\partial x} - \frac{h}{u} \frac{du}{dx} \right] \rho(E) dE. \quad (20)$$

Производная $\partial h/\partial x$, входящая в (20), должна вычисляться по формуле

$$\frac{\partial h}{\partial x} = \frac{df}{dy} \left[\frac{1}{xu} + \frac{\omega(1 - \alpha)}{RT} \frac{\partial h_s}{\partial x} \right] / \left(1 - \frac{df}{dy} \frac{\omega \alpha}{RT} \right). \quad (21)$$

Непосредственное использование метода наименьших квадратов для определения параметров изотермы адсорбции (11) оказывается неэффективным вследствие того, что количество параметров велико, и они входят в уравнение сложным образом. Однако в том случае, когда латеральные взаимодействия описываются в приближении молекулярного поля, параметры изотермы могут быть определены последовательно в результате простых вычислений. Если имеются экспериментальные изотерма адсорбции и дифференциальная теплота адсорбции при одной и той же температуре, то последовательность вычислений может быть следующей.

1. Если латеральные взаимодействия в первом адсорбционном слое могут быть описаны в приближении молекулярного поля и при малых заполнениях вклад полимолекулярной адсорбции пренебрежимо мал, то на зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от заполнения при малых величинах заполнения должен быть линейный участок. Аппроксимируя этот линейный участок функцией $q(\Gamma) = E + \omega\Gamma$, определяем параметры E и ω .

2. Путем интегрирования дифференциальной теплоты адсорбции определяем интегральную теплоту адсорбции как функцию Γ .

3. Из уравнения (3), которое в данном случае будет иметь вид

$$Q(\Gamma) = hE + \omega h^2/2 + E_1(\Gamma - h), \quad (22)$$

для каждого значения Γ вычисляем значение h .

4. По формуле $u = h/\Gamma$ определяем u как функцию Γ .

5. С помощью экспериментальной изотермы адсорбции функцию $u(\Gamma)$ преобразуем в функцию $u(x)$.

6. Посредством интегрирования уравнения $dg/dx = g(x)/xu(x)$ с начальными условиями $g(0) = 0$, $\frac{dg}{dx}(0) = 1$ находим функцию $g(x)$ (при аналитическом интегрировании этого уравнения условие

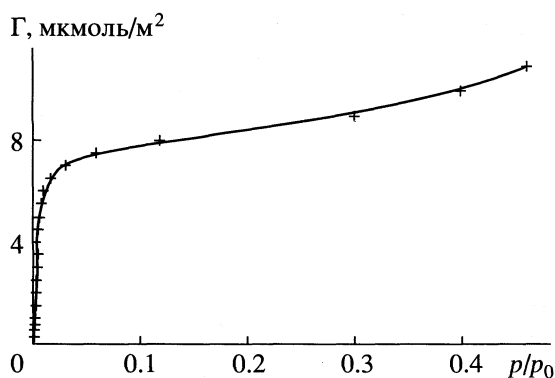


Рис. 1. Изотерма адсорбции этана на графитированной саже при 173 К; кривая – расчет, точки – эксперимент.

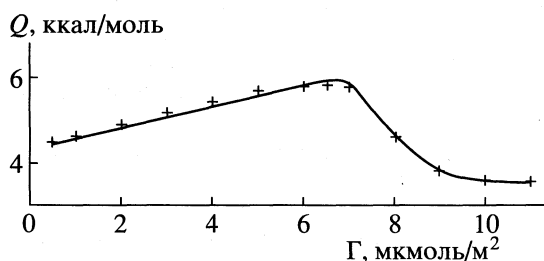


Рис. 2. Дифференциальная теплота адсорбции этана на графитированной саже при 173 К; кривая – расчет, точки – эксперимент.

$g(0) = 0$ выполняется автоматически, но при численном интегрировании его следует задавать). Для того чтобы избежать численного интегрирования, можно аппроксимировать функцию $u(x)$ при помощи такого аналитического выражения, для которого это уравнение решается в квадратурах. Применение уравнения (11) к описанию экспериментальных данных по адсорбции этана, этилена и углекислого газа на поверхности графитированной сажи показало, что в этих случаях задание функции $u(x)$ в виде $1 - kx^n$ дает удовлетворительные результаты. Такой функции $u(x)$ соответствует функция $g(x) = x/(1 - kx^n)^{1/n}$. В качестве более общего выражения для функции $u(x)$ можно предложить следующее:

$$u(x) = 1/(1 + a_1x^l + a_2x^m + a_3x^n + \dots).$$

Соответствующая этой функции $u(x)$ функция $g(x)$ имеет следующий вид:

$$g(x) = x \exp(a_1x^l/l + a_2x^m/m + a_3x^n/n + \dots).$$

7. По формуле $h = f(y)$ строим таблицу значений функции $f(y)$. (Переменная y выражается через известные величины: $y = \ln(p_0g(x)) + (E + \omega h)/RT$.)

Для удобства дальнейшего использования полученная таким образом функция $f(y)$ может быть аппроксимирована аналитическим выраже-

нием (при этом в качестве функции $f(y)$ могут использоваться известные модельные функции, например те, которые соответствуют изотермам Ленгмюра, Иовановица, Фольмера и др.), а затем все параметры изотермы адсорбции (11), т.е. параметры функций $f(y)$ и $u(x)$, а также параметры E и ω могут быть уточнены по методу наименьших квадратов.

На основании экспериментальных данных [6, 8, 9] предложенным способом были определены параметры уравнения изотермы адсорбции (11) для адсорбционных систем этан–графитированная сажа, этилен–графитированная сажа и углекислый газ–графитированная сажа. Для этана были получены следующие значения параметров:

$$E = 4.3089, \quad \omega = 0.25213,$$

$$u(x) = 1 - 1.1919x^{1.8934},$$

$$f(y) = 245.46 - 67.379y + 7.1049y^2 - 0.36180y^3 + 0.90683 \times 10^{-2}y^4 - 0.90412 \times 10^{-4}y^5.$$

При использовании этих параметров адсорбция должна выражаться в мкмоль/м², а дифференциальная теплота – в ккал/моль.

Функция $f(y)$ была аппроксимирована полиномом, так как использование известных модельных изотерм в этом случае дает неудовлетворительные результаты. Если в качестве функции $f(y)$ используются изотермы Ленгмюра и Иовановица, то при 173 К, $\omega = 0.25$ и емкости монослоя ~ 8 мкмоль/м² на расчетной изотерме адсорбции уже появляется петля, свидетельствующая о наличии фазового перехода, в то время как на экспериментальной изотерме адсорбции вертикального участка, соответствующего фазовому переходу, нет. Если в качестве функции $f(y)$ используется изотерма Фольмера, то при указанных выше параметрах точка перегиба на расчетной изотерме получается при слишком малой величине заполнения поверхности. Поэтому при данных значениях параметра ω и емкости монослоя экспериментальная изотерма описывается плохо. Изменение же этих параметров приводит к тому, что изменяется наклон линейного участка на расчетной кривой дифференциальной теплоты адсорбции, а также смещается положение резкого спада на этой кривой, в результате чего ухудшается описание экспериментальной кривой дифференциальной теплоты адсорбции. Таким образом, совместно описать изотерму адсорбции и дифференциальную теплоту адсорбции с использованием в качестве функции $f(y)$ модельных изотерм адсорбции в данном случае не удастся.

На рис. 1 сравниваются расчетные и экспериментальные изотермы адсорбции, а на рис. 2 – расчетные и экспериментальные дифференциальные теплоты адсорбции. На рис. 3 изображе-

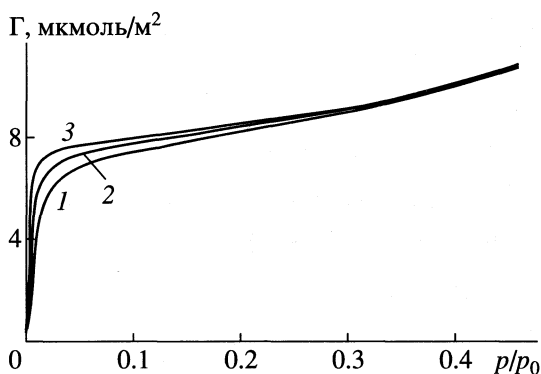


Рис. 3. Расчетные изотермы адсорбции этана на графитированной саже при 193 (1), 173 (2) и 153 К (3).

ны также изотермы адсорбции, соответствующие разным температурам, которые были вычислены с помощью полученных значений параметров. К сожалению, отсутствие соответствующих экспериментальных данных, не позволяет проверить,

насколько вычисленные таким образом изотермы адсорбции близки к реальным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
2. Мамлеев В.Ш., Золотарев П.П., Гладышев П.П. Неоднородность сорбентов. Алма-Ата: Наука, 1989. 288 с.
3. Межфазовая граница газ-твердое тело / Под ред. Э. Флада. М.: Мир, 1970. С. 115.
4. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
5. Avgul N.N. et al. // J. Col. Interface Sci. 1973. V. 42. P. 486.
6. Биби Р.А., Киселев А.В., Ковалева Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 708.
7. Шкилев В.П. // Там же. В печати.
8. Безус А.Г., Древинг В.П., Киселев А.В. // Там же. 1964. Т. 38. С. 59.
9. Безус А.Г., Древинг В.П., Киселев А.В. // Там же. 1964. Т. 38. С. 947.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 678.7-13.541/183.5+537.531

СПЕЦИФИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИТРОВАНИЕМ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2001 г. Т. С. Шепеленко, П. В. Зибарев

Научно-исследовательский институт строительных материалов
при Томском государственном архитектурно-строительном университете

Поступила в редакцию 25.09.2000 г.

Изучены адсорбционные и термодинамические свойства сополимеров стирола–дивинилбензола, полученных нитрованием Полисорба-1 при воздействии излучений (от источника ^{60}Co или рентгеновского) в отношении специфически сорбирующихся соединений. Показано, что разработанные сорбенты могут быть рекомендованными к использованию в качестве сорбционных модулей полярных органических соединений и токсичных газов, а также в качестве хроматографических материалов для разделения полярных и неполярных органических соединений.

В работе были исследованы наиболее полярные из представленных ранее [1] сополимеров стирола–дивинилбензола, модифицированных различными нитрующими агентами при воздействии радиационных излучений – сорбенты N, SN(1 : 3) и RESN(1 : 1). Модификаты были получены обработкой Полисорба-1 азотной кислотой (64%), смесью азотной (64%) и серной кислот (92%) в соотношении (1 : 3) при воздействии излучения от источника изотопа ^{60}Co (N и SN(1 : 3) соответственно), а также – указанной смесью кислот в соотношении (1 : 1) при воздействии рентгеновского излучения (RESN(1 : 1)). Модифицированные сорбенты отличались между собой количеством введенных нитрогрупп и параметрами текстуры. В [1] показано, что по коэффициенту суммарной хроматографической полярности Роршайндера при 150°C ($\Sigma\Delta R$) модификаты N и RESN(1 : 1) со-

поставимы с наиболее полярным из товарнопроизводимых полимерных сорбентов – Хромосорб-104 ($\Sigma\Delta R$ у N составляет 21.91, у RESN(1 : 1) – 19.86, у Хромосорба-104 – 21.77 у.е. [2]), а SN(1 : 3) по этому показателю значительно (на 5 у.е.) превосходит Хромосорб-104.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования адсорбционных и термодинамических свойств модифицированных сорбентов и Полисорба-1 применяли метод обращенной газовой хроматографии [3], который предполагает изучение механизма адсорбции подбором органических соединений–тестов, способных к проявлению различных типов межмолекулярных взаимодействий. В таблице представлены экстраполированные к 20°C значения удельных объемов

Удельные объемы удерживания (1) при температуре ~23°C V_g (л/г), удельные дифференциальные молярные энтальпии адсорбции (2) $g_s \times 10^{-3}$ (кДж г м⁻² моль⁻¹), величины $\Delta g_s(3)$, (кДж г м⁻² моль⁻¹)

Сорбат	Полисорб-1		N			SN (1 : 3)			RESN (1 : 1)		
	1	2	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Гексен-1	16	35	30	60	25	27	73	38	25	47	12
Бензол	19	37	37	63	26	33	78	41	31	50	13
Этанол	8	26	50	68	42	67	94	64	42	54	28
Метилэтил-кетон	14	33	63	73	40	85	99	66	59	59	26
Нитрометан	18	36	91	79	41	95	102	66	75	63	27
Пиридин	42	47	214	94	47	354	131	84	235	79	32
Бромбензол	28	42	520	110	68	610	144	102	400	89	47
Фенол	50	49	12560	165	116	15399	215	166	9160	132	83
Нитробензол	39	46	20506	174	128	28520	229	183	17460	141	95
Этановая к-та	9	27	86	78	51	120	107	80	68	61	34

удерживания V_g органических соединений, способных к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий, а также вычисленные из температурных зависимостей V_g величины дифференциальных мольных энтальпий адсорбции на единицу поверхности сорбента g_s [4, 5], и значения Δg_s , которые рассчитывались по разности между величинами g_s полярных сорбатов на модифицированных сорбентах и Полисорбе-1. При этом величины Δg_s принимались за количественную меру специфичности поверхности сорбентов, обработанных радиационно-химическим способом. Все хроматографические измерения проводились в области Генри [3–5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уже при сопоставлении хроматографических свойств нитрованных сополимеров стирола–дивинилбензола и Полисорба-1 в отношении гексена-1 и бензола, проявляющих относительно слабые специфические взаимодействия в системе сорбат–сорбент, становится заметным влияние модифицированной поверхности на адсорбцию. Из данных таблицы видно, что нитрованная поверхность реагирует на локализованную π -связь в молекуле гексена-1 слабее, чем на циклическую систему сопряженных связей бензола. Влияние модифицированной поверхности (в сочетании с пористостью) резко усиливается при улавливании соединений, реализующих сильные специфические межмолекулярные взаимодействия. Нитробензольные фрагменты разной степени замещения, сформированные на поверхности сополимеров стирола–дивинилбензола в процессе радиационно-химического воздействия [6], благодаря пониженной электронной плотности на ароматических ядрах, проявляют повышенную способность к донорно-акцепторным взаимодействиям с молекулами, химическая структура которых поляризована. Наиболее ярко это прослеживается на примере монопроизводных бензола, электронная структура которых поляризуется под действием мезомерных эффектов. Бромбензол удерживается модифицированными сорбентами на порядок, фенол и нитробензол – на несколько порядков сильнее, чем Полисорбом-1.

Из таблицы видно, что по всем видам межмолекулярных взаимодействий, тестируемых соединений ряда Роршнайндера, модифицированные сорбенты проявляют повышенную адсорбционную способность относительно Полисорба-1. Так, благодаря включению в адсорбционный процесс нитрогрупп поверхности, наблюдается (по возрастающей) увеличение адсорбции веществ, тестирующих π – π -взаимодействия (бензол), образование водородной связи (этанол) и ориентационные взаимодействия (метилэтилкетон). Наибольшие значения удельных объемов удержива-

ния характерны для нитрометана и пиридина, в адсорбционном взаимодействии которых с нитрованными поверхностями модификатов преобладает донорно-акцепторная компонента. Величины V_g и g_s показывают, что при адсорбции нитробензола возникают более сильные межмолекулярные взаимодействия, чем при адсорбции нитрометана. Эта характерная особенность, видимо, проявляется в силу большого сродства молекулы нитробензола к модифицированным поверхностям сополимеров, имеющих в составе макромолекул нитроароматические фрагменты разной степени замещения.

Более высокая адсорбционная емкость модификатов относительно Полисорба-1 по этановой кислоте обусловлена наличием в молекулах сорбата подвижных атомов водорода, склонных к образованию водородной связи с атомами кислорода на нитрованных участках макромолекул сополимеров. При сопоставлении результатов становится очевидным, что способность органических кислот к образованию водородной связи является более выраженной, чем проявляемая спиртами.

Закономерности в изменении селективности модифицированных сорбентов в отношении соединений, способных к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий сорбат–сорбат, удобно проследить, используя величины Δg_s (таблица). Так, избирательность удерживания (селективность) модифицированной поверхности в отношении производных бензола очень высокая, относительно органических кислот и пиридина – высокая. Селективность по спиртам, кетонам, нитроалифатическим соединениям – в два-три раза ниже, по бензолу и непредельным соединениям – наименьшая. В целом прочность удерживания сорбатов, проявляющих специфические взаимодействия, увеличивается пропорционально полярности модифицированных сорбентов и содержанию азота, т.е. обеспечивается степенью замещения ароматических ядер нитрогруппами [7].

Улучшение разделительных свойств сополимеров стирола–дивинилбензола, модифицированных нитрованием при воздействии радиационных излучений относительно Полисорба-1, демонстрируют хроматограммы, показанные на рис. 1–3. Из хроматограммы (рис. 1) видно, что перфторированные производные толуола и анилина элюируют раньше своих нефторированных аналогов как на Полисорбе, так и на модифицированных сорбентах. Неспецифическая, неполярная поверхность Полисорба-1 при адсорбции и разделении соединений, независимо от их химической структуры, “работает”, в основном, за счет “ситового эффекта” пористой системы, проявляя только дисперсионные взаимодействия с сорбатом. Замена атомов водорода на атомы фтора в молекулах толуола и анилина уменьшает силу дисперсион-

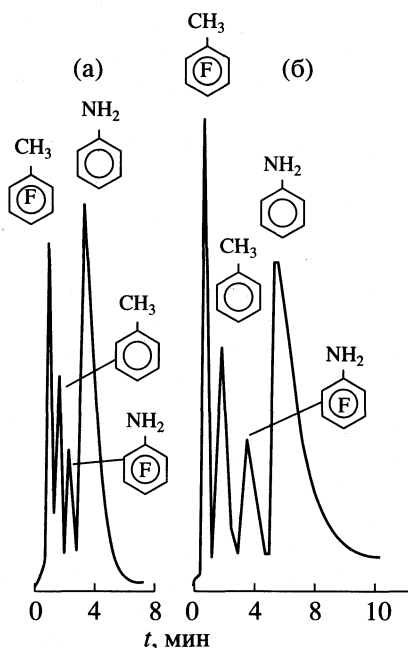


Рис. 1. Хроматограмма смеси ароматических соединений на Полисорбе-1 (а) и модификате N (б), 200°C.

ных межмолекулярных взаимодействий за счет большей удаленности молекул перфторированных производных от поверхности Полисорба-1, так как радиусы атомов фтора, по сравнению с водородом, имеют гораздо большие размеры. Для разделения тестовой смеси пентафтортолуол–толуол–пентафторанилин–анилин реализации только такого типа межмолекулярных взаимодействий недостаточно. Нитрованные при воздействии радиационных излучений поверхности модифицированных сорбентов удерживают толуол (и особенно анилин, благодаря его основным свойствам) значительно сильнее Полисорба-1. Атомы фтора в молекулах пентафтортолуола и пентафторанилина оттягивают электронную плотность с ароматического кольца, создавая дефицитный π -электронный цикл. Способность такого центра вступать в донорно-акцепторные межмолекулярные взаимодействия с нитробензольными участками макромолекул модифицированных сополимеров, обедненных электронами, резко уменьшается. Сила специфических взаимодействий модифицированной поверхности с перфторированными производными и их аналогами различается настолько, что качество разделения тестовой смеси относительно Полисорба-1 ощутимо повышается.

Из рис. 2 видно, что использование модификата RESN(1 : 1) при анализе 40% раствора формальдегида в воде позволило определить наличие метанола в смеси, в то время как на Полисорбе-1 вода и метанол элюируются одним пиком. При этом увеличение удерживания полярных молекул воды и формальдегида происходит, вероятно, благодаря

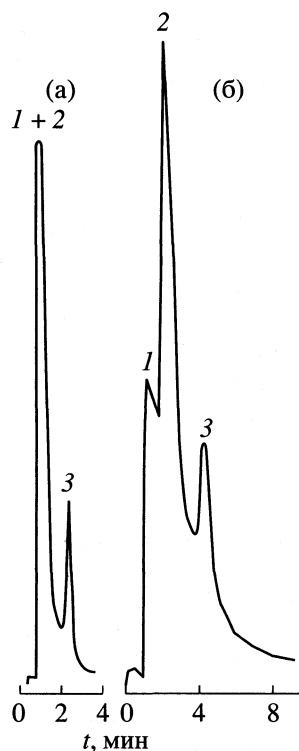


Рис. 2. Хроматограмма 40% раствора формальдегида в воде на Полисорбе-1 (а) и модификате RESN (1 : 1) (б) при 100°C; 1 – метанол, 2 – вода, 3 – формальдегид.

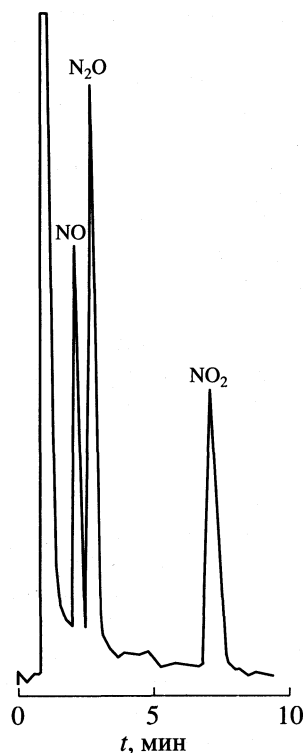


Рис. 3. Хроматограмма смеси оксидов азота в воздухе на модификате SN (1 : 3), 60°C, 50 мл/мин.

возникновению водородных связей с модифицированной поверхностью сополимеров стирола-дивинилбензола.

Применение модифицированных сорбентов сделало возможным разработку методики количественного определения оксидов азота на уровне значений ПДК [8]. Экспериментальные данные, полученные при изучении модельных смесей монооксида, гемииоксида и диоксида азота в воздухе, позволили подобрать условия адсорбции и десорбции, оптимизировать разделение. Нитрованная поверхность модифицированных сорбентов обеспечивает селективное улавливание полярных молекул оксидов, удерживание которых происходит благодаря возникновению сильных специфических взаимодействий в системе сорбат-сорбент. Попытки проанализировать оксиды азота на Полисорбе-1 приводят к занитровыванию его поверхности. На хроматограмме смеси оксидов азота (рис. 3) видно, что компоненты смеси элюируются в соответствии с их молекулярными массами. Это может говорить о том, что микропоры в результате радиационно-химического модифицирования приобретают распределение по размерам, близкое к оптимальному для разделений такого типа. Пики разделяемых соединений симметричные. Следовательно, изотермы адсорбции оксидов азота на поверхностях сорбентов, нитрованных при воздействии радиационных излучений линейны, а процессы адсорбции-десорбции происходят быстро и легко.

Таким образом, нитрование при воздействии радиационных излучений улучшает адсорбционные и разделительные свойства сополимеров стирола-дивинилбензола в отношении органических

соединений, способных к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент. В связи с этим разработанные сорбенты могут быть рекомендованными к использованию в качестве сорбционных модулей полярных органических соединений и токсичных газов, а также в качестве хроматографических материалов для разделения полярных и неполярных органических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шепеленко Т.С., Зибарев П.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2222.
2. Horwood J.F., Urbach G.E., Lukas I. // J. Chromatogr. 1988. V. 437. P. 238.
3. Нестеров А.Е., Лунагов Ю.С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наук. думка, 1976. 128 с.
4. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 160 с.
5. Физико-химическое применение газовой хроматографии / Сост. А.В. Киселев, А.В. Иогансен, К.И. Сакодынский и др. М.: Химия, 1973. 156 с.
6. Шепеленко Т.С., Зибарев П.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 10. С. 2098.
7. Шепеленко Т.С. Структурно-сорбционные свойства сополимеров стирола-дивинилбензола, модифицированных нитрованием при воздействии радиационных излучений: Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1998. 120 с.
8. Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ. ГОСТ 17.2.4.02-81/Ст.СЕВ 2598-80. М.: Изд-во стандартов, 1982. 6 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.614

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ γ -ОБЛУЧЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА, ИНИЦИИРУЮЩИЕ ПОВЕРХНОСТНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2001 г. С. И. Кузина, М. Р. Муйдинов, А. И. Михайлов

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, п. Черноголовка Московской области
Поступила в редакцию 15.08.2000 г.

Методами ЭПР и низкотемпературной калориметрии показано, что пострadiационную полимеризацию тетрафторэтилена на поверхности макропористого стекла инициируют активные центры ионного типа. Отмечено, что пик тепловыделения на калориметрической кривой, связанный с полимеризацией, наблюдается в области 180–220 К, а появление спектра концевых фторалкильных радикалов $\sim \text{CF}_2\text{—CF}_2^\bullet$ свидетельствует о том, что рост полимерных цепей происходит по радикальному механизму. Предположено, что первая стадия инициирования полимеризации включает взаимодействие ионной частицы кремнеземной подложки с мономером с образованием радикала.

Радиационные методы инициирования процессов в гетерогенных системах типа адсорбент–адсорбат позволяют создавать новые полимерные композиции и специальные покрытия на твердой подложке. Подобные соединения имеют большую удельную поверхность и могут быть использованы как носители реагентов и активных центров катализа [1]. Особый интерес представляют пористые кремнеземные сорбенты, модифицированные фторполимерами методом радиационной постполимеризации и сочетающие в себе преимущества как полимерных, так и кремнеземных веществ. Обладая повышенной механической прочностью, хемо- и термоустойчивостью, а также рядом уникальных адсорбционных свойств, пористые фторполимерные сорбенты находят широкое применение в хроматографии для разделения биополимеров, что позволяет использовать их в медицине и фармацевтике [2, 3].

Однако вопрос о структуре и реакционной способности активных центров, которые образуются при γ -радиолизе кремнезема, а затем принимают участие в процессе полимеризации адсорбированных мономеров, все еще остается нерешенным. Настоящая работа посвящена исследованию природы активных центров γ -облученного кремнезема, инициирующих гетерогенную радиационную постполимеризацию тетрафторэтилена на его поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали макропористое стекло (МПС) марки МПС-2000 (размер пор 2000 Å, поверхность $\sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$). Перед экспериментами образцы подвергали термовакуумной обработке

(нагрев в вакууме при 500–600 К в течение 5–8 ч). Парамагнитное поглощение в таких образцах до γ -облучения практически отсутствовало. Радиолиз проводили в вакууме и на воздухе при 77 и 300 К на гамма-установке КУ-150000 при мощности дозы 100 кГр/ч. Для УФ-облучения использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-1000 ($\lambda \geq 236 \text{ нм}$, интенсивность полного светового потока $\sim 8 \times 10^{17} \text{ квант}/(\text{см}^2 \text{ с})$). Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона ЭПР-21 при мощности СВЧ-поля $\sim 10^{-4} \text{ Вт}$ и 77 К.

Газообразный тетрафторэтилен (ТФЭ) очищали от ингибитора пропусканием через раствор серной кислоты и колонку с активированным углем, а затем дополнительно очищали низкотемпературной ректификацией. Фазовое состояние системы МПС + ТФЭ и кинетику постполимеризации исследовали методом калориметрии и гравиметрии. За кинетикой полимеризации при комнатной температуре следили также по падению давления мономера в замкнутой манометрической установке с рабочим объемом $\sim 10 \text{ см}^3$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Природа и концентрация парамагнитных центров (ПМЦ), образующихся при γ -облучении кремнезема, в значительной степени определяется химическим составом твердого вещества, наличием в нем примесей и условиями активации. При низкотемпературном (77 К) радиолизе макропористого стекла (МПС) в вакууме генерируется несколько типов ПМЦ, общий спектр которых вместе с дублетом атомарного водорода ($\Delta H = 50.2 \text{ мТ}$) приведен на рис. 1, спектр 1. В об-

ласти $g \sim 2$ сигнал состоит из шести линий СТС примерно равной интенсивности с расщеплением $\Delta H = 1.2\text{--}1.4$ мТ и $g_{\text{эф}} = 2.006$ (рис. 1, спектр 2). Согласно [4, 5], секстет связан с активными центрами ион-радикальной природы, которые представляют собой положительную дырку на кислороде, соединенном с примесным атомом алюминия $\text{Al-O}^{\oplus}\text{-Si}^{\ominus}$. (Алюминий является естественной примесью природных кремнезёмов и изоморфно замещает кремний в кремнекислородных тетраэдрах [6]). Шесть линий спектра $\text{Al-O}^{\oplus}\text{-Si}^{\ominus}$ появляются вследствие частичного смещения электронной плотности с кислорода в сторону алюминия и сверхтонкого взаимодействия с ядром Al^{27} , ядерный спин которого равен $5/2$. Как видно на рис. 1, первый компонент секстета отличается от остальных пяти линий. По ширине, форме и величине g -фактора ($g = 2.040$) он соответствует параллельной составляющей $g_{\parallel}$ в спектрах кислородсодержащих радикалов (например, $\text{HO}^{\bullet}$ [7]). Действительно, в ион-радикале $\text{Al-O}^{\oplus}\text{-Si}^{\ominus}$ неспаренный электрон находится на $2p$ -орбитали атома кислорода, что обуславливает анизотропию g -фактора частицы. При этом компонент, соответствующий $g_{\parallel}$, находится в том же месте, где и первая линия секстета и, перекрываясь с ней (при $g_{\parallel} = 2.040$), придает первой линии форму, отличную от остальных пяти линий (первый компонент в спектре 2 отмечен звездочкой). При повышении температуры от 77 до 300 К происходит обратимое изменение формы первого компонента и смещение его в сторону высоких полей, что отражает усреднение анизотропии g -фактора. Такой эффект также характерен для сигналов кислородсодержащих радикалов и подтверждает факт нахождения неспаренного электрона на атоме кислорода в ион-радикале $\text{Al-O}^{\oplus}\text{-Si}^{\ominus}$. Пятый компонент секстета усилен из-за того, что перекрывается с синглетом ($\Delta H = 0.3$ мТ, $g = 2.001$) стабилизированного на атоме кремния электрона $\text{Si}^{\ominus}$ [8]. По данным ЭПР количество таких ион-радикалов (в выбранных условиях радиолитического облучения) не превышает 3%.

Источником атомарного водорода, дублет которого с расщеплением $\Delta H = 50.2$ мТ регистрируется при 77 К (спектр 1), является процесс гомолитической диссоциации поверхностных О-Н-групп кремнезема [9]. При повышении температуры радиолитических образцов концентрация атомарного водорода убывает и одновременно происходит частичное окисление атомов Н: в области 273 К в спектрах ЭПР исчезает секстет и появляется асимметричный дублет (с $\Delta H = 1.3$ мТ) перекисного радикала $\text{HOO}^{\bullet}$ (рис. 1, спектр 3). Вклад радикалов $\text{HO}_2^{\bullet}$ в общую концентрацию ПМЦ составляют ~10%, хотя первоначальная кон-

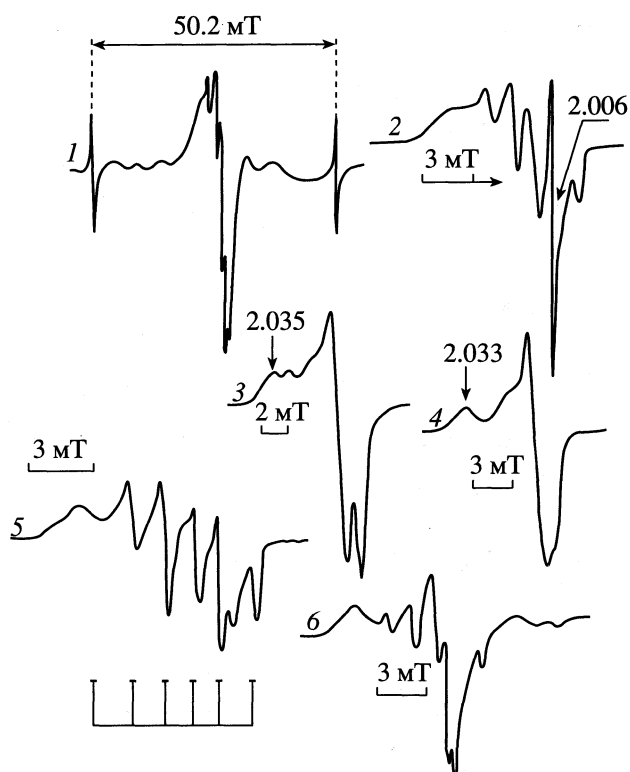


Рис. 1. Спектры ЭПР радиолитического (1–5) и фотолизованного (6) макропористого стекла; 1 – после низкотемпературного (77 К) радиолитического облучения в вакууме дозой 300 кГр, 2 – центральная часть спектра 1 (звездочкой отмечен первый компонент секстета ион-радикала $\text{Al-O}^{\oplus}\text{-Si}^{\ominus}$), 3 – после нагрева облученного (при 77 К) образца до 300 и 373 К (4) в присутствии кислорода, 5 – после фотоотбеливания ($\lambda \geq 236$ нм, 77 К) образца 1; 6 – после фотолиза МПС светом с $\lambda \geq 236$ нм при 77 К в вакууме.

центрация атомов Н превышала 15%. При температуре выше комнатной (~350 К) дублет $\text{HO}_2^{\bullet}$ исчезает и появляется асимметричный синглет с $g_{\parallel} = 2.034$ и $g_{\perp} = 2.003$, который может принадлежать перекисным радикалам $\text{SiOO}^{\bullet}$ (рис. 1, спектр 4). Их спектр сохраняется в облученном МПС до ~480 К. Количество $\text{SiOO}^{\bullet}$ не превышает 4%. Следует отметить, что спектр радикала $\text{HO}_2^{\bullet}$ был выделен ранее в [9] при разогреве облученного кремнезема; четкий высокоинформативный спектр перекисного радикала $\text{SiOO}^{\bullet}$, параметры которого полностью соответствуют параметрам сигнала углеводородных $\text{ROO}^{\bullet}$, получен нами в кремнеземной матрице, по-видимому, впервые. Это можно объяснить высокодисперсным состоянием макропористого стекла и отсутствием диффузионных затруднений для растворенного в нем кислорода. В других облученных,

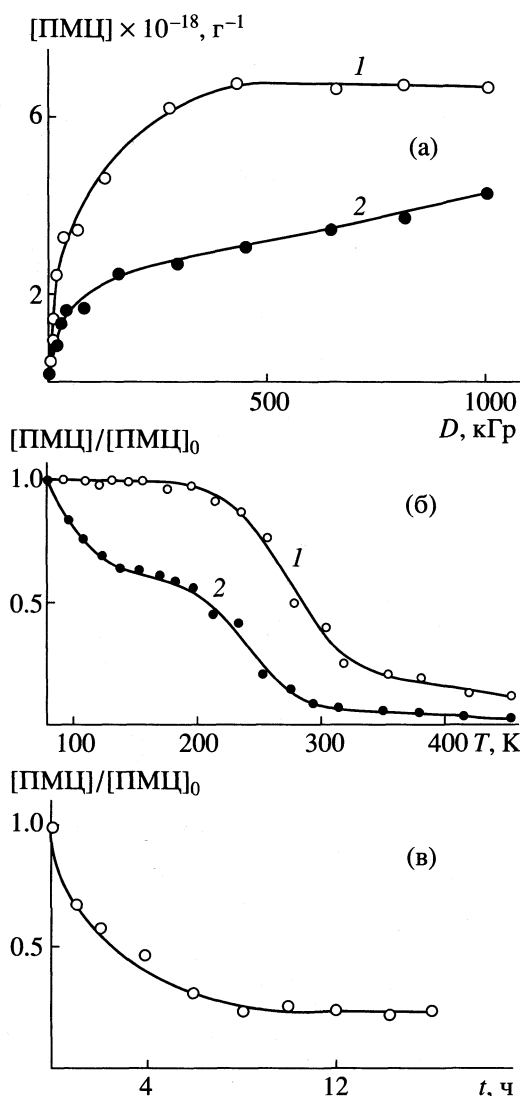


Рис. 2. Радиолит МПС: а – кинетика накопления ПМЦ в вакууме при 300 (1) и 77 К (2); б – зависимость от температуры концентрации ПМЦ при разогреве радиолизированных (при 77 К) образцов МПС в вакууме (1) и на воздухе (2). Доза предварительного облучения 300 кГр, $[PMC]_0 = (2.5-3) \times 10^{18} g^{-1}$; в – кинетика фотоотбеливания γ -облученного МПС в вакууме при 77 К ($\lambda \geq 236$ нм, $[PMC]_0 = 2.5 \times 10^{18} g^{-1}$).

более жестких матрицах SiO_2 , таких как кварц или обычное натриевое стекло, образования $HO\dot{O}^{\cdot}$ или $\geq SiOO^{\cdot}$ по спектрам ЭПР не наблюдали.

Кинетика накопления активных центров при γ -облучении МПС в вакууме при 77 и 300 К представлена на рис. 2. При 300 К концентрация ПМЦ достигает предела уже при дозах ~ 500 кГр, а при 77 К – увеличивается с дозой до 1000 кГр и более. Радиационно-химический выход ПМЦ, определенный из начальных участков кривых накопления, составляет $G = 4.5-6.5$ спин/100 эВ при 77 и

300 К соответственно и близок к величинам G свободных зарядов в облученных диэлектриках [10].

Зависимость от температуры концентрации ПМЦ, накопленных при 77 К в вакууме и на воздухе, приведена на рис. 3а. Как видно, в присутствии кислорода гибель ПМЦ более эффективна и сопровождается (как упоминалось выше) реакциями окисления радикальных центров $H^{\cdot}$ и $\geq Si^{\cdot}$. При разогреве вакуумированных образцов в области 140 К исчезает дублет атомарного водорода; сигнал ионов $\geq Al-O^{\oplus}-Si \leftarrow$ сохраняется выше 450 К.

Для подтверждения ионной природы активных центров, стабилизирующихся в γ -облученном МПС, был применен метод оптического отбеливания. При 77 К радиолизированные образцы МПС подвергали фотолизу светом с $\lambda \geq 360$ нм и $\lambda \geq 236$ нм. Действие света с $\lambda \geq 360$ нм не вызвало практически никаких изменений ни в форме спектров ЭПР, ни в концентрации ПМЦ. Не изменялась при этом и линия стабилизированного электрона. Изменения в спектрах ЭПР происходили только при облучении образцов светом с $\lambda \geq 236$ нм, который, по данным [8], находится в полосе оптического поглощения ион-радикалов $\geq Si^{\cdot}$. При фотоотбеливании интенсивность шестилинейного спектра радиолизованного МПС уменьшалась более, чем на 80% (рис. 3б), сигнал стабилизированных на атомах кремния электронов исчезал полностью. Спектр ЭПР после отбеливания образца приведен на рис. 1, спектр 5. Как видно, секстетная форма спектра, за исключением исчезновения синглета $\geq Si^{\cdot}$, практически не изменилась. Это может быть связано с тем, что часть ($\sim 20\%$) ион-радикальных центров $\geq Al-O^{\oplus}-Si \leftarrow$ имеют более глубокие ловушки и не отбеливаются светом с $\lambda \geq 236$ нм, или же частицы расположены на глубине, куда не проникает УФ-свет.

Таким образом, основная часть активных центров, стабилизирующихся при радиолит МПС, представляет собой фоточувствительные центры ион-радикальной природы $\geq Al-O^{\oplus}-Si \leftarrow$ ($\geq 80\%$), накапливающиеся с высоким радиационным выходом ($G = 4.5-6.5$ спин/100 эВ). Вклад ион-радикалов $\geq Si^{\cdot}$ не превышает 3%. Количество радикалов $\geq Si^{\cdot}$ ($\sim 4\%$) и атомарного водорода $H^{\cdot}$, который превращается в радикалы $HO\dot{O}^{\cdot}$ ($\sim 10\%$), было определено по реакции окисления этих частиц (с образованием $\geq SiOO^{\cdot}$ и $HO\dot{O}^{\cdot}$) при разогреве на воздухе облученных образцов МПС.

Реакцию γ -облученного МПС с ТФЭ исследовали методами калориметрии и ЭПР. Для этого систему МПС + ТФЭ (после предварительной сорбции мономера при 300 К) облучали при 77 К дозой 180 кГр и медленно разогревали. Спектр ЭПР совместно радиолизованной при 77 К системы приведен на рис. 3а, спектр 1. Как видно, он

практически не отличается от сигнала чистого облученного МПС. При повышении температуры концентрация ПМЦ в присутствии мономера сразу начинает уменьшаться и в области плавления ТФЭ (~130 К) снижается до ~25% (рис. 3б). Остальные ПМЦ исчезают выше комнатной температуры. Однако еще до плавления мономера в узком диапазоне температур 105–120 К был зарегистрирован триплетный спектр ЭПР, параметры которого соответствуют спектру концевой фторалкильного радикала $\sim\text{CF}_2\text{--CF}_2^\bullet$ (рис. 3а, спектр 2).

Впервые такой спектр наблюдали в [11] при γ -облучении адсорбированного на силикагеле ТФЭ. Наличие в системе МПС + ТФЭ концевых фторалкильных радикалов свидетельствует, во-первых, о появлении растущих полимерных цепей, т.е. о протекании реакции постполимеризации; во-вторых, характеризует радикальный механизм полимеризационного процесса. Поскольку гомополимеризация адсорбированного ТФЭ при низких температурах (77 К) сильно подавлена (из-за эффекта капиллярной конденсации), конверсия не превышает 2% и полностью прекращается при плавлении мономера [12], то наблюдаемое на калориметрической кривой тепловыделение (после 130 К) следует связать с постполимеризацией ТФЭ, инициируемой активными центрами кремнезема (рис. 3в). Такими центрами (как было показано выше) являются, в основном, частицы ион-радикальной природы. Связывая с ними активацию процесса полимеризации адсорбированного ТФЭ, следует допустить, что по крайней мере первый акт зарождения растущей полимерной цепи представляет собой реакцию ионной частицы кремнезема с мономером с образованием радикалов. Отметим, что подобный эффект превращения сигналов ионных центров в спектры полимерных радикалов наблюдали в [13]. При γ -облучении алюмосиликатного стекла был обнаружен шестикомпонентный спектр, отнесенный к электрону, находящемуся в ловушке трехкоординированного алюминия, а при введении ММА появлялся новый девятикомпонентный спектр растущего полимерного радикала.

Введение в облученную систему МПС + ТФЭ кислорода сильно подавляет процесс прививки, что может служить косвенным подтверждением радикального механизма полимеризации. Проверить же влияние ингибиторов ионной полимеризации не представлялось возможным в силу того, что процесс протекает при низких температурах, когда все ингибиторы находятся в замороженном состоянии и не оказывают влияния на скорость процесса полимеризации.

Однако, связывая с ионными центрами активацию процесса полимеризации ТФЭ на поверхности кремнезема, следует учитывать тот факт, что

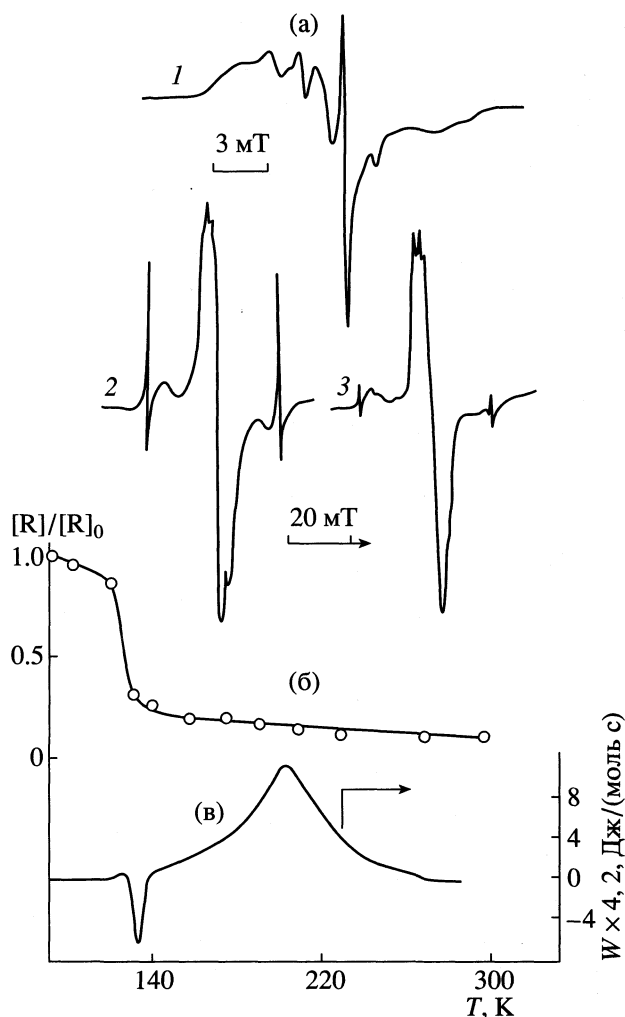


Рис. 3. Радиолит системы МПС + ТФЭ: а – спектры ЭПР совместно радиолитованной системы МПС + ТФЭ при 77 (1), 105 (2) и 120 К (3). Регистрация спектров при 77 К, б – зависимость концентрации ПМЦ от температуры при разогреве облученной (при 77 К) системы МПС + ТФЭ ($[R]_0 = 2.5 \times 10^{18} \text{ г}^{-1}$), в – калориметрическая кривая тепловыделения в процессе разогрева облученной системы МПС + ТФЭ. (Доза предварительного облучения 180 кГр при 77 К.)

в γ -облученном МПС существуют свободнорадикальные центры, которые тоже способны инициировать радикальную полимеризацию, тем более, что в некоторых работах радикальному механизму инициирования отдается предпочтение. Так, в [14] предполагается, что образование привитых полимеров обеспечивают поверхностные радикалы $\geq\text{Si}^\bullet$ и $-\text{SiO}^\bullet$, образующиеся под действием облучения. Образование гомополимера связывают с низкомолекулярными радикалами $\text{H}^\bullet$ и $\text{OH}^\bullet$, возникшими в результате радиолитиза поверхностных групп $\geq\text{Si--OH}$. При этом полагают, что роль радикалов, появляющихся в адсорби-

рованном мономере под действием облучения, невелика. По данным [15] радикалы $\text{Si}^\cdot$ и $\text{SiO}^\cdot$, образующиеся примерно в равных количествах при размоле кварца, активно взаимодействуют с ненасыщенными углеводородами с образованием радикалов присоединения молекул мономеров к парамагнитным центрам на поверхности подложки.

В облученной системе МПС + ТФЭ при ~ 105 К (когда появляется концевой фторалкильный радикал $\sim \text{CF}_2\text{--CF}_2^\cdot$), кроме ион-радикалов, существует атомарный водород $\text{H}^\cdot$, радикалы $\text{Si}^\cdot$, а также $\text{SiO}^\cdot$, поскольку наличие $\text{H}^\cdot$ ($\geq 15\%$) предполагает образование такого же количества поверхностных контррадикалов $\text{SiO}^\cdot$. Кроме того, $\text{SiO}^\cdot$ ($\sim 4\%$) образуются при разрыве основных связей кремнезема Si--O--Si . Следовательно, в данных условиях вклад радикалов $\text{SiO}^\cdot$ в общую концентрацию ПМЦ γ -облученного МПС составляет не менее 20%, однако по спектрам ЭПР они не обнаружены. Может быть, что их спектр закрывается более интенсивным секстетом ион-радикалов на алюминии, а разделить эти сигналы при разогреве облученных образцов невозможно из-за высокой термостабильности ион-радикалов. Возможно также, что спектр ЭПР поверхностных $\text{SiO}^\cdot$ с немостиковым атомом кислорода трудно зафиксировать из-за сильного уширения сигнала, вызванного вырождением основного орбитального состояния этих центров [16, 17]. Имеются также сведения, что для $\text{Si}^\cdot$ и $\text{SiO}^\cdot$ радикалов в облученных кремнеземах энергетически более выгодным является захват электронов и дырок с образованием диамагнитных частиц Si^+ и SiO^- . С этим эффектом связывают малое содержание радикалов и, как следствие, отсутствие их надежной идентификации [18].

Инициирование посредством атомарного водорода включает реакцию присоединения $\text{H}^\cdot$ к двойной связи мономера с образованием гомополимера, не имеющего химической связи с подложкой. По данным [11] выход гомополимера не превышает 2%, а данные ИК-спектроскопии [1, 19] свидетельствуют о том, что привитые полимеры характеризуются связями Si--O--C и Si--C . Поэтому можно заключить, что атомарный водород не принимает участия в образовании привитого полимера и его вклад в процесс инициирования незначителен.

Для проверки участия радикалов $\text{Si}^\cdot$ и $\text{SiO}^\cdot$ в инициировании прививочной полимеризации ТФЭ мы использовали низкотемпературный фотолиз МПС. Предполагалось, что УФ-облучение

будет сопровождаться, главным образом, гомолитическим разрывом связей SiO--H и Si--O--Si с образованием стабильных при 77 К радикалов $\text{Si}^\cdot$ и $\text{SiO}^\cdot$. В случае инициирования этими радикалами прививочной полимеризации при разогреве системы фотолизированный МПС + ТФЭ на калориметрической кривой должно наблюдаться тепловыделение. Действительно, УФ-облучение МПС при 77 К приводит к образованию радикальных центров, спектр которых в области $g \sim 2$ представлен на рис. 1, спектр б. Как и спектр радиолизованного МПС, он состоит из шести линий СТС с расщеплением $\Delta H = 1.4\text{--}1.5$ мТ, $g_{\text{эф}} = 2.004$, и его, по-видимому, также следует связать с активацией ионов алюминия. Отметим, что спектр б на рис. 1 отличается от более простых спектров, наблюдаемых при фотохимической активации аэросилов [20]. Однако при длительном (несколько суток) выдерживании УФ-облученного МПС с ТФЭ при температуре $\sim 25^\circ\text{C}$ не было обнаружено никаких признаков полимеризации.

Была проверена также возможность инициирования постполимеризации ТФЭ теми частицами радиолиза, которые остались в МПС после отбеливания ($< 20\%$ от исходной концентрации, их спектр приведен на рис. 1, спектр 5). Для этого в кварцевую ампулу, содержащую "отбеленный" МПС, вводили (при 77 К) ТФЭ, и систему медленно разогревали до комнатной температуры. По калориметрическим данным никакого тепловыделения, связанного с полимеризацией мономера, не наблюдали. Однако дальнейшее выдерживание образца при 300 К (в течение 20 ч) сопровождалось постепенным накоплением полимера и завершалось полной конверсией ТФЭ. По-видимому, при низкой температуре процесс лимитировался диффузией, а за время выдерживания образца при температуре $\sim 25^\circ\text{C}$ мономер полностью проникал в образец, где происходила его полимеризация. Учитывая тот факт, что "фото-радикалы" индифферентны относительно инициирования (а они должны появляться вследствие фотолиза МПС за время отбеливания), можно заключить, что полная конверсия мономера в присутствии оставшихся после фотоотбеливания центров связана с инициированием процесса прививочной полимеризации ион-радикалами.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что пострадиационную низкотемпературную полимеризацию тетрафторэтилена на поверхности макропористого стекла иницируют активные центры ионного типа. Появление при 105–120 К спектра концевых фторалкильных радикалов $\sim \text{CF}_2\text{--CF}_2^\cdot$ указывает на то, что рост полимерных цепей протекает по радикальному механизму. По-видимому, первая стадия инициирования процесса включает взаимодействие ионной

частицы кремнеземной подложки с мономером с образованием радикала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guyot A., Revillon A., Carlier E. et al. // 34th IUPAC Int. Symp. Macromol., Prague, July, 1992: Book Abstr. S. 1, 1992. P. 630.
2. Сабуров В.В., Муйдинов М.Р., Гурьянов С.А. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 35. № 10. С. 2692.
3. Муйдинов М.Р. // Техника машиностроения. 1996. Т. 8. № 2. С. 46.
4. Боресков Г.К., Казанский В.Б., Мищенко Ю.А., Парийский Г.Б. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 157. № 2. С. 384.
5. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. 480 с.
6. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. Ч. I. М.: Изд. МГУ, 1991. 480 с.
7. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М.: Мир, 1970.
8. Шамонина Н.Ф., Котов А.Г., Пшежецкий С.А. // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 1. С. 43.
9. Казанский В.Б., Парийский Г.Б., Александров И.В., Жидомиров Г.М. // Физика тв. тела. 1963. Т. 5. № 3. С. 649.
10. Любимова О.Н., Котов А.Г. // Химия высоких энергий. 1971. Т. 5. № 2. С. 161.
11. Шамонина Н.Ф., Котов А.Г. // Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16Б. № 2. С. 342.
12. Абкин А.Д., Шейнкер А.П., Герасимов Г.Н. // Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973. 454 с.
13. Кашедзава И., Хигасидэ Ф. // Кобунси кагаку. 1969. Т. 26. № 292. С. 582.
14. Реакции в полимерных системах / Под ред. С.С. Иванчева. Л.: Химия, 1987. 304 с.
15. Радциг В.А. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 1. С. 173.
16. Михайкин И.Д., Мащенко А.И., Казанский В.Б. // Там же. 1967. Т. 8. Вып. 6. С. 1369.
17. Радциг В.А., Сенченя Н.И. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 3. С. 322.
18. Павлов С.А., Брук М.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 5. С. 1126.
19. Wong P.K., Willard J.E. // J. Phys. Chem. 1968. V. 73. № 7. P. 2226.
20. Осокина Н.Ю., Разказовский Ю.В., Пергушев В.И., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 10. С. 1858.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИДИФфуЗИОННОГО ПРОЦЕССА
ДЛЯ ТРОЙНОГО СЕЛЕКТИВНОГО ОБМЕНА
РАВНОВАЛЕНТНЫХ ПРОТИВОИОНОВ**

© 2001 г. А. И. Калинин, Е. В. Колотинская

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 03.07.2000 г.

В предложенной ранее авторской модели кинетического процесса в трехкомпонентной селективной системе для разных диффузионных коэффициентов и селективностей компонентов-противоионов рассмотрены варианты обменов трех равновалентных противоионов – $(B + E)/\mathcal{M}A$ (“сорбция”). Основной постулат этой модели представлен положением, что в течение процесса ионного обмена внутри зерна селективного ионита (сопровождающегося химической реакцией ассоциации противоионов B , E и A с фиксированными группами $\mathcal{M}$): $\mathcal{M}A + (B + E) \longleftrightarrow (\mathcal{M}B + \mathcal{M}E) + A$ эти противоионы представлены в фазе ионита в двух состояниях: связанном и свободном. Противоионы i неподвижны в связанном состоянии ($\mathcal{M}i$) 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 констант ассоциации (K_{RA} , K_{RB} и K_{RE}), а также диффузионных коэффициентов трех противоионов (D_A , D_B , D_E) 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, что различие в профилях концентрационных волн компонентов-противоионов в зерне сорбента-ионита, а также скорости кинетического процесса обменов противоионов обусловлено совокупным действием диффузионных коэффициентов и констант селективности. Показано влияние этих факторов на величину нестандартного эффекта – максимума на кинетической кривой (сорбция – временная десорбция), который возникает только для обмена “сорбции” и единственно для одного из двух входящих противоионов (B или E). На начальном этапе при этом для концентрационных волн происходит диффузия вытесняемого иона навстречу концентрационному градиенту (вытеснение к центру зерна концентрационной фронтальной волны) более подвижного селективного входящего противоиона за счет действия сил электрического поля.

Обсуждение результатов многочисленных исследований кинетики ионного обмена как для не-селективных, так и для селективных систем представлено в ряде оригинальных и обзорных работ [1–12]. Анализ этих данных показывает, что в большом числе случаев диффузионный механизм кинетического процесса осложнен рядом дополнительных взаимодействий. Большинство работ основывается на соотношениях Нернста – Планка для потоков обменивающихся противоионов. При этом отмечено значительное влияние электрического поля в зерне ионита на скорость кинетического процесса [1–18].

В работе [5] на основе численного расчета кинетического процесса для одного определенного варианта тройного обмена ионов – $(B + E)/\mathcal{M}A$ (без учета селективности ионов) при соотношении диффузионных подвижностей ионов $D_B : D_E : D_A = 5 : 0.2 : 1$ и $a_{0B}/a_0 = 0.6$, $a_{0E}/a_0 = 0.4$ (где a_0 – емкость зерна) получен необычный эффект: небольшой максимум на кинетической кривой (в

момент $t_{\max}$) наиболее подвижного иона B , что означает повышенный диффузионный поток этого иона внутрь зерна вначале кинетического процесса и его частичную десорбцию после момента времени $t_{\max}$.

Авторы работ [6–8] представили теорию внутридиффузионного массопереноса ионов в зерне (без учета наличия коиона и эффектов селективности) в тройных неселективных системах обмена ионов $H^+/Na^+/Zn^{2+}$ на основе соотношений Нернста–Планка при соотношении коэффициентов диффузии ионов: $D_{Na} > D_H > D_{Zn}$. Показано, как экспериментально (на ионите Дауэкс 50W $\times 10$ [7]), так и теоретически (с использованием системы двух диффузионных уравнений массопереноса [8]) следующее: при “прямых” обменах (“сорбция”): $(Na^+ + Zn^{2+})/\mathcal{M}H$ или $(H^+ + Zn^{2+})/\mathcal{M}Na$ 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 начальные моменты времени при накоплении движется внутрь зерна ионита против концентрационного градиента за счет сил электрического поля. Для “обратного” обмена (“регенерации”): $\text{H}^+ / (\text{Na} + \text{Zn})$ или для другого варианта обмена: $\text{H}^+ + \text{Na}^{2+} / \text{Zn}$ как на концентрационном профиле, так и на кинетических кривых входящих противоионов максимумы отсутствуют. Подобные выводы были получены независимо теоретически и экспериментально в [9, 10] для обмена ($\text{K}^+ + \text{Sr}^{2+} / \text{Na}$) на отечественных ионитах КУ-2-8 (подобных ионитам Дауэкс 50–8).

Цель данной работы – рассмотреть теоретически на основе предложенной ранее авторской модели [3, 11–18] многокомпонентный диффузионный кинетический процесс селективного тройного ионного обмена–сорбции ($\text{B} + \text{E} / \text{A}$) (где B и E – ионы, находящиеся вначале в растворе, а зерно ионита заполнено вначале ионами A) с учетом коионов (Y) для различных диффузионных подвижностей и селективности ионов, уделив внимание упомянутому эффекту накопления в зерне входящих противоионов в процессе сорбции.

Авторская модель ранее предложена [3, 11–18] для кинетического диффузионного процесса в селективных бинарных и тройных ионообменных системах. В модели использован феноменологический подход неравновесной термодинамики [19] с включением уравнений Нернста–Планка для потоков ионов. Основной постулат этой модели представлен положением, что в течение процесса ионного обмена внутри зерна селективного ионита (сопровождающегося химической реакцией ассоциации противоионов – B , E и A с фиксированными группами R): $\text{R}(\text{A} + (\text{B} + \text{E})) \longleftrightarrow (\text{RB} + \text{RE}) + \text{A}$) эти противоионы представлены в фазе ионита в двух состояниях: связанном (с концентрацией a_i) и свободном (с концентрацией c_i). Противоионы i неподвижны в связанном состоянии (Ri) и диффундируют в свободном. Эти равновесия диссоциации–ассоциации имеют вид

$$K_{\text{Ri}}/a_{\text{R}} = (c_i/a_i)^{1/z_i}, \quad i = \text{B}, \text{E}, \text{A}, \quad (1)$$

где $a_{\text{R}} = a_0 - z_{\text{A}}a_{\text{A}} - z_{\text{B}}a_{\text{B}} - z_{\text{E}}a_{\text{E}}$ и a_0 – емкость ионита.

Модель основана на уравнениях баланса масс для каждого иона (включая концентрацию c_{Y} коиона Y), где потоки диффундирующих ионов описаны соотношением Нернста–Планка. При этом предполагается постоянство размера зерна ионита (радиус зерна $r = \text{const}$), где происходит кинетический процесс взаимодиффузии противоионов.

Диффузионная модель, предложенная в [3, 11–18] для изучения ионообменной кинетики в слабодиссоциирующих и комплексообразующих ионитах и используемая здесь для тройной системы (как и в [18]), описывает обмен на этих сорбентах как многокомпонентный в отличие от ранее рассматриваемых других моделей [1, 2, 4]. При этом

кинетические эффекты “интерференции” (взаимного влияния) взаимодействующих компонентов в процессе диффузии [15–18] учитываются посредством взаимозависимости потоков J_i и J_j (2) для всех диффундирующих компонентов–противоионов ($i, j = \text{B}, \text{E}, \text{A}$) и коиона (Y):

$$J_i = - \sum_j (D_{ij} \text{grad } c_j), \quad i, j = \text{A}, \text{B}, \text{E}, \quad (2)$$

$$\text{grad } c_j = \frac{1}{R} \frac{\partial c_j}{\partial R},$$

где эффективные диффузионные коэффициенты

$$D_{ij} = D_i(\delta_{ij} + z_i c_i [D_{\text{Y}}(\omega \partial a_{\text{R}} / \partial c_i + z_j) - D_j z_j] / W),$$

$$W = \sum_i z_i c_i (D_i z_i - D_{\text{Y}} z_{\text{Y}}) - \omega D_{\text{Y}} z_{\text{Y}} a_{\text{R}},$$

$$\omega = -1 \text{ при } z_{\text{Y}} > 0 \text{ и } \omega = 1 \text{ при } z_{\text{Y}} < 0.$$

Символ Кронекера $\delta_{ij} = 1$ при $i = j$ и $\delta_{ij} = 0$ при $i \neq j$; z_i – заряды ионов, а D_i – индивидуальные коэффициенты диффузии противоионов A , B , E (и коиона Y) выражены в безразмерном виде – отнесены к масштабному диффузионному коэффициенту D_0 [11–18], c_i – безразмерные концентрации противоионов и коиона Y (отнесенные к суммарной концентрации противоионов в растворе c_0) в свободном состоянии, $R = r/r_0$ ($0 < R < 1$) – безразмерная координата вдоль радиуса сферического зерна ионита.

Математическая формулировка рассматриваемого диффузионного селективного кинетического процесса описывается системой нелинейных диффузионных уравнений в частных производных [3, 11–18], где эффективные коэффициенты самодиффузии D_{ii} и перекрестные диффузионные коэффициенты D_{ij} зависят от концентраций диффундирующих (A , B , E) противоионов и коиона Y , а также от равновесных констант K_{Ri} , описывающих устойчивость комплексов (Ri) в фазе ионита [3, 11–18]. Присутствие коионов в фазе ионита обусловлено компенсацией доннановского исключения в этих случаях [1–4]. 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 дифференциальных уравнений баланса масс [18].

В данной работе исследовано взаимное влияние диффузионных подвижностей, D_{B} , D_{E} , D_{A} противоионов и селективностей ионов–компонентов как на кинетическое поведение рассматриваемой нелинейной системы, так и на концентрационные распределения c_i ($i = \text{A}$, B , E и Y) в многокомпонентных волнах, диффундирующих в зерне ионита. Все физические предпосылки рассматриваемой здесь модели (включая важное предположение о постоянстве размера зерна ионита) и основные

Константы диссоциации (K_{Ri}) и диффузионные подвижности (D_i) ионов i

№	Селективность	K_{RB}	K_{RE}	K_{RA}	D_B	D_E	D_A	max B, %	max E, %
1.1	B > E > A	0.0001	0.001	0.005	1	1	1	0	45.71
1.2	B > E > A	0.0005	0.001	0.005	1	1	1	0	9.42
1.3	B > E > A	0.001	0.005	0.01	1	1	1	0	25.42
1.4	B > E > A	0.001	0.002	0.01	1	1	1	0	9.41
1.5	B > E > A	0.001	0.0015	0.002	1	1	1	0	0.93
1.6	B > E > A	0.001	0.0015	0.005	1	1	1	0	3.53
1.7	B > E > A	0.001	0.002	0.004	1	1	1	0	6.13
1.8	B > E > A	0.001	0.002	0.004	1	0.1	1	14.04	0
1.9	B > E > A	0.001	0.002	0.004	1	0.1	0.1	1.91	0
1.10	B = E > A	0.001	0.001	0.005	11	0.962	1.65	17.55	0
1.11	B = E > A	0.001	0.001	0.01	11	0.962	1.65	20.67	0
1.12	B > E = A	0.001	0.005	0.005	0.1	1	1	0	63.19
1.13	B > E = A	0.001	0.005	0.005	0.1	1	0.1	0	35.06
1.14	B > E > E	0.001	0.005	0.002	11	0.962	1.65	0	0
2.1	B > A > E	0.001	0.005	0.002	1	1	1	0	8.58
2.2	B > A > E	0.001	0.005	0.002	0.1	1.1	16.5	0	70.51
2.3	B > A > E	0.001	0.005	0.002	1.1	0.1	16.5	5.69	0
2.4	B > A > E	0.001	0.005	0.002	11	0.962	1.65	0	0
2.5	B > A > E	0.001	0.005	0.002	3	1	1	0	0
2.6	B > A > E	0.001	0.01	0.002	1	1	1	0	11.95
2.7	B = A > E	0.001	0.0015	0.001	1	0.1	1	13.64	0
2.8	B = A > E	0.001	0.0015	0.001	0.1	1	1	0	29.69
2.9	B = A > E	0.001	0.0015	0.001	0.1	1	0.1	0	7×10^{-6}
2.10	B = A > E	0.001	0.005	0.001	0.1	1.1	16.5	0	69.13
2.11	B = A > E	0.001	0.005	0.001	1.1	0.1	16.5	5.49	0
2.12	B = A > E	0.001	0.005	0.001	0.962	11	1.65	0	13.08
2.13	B = A > E	0.001	0.01	0.001	1	1	1	0	0
2.14	B = A > E	0.001	0.01	0.005	1	1	1	0	27.15
3.1	A > B > E	0.002	0.005	0.001	1	1	1	0	0
3.2	A > B > E	0.002	0.005	0.001	0.1	1.1	16.5	0	53.94
3.3	A > B > E	0.002	0.005	0.001	1.1	0.1	16.5	13.48	0

дифференциальные уравнения баланса масс, равновесные соотношения и соответствующие физико-химические ограничения обсуждались ранее в ряде предшествующих работ [3, 11–18].

В рассматриваемом случае массоперенос в слабо диссоциирующих ионообменниках происходит не за счет всей массы противоионов, как это предполагается в классической модели массопереноса для сильно диссоциирующих ионитов [1, 2], но исключительно путем взаимодиффузии свободных противоионов A, B, E (безразмерная концентрация которых обозначена c_i). Обсуждаемые ионообменные системы с предположениями, представленными в [3, 11–18], описываются с использованием безразмерных концентраций U_i и c_i (для

ассоциированных и свободных противоионов соответственно) следующими (подробно рассмотренными в [3, 11–18]) уравнениями: уравнения материального баланса, соотношением электронейтральности, уравнениями Нернста–Планка для потоков ионов, условием 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”) [1–18]. Система трех нелинейных диффузионных уравнений (в частных производных) вида

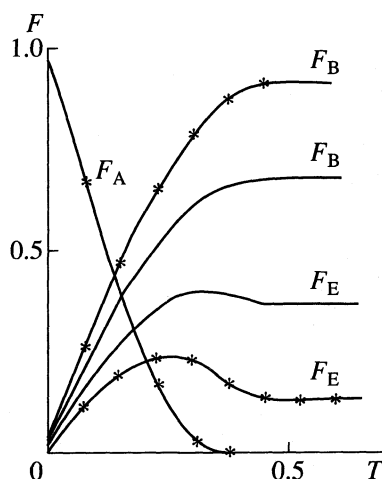


Рис. 1. Кинетические кривые $F_i(T)$ для тройного обмена $(B + E)/A$ ("сорбция") с эффектом накопления иона Е в зерне ионита (таблица, варианты: 1.1 – линия с точками, 1.2 – сплошная линия; $T = (D_0 t/r^2)/(c_0/a_0)$).

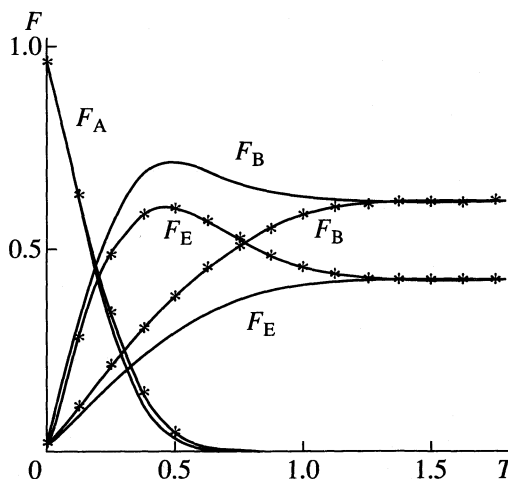


Рис. 2. Кинетические кривые $F_i(T)$ для тройного обмена-сорбции с эффектом накопления различных ионов в зерне ионита: иона В (таблица, вариант 2.7 – линия) и иона Е (вариант 2.8 – линия с точками).

(2) [18] вместе с соответствующими начальными и граничными условиями решена на компьютере неявным численным методом (с применением итераций и метода прогонки для решения соответствующих уравнений численной схемы) [3, 12–18] для целого ряда вариантов различных безразмерных диффузионных коэффициентов D_B , D_E , D_A (при $D_Y = 0.1$) и параметров селективности компонентов i, j (K_{Rj}/K_{Ri} , таблица). В результате получены кинетические кривые $F_i(T)$ (см. примеры на рис. 1–6) и безразмерные концентрационные профили диффундирующих в сферическом зерне компонентов c_i (рис. 7, 8). Эти результаты обсуждены в дальнейшем с помощью очень продуктивного и наглядного метода представления концентрационных профилей в псевдо-трехмерном пространстве безразмерных переменных: концентрация (c_i), радиус (r) и время (T) (см. рис. 7, 8), в котором наглядно видны концентрационные волны ионов-компонентов, диффундирующих к центру зерна.

Численные решения нелинейных дифференциальных диффузионных уравнений получены в широкой области безразмерных параметров модели: диффузионных подвижностей D_B , D_E , D_A при разных значениях констант диссоциации (K_{Ri}) противоионов и для одной и той же емкости ионита $a_0/c_0 = 25$, при одном и том же значении диффузионного коэффициента $D_Y = 0.1$ (таблица).

При отличных друг от друга селективностях компонентов-противоионов классификация всех возможных принципиально отличающихся вариантов обмена может быть проведена на основе различных соотношений бинарных факторов селективности пары ионов i/j (K_{Rj}/K_{Ri}) и соответствующего расположения компонентов в сорбции.

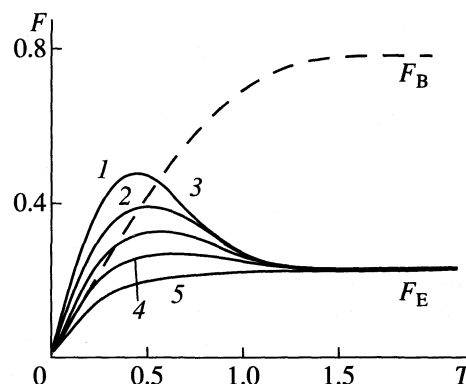


Рис. 3. Влияние селективности выходящего из зерна иона А на величину максимума (для иона Е) на кинетической кривой F_E : $K_{RB} = 0.0088$, $K_{RE} = 0.05$; $K_{RA} = 0.5$ (1), 0.2 (2), 0.01 (3), 0.005 (4) и 0.002 (5).

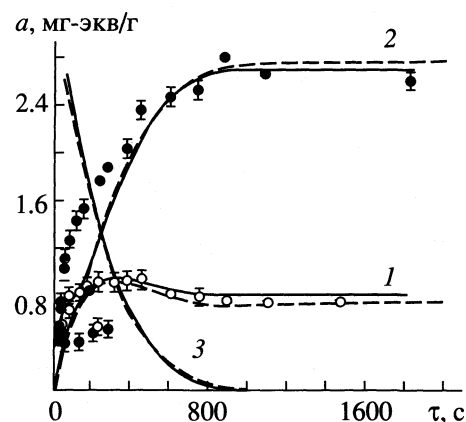


Рис. 4. Кинетические кривые $F_i(T)$ для тройного обмена-сорбции: $K_{RB} = 0.0088$, $K_{RE} = 0.05$, $K_{RA} = 0.005$, $D_B = 0.255$, $D_E = 1.7$, $D_A = 0.808$, точки – эксперимент [9], теория (авторская модель [18]): 1 – $E = K^+$, 2 – $B = Sr^{2+}$, 3 – $A = Na^+$.

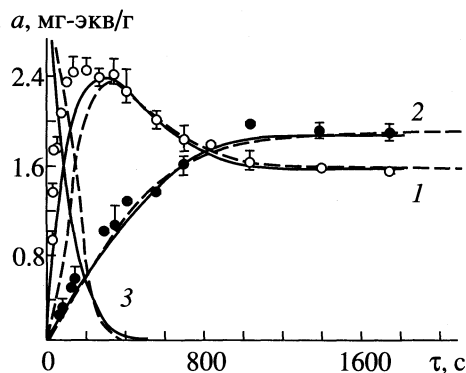


Рис. 5. Кинетические кривые $F_i(T)$ для тройного обмена-сорбции: $K_{RB} = 0.0013$, $K_{RE} = 0.05$, $K_{RA} = 0.0008$, $D_B = 0.16$, $D_E = 0.793$, $D_A = 3.85$; остальные обозначения см. рис. 4.

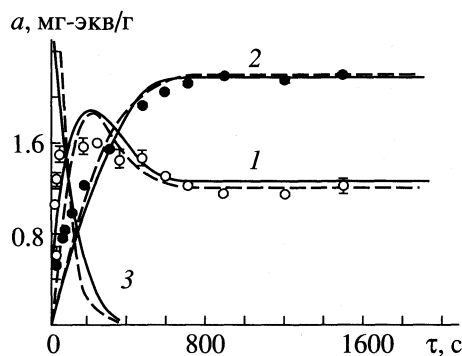


Рис. 6. Кинетические кривые $F_i(T)$ для тройного обмена-сорбции: $K_{RB} = 0.0027$, $K_{RE} = 0.05$, $K_{RA} = 0.0015$, $D_B = 0.239$, $D_E = 1.18$, $D_A = 3.02$; остальные обозначения см. рис. 4.

онном ряду, определяемого этими факторами (см. второй столбец в таблице). Причем селективность данного компонента i увеличивается с уменьшением соответствующей константы диссоциации K_{Ri} . Для системы обмена трех противоионов: $(B + E)/\mathcal{A}$ ("сорбция") возможны три основных случая для ряда селективности: а) $B > E > A$, б) $B > A > E$, в) $A > B > E$. При этом в дальнейшем из двух входящих ионов в обмене $(B + E)/\mathcal{A}$ наиболее селективный ион обозначается символом В.

Из рисунков следует, что поведение концентрационных профилей c_i и эффект накопления входящих ионов (рис. 7, 8) и соответственно наличие концентрационного максимума на кинетической кривой (рис. 1–6) зависят от комбинированного действия диффузионных подвижностей (от соотношения между D_B , D_E , D_A), а также от расположения компонентов в ряду селективности (см. таблицу), т.е. от величин диффузионных факторов и факторов селективности K_{Rj}/K_{Ri} (соотношение между которыми и определяет последовательность компонентов в рядах селективности вариантов).

Наиболее интересным результатом является наличие накопления в зерне и соответствующего концентрационного максимума на кинетической кривой одного из входящих компонентов: ион Е (рис. 1, кривая F_E ; рис. 7, профиль c_E) или ион В (рис. 2, кривая F_B ; рис. 8, профиль c_B). Величины максимумов в табл. 1–3 определялись по формуле

$$\max(i) = (F_{\max} - F_{\infty})/F_{\infty}.$$

Эти максимумы на кинетических кривых отражают наличие на начальном этапе процесса интенсивного диффундирования вперед по радиусу к центру зерна одного из двух входящих в зерно ионов: В (рис. 8) или Е (рис. 7). Естественно, что интенсивнее диффундирует вперед тот из двух ионов, коэффициент диффузии которого больше – D_B или D_E (см. таблицу). Однако на этот процесс до-

полнительно накладывается вытеснительный эффект, обусловленный различием в селективностях конкурирующих ионов (В и Е) – вытеснение и накопление впереди по радиусу зерна менее

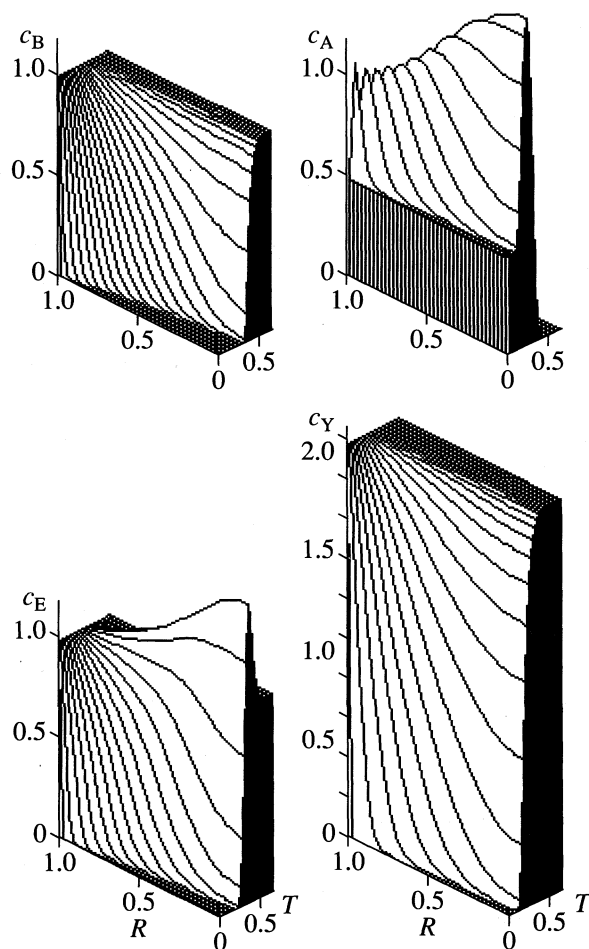


Рис. 7. Движение концентрационных волн c_i ионов ($i = A, B, E$ и Y) в зерне ионита для тройного обмена-сорбции (таблица, вариант 1.3 – накопление иона Е).

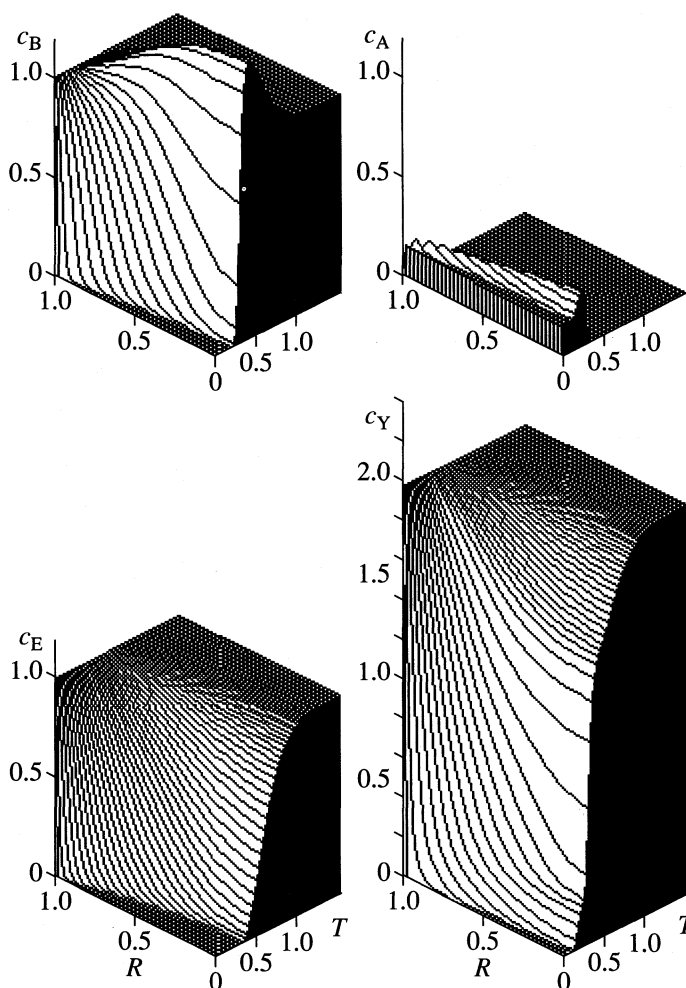


Рис. 8. Движение концентрационных волн c_i ионов ($i = A, B, E$ и Y) в зерне ионита для тройного обмена-сорбции (таблица, вариант 3.3 – накопление иона В).

селективного компонента более селективным (активным) компонентом [18].

Эффект накопления одного из двух входящих ионов (рис. 1–8) присущ только многокомпонентным системам (тройным и более) и принципиально невозможен для бинарных систем. На начальном этапе кинетического процесса (в результате интенсивной диффузии и вытеснения) накапливаемый компонент (В или Е) движется против своего концентрационного градиента в этом месте зерна (области активной сорбции) благодаря действию общего для всех компонентов электрического поля. Градиент этого электрического поля в уравнениях модели выражен нелинейным соотношением через градиенты концентраций и диффузионные коэффициенты всех компонентов, участвующих в процессе. Через действие электрического поля реализуются интерференционные (перекрестные) кинетические эффекты влияния диффундирующих компонентов [18]. Благодаря этому действию и производит накопление

соответствующего компонента в зоне активной сорбции.

На заключительном этапе накопления (в момент $t_{\max}$) увеличенный диффузионный поток внутрь зерна меняет свое направление и (в момент, когда кинетическая кривая соответствующего иона достигает максимума ($\max B$ или $\max E$)) образует диффузионный поток наружу зерна ионита (рис. 7, 8), приводя к частичной десорбции избытка этого компонента.

Из анализа и попарного сравнения различных вариантов (от 1.1 до 3.3), представленных в таблице, можно вывести нижеследующие правила, которым подчиняется накопительный эффект.

А. Влияние селективности (при неизменных коэффициентах диффузии)

1. Вытеснительный эффект для входящих накапливаемых ионов Е (или В): наблюдается $\max E$

при различных соотношениях между D_B , D_E , D_A или $\max V$ только при $D_B > D_E$.

(а) Увеличение селективности иона-вытеснителя В (или Е) приводит к увеличению вытеснительного эффекта для накапливаемого иона и соответственно к увеличению его максимума: $\max E$ (рис. 1, ср. варианты 1.2 $\rightarrow$ 1.1 в таблице) или $\max V$ (рис. 2).

(б) Уменьшение селективности входящего накапливаемого иона Е (или В) приводит к увеличению вытеснительного эффекта и уменьшению соответственно $\max E$ (ср. варианты 1.4 $\rightarrow$ 1.3) или $\max V$.

При соответствующих изменениях селективности как в случае (а), так и (б) накапливаемый ион (Е или В) диффундирует вперед активней и, сорбируясь, накапливается впереди с большим концентрационным максимумом (рис. 1, 7 или 2, 8).

2. Эффект влияния селективности выходящего иона А. Уменьшение (увеличение) селективности выходящего иона А увеличивает (уменьшает) максимум на кинетической кривой ($\max V$ или $\max E$). В этом случае конкурирующий с входящим ионом ион А легче вытесняется входящим ионом, который и накапливается в зоне сорбции ($\max V$ или $\max E$). Иллюстрация эффекта представлена на рис. 4 и, кроме того, при сравнении столбцов $\max E$ и K_{RA} в вариантах 1.5 $\rightarrow$ 1.6, 1.10 $\rightarrow$ 1.11 и 2.6 $\rightarrow$ 2.14 (таблица).

Б. Влияние коэффициентов диффузии

1. Увеличение коэффициента D_A приводит к увеличению имеющегося максимума входящего накапливаемого иона ($\max V$ или $\max E$): при увеличении D_A быстрее диффундирует из зоны обмена конкурирующий с входящим ион А, и соответствующие условия накопления входящего иона улучшаются (ср. варианты 1.8 $\rightarrow$ 1.9, 1.12 $\rightarrow$ 1.13 (таблица)).

Если коэффициент D_A невелик, то ион А медленно уходит с места сорбции накапливаемого иона, который не успевает накопиться и уходит к центру зерна (ср. варианты 2.3–2.5).

2. Увеличение D_B приводит к уменьшению $\max E$: при значительном увеличении $\max E$ сводится к нулю, и при изменении в том же направлении получается переход к $\max V$ (ср. варианты 2.2 $\rightarrow$ 2.1 и 3.2 $\rightarrow$ 3.1 (таблица)).

3. Уменьшение коэффициента D_E приводит к уменьшению $\max E$: при значительном уменьшении сводится к нулю, и при изменении в том же направлении получается переход к $\max V$, при уменьшении D_E ион Е диффундирует вперед медленнее (так что ион В даже может его обогнать) и накапливается хуже (ср. варианты 2.13 $\rightarrow$ 2.12 (таблица)).

4 (аналогичный случаю 3). Значительное увеличение D_B (или соответственно относительное уменьшение D_E) приводит к переходу эффекта накопления от иона Е к иону В и наоборот уменьшение D_B (относительно D_E) приводит к переходу этого эффекта от иона В к иону Е (ср. варианты 1.7 $\rightarrow$ 1.8, 2.10 $\rightarrow$ 2.11, 2.11 $\rightarrow$ 2.12 и 3.2 $\rightarrow$ 3.3).

5. При относительно большом (по сравнению с другим входящим ионом) коэффициенте диффузии D накапливаемого (входящего) иона (В или Е) и небольшой его селективности он не успевает накопиться, и максимум отсутствует: варианты 1.14, 3.1 и 2.13.

Можно легко проследить соблюдение этих правил из сравнения вариантов, представленных в таблице и на рис. 1–8.

В работе [5] в результате компьютерных расчетов приведен вариант тройного обмена равновалентных ионов при $D_B : D_E : D_A = 5 : 0.2 : 1$ и $a_{ОВ}/a_0 = 0.6$, $a_{ОЕ}/a_0 = 0.4$, когда небольшой максимум проявился на кинетической кривой наиболее подвижного компонента. В [9, 10] отмечены варианты соотношений между диффузионными коэффициентами, когда возникают максимумы на кинетических кривых, однако, в [5, 9, 10] не учтены возможные эффекты селективности компонентов. Авторами [9, 10] получены экспериментальные кинетические кривые для обменов $(K^+ + Sr^{2+})/RNa$ на ионите КУ-2-8, проведены соответствующие теоретические расчеты для приведенных в [9] диффузионных и емкостных параметров.

На рис. 4–5 представлены результаты сравнения с экспериментальными данными [9, 10] численных расчетов по обсуждаемой модели. Как видно, во всех трех случаях получается хорошее совпадение результатов теоретических расчетов по нашей модели и эксперимента [9]. Конечно, это сравнение качественное, потому что данные об абсолютной селективности всех ионов в соответствующих экспериментах отсутствуют в [9] (есть только относительная селективность ионов В и Е), и коэффициенты селективности подбирались так, чтобы получить наилучшее согласие.

Таким образом, накопление входящего иона ($i = В$ или $Е$), его повышенная сорбция на первом этапе процесса и частичная десорбция на втором этапе, а также появление соответствующего максимума на кинетической кривой F_i обусловлены совместным действием диффузионных факторов и факторов селективности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Helfferich F. // Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange / Ed. by L. Liberty, F. Helfferich. 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.

3. Kalinichev A.I. // Ion Exchange / Ed. by D. Muravjev, V. Gorschkov, A. Warshavsky N.Y.: M. Dekker, 1999. Ch. 6.
4. Helfferich F. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1178.
5. Hwang Y.L., Helfferich F. // React. Polym. 1987. V. 5. P. 237.
6. Kataoka T., Yoshida H. // J. Chem. Eng. Jpn. 1975. V. 8. P. 451.
7. Yoshida H., Kataoka T. // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. P. 1179.
8. Yoshida H., Kataoka T. // Chem. Eng. J. 1988. V. 39. P. 55.
9. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г. // Докл. АН 1995. Т. 342. № 1. С. 53.
10. Dolgonosov A.M., Khamisov R.Ch., Krachak A.N., Prudkovsky A. // React. & Funct. Polym. 1995. V. 228. P. 13.
11. Калинин А.И., Семеновская Т.Д., Чмутов К.В. // Сорбция и хроматография. / Под ред. П.Е. Тулупова. М.: Наука, 1979. С. 144.
12. Kalinichev A.I. // Solvent Extraction and Ion Exchange. V. 16 / Ed. by D. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warshavsky. N.Y.; Basel; Hong Kong: M. Dekker, 1998. № 1. P. 345.
13. Kalinichev A.I., Kolotinskaya E.V., Semenovskaya T.D. // J. Chromatogr. 1982. V. 17. C. 243.
14. Semenovskaya T.D., Kalinichev A.I., Kolotinskaya E.V. // Ion Exchange Technology / Ed. by M. Streat, D. Naden. Chichester; Ellis Horwood, 1984. P. 257.
15. Kalinichev A.I., Semenovskaya T.D., Kolotinskaya E.V. // Proc. Intern. Symp. on Metal Speciation, Separation and Recovery. Chicago, 1986. P. IV-39.
16. Калинин А.И., Колотинская Е.В. // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. С. 384.
17. Калинин А.И., Колотинская Е.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 483.
18. Калинин А.И., Колотинская Е.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 2. С. 309.
19. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.123.53:541.183.123.3

**ВКЛАД ХИМИЧЕСКОЙ СТАДИИ В КИНЕТИКУ ИОННОГО ОБМЕНА
ДЛЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ АНИОНИТ АВ-17-2П
В ОН-ФОРМЕ – ТИРОЗИН – ТРИПТОФАН**

© 2001 г. А. В. Казначеев, В. Ю. Хохлов, И. Д. Зарцын, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 08.08.2000 г.

Выведено общее кинетическое уравнение ионного обмена, учитывающее взаимное влияние сорбирующихся ионов на внутридиффузионной и химической стадиях. Взаимодействие ионов представлено наличием кинетических факторов для химической стадии и перекрестными коэффициентами для стадии внутренней диффузии. Получены уравнения кинетических изотерм сорбции для системы анионит АВ-17-2П в ОН-форме – тирозин–триптофан, позволяющие оценить вклад химической реакции в кинетику сорбционного процесса.

Описание кинетики ионного обмена сводилось ранее в основном к рассмотрению случаев, когда скорость процесса полностью определялась скоростями переноса вещества (т.е. либо внешней, либо внутренней диффузией). Это оправдано, если скорость собственно обмена ионов настолько велика, что можно считать эту стадию совершающейся практически мгновенно. Данное предположение справедливо при неспецифическом обмене малых ионов минеральных солей. Однако при наличии ионов, образующих с ионитом не только ионные связи, но и связи других типов (а именно такие случаи чаще всего встречаются при сорбции больших органических ионов), акт обмена может замедляться вследствие конечной скорости образования таких дополнительных связей. Это может привести к тому, что скорость самой обменной реакции будет вносить определенный вклад в кинетику процесса в целом [1].

Сорбция аминокислот на ионообменниках протекает не только за счет кулоновских сил, но и за счет специфических взаимодействий между ними и матрицей смолы. Аминокислоты взаимодействуют друг с другом, с растворителем и с фазой сорбента различными способами, включающими одновременно электростатические, гидрофобные и гидрофильные эффекты [2].

Описанию кинетики ионного обмена, осложненного химической реакцией, посвящен ряд работ, появившихся в последнее время. Авторами [3–6] проведено теоретическое и экспериментальное исследование химической стадии ионного обмена. В систему уравнений, используемых в данном случае для анализа кинетики процесса сорбции, входят закон сохранения вещества, условие отсутствия электрического тока и электронейтральности, уравнение Нернста–Планка для потоков ионов, условие равновесия между ассо-

циированными и свободными ионами в ионите. Для оценки вклада химической реакции в кинетику процесса необходимо знание последнего условия предлагаемой системы: соотношения, связывающего концентрации ассоциированных и свободных ионов в фазе сорбента. В работах [3–6] решение данной задачи сводилось к нахождению выражения для константы равновесия или уравнения равновесной изотермы обмена.

Однако реальные промышленные технологии хроматографического разделения аминокислот представляют собой неравновесные или квазиравновесные процессы, поэтому использование равновесных характеристик не вполне правомерно и является приближением [7]. Поведение сложных объектов, рассматриваемых при многокомпонентном ионном обмене, не может быть удовлетворительно описано моделями, разработанными для двухкомпонентных систем [8]. Различная эффективность сорбционного извлечения веществ помимо причин, обусловливаемых условиями проведения процесса, природой сорбента и адсорбтива, определяется взаимным влиянием сорбирующихся ионов при их конкуренции за обменные места [7, 9]. Вследствие сложности моделирования и экспериментальной проверки кинетики ионного обмена в многоионных системах изучена недостаточно полно [8], в то время как ее особенности могут быть использованы для оптимизации процесса хроматографического выделения вещества на основе кинетически селективной хроматографии [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

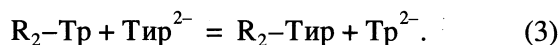
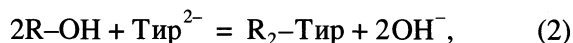
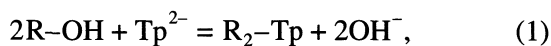
Для оценки вклада химической реакции в кинетику многокомпонентного ионного обмена и учета взаимного влияния сорбирующихся ионов

на данной стадии изучали изотермическую сорбцию ($T = 293\text{ K}$) смеси триптофана и тирозина в соотношении 1 : 1 ($c_{\text{тир}} = c_{\text{тр}} = 1.77 \times 10^{-3}$ моль/л) на анионе АВ-17-2П в ОН-форме при 10-кратном избытке аминокислот по отношению к емкости навески. Сорбцию проводили в динамических условиях на тонком слое сорбента массой 0.2000 ± 0.0002 г. Скорость пропускания раствора смеси аминокислот составляла 5 м/ч, что соответствует реальным промышленным условиям разделения компонентов. Продолжительность контакта измеряли с точностью 0.5 с, после чего проводили регенерацию анионита. Скорость внутренней диффузии и скорость обмена определяли согласно [3]. В качестве регенерационных растворов применяли дистиллированную воду, с помощью которой из анионита удаляли свободные ионы жидкой фазы, заполняющей поры сорбента, и 1 М раствор NaOH, который вытеснял ионы, связанные с фиксированными группами анионита. Регенерационные растворы анализировали спектрофотометрически на содержание аминокислот на приборе "Specord M 40" согласно [11]. Из полученных данных рассчитывали состав анионита и находили зависимость содержания указанных компонентов в анионите АВ-17-2П от времени контактирования сорбента с исходным раствором (рис. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для описания сопряжения взаимосвязанных гетерогенных реакций в термодинамике неравновесных процессов получил широкое развитие метод диаграмм [12]. На основании данного подхода можно вывести уравнения кинетических изотерм ионного обмена, связывающие локальные концентрации связанных и свободных ионов в фазе сорбента для любого момента времени. В рамках метода существует алгоритм, позволяющий определить стационарные концентрации всех промежуточных веществ, как функции констант скоростей элементарных стадий.

Сорбент является общим участником реакций, протекающих в системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме – тирозин–триптофан:



В качестве активного центра (R), на котором происходит процесс ионного обмена, рассматривается одна фиксированная группа ионита. Представим последовательность реакций (1)–(3) и возможные переходы между состояниями диаграммой на рис. 2, где стрелками обозначены процессы обмена. Обозначим состояния ионита: 1 – R–OH, 2 –

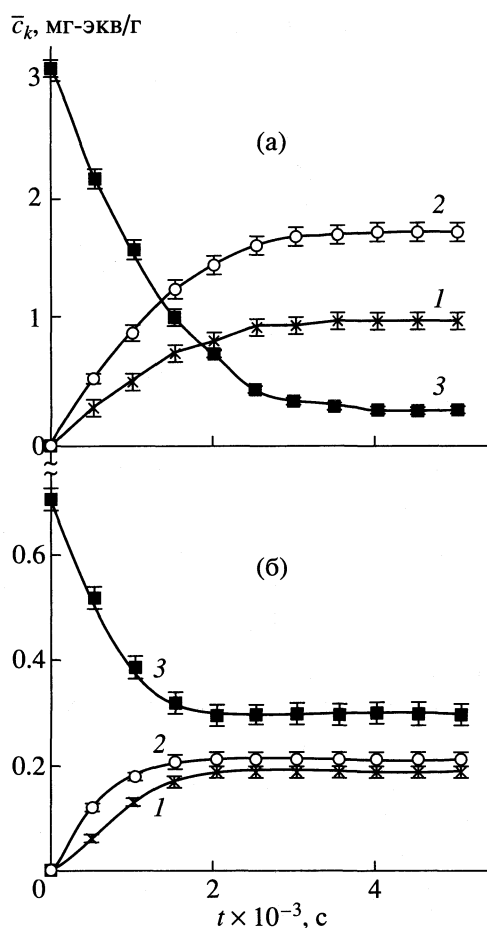


Рис. 1. Изменение содержания связанных (а) и свободных (б) ионов Tr^{2-} (1), Тир^{2-} (2), OH^- (3) в фазе сорбента для системы анионит АВ-17-2П в ОН-форме – тирозин – триптофан.

R_2-Tr , 3 – $\text{R}_2-\text{Тир}$. Запишем в соответствии с [12] соотношения для констант скорости перехода ионита из состояния i в состояние j :

$$\begin{aligned} k_{12} &= k_{12}^0 c_{\text{Tr}}, & k_{21} &= k_{21}^0 c_{\text{OH}}^2, & k_{23} &= k_{23}^0 c_{\text{Тир}}, \\ k_{32} &= k_{32}^0 c_{\text{Tr}}, & k_{13} &= k_{13}^0 c_{\text{Тир}}, & k_{31} &= k_{31}^0 c_{\text{OH}}^2, \end{aligned} \quad (4)$$

где k_{ij}^0 – константы скорости перехода из состояния i в j , не зависящие от концентраций участников реакции; c_i – концентрации свободных ионов вещества i в фазе сорбента.

Доля активных центров ионита, занятых i -м компонентом ($\bar{x}_i$), рассчитывается из направленных диаграмм, которые содержат максимальное число всех возможных путей перехода к данному i -му состоянию, не образующих замкнутого цикла. Каждой направленной диаграмме соответствует алгебраическая величина, равная произведению констант скорости стадий, соответствующих линиям на диаграмме. При этом константы ско-

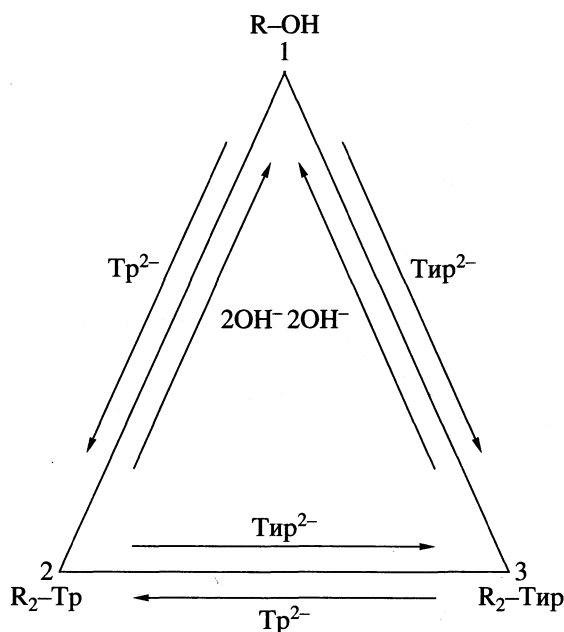


Рис. 2. Диаграмма состояний в системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме – тирозин – триптофан.

рости соответствуют протеканию стадий в направлениях указанными стрелками:

$$\bar{x}_i = \sum_i / \sum, \quad (5)$$

где $\sum_i$ – сумма направленных диаграмм к состоянию i , $\sum$ – сумма всех направленных диаграмм.

Для рассматриваемой кинетической схемы величина $\sum$ содержит девять слагаемых. Доли активных центров, заполненных соответствующими ионами $\bar{x}_i$, определяются соотношениями:

$$\bar{x}_{OH} = (k_{32}^0 c_{Tr} k_{21}^0 c_{OH}^2 + k_{23}^0 c_{Tir} k_{31}^0 c_{OH}^2 + k_{21}^0 c_{OH}^2 k_{31}^0 c_{OH}^2) / \sum, \quad (6)$$

$$\bar{x}_{Tr} = (k_{12}^0 c_{Tr} k_{32}^0 c_{Tr} + k_{31}^0 c_{OH}^2 k_{12}^0 c_{Tr} + k_{13}^0 c_{Tir} k_{32}^0 c_{Tr}) / \sum, \quad (7)$$

$$\bar{x}_{Tir} = (k_{12}^0 c_{Tr} k_{23}^0 c_{Tir} + k_{13}^0 c_{Tir} k_{23}^0 c_{Tir} + k_{21}^0 c_{OH}^2 k_{13}^0 c_{Tir}) / \sum, \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} \sum = & k_{32}^0 c_{Tr} k_{21}^0 c_{OH}^2 + k_{23}^0 c_{Tir} k_{31}^0 c_{OH}^2 + k_{21}^0 c_{OH}^2 k_{31}^0 c_{OH}^2 + \\ & + k_{12}^0 c_{Tr} k_{32}^0 c_{Tr} + k_{31}^0 c_{OH}^2 k_{12}^0 c_{Tr} + k_{13}^0 c_{Tir} k_{32}^0 c_{Tr} + \\ & + k_{12}^0 c_{Tr} k_{23}^0 c_{Tir} + k_{13}^0 c_{Tir} k_{23}^0 c_{Tir} + k_{21}^0 c_{OH}^2 k_{13}^0 c_{Tir}. \end{aligned}$$

Выражения (6)–(8) представляют собой уравнения кинетических изотерм ионного обмена, которые связывают концентрации ассоциированных свободных ионов в фазе сорбента для любого момента времени в отсутствии равновесия. Запишем отношение $\bar{x}_{Tr} / \bar{x}_{OH}$ и преобразуем его следующим образом:

$$\begin{aligned} \bar{x}_{Tr} / \bar{x}_{OH} &= \\ &= \frac{k_{12}^0 c_{Tr} k_{32}^0 c_{Tr} + k_{31}^0 c_{OH}^2 k_{12}^0 c_{Tr} + k_{13}^0 c_{Tir} k_{32}^0 c_{Tr}}{k_{32}^0 c_{Tr} k_{21}^0 c_{OH}^2 + k_{23}^0 c_{Tir} k_{31}^0 c_{OH}^2 + k_{21}^0 c_{OH}^2 k_{31}^0 c_{OH}^2} = \\ &= \frac{k_{12}^0 c_{Tr} + k_{13}^0 c_{Tir} k_{32}^0 c_{Tr} / (k_{32}^0 c_{Tr} + k_{31}^0 c_{OH}^2)}{k_{21}^0 c_{OH}^2 + k_{23}^0 c_{Tir} k_{31}^0 c_{OH}^2 / (k_{32}^0 c_{Tr} + k_{31}^0 c_{OH}^2)} = \\ &= \frac{k_{12}^0 c_{Tr} + \lambda_1}{k_{21}^0 c_{OH}^2 + \lambda_2}, \end{aligned} \quad (9)$$

где $\lambda_1 = k_{13}^0 c_{Tir} k_{32}^0 c_{Tr} / (k_{32}^0 c_{Tr} + k_{31}^0 c_{OH}^2)$, $\lambda_2 = k_{23}^0 c_{Tir} k_{31}^0 c_{OH}^2 / (k_{32}^0 c_{Tr} + k_{31}^0 c_{OH}^2)$ – параметры, учитывающие вклад кинетических факторов в изотерму сорбции.

В идеальном случае при независимости обмена по реакции (1) от присутствия ионов Тир^{2-} значения $\lambda_1, \lambda_2 \rightarrow 0$, и выражение (9) определяется величиной константы равновесия ионного обмена K_{12} . Однако рассматриваемый сорбционный процесс представляет собой достаточно сложную систему взаимосвязанных реакций [13, 14]. Влияние третьего компонента на сорбцию триптофана представлено наличием кинетических факторов (соотношение констант скорости отдельных стадий процесса): λ_1 и λ_2 .

Ранее [7] на основе термодинамики неравновесных процессов было получено соотношение для описания внутридиффузионной стадии ионного обмена:

$$\begin{aligned} \frac{dc_k}{dt} = & \frac{4\pi}{d^2} \sum_{i=1}^n b_{ki} \left[(c_{0i} - c_i) / K_{ki} - c_i z_i \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n b_{kj} z_k \times \right. \\ & \left. \times (c_{0j} - c_j) / K_{ki} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n b_{kj} z_j z_k c_j \right], \end{aligned} \quad (10)$$

где b_{ki} – феноменологические коэффициенты; c_i и c_{0i} – текущая и равновесная концентрация i -го иона в твердой фазе; d – диаметр зерна ионита; t – время; K_{ki} – константа обмена i -го иона k -м ионом; z_i – зарядное число i -го иона. Введенная в выражение (10) константа обмена K_{ki} отражает тот факт, что для сильно и слабо сорбирующихся веществ необходимы разные градиенты концентрации для достижения одного и того же количества сорбированного компонента за одинаковые про-

межутки времени. Однако, как было отмечено выше, использование данной величины для оценки вклада химической стадии в кинетику ионного обмена не вполне правомерно.

Для получения общего уравнения кинетики, учитывающего внутридиффузионную и химическую стадии процесса, представляется целесообразным использовать выведенные в настоящей работе уравнения кинетических изотерм ионного обмена. Согласно [5], искомое выражение будет иметь вид

$$\frac{d(c_k + \bar{c}_k)}{dt} = \frac{4\pi}{d^2} \sum_{i=1}^n b_{ki} \left[(c_{0i} - c_i) - c_i z_i \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n b_{kj} \times \right. \\ \left. \times z_k (c_{0j} - c_j) / \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n b_{kj} z_j z_k c_j \right], \quad (11)$$

где d – диаметр зерна ионита, b_{ki} – феноменологические коэффициенты, c_i и c_{0i} – текущая и равновесная концентрации i -го иона в фазе сорбента; c_k и $\bar{c}_k$ – концентрация свободного k -го иона в жидкой фазе, заполняющей поры сорбента и концентрация k -го иона, связанного с фиксированной группой анионита; t – время; z_i – зарядное число i -го иона. Концентрация $\bar{c}_k$ определяется из соотношений (6)–(8) с учетом того, что

$$\bar{x}_i = z_i \bar{c}_i / \bar{c}_0, \quad (12)$$

где $\bar{c}_0$ – концентрация активных центров в ионите, равная концентрации фиксированных групп. Константы скорости реакций определяются по данным бинарных обменов согласно [5].

Полученное уравнение (11) позволяет с большей точностью описывать кинетику ионного обмена для систем, содержащих аминокислоты, в отличие от выражения, выведенного ранее [7] для описания внутридиффузионной стадии сорбционного процесса. Согласованность значений $\bar{c}_i$ и c_i , рассчитанных по уравнению (11) и определен-

ных экспериментально согласно [3], подтверждает адекватность описания многокомпонентного ионного обмена на основании общего кинетического уравнения. Отклонения между полученными данными не превышают 8% (рис. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 336 с.
2. Казначеев А.В., Хохлова О.Н., Селеменов В.Ф., Хохлов В.Ю. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 283.
3. Чмутов К.В., Калинин А.И., Семеновская Т.Д. // Докл. АН СССР. 1978. 239. № 3. С. 650.
4. Калинин А.И., Колотинская Е.В., Семеновская Т.Д. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 11. С. 2807.
5. Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского и П.Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.
6. Смирнов Н.Н., Волжинский А.И., Константинов В.А. Расчет и моделирование ионообменных реакторов. Л.: Химия, 1984. 224 с.
7. Казначеев А.В., Хохлов В.Ю., Селеменов В.Ф., Зарцын И.Д. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 703.
8. Долгонос А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г. // Докл. РАН. 1995. 342. № 1. С. 53.
9. Калинин А.И. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 2. С. 103.
10. Писарев О.А., Кручина-Богданов И.В. // Докл. РАН. 1998. 362. № 1. С. 65.
11. Казначеев А.В., Хохлова О.Н., Селеменов В.Ф. и др. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 4. С. 375.
12. Hill T.L. Cooperativity Theory in Biochemistry: Steady-State and Equilibrium Systems. N.Y.: Springer-Verlag, 1985. P. 57.
13. Хохлова О.Н., Селеменов В.Ф., Хохлов В.Ю., Казначеев А.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2220.
14. Хохлов В.Ю., Казначеев А.В., Селеменов В.Ф. // Там же. 2001. Т. 75. № 1. С. 137.
15. Практикум по физической химии / Под ред. С.В. Горбачева. М.: Высш. школа, 1974. 496 с.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИМИОГЛОБИНА
КАШАЛОТА, КАТАЛИЗИРУЕМОГО ФЕРРОЦИАНИДОМ КАЛИЯ

© 2001 г. С. А. Моисеева, Г. Б. Постникова, В. С. Сивожелезов

Институт биофизики клетки, Российская академия наук, Пушкино Московской области

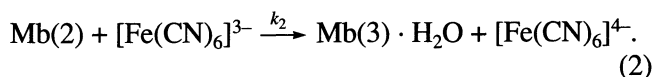
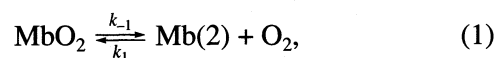
Поступила в редакцию 22.08.2000 г.

Изучен механизм окисления оксимиоглобина (MbO_2) кашалота, катализируемого небольшими добавками 1–20% от концентрации белка ферри- или ферроцианида калия. Показано, что механизм катализа включает специфическое связывание ферроцианидного аниона с белком. Исследовано влияние на скорость реакции pH и ионной силы среды, а также концентрации $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и образования комплекса миоглобина (Mb) с редокс-неактивным ионом цинка, который при эквимольной концентрации образует прочный комплекс с His 119(GH1) на поверхности молекулы. Проанализирована кинетическая схема реакции и определены ее равновесные и кинетические параметры. Впервые показано, что сильный окислитель (феррицианид калия) может катализировать окисление оксимиоглобина и реагировать с белком одновременно по двум различным механизмам – простому внешнесферному через гемовую группу и посредством образования специфического комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с белком.

В последние годы пристальное внимание исследователей привлекают факты, свидетельствующие о том, что известные белки–переносчики кислорода (миоглобин и гемоглобин) могут выступать в биологических системах в роли активных восстановителей низкомолекулярных соединений трехвалентного железа и двухвалентной меди [1, 2]. Редокс-реакциям гемсодержащих белков с различными соединениями этих металлов *in vitro* посвящено большое количество работ, однако, детальный анализ полученных результатов обнаруживает неоднозначные и часто противоречивые выводы о путях и механизмах реакций.

В настоящее время постулируются два принципиально различных механизма, первый из которых – это простой внешнесферный перенос электрона между металлокомплексом и экспонированным в растворитель участком гема через перекрывание их орбиталей. В этом случае скорость бимолекулярной окислительно-восстановительной реакции пропорциональна в основном разности потенциалов белка и реагента и скоростям их самообмена. По такому механизму протекает окисление миоглобина (Mb), гемоглобина (Hb) и цитохрома c (Cyt c) комплексами металлов с высокими окислительно-восстановительными потенциалами ($E_0 \approx 400$ мВ) [3, 4]. По такому же механизму происходит, очевидно, и окисление оксимиоглобина (MbO_2) феррицианидом калия (стандартный редокс-потенциал пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ равен 415 мВ [5]), хотя авторы работы делают вывод в пользу внутрисферного механизма переноса электрона [6]. Последний для реакций гемсодержащих белков с комплексами металлов маловероятен

вследствие малых размеров гемовой полости и ее недоступности для больших и гидрофильных молекул. Полученные же авторами данные хорошо объясняются тем, что с феррицианидом реагирует Mb(2), образующийся в результате диссоциации кислорода от атома Fe гема:



Простому внешнесферному переносу электрона может предшествовать слабое электростатическое связывание реагента с белком ($K < 10^3 \text{ M}^{-1}$), которое может быть учтено в рамках известных теорий электростатического взаимодействия [7]. Такой вариант характерен, например, для взаимодействия положительно заряженного Cyt c с отрицательно заряженными реагентами [7–9].

Второй механизм включает специфическое связывание соединения металла с определенным местом на поверхности белка с заменой одного или нескольких лигандов на белковые группы (в случае металлического иона – молекул воды), которое предшествует внутримолекулярному переносу электрона (сайт-специфический внешнесферный механизм). В этом случае скорость реакции зависит также от константы образования комплекса и факторов среды, влияющих на комплексобразование (pH, ионная сила) [2]. По такому механизму реагируют с миоглобином соединения металлов с невысоким редокс-потенциалом ($E_0 \approx 100\text{--}150$ мВ), например, ионы и комплексы ме-

ди, не способные быстро окислить белок по простому внешнесферному механизму [2, 10].

По второму механизму через образование специфического комплекса с белком MbO_2 протекает и катализируемый небольшими добавками ионов Cu^{2+} процесс окисления MbO_2 и окси- HbO_2 в окисленную мет-форму [11]. Восстановленная медь способна быстро окисляться кислородом, что необходимо для замыкания каталитического цикла (в анаэробных условиях катализа не наблюдается) [2, 3]. Не удалось обнаружить аналогичных катализаторов среди более 20 соединений различных металлов: Ag(I) , Mn(II) , Mg(II) , Co(II) , Zn(II) , Fe(II) , Fe(III) , Co(III) и др., которые не оказывали сколько-нибудь заметного каталитического эффекта на скорость автоокисления белка [11].

Полагают, что эффективными катализаторами окисления MbO_2 (и HbO_2) могут быть только соединения металлов с невысокими редокс-потенциалами [2, 4]. Согласно этой точке зрения, сильные окислители типа феррицианида калия или бипиридильного и фенантролинового комплексов меди (для последних $E_0 = 480$ и 590 мВ соответственно) не могут быть эффективными катализаторами, так как их восстановленные формы по термодинамическим соображениям должны плохо окисляться кислородом.

В данной работе изучали механизм впервые обнаруженного нами явления каталитического окисления оксимиоглобина кашалота небольшими добавками ферри- или ферроцианида калия (1–20% от концентрации белка). Показано, что причина катализа – специфическое связывание ферроцианидного аниона с белком, благодаря чему он способен быстро окисляться кислородом. Исследовали влияние на скорость реакции концентрации катализатора, pH и ионной силы среды, а также комплексообразования с миоглобином редокс-неактивного иона цинка, который способен образовать специфический комплекс с остатком His 119(GH1) на поверхности белка [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Миоглобин из скелетных мышц кашалота (фракция IV) получали и очищали, как описано ранее [13]. Трис (“Serva” Германия), хлористый цинк, малеиновый ангидрид (“х. ч.”), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и KCl (“ос. ч”) использовали без дополнительной очистки, фосфатные буферы перекристаллизовывали из водно-спиртовой смеси. Оксимиоглобин получали в аэробных условиях восстановлением мет- Mb дитионитом натрия и отделением последнего гель-фильтрацией на колонке с сефадексом G-25. Эксперименты с нативным миоглобином проводились в трис-фосфатном (1 : 1) буфере.

Комплекс MbO_2 с Zn^{2+} получали смешиванием раствора белка с концентрированным раствором

ZnCl_2 [14]. Все эксперименты с цинковым комплексом миоглобина (соотношение Zn^{2+}/Mb составляло 2 : 1) проводили в трис-малатном буфере, в котором в отличие от фосфатного буфера, не образуется нерастворимых солей цинка.

Кинетические измерения проводили спектрофотометрическим методом при $\lambda = 581$ или 543 нм. Начальная концентрация миоглобина составляла $c_0^0 = (2.25\text{--}9) \times 10^{-5}$ М (определяли, используя коэффициенты экстинкции $13600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 543 нм и $14200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 581 нм). Порядок реакции определяли из графика зависимости $\lg(dA/dt)$ от $\lg(A - A_{\text{ок}})$, где A – поглощение в момент времени t (середина интервала времени dt), dA – изменение поглощения в интервале времени dt и $A_{\text{ок}}$ – поглощение в кювете в конце реакции. Конец реакции определяли, добавляя в реакционную смесь избыток феррицианида калия. Наклон прямой (порядок реакции) во всех случаях равнялся 1. Константу скорости реакции первого порядка определяли из графика зависимости $\ln(A - A_{\text{ок}})$ от t .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Добавление к раствору MbO_2 небольших количеств феррицианида (от 1 до 20% от концентрации белка) сразу приводит к уменьшению поглощения при 581 нм вследствие окисления соответствующего количества окси- Mb до мет- Mb , а затем наблюдается другой неизвестный ранее процесс, в результате которого окисляется весь исходный окси- Mb . При этом в растворе постоянно присутствуют две формы миоглобина (MbO_2 и мет- Mb), о чем свидетельствует наличие изобеситических точек при 523 и 592 нм.

Очевидно, что катализатором окисления окси- Mb является анион ферроцианида, образующийся в реакции (2). Если добавить непосредственно $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ к раствору окси- Mb в тех же условиях, то наблюдается только каталитический процесс (рис. 1). В обоих случаях он описывается как реакция первого порядка с одинаковой величиной $k_{\text{эксп}} = 0.18\text{--}0.19 \text{ мин}^{-1}$. Поскольку в условиях эксперимента концентрация катализатора (c) много меньше концентрации белка ($c_{\text{кат}}$), зависимость от времени, по-видимому, отражает первый порядок по ферроцианиду.

Действительно, скорость процесса линейно возрастает с увеличением концентрации катализатора от 1 до ~ 20% по отношению к белку (рис. 2). При больших концентрациях катализатора зависимость постепенно отклоняется от линейной и при больших избытках $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ уже не зависит от его концентрации (рис. 3а). В условиях избытка катализатора наклон зависимости $\lg(dA/dt)$ от $\lg(A - A_{\text{ок}})$, отражающий порядок реакции по ми-

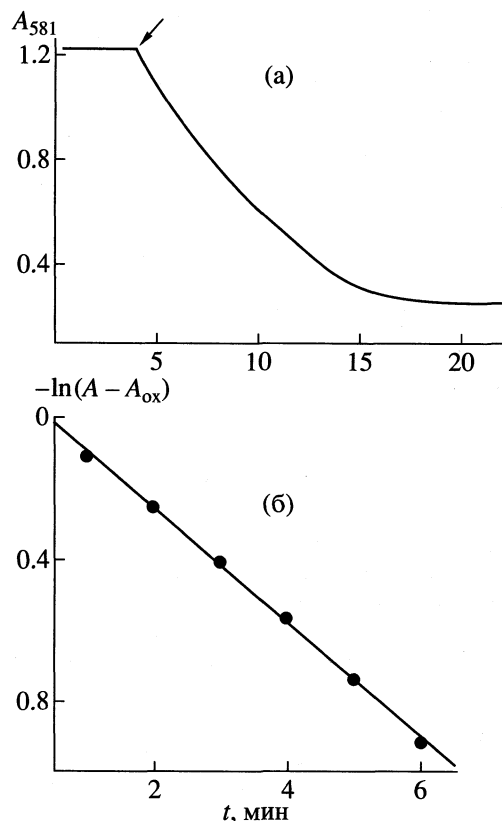


Рис. 1. Эффект добавления ферроцианида калия (показано стрелкой) в количестве 10% по отношению к белку на скорость окисления оксимиоглобина кашалота (а), 0.01 М Трис-фосфатный буфер, рН 5.3, 20°C, концентрация белка 9×10^{-5} М, феррицианида $- 9 \times 10^{-6}$ М; зависимость $\ln(A - A_{\text{ок}})$ от t , описывающая кинетику первого порядка (б).

оглобину, равен 1 (рис. 4б), и зависимость $\ln(A - A_{\text{ок}})$ от t также имеет линейный характер.

При проведении реакции в растворах с низкой ионной силой ($I = 0.01$) скорость катализируемого ферроцианидом окисления окси-Мб зависит от рН в интервале 4.5–7.5, сильно увеличиваясь при рН < 6 (рис. 5а). При постоянных концентрациях окси-Мб и феррицианида она линейно возрастает с увеличением концентрации протонов среды (рис. 5б). Чтобы охватить весь указанный диапазон рН, к раствору миоглобина добавляли не более 5% ферроцианида. Увеличение ионной силы ингибирует катализируемое ионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ окисление окси-Мб (рис. 6), указывая на важную роль электростатических взаимодействий в механизме реакции. При высокой ионной силе ($I > 0.1$) скорость реакции мала при всех значениях рН в интервале 5–8.

Образование комплекса одного из поверхностных остатков гистидина, His 119(GH1), с ионом цинка, которое имеет место при соотношении цинк : Мб, равном 2 : 1 [12], практически пол-

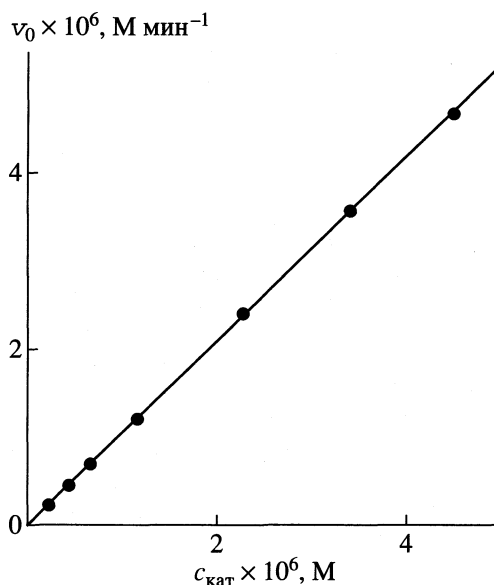


Рис. 2. Зависимость скорости катализируемого ферроцианидом окисления оксимиоглобина кашалота от концентрации ферроцианида ($c_{\text{кат}}$) в условиях, когда $c_{\text{кат}} \ll c_6$ (c_6 – концентрация катализатора), 0.01 М Трис-фосфатный буфер, рН 5.1, 20°C, $c_6^0 = 2.25 \times 10^{-5}$ М.

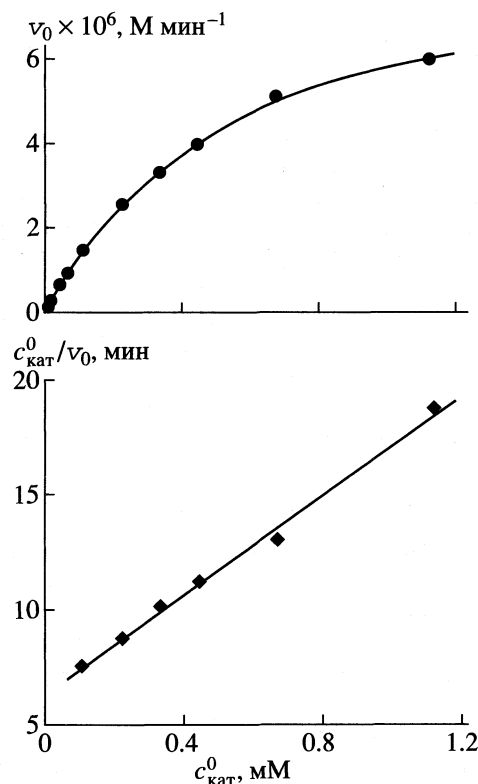


Рис. 3. Зависимость начальной скорости катализируемого феррицианидом окисления оксимиоглобина кашалота от концентрации катализатора при $c > c_6$ (0.01 М Трис-фосфатный буфер, рН 6.4 20°C, концентрация белка $c_6 = 2.25 \times 10^{-5}$ М и ее линейная анаморфоза.

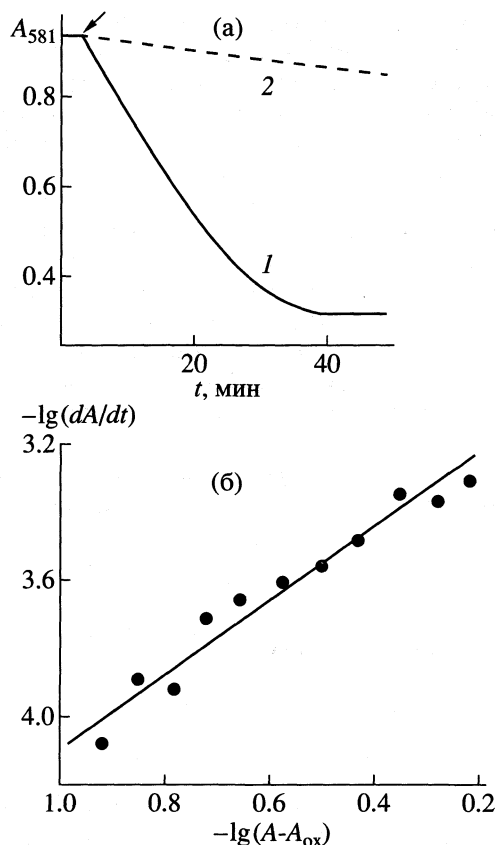


Рис. 4. Кинетика окисления оксимиоглобина кашалота (1) и его цинкового комплекса (2) при pH 7.5 в присутствии 50-кратного молярного избытка феррицианида, 0.01 М Трис-малатный буфер, 20°C, $c_6 = 6.75 \times 10^{-5}$ М (а) и зависимость $\lg(dA/dt)$ от $\lg(A - A_{ox})$, порядок реакции равен 1.05 ± 0.05 (б).

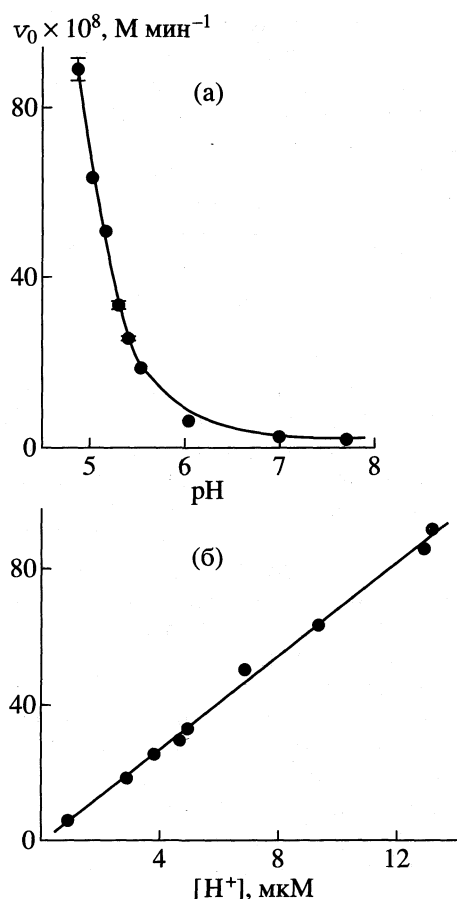


Рис. 5. Зависимости от pH (а) и от концентрации протонов (б) и скорости окисления оксимиоглобина кашалота, катализируемого феррицианидом, 0.01 М Трис-фосфатный буфер, pH 6.4 20°C, $c_6 = 2.25 \times 10^{-5}$ М.

ностью блокирует катализируемое ионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ окисление миоглобина (рис. 4а, пунктир) даже при 50-кратном избытке катализатора. При этом добавление феррицианида к $\text{Zn} \cdot \text{MbO}_2$ в количестве 10, 20 и 50% по отношению к белку по-прежнему приводит к быстрому окислению соответствующего количества MbO_2 до мет-формы, но дальнейшего изменения спектра не наблюдается, т.е. происходит окисление по гемму, но без катализа. Ранее было показано, что связывание редокс-неактивного иона цинка ($E_0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -763$ мВ) с оксимиоглобином кашалота никак не влияет на общую конформацию белка и скорость его автоокисления по сравнению с нативным MbO_2 без цинка [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные убедительно доказывают, что малые количества ферро- или феррицианида калия катализируют окисление окси-Мб до мет-формы. Для катализа совершенно необходи-

мо специфическое связывание ферроцианидного аниона с белком, так как только связанный с белком ферроцианид (но не свободный ион в растворе) способен быстро окисляться кислородом, что

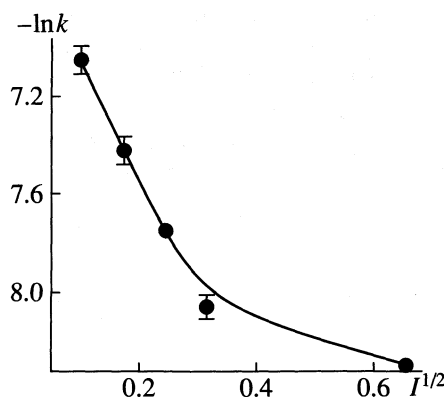


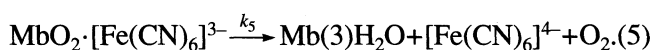
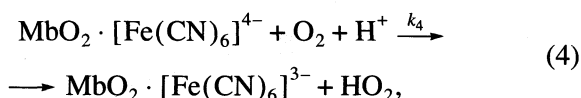
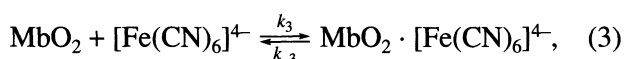
Рис. 6. Влияние ионной силы (I) на скорость окисления оксимиоглобина кашалота в присутствии – ферроцианида (5% от белка); 0.01 М Трис-фосфатный буфер, KCl, pH 5.2, 20°C, $c_6^0 = 2.25 \times 10^{-5}$ М.

необходимо для реализации каталитического цинка. Если комплексообразование затруднено или невозможно, как в случае $Zn \cdot MbO_2$ или при высокой ионной силе, то катализ либо совсем не происходит, либо процесс сильно ингибируется. В то же время во всех случаях наблюдается быстрое окисление белка феррицианидом калия по внешнесферному механизму непосредственно через гем.

В ферроцианидном ионе внутренняя лигандная сфера полностью насыщена, так что он может связываться с белком только за счет сильных электростатических взаимодействий. Об этом свидетельствует ингибирование катализа в условиях высокой ионной силы среды ($I > 0.1$), когда заряды реагентов экранированы противоionsами раствора. Катализ полностью ингибируется при образовании комплекса Zn^{2+} с His119(GH1), локализованном в молекуле Mb на расстоянии ~2 нм от гема, из чего следует, что связывание $[Fe(CN)_6]^{4-}$ должно происходить в том же участке поверхности белка. Избирательность комплексообразования в районе His 119(GH1) может быть обусловлена большим локальным положительным электростатическим потенциалом в этом участке молекулы Mb. Важную роль должно играть, по-видимому, протонирование обоих локализованных здесь остатков гистидина (His12 и His119), поскольку при pH 7.5, когда они депротонированы, скорость реакции значительно уменьшается.

Действительно, проведенные расчеты электростатического потенциала, выполненные с учетом состава растворителя и формы белковой молекулы [15, 16], показывают, что в интервале pH 5–8 потенциал этого участка изменяется от сильно положительного до нейтрально-отрицательного вследствие изменения состояния ионизации локализованных остатков гистидина. Тот факт, что образование комплекса Zn^{2+} с His119 с сохранением положительного заряда в данном участке Mb все же препятствует связыванию $[Fe(CN)_6]^{4-}$, может свидетельствовать о важной роли стерических взаимодействий и оптимальной динамике групп белка в образовании специфического комплекса с реагентом.

Наиболее вероятная схема реакции может быть представлена следующим образом:



Предполагается, что реакция [5] может включать несколько различных стадий: (i) удаление кислорода из комплекса MbO_2 с $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (по ти-

пу реакции (1)) с образованием промежуточного комплекса дезоксимиоглобина с феррицианидом $Mb(2) \cdot [Fe(CN)_6]^{3-}$ с последующим внутримолекулярным переносом электрона с образованием продуктов реакции; (ii) диссоциация феррицианида из комплекса $MbO_2 \cdot [Fe(CN)_6]^{3-}$ и окисление белка через гем по простому внешнесферному механизму (реакции (1) и (2)). Возможны и оба этих процесса одновременно, но в любом случае k_5 – некоторая эффективная величина, включающая несколько индивидуальных констант – кинетических и равновесных. На основании данных по окислению MbO_2 феррицианидом (уравнения (1) и (2)) можно полагать, что все эти реакции являются быстрыми и не лимитируют скорости процесса.

В соответствии с формально-кинетическими схемами гомогенного катализа в условиях стационарного протекания реакции [17] имеем

$$v_{\text{экс}} = d[Mb(3)]/dt = k_5[MbO_2 \cdot [Fe(CN)_6]^{3-}], \quad (6)$$

$$\begin{aligned} & d[MbO_2 \cdot [Fe(CN)_6]^{3-}]/dt = \\ & = k_4[MbO_2 \cdot [Fe(CN)_6]^{4-}][O_2][H^+] - \\ & - k_5[MbO_2 \cdot [Fe(CN)_6]^{3-}] = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Концентрацию комплекса ферроцианида с MbO_2 также находим из условия стационарности

$$\begin{aligned} & d[MbO_2 \cdot [Fe(CN)_6]^{4-}]/dt = \\ & = k_3[MbO_2][Fe(CN)_6]^{4-} - \\ & - k_{-3}[MbO_2 \cdot [Fe(CN)_6]^{4-}] - \\ & - k_4[MbO_2 \cdot [Fe(CN)_6]^{4-}][O_2][H^+] = 0, \end{aligned} \quad (8)$$

откуда

$$\begin{aligned} & [MbO_2 \cdot [Fe(CN)_6]^{4-}] = \\ & = k_3[MbO_2][Fe(CN)_6]^{4-}/(k_{-3} + k_4[O_2][H^+]), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} v_{\text{экс}} & = k_3 k_4 [MbO_2][Fe(CN)_6]^{4-} \times \\ & \times [O_2][H^+]/(k_{-3} + k_4[O_2][H^+]). \end{aligned} \quad (10)$$

При $k_{-3} \gg k_4[O_2][H^+]$ получаем выражение

$$v_{\text{экс}} = k_4[MbO_2][Fe(CN)_6]^{4-}[O_2][H^+]/K_{\text{дис}}, \quad (11)$$

где $K_{\text{дис}} = k_{-3}/k_3$, которое хорошо соответствует найденным кинетическим зависимостям, описывая первый порядок по каждому из реагентов (рис. 1 и 4б).

В условиях избытка MbO_2 по сравнению с $[Fe(CN)_6]^{4-}$, полагая в начальный момент времени $[MbO_2] = [MbO_2]_0$, поскольку регистрация кинетики осуществляется по поглощению миоглобина, а спектры MbO_2 и комплекса $MbO_2 \cdot [Fe(CN)_6]^{4-}$ при 581 нм должны быть одинаковы, так как ферро-

Равновесные и кинетические параметры реакции окисления оксимиоглобина, катализируемого ионами ферроцианида

pH	$[H^+], \times 10^7, \text{M}$	$K_{\text{дис}} \times 10^4, \text{M}$	$k_{\text{кат}}, \text{мин}^{-1}$	$k_4[O_2] \times 10^{-6}, \text{M}^{-1} \text{мин}^{-1}$	$k_4[O_2]/K_{\text{дис}} \times 10^{-9}, \text{M}^{-2} \text{мин}^{-1}$
$c_{\text{кат}} \gg c_6$					
6.4	3.98	5.79	0.41	1.03 ± 0.01	
7.3	0.501	12.5	0.07	1.4 ± 0.2	
$c_{\text{кат}} \ll c_6$					
5.1	79.4	1.78**			5.79
5.5	50.1	2.58*			3.99
6.0	10	3.69*			2.84
6.4	39.8	5.70*		1.05*	1.81

Примечание. Отмечены результаты расчета с использованием $K_{\text{дис}}$ при pH 6.4 (*) или $k_4[O_2] = 1.03 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ (**) в условиях избытка ферроцианида ($c_{\text{кат}} \gg c_6$).

цианид не поглощает в этой области, получаем идентичное выражение для начальной скорости реакции

$$v_0 = k_4[MbO_2]_0[[Fe(CN)_6]^{4-}]_0[O_2][H^+]/K_{\text{дис}}. \quad (12)$$

Уравнение (12) хорошо описывает линейную зависимость начальной скорости по концентрации ферроцианида и протонов (рис. 2 и 5б).

При большом избытке ферроцианида ($c_{\text{кат}} \gg c_6$) получаем зависимость v_0 от $c_{\text{кат}}$, аналогичную получаемой для ферментативной кинетики по Михаэлису–Ментен, если положить, что $[MbO_2]_0 = [MbO_2] + [MbO_2 \cdot [Fe(CN)_6]^{4-}]$:

$$v_0 = k_4[MbO_2]_0[[Fe(CN)_6]^{4-}]_0 \times \times [O_2][H^+]/(k_{-3} + k_4[O_2][H^+])/k_3 + [Fe(CN)_6]_0^{4-}, \quad (13)$$

где $v_{\text{max}} = k_{\text{кат}}[MbO_2]_0$ и $k_{\text{кат}} = k_4[O_2][H^+]$, а $K_{\text{дис}}^{\text{эф}} = (k_4[O_2][H^+] + k_{-3})/k_3$.

При том же условии, что $k_{-3} \gg k_4[O_2][H^+]$ получаем

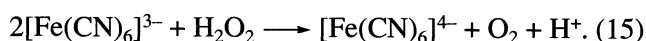
$$v_0 = k_4[MbO_2]_0[[Fe(CN)_6]^{4-}]_0[O_2][H^+]/K_{\text{дис}} + + [Fe(CN)_6]_0^{4-}. \quad (14)$$

В таблице приведены значения равновесной и кинетической констант, найденные из экспериментальных данных по уравнениям (12) и (14). В условиях, когда $c_{\text{кат}} \gg c_6$, обе константы можно определить зависимости $c_{\text{кат}}^0/v_0$ от $c_{\text{кат}}^0$ (рис. 3б) для двух значений pH (6.4 и 7.3). Для кислых значений pH это не удастся сделать вследствие быстрого окисления MbO_2 в данных условиях. Когда же, наоборот, MbO_2 находится в избытке ($c_{\text{кат}} \ll c_6$), можно определить лишь $k_4[O_2]/K_{\text{дис}}$ (уравнение (12)). Полагая, что константа k_4 не зависит (или слабо зависит) от pH и концентрация O_2 постоянна в наших условиях (0.32 мМ), можно найти $K_{\text{дис}}$ и для

кислых pH. Была взята величина k_4 для pH 6.4, так как ошибка в определении констант при pH 7.3 велика вследствие низкой скорости реакции.

Видно, что сродство ферроцианида к миоглобину сильно зависит от pH в интервале pH 5–8, увеличиваясь почти на порядок в кислой области, что может быть связано с протонированием остатков His12 и His119 в участке комплексообразования, в первую очередь инвариантного His119. Изменение сродства не связано с изменением общего заряда миоглобина, так как при образовании комплекса с Zn^{2+} общий положительный заряд белка сохраняется, но катализ полностью ингибируется. Сродство цинка к этой области Mb очень высокое, так как он образует хелатный комплекс, в котором наряду с His119 участвуют функциональные группы Lys 16(A14) и Asp 122(GH4). В интервале pH 5–8 величина $K_{\text{дис}}$ изменяется мало, немного уменьшаясь в кислой области, и составляет в среднем $2.3 \times 10^{-6} \text{ M}$ [14], т.е. ион Zn^{2+} связывается с миоглобином в ≥ 100 раз прочнее, чем ферроцианид, особенно при pH > 7. Неудивительно поэтому, что ион Zn^{2+} в эквимолекулярной или близкой к ней концентрации полностью ингибирует ферроцианидный катализ даже при 50-кратном избытке катализатора (рис. 4а).

Ферроцианид и другие соли двухвалентного железа в растворе плохо окисляются кислородом, реакция очень медленная даже в растворе кислоты [18, 19]. Образование HO_2 и тем более супероксидного аниона термодинамически невыгодно, так как для систем $(O_2 + H^+)/HO_2$ и O_2/O_2^- стандартные редокс-потенциалы составляют соответственно –37 и –330 мВ [20]. Напротив, обратная реакция восстановления феррицианида активными формами кислорода, в том числе пероксидом водорода, выгодна



Связанный же с окси-Mb ферроцианид быстро окисляется кислородом в мягких условиях (таблица). Маловероятно, что причиной этого является значительное увеличение восстановительного потенциала ферроцианидного иона, так как лигандная сфера атома Fe не изменяется. Скорее всего, образование специфического комплекса с белком должно каким-то образом активировать процесс передачи электрона на кислород за счет, например, локализации обоих реагентов и протона в оптимальном для реакции положении, как в активном центре фермента. В пользу этого свидетельствуют специфическое связывание $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в районе His 119(GH1) и обнаруженная роль протонирования этого остатка в катализе.

Таким образом, впервые показано, что эффективным катализатором процесса окисления может быть высокопотенциальный комплекс железа. При этом в случае малых концентраций феррицианида процесс включает одновременно два разных механизма: быстрое взаимодействие с гемом по простому внешнесферному механизму и более медленное превращение MbO_2 по каталитическому пути. Образование комплекса ферроцианида с белком в специфическом месте настолько изменяет его реакционную способность, что просматривается неформальная аналогия между комплексом MbO_2 с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и ферментом. Во всяком случае таким образом легко представить себе возникновение древних несовершенных ферментов. Особенность и сложность рассматриваемого процесса состоит в том, что оксимиоглобин, выступая в комплексе с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в роли фермента, одновременно является и субстратом превращения, катализируя собственное окисление.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eguchi L.A., Saltman P., Dalvit C., Wright P.E. // J. Biol. Chem. 1984. V. 259. P. 14337.
2. Hegetschweiler K., Saltman P., Dalvit C., Wright P.E. // Biochim. Biophys. Acta. 1987. V. 912. P. 384.
3. Cassat J.C., Marini C.P., Bender J.W. // Biochemistry. 1975. V. 14. P. 5470.
4. Augustin M.A., Yandell J.K. // Inorg. Chim. Acta. 1979. V. 37. P. 11.
5. O'Reilly J.E. // Biochim. Biophys. Acta. 1973. V. 292. P. 509.
6. Antonini E., Brunori M., Wyman J. // Biochemistry. 1965. V. 4. P. 545.
7. Wherland S., Gray H.B. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1976. V. 73. P. 2950.
8. Eley C.G.S., Moore G.R., Williams G., Williams R.J.P. // Europ. J Biochem. 1982. V. 124. P. 295.
9. Williams G., Moore G.R. // J. Inorg. Biochem. 1984. V. 22.
10. Rifkind J.M. // Biochemistry. 1974. V. 13. P. 2475.
11. Banaszak L.J., Watson H.C., Kendrew I.C. // J. Mol. Biol. 1965. V. 12. P. 130.
12. Постникова Г.Б., Шляпникова Е.А., Волькенштейн М.В., Атанасов Б.П. // Мол. биология. 1981. Т. 15. С. 526.
13. Постникова Г.Б., Целикова С.Г. // Там же. 1987. Т. 21. С. 1040.
15. Sivozhelezov V.S. Modeling electrostatic interactions of proteins. Abstr. Int. Conf. CSAM-93, St. Petersburg, 1993. P. 121.
16. Polozov R.V., Dzhelyadin T.R., Sorokin A.A. et al. // J. Biomol. Struct. Dyn. 1999. V. 16. P. 1135.
17. Панченков Г.М., Лебедев В.П. // Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985.
18. Stadtman E.R., Oliver C.N. // J. Biol. Chem. 1991. V. 266. P. 2005.
19. Cher M., Davidson N. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 793.
20. Ilan Y.A., Czapski G., Meisel D. // Biochim. Biophys. Acta. 1976. V. 430. P. 209.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 54-165:534.6+620.111.3

АКУСТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ШПИНЕЛИ ФЕРРИТА ЦИНКА

© 2001 г. С. Н. Сакиев*, С. Н. Расулов**

* Академия наук Республики Таджикистан, Физико-технический институт им. С.У. Умарова, Душанбе

** Таджикский государственный медицинский университет им. Абу али Ибн Сина, Душанбе

Поступила в редакцию 29.11.99 г.

Впервые методом акустической эмиссии исследована твердофазная реакция соединения оксидов цинка (ZnO) и железа (Fe_2O_3) с образованием шпинели “феррита цинка” (ZnFe_2O_4) в диапазоне 160–720°C. Предположено, что интенсивность акустической эмиссии пропорциональна скорости протекания тех процессов, которые происходят в соответствующие температурные интервалы.

Акустическая эмиссия (АЭ), как один из традиционных методов неразрушающего контроля, в последнее время находит себе новое применение в химических и физико-химических исследованиях, что представляет само по себе новое направление, получившее в зарубежной литературе название – химическая акустическая эмиссия (ХАЭ). В [1] были исследованы 43 различные химические реакции, из которых 32 сопровождались генерацией акустических волн. Анализ показал, что наиболее хорошо “звучащими” реакциями являются, как правило, реакции разложения, особенно сопровождающиеся выделением газа. Однако практически все исследованные методом АЭ реакции [1] проводились в растворах, а в работах по ХАЭ в твердых веществах [2–6] были изучены реакции разложения, сопровождающиеся образованием субмикро- и микротрещин, генерирующих АЭ. В настоящее время в литературе практически отсутствуют данные по применению метода АЭ при исследовании реакций типа твердое тело – твердое тело, хотя предпосылки того, что они будут сопровождаться выделением АЭ (т.е. “звучать”), есть [7], так как эти реакции проходят со значительными изменениями удельной площади поверхности, а иногда образование двойных соединений проходит даже и с выделением газообразных продуктов: $A + C \rightarrow AD + E(g)$ [8]. А между тем, применение метода АЭ для исследования твердофазных реакций с образованием двойных соединений ($A + B \rightarrow AB$: один твердый продукт) могло бы облегчить и дополнить данные по изучению и более полному пониманию этих процессов, поскольку традиционно применяемые в этой области экспериментальные методы исследований – электронная микроскопия, дифракционные методы, измерение площади поверхности, изменение электропроводности и применение электронного микронзонда [8], более сложны и трудо-

емки по сравнению с методом АЭ и во многих случаях требуют отбора проб на определенных стадиях реакций. Метод же АЭ позволяет проводить исследования в реальном масштабе времени и более того, разработанную АЭ-аппаратуру [9] и метод локации дефекта (АЭ-триангуляция) со слежением за его ростом с использованием нескольких АЭ-датчиков [9] можно успешно применить для обнаружения реакционной зоны твердофазной реакции твердое тело–твердое тело с последующим контролем движения ее границ, что дает возможность точно определить скорость реакции.

Учитывая вышеизложенное, в настоящей работе была поставлена задача исследовать АЭ твердофазной реакции твердое тело – твердое тело на примере образования ZnFe_2O_4 ($\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{ZnFe}_2\text{O}_4$). Эта реакция соединения оксидов цинка и железа с образованием шпинели ZnFe_2O_4 была выбрана не случайно, поскольку она в этой группе наиболее хорошо изучена [8, 10] и на ее примере удобно рассматривать природу “промежуточных состояний” [10], через которые проходят системы из твердых веществ при химическом взаимодействии. Тем более предпосылки для этого уже имелись, так как АЭ процесса спекания порошка ZnO была подробно исследована на этой же установке ранее [11].

На рис. 1 показана блок-схема экспериментальной автоматизированной установки для регистрации и обработки сигналов АЭ, которая позволяет помимо построения на двухкоординатном самописце графиков активности событий АЭ (интенсивность АЭ) и суммарного счета событий АЭ проводить амплитудно-временной анализ АЭ сигналов с распечаткой таблиц и построением диаграмм амплитудного распределения АЭ сигналов, как по всему процессу, так и по отдельным его стадиям. Подробно функциональный состав дан-

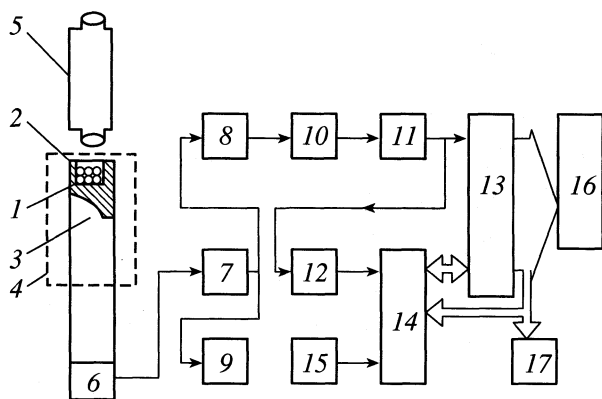


Рис. 1. Блок-схема автоматизированной акустоэмиссионной установки для регистрации интенсивности P (имп/с), общего счета N (имп) и проведения амплитудно-временного анализа АЭ-сигналов.

ной установки и принцип ее работы описан в [12], где проводился амплитудный анализ дегидратации монокристаллов пентагидрата меди.

Образец (1) в виде порошка ZnO [11] либо смеси порошков ZnO и Fe_2O_3 помещался в реакционную камеру (2), которая представляла собой цилиндрическое углубление, высверленное с помощью алмазной пасты в кварцевом цилиндре (3), являющемся волноводом для АЭ сигналов (рис. 1). Для уменьшения коэффициента акустического поглощения порошок внутри камеры тщательно механически уплотнялся с помощью стеклянной палочки. С обратной стороны волновода (3) через акустическую смазку (силиконовое масло) крепился пьезокерамический датчик сигналов АЭ (6). Необходимо отметить, что для того чтобы избежать возникновения “паразитных” шумов, которые могут появиться в месте контакта кварцевого волновода и АЭ-датчика за счет трения между ними из-за сравнительно высоких температур испытания, длину волновода пришлось увеличить с 16 в [11] до 26 см при настоящих испытаниях. Верхняя часть волновода (3) вместе с реакционной камерой (2), заполненной порошком испытуемого образца (1), помещалась в печь (4) и нагревалась с постоянной скоростью $2-3^\circ C$ в мин. Температура измерялась (с точностью $0.5^\circ C$) при помощи дифференциальной термопары хромель-алюмель, один конец которой касался внутренней стенки реакционной камеры в 2–3 мм от поверхности образца.

Сигналы АЭ, генерируемые в процессе реакции в образце (1) через волновод (3), принимались датчиком (6), проходили тракт усиления, состоящий из чувствительного малошумящего предусилителя (7) и основного усилителя (8). Далее сигналы АЭ поступали на входы запоминающего осциллографа (9) и 128-канального амплитудно-временного

анализатора, включающего в себя: детектор амплитуды, огибающей события АЭ (10), буферный каскад (11), дискриминатор амплитуды события АЭ (12), цифроаналоговый преобразователь (13), схему управления (14), таймер (15). Информация об амплитуде сигнала АЭ вместе с меткой текущего времени, преобразованная в машинный код, поступала в оперативную память микро-ЭВМ (16). По окончании эксперимента полученная информация обрабатывалась и протоколировалась по программе, обеспечивающей визуальный анализ на экране дисплея, распечатку таблиц и построение графиков на двухкоординатном самописце (17): амплитудного спектра АЭ, активности событий АЭ, суммарного счета событий АЭ. Визуальные наблюдения за поверхностью образца периодически проводились с помощью оптического микроскопа (5).

Изучение АЭ процесса спекания окиси цинка [11] послужило начальным этапом для исследования генерации акустических волн в реакциях между твердыми веществами, а именно, между окисями цинка и железа с образованием шпинели “феррита цинка” ($ZnO + Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$). Для этого химически чистые порошки этих окисей одинаковой дисперсности (8–14 мкм) (0.17 г ZnO и 0.336 г Fe_2O_3) тщательно перемешивались и эта смесь (1) загружалась в реакционную камеру (2), где она механически уплотнялась (рис. 1). Далее верхняя часть волновода (3) с реакционной камерой (2) помещалась в печь (4), в которой образец нагревался до $160^\circ C$, прокаливался в течение 15–20 мин для удаления влаги и затем с постоянной скоростью ($2-3^\circ C$ в мин) нагревался до $710^\circ C$ с одновременной регистрацией сигналов АЭ. Верхний предел данного температурного диапазона ограничивался экспериментальными возможностями установки. При температурах больше $700^\circ C$ температура пьезокерамического датчика АЭ превышала $50^\circ C$, что приводило к повышению уровня “шумов” и появлению “паразитных” акустических сигналов (были проведены опыты с пустой реакционной камерой).

На рис. 2 приведена температурная зависимость общего счета сигналов АЭ – $N(T)$ для реакции образования $ZnFe_2O_4$. Как видно из этого рисунка, данная зависимость состоит из двух S-образных кривых $ABCD$ и $FB'C'D'F'$. На первом участке кривой зависимости $N(T)$ можно отчетливо отметить четыре участка: AB – индукционный участок, BC – период ускорения, CD – период максимальной скорости генерации АЭ, DF – период спада интенсивности выделения акустических сигналов. Аналогично, второй S-образный участок графика $N(T)$ также можно разбить на соответствующие периоды: FB' – индукционный, $B'C'$ – уско-

рения, $C'D'$ – максимальной интенсивности АЭ и $D'F'$ – спада мощности АЭ.

Взаимодействие между окисями цинка и железа путем ступенчатого нагревания при постепенном повышении температуры подробно рассмотрено в [8, 10] и проходит через ряд стадий – первичного взаимодействия, первичной активации (250–400°C), первичной дезактивации (400–500°C), вторичной активации (500–600°C), вторичной дезактивации (600–800°C) и окончательной кристаллизации продукта при 800°C. В связи с этим представляет интерес сопоставить участки температурной зависимости общего счета сигналов АЭ с этими стадиями. Как видно из рис. 2, первая S-образная кривая $ABCD$ лежит в диапазоне от 230 до 410°C, что соответствует стадии первичной активации [10]. При условии, что для твердотельной реакции синтеза интенсивность АЭ также пропорциональна скорости реакции, как это было показано для реакции разложения твердого вещества [2, 12], можно предположить, что на стадии первичной активации реакция проходит с различными скоростями в соответствующих температурных диапазонах: 230–330°C (AB), 330–360°C (BC), 360–380°C (CD) и 380–410°C (DF). Однако данное предположение безусловно требует экспериментального доказательства, для которого необходимо в дальнейшем метод АЭ совмещать с другими методами анализа для сопоставления сигналов АЭ с текущими событиями. Амплитудный анализ сигналов АЭ и визуальное наблюдение акустических импульсов на экране запоминающего осциллографа показал, что АЭ-сигналы больших амплитуд и частотами 50–60 Гц в основном выделяются в периоде максимальной скорости CD , на остальных участках (AB , BC и DF) происходит генерация акустических сигналов малых и средних амплитуд с частотами 20–30 Гц. Вторая часть кривой зависимости $N(T)$ состоит из следующих температурных интервалов: индукционный период – FB' (410–500°C), $B'C'$ – период ускорения (500–550°C), $C'D'$ – период максимальной скорости генерации сигналов АЭ (550–598°C) и $D'F'$ – период спада (598–650°C). Индукционный период FB' второй S-образной части зависимости $N(T)$ соответствует стадии первичной дезактивации (400–500°C) [8, 10]. Стадия вторичной активации (500–600°C) [8, 10] состоит из двух периодов $B'C'$ и $C'D'$ температурной зависимости $N(T)$, с максимальной интенсивностью генерации высокочастотных (50–60 Гц) АЭ-сигналов больших амплитуд (рис. 2). Гистограмма амплитудно-временного распределения АЭ-событий показывает, что 80–90% акустических импульсов с амплитудами высших разрядов амплитудного анализатора накапливаются в течении этих периодов. Это можно объяснить тем, что на стадии вторичной активации происходит разрушение кристаллитов

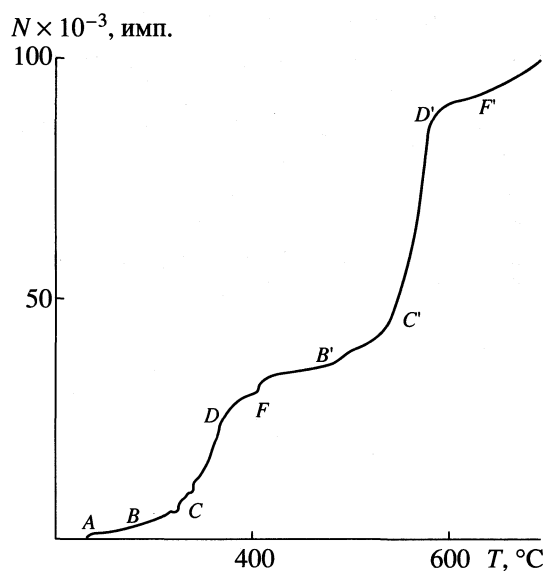


Рис. 2. Температурная зависимость общего счета сигналов АЭ для реакции образования феррита цинка (оксид цинка 0.17 г, оксид железа 0.336 г).

окиси с проникновением в них окиси железа [8, 10]. При этом могут возникать и расти микротрещины, которые, как известно, характеризуются большими амплитудами и частотами АЭ сигналов [13]. Участок $D'F'$ графика зависимости $N(T)$ относится к началу стадии вторичной дезактивации (600–800°C), на которой происходит образование агрегатов дефектных кристаллов продукта реакции [10]. Сравнение двух участков $ABCD$ и $FB'C'D'F'$ температурной зависимости $N(T)$ на рис. 2 показало, что если сигналы больших амплитуд и частот на первом участке возникают только в периоде CD , то на втором участке они генерируются практически во всех периодах и подавляющее количество их возникает в периодах $B'C'$ и $C'D'$.

Метод АЭ, который широко используется при изучении процессов разрушения [9] и термодеструкции твердых тел [1–5] можно успешно применять при исследовании процессов спекания [11] и твердофазных реакций образования шпинелей, где он совместно с другими методами анализа даст дополнительную полезную информацию по кинетике их протекания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Betteridge D., Joslin M.T., Lilley T. // Anal. Chem. 1981. V. 53. № 7. P. 1064.
2. Сакиев С.Н., Холов А., Гулямова Ф. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 5. С.1391.
3. Сакиев С.Н. // Там же. 1990. Т. 64. № 6. С. 1665. 1993. Т. 67. № 4. С. 792.

4. Сакиев С.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 4. С. 792.
5. Сакиев С.Н. // Журн. прикл. химии. 1991. № 11. С. 2428.
6. Сакиев С.Н., Расулов С.Н. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 747.
7. Wade A.P., Sibbald D.B., Balley M.N. et al. // Anal. Chem. 1991. V. 63. № 9. P. 497 A.
8. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. С. 7, 295.
9. Грешиников В.А., Дробот Ю.Б. Акустическая эмиссия. М.: Изд-во стандартов, 1976. С. 85.
10. Гарнер В. Химия твердого состояния. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. С. 391.
11. Сакиев С.Н., Расулов С.Н. // Докл. АН республики Таджикистан. 1999. Т. 42. № 10. С. 64.
12. Сакиев С.Н., Азимов Ш.Ш. // Физ. хим. механика материалов. 1991. № 4. С. 88.
13. Random I.C., Pollok A.A. // Eng. Fract. Mech. 1972. V. 4. № 2. P. 295.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.12.034

ЭВОЛЮЦИЯ ТРОЙНЫХ АЗЕОТРОПОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ВНЕШНИХ ПАРАМЕТРОВ

© 2001 г. А. В. Никитский, Т. М. Кушнер

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 15.06.2000 г.

Приведены условия реализации каждого из трех типов эволюции тройных азеотропов при изменении внешних параметров. Показано, что границами концентрационных областей расположения тройных азеотропов являются линии равных значений коэффициентов активности компонентов и единичных коэффициентов активности. Установлено, что эти границы могут быть перейдены составом тройного азеотропа в ходе его эволюции при наличии соответствующих точек Банкрофта.

Основными методами исследования тройных азеотропов при изменении внешних параметров (температуры и давления) являются экспериментальные и методы математического моделирования паро-жидкостного равновесия. Получаемая информация относительно небольшого количества конкретных тройных азеотропов не позволяет установить типы и качественные закономерности эволюции тройных азеотропов в общем виде. Сравнительно недавно выявлены основные типы эволюции бинарных азеотропов [1–3]. Основными факторами, определяющими характер эволюции бинарных азеотропов, являются псевдоидеальная точка на диаграмме паро-жидкостного равновесия, точка Банкрофта (точка инверсии давлений паров компонентов при изменении температуры) и соотношение между парциальными мольными теплотами испарения компонентов. Псевдоидеальная точка характеризуется равенством коэффициентов активности компонентов и экстремальным значением избыточного потенциала Гиббса; в бинарной смеси, соответствующей составу псевдоидеальной точки, относительная летучесть, как в идеальной смеси – только соотношением давлений паров чистых компонентов. Псевдоидеальная точка является переходимой (непереходимой) для бинарного азеотропа в ходе его эволюции при наличии (отсутствии) точки Банкрофта. Инверсия парциальных мольных теплот испарения компонентов приводит к появлению экстремумов и разрывов на концентрационной зависимости состава азеотропа от температуры (давления) [1, 4].

В настоящей работе аналогичный алгоритм был применен к исследованию эволюции тройных азеотропов. В связи с увеличением числа компонентов и размерности концентрационного симплекса ситуация в тройных системах гораздо более сложная и многообразная.

В тройных смесях при изменении давления возможны инверсии температур кипения не только чистых компонентов (точки Банкрофта первого рода r_{11}), но и чистого компонента и бинарного азеотропа (точки Банкрофта второго рода r_{12}), двух бинарных азеотропов (третьего рода r_{22}), чистого компонента и тройного азеотропа (четвертого рода r_{13}) [5, 6]. Нижний индекс указывает, между какими особыми точками концентрационного симплекса имеет место инверсия. В работах [4, 5] сформулированы закономерности их формирования. Перечисленные точки Банкрофта играют различную роль в преобразовании диаграммы паро-жидкостного равновесия и эволюции тройных азеотропов при изменении внешних параметров.

Инверсии температур кипения чистого компонента и бинарного азеотропа r_{12} , а также двух бинарных азеотропов одинакового знака r_{22} , связанных либо одним пучком дистилляционных линий, либо разделяющей линией дистилляции, являются достаточным условием образования тройного азеотропа [5, 6].

Точки Банкрофта r_{11} , r_{22} и r_{13} определяют характер эволюции тройного азеотропа [5, 6]. В работе [6] были установлены три основных типа эволюции.

Тип 1. Эволюция тройного азеотропа имеет только начальную точку и не имеет конечной (рис. 1б). Тройной азеотроп существует в очень широком диапазоне внешних параметров, близких к критическим значениям. Условиями реализации этого типа эволюции является отсутствие, во-первых, точки Банкрофта r_{11} в бинарной смеси, содержащей сопряженный тройному бинарный азеотроп, во-вторых, точки Банкрофта r_{22} , в которой принимает участие сопряженный тройному бинарный азеотроп, и в-третьих, точки Банкрофта r_{13} только в том случае, если имеет место

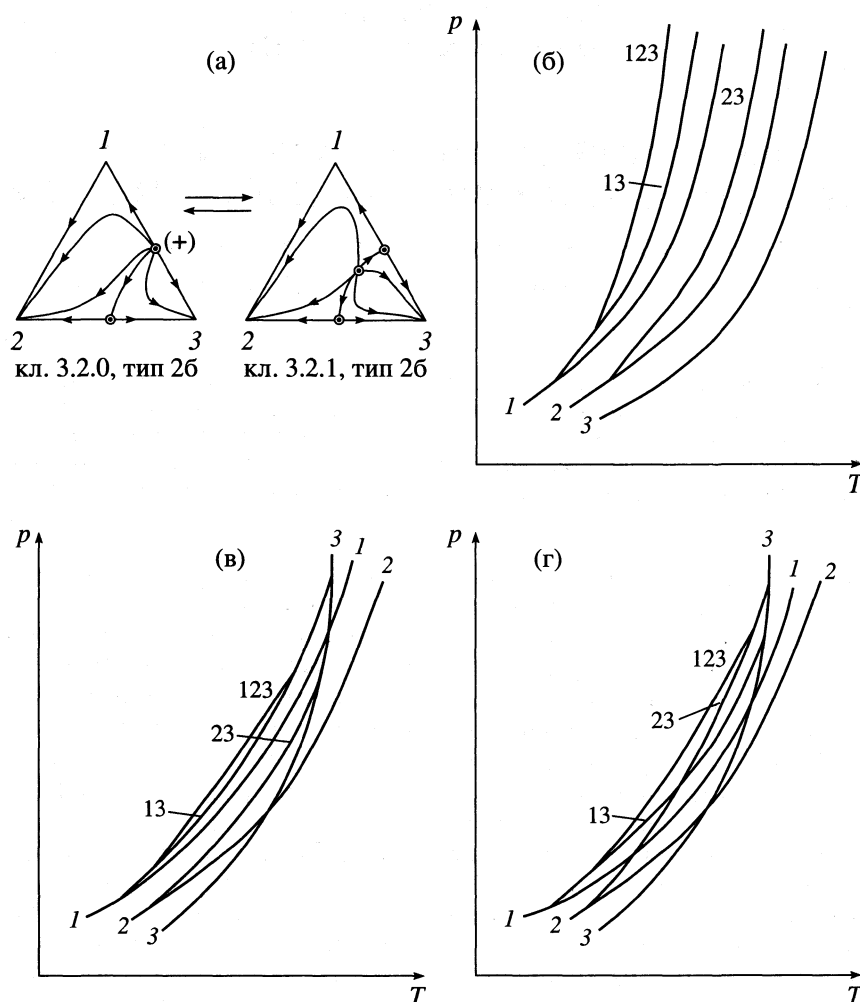


Рис. 1. Типы эволюции тройного азеотропа в тройных системах класса 3.2.1, тип 26; а – преобразование диаграммы фазового равновесия, б, в, г – температурные зависимости давлений чистых компонентов, бинарных и тройного азеотропа; (+) – сопряженный тройному бинарный азеотроп.

инверсия между тройным азеотропом и компонентом, соединенных одной и той же разделяющей линией дистилляции.

Тип 2. Эволюция тройного азеотропа имеет начальную и конечную точки в составе одного и того же бинарного азеотропа (рис. 1в). Этот тип характерен для тройных смесей, в которых бинарная смесь, содержащая сопряженный тройному азеотропу бинарный азеотроп, имеет точку Банкрофта r_{11} при одновременном выполнении второго и третьего условий, указанных для типа 1.

Тип 3. Эволюция тройного азеотропа имеет начальную и конечную точки в составах разных бинарных азеотропов. Выделено два подтипа. В подтипе 3а два бинарных азеотропа имеют одинаковые знаки, а условием его реализации является наличие точки Банкрофта r_{22} между ними (рис. 1г). В подтипе 3б два бинарных азеотропа имеют противоположные знаки (рис. 2). Этот подтип реализуется только при наличии точки

Банкрофта четвертого рода r_{13} между тройным азеотропом и одним из компонентов бинарной смеси, содержащей сопряженный тройному бинарный азеотроп, причем соответствующие особые точки концентрационного треугольника не должны быть соединены одной и той же разделяющей линией дистилляции, либо через них не должна проходить одна и та же дистилляционная линия. Эволюция по типу 3б характерна только для седловинных азеотропов, а по всем остальным типам – и для узловых, и для седловинных.

Из 26 типов фазовых диаграмм жидкость–пар 15 типов содержат тройной азеотроп [7]. В работе [6] для каждого из этих 15 типов приведены все возможные типы эволюции тройных азеотропов. При этом рассматривались все возможные варианты взаимного расположения всех бинарных азеотропов, в том числе и сопряженного тройному бинарного азеотропа (51 вариант), а для каждого из этих вариантов – все возможные случаи и

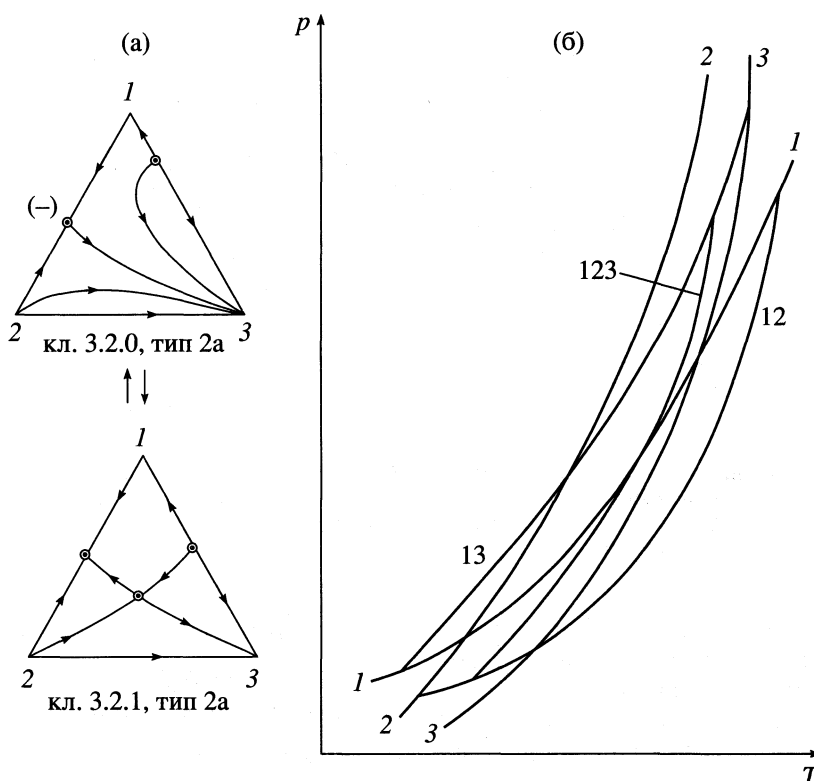


Рис. 2. Эволюция тройного седловинного азеотропа; а – преобразование диаграммы фазового равновесия, б – температурные зависимости давлений паров чистых компонентов, бинарных и тройного азеотропа; (–) – сопряженный тройному бинарный азеотроп.

сочетания точек Банкрофта различного рода (390 вариантов). В силу специфики диаграмм класса 3.1.1, тип 1б; класса 3.2.1, тип 2а и класса 3.3.1, тип 1а эволюция тройных азеотропов в этих системах проходит только по типу 1, в диаграммах класса 3.3.1, тип 1в – по типам 1 и 2, а в диаграммах класса 3.3.1, тип 2, если тройной азеотроп сопряжен с бинарным, образованным легко- и среднекипящим компонентами – по типам 1 и 3. Очевидно, что в системах класса 3.1.1, тип 1а и 3.1.1, тип 2, которые имеют только один бинарный азеотроп, невозможна эволюция по типу 3.

Следует отметить, что при эволюции тройного азеотропа по типу 2 обязателен экстремум на концентрационной зависимости компонента, не входящего в сопряженный тройному бинарный азеотроп, от давления (температуры). При эволюции тройного азеотропа по типу 3 на концентрационной зависимости компонента, общего для двух сопряженных бинарных азеотропов, от давления (температуры) практически неизбежен экстремум, который может быть и слабовыраженным. Аналогичных однозначных выводов для эволюции по типу 1 сделать не представляется возможным. В этом случае возможны экстремумы и по одному, и по двум компонентам, но их может и не быть. Очень важным в практическом от-

ношении является тот факт, что при эволюции по типам 2 и 3 однозначно известно направление смещения тройного азеотропа.

Учитывая определяющую роль точек Банкрофта и в образовании тройных азеотропов, и в характере их эволюции, важно знать, насколько они распространены в тройных смесях. Такую информацию можно получить только для точек Банкрофта первого рода r_{11} . При совместном анализе справочных данных по тройным азеотропам [8] и по точкам Банкрофта r_{11} [9] было установлено распределение тройных смесей с точками Банкрофта r_{11} среди тройных азеотропных смесей (таблица). Из таблицы видно, что доля тройных

Количество (N) тройных систем с точками Банкрофта r_{11} в тройных азеотропных смесях (n – число точек r_{11})

n	Водные системы (всего 222)		Неводные системы (всего 105)	
	N	%	N	%
0	80	36.0	22	21.0
1	109	49.1	43	40.9
2	17	7.7	13	12.4
3	16	7.2	27	25.7

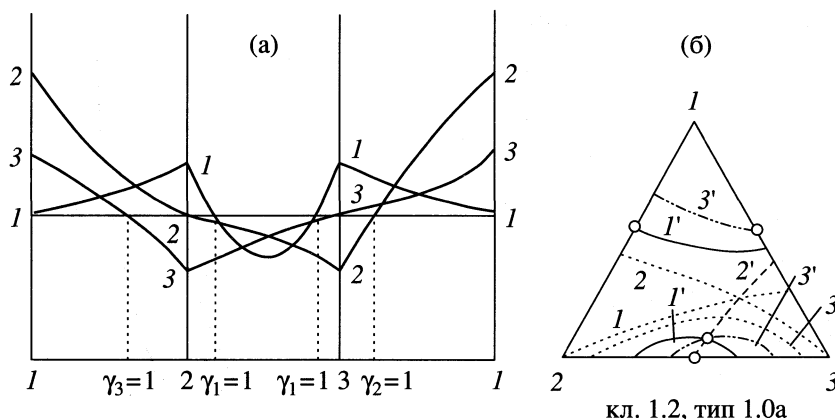


Рис. 3. Определение единичных γ -линий в тройных системах с разноименными отклонениями в бинарных составляющих; а – развертка призмы коэффициентов активности компонентов, б – единичные γ -линии на диаграмме псевдоидеальных линий класса 1.2, тип 1.0a; $\circ$ – псевдоидеальные точки в бинарных системах; $1', 2', 3', 1, 2$ и 3 – линии $\gamma_1 = \gamma_2, \gamma_2 = \gamma_3, \gamma_1 = \gamma_3, \gamma_2 = 1, \gamma_3 = 1$ и $\gamma_1 = 1$ соответственно.

смесей, содержащих в качестве одного из компонентов воду и имеющих точки Банкрофта r_{11} , составляет 61%, а в тройных неводных системах – 79% от общего количества тройных смесей с одним тройным азеотропом. В неводных системах резко увеличивается количество смесей с двумя и тремя точками Банкрофта r_{11} . При этом следует учесть, что точки Банкрофта r_{12} и r_{22} могут быть в тройных смесях и в отсутствие точек Банкрофта r_{11} [5, 6].

В тройных смесях аналогами псевдоидеальной точки будут псевдоидеальные линии, вдоль которых коэффициенты активности двух компонентов равны ($\gamma_1 = \gamma_2, \gamma_2 = \gamma_3, \gamma_1 = \gamma_3$). В зависимости от свойств компонентов, бинарной и тройной смесей расположение псевдоидеальных линий в концентрационном треугольнике может быть различным, т.е. существует некоторое вполне определенное множество структур диаграмм псевдоидеальных линий. В работе [10] приведены все возможные типы этих диаграмм и показано, что на диаграммах могут отсутствовать точки пересечения всех трех единичных γ -линий либо быть одна, две, три и даже четыре таких точки. Особенности структуры диаграммы псевдоидеальных линий отражают вид поверхности избыточного термодинамического потенциала Гиббса тройных систем. В [10] показано, что псевдоидеальные линии являются линиями условных экстремумов на этих поверхностях. Точки пересечения псевдоидеальных линий соответствуют особым точкам поверхности избыточного потенциала Гиббса, которые могут быть экстремумами и минимаксами.

Псевдоидеальные линии в эволюции тройных азеотропов играют ту же роль, что и псевдоидеальная точка в эволюции бинарных азеотропов. В самом деле псевдоидеальная линия, например,

$\gamma_i = \gamma_j$ может быть перейдена составом тройного азеотропа, в котором $\gamma_i/\gamma_j = p_j^0/p_i^0$ (где p_i^0 и p_j^0 – давления паров компонентов i и j при температуре кипения тройного азеотропа), при $p_j^0 = p_i^0$, т.е. при наличии точки Банкрофта r_{11} в системе ij . Следовательно, псевдоидеальные линии являются либо переходимыми, либо непереходимыми границами концентрационной области расположения тройного азеотропа в ходе его эволюции.

Таковую же роль в эволюции тройного азеотропа играет еще один вид замечательных линий – единичные γ -линии. Условием переходимости составом тройного азеотропа, в котором $\gamma_i = p^{az}/p_i^0$ (p^{az} – давление пара азеотропа), является равенство $p^{az} = p_i^0$, т.е. наличие точки Банкрофта четвертого рода r_{13} между тройным азеотропом и компонентом i .

Диаграммы паро-жидкостного равновесия тройных систем с разноименным отклонением от идеальности в бинарных составляющих обязательно содержат, по крайней мере, две единичные γ -линии. Это обусловлено противоположными знаками логарифмов коэффициентов активности при бесконечном разбавлении, например $\ln \gamma_2^\infty$ ($\ln \gamma_3^\infty$) на рис. 3, в точках чистых компонентов 1 и 3 (1 и 2). Другой ход единичных γ -линий связан с возможностью экстремума на концентрационной зависимости γ_i^∞ в бинарной системе jk (γ_1^∞ в системе 23 на рис. 3).

Каждому классу диаграмм псевдоидеальных линий для тройных систем с разноименными отклонениями от идеальности в бинарных составляющих по классификации, приведенной в [6], соответствует определенное обязательное количество

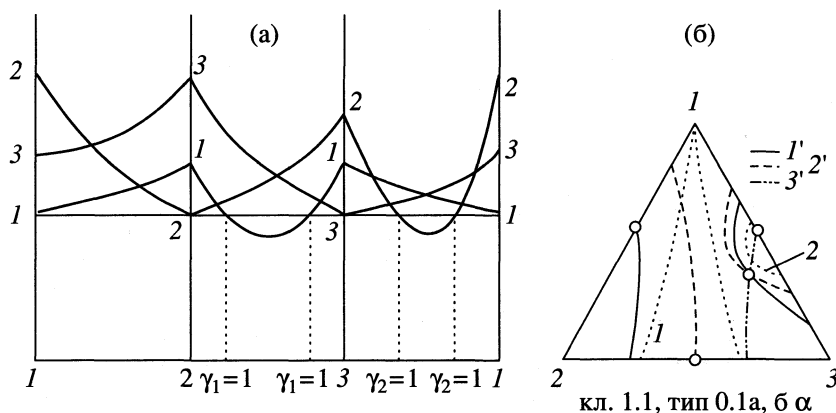


Рис. 4. Определение единичных γ -линий в тройных системах с одноименными отклонениями от идеальности в бинарных составляющих; а – развертка призмы коэффициентов активности компонентов, б – единичные γ -линии на диаграмме псевдоидеальных линий класса 1.1, тип 0.1а, 0.16 α ; $\circ$ – псевдоидеальные точки в бинарных системах; 1', 2', 3', 1 и 2 – линии $\gamma_1 = \gamma_2$, $\gamma_2 = \gamma_3$, $\gamma_1 = \gamma_3$, $\gamma_1 = 1$ и $\gamma_2 = 1$ соответственно.

во единичных γ -линий: классам 0.2; 1.2, тип 1.0б; 1.2, тип 0.1 и 2.2, тип 1.1б – две; 1.2 тип 1.0а; 2.2, тип 1.1а, 2.2, тип 2.0 и 3.2, тип 2.1 – три. Первые четыре класса могут иметь по три единичные γ -линии, если имеется экстремум γ_i^∞ на стороне jk (рис. 3б).

Диаграммы псевдоидеальных линий в тройных системах с одноименным отклонением от идеальности во всех трех бинарных составляющих обязательно содержат единичную γ -линию также при наличии экстремума γ_i^∞ на стороне jk при условии, что знак $\ln \gamma_i^\infty$ в точке экстремума противоположен знаку $\ln \gamma_i^\infty$ в вершинах j и k . При этом возможны два варианта расположения единичной γ -линии, показанные на рис. 4: когда γ -линия проходит (γ_1^∞) и не проходит (γ_2^∞) через одноименные точки чистых компонентов. На одной и той же диаграмме псевдоидеальных линий возможно сочетание обоих вариантов (рис. 4б). Каждому классу диаграмм псевдоидеальных линий рассматриваемых тройных систем соответствует определенное максимально возможное количество единичных γ -линий: классам 0.1 и 2.1, тип 1.1а, 1.1б – одна; 1.1, тип 0.1а, 0.1б и 3.1, тип 1.2 – две; 2.1, тип 0.2 и 4.1, тип 1.3 – три.

В тройных системах с тройным седловинным азеотропом и с положительным отклонением от идеальности во всех трех бинарных составляющих неизбежно появляется единичная γ -линия, если сопряженный тройному бинарный азеотроп образован средне- и тяжелокипящим компонентами. Подобное сопряжение возможно в диаграммах паро-жидкостного равновесия классов 3.1.1, тип 2; 3.2.1, тип 3б и 3.3.1, тип 3а (рис. 5). Из рис. 5б следует, что в точке тройного азеотропа $\gamma_1 =$

$= p^{a3}/p_1^0 < 1$, $\gamma_2 = p^{a3}/p_2^0 > 1$, $\gamma_3 = p^{a3}/p_3^0 > 1$. Так как в системах 12 и 13 значение $\gamma_1 > 1$, то неравенство $\gamma_1 < 1$ в тройном азеотропе возможно только при концентрационной зависимости γ_1^∞ в системе 23, приведенной на рис. 4.

Таким образом, в концентрационной области треугольника, ограниченной двумя линиями $\gamma_1 = 1$ и стороной 23, величина $\gamma_1 < 1$. Из рис. 5 следует еще одна важная закономерность: тройной азеотроп может возникнуть в бинарном азеотропе 23 только при тех значениях внешних параметров, при которых азеотроп 23 пересечет точку $\gamma_1^\infty = 1$ на стороне 23 в области, обогащенной компонентом 2. На рис. 5в приведены температурные зависимости давлений паров смесей, соответствующих всем особым точкам диаграммы класса 3.1.1, тип 2, при наличии точки Банкрофта r_{11} в системе 23. Эволюция тройного азеотропа в этом случае проходит по типу 2, однако, его исчезновение в азеотропе 23 возможно только при тех значениях внешних параметров, при которых последний еще не пересечет вторую точку $\gamma_1^\infty = 1$ на стороне 23 в области концентраций, обогащенных компонентом 3. В самом деле, в точке пересечения состава тройного азеотропа с линией $\gamma_1 = 1$ величина $p^{a3} = p_1^0$, что соответствует точке Банкрофта r_{13} между тройным азеотропом и компонентом 1, которая в классе 3.1.1, тип 2 невозможна, что хорошо видно из рис. 5б, 5в. Следовательно, в тройных системах этого класса линия $\gamma_1 = 1$ является линией абсолютной непереходимости при эволюции тройного азеотропа. Однако в диаграммах паро-жидкостного равновесия классов 3.2.1, тип 3б и 3.3.1, тип 3а точка Банкрофта r_{13} возможна.

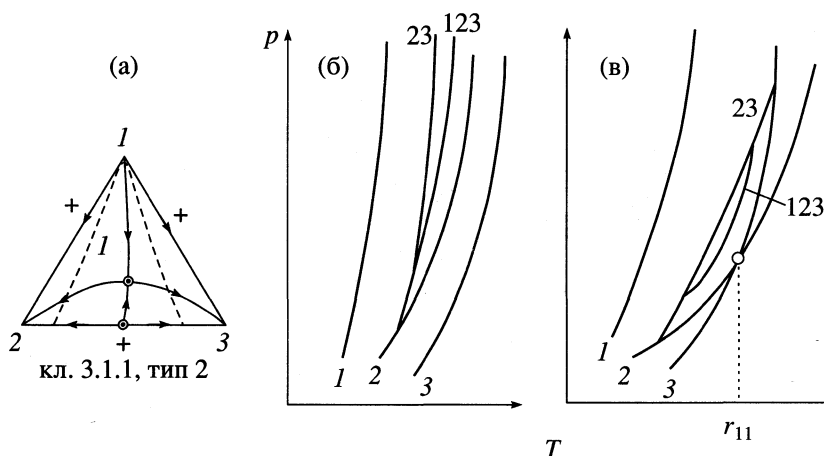


Рис. 5. Единичная γ -линия в системах класса 3.1.1, тип 2; а: l – линия $\gamma_1 = 1$ на диаграмме дистилляционных линий, б и в – температурные зависимости давлений паров чистых компонентов, бинарных и тройного азеотропа в отсутствие (б) и при наличии точки r_{11} в системе 23 (в).

Псевдоидеальные линии и единичные γ -линии разбивают диаграмму псевдоидеальных линий на ряд областей, различающихся по значениям коэффициентов активности компонентов (больше или меньше 1) и по соотношению между ними. Так, например, диаграмма псевдоидеальных линий класса 0.2 (рис. 6) разбивается на восемь областей. При этом в области I – $\gamma_1 < \gamma_3 < \gamma_2$, в II – $\gamma_3 < \gamma_1 < \gamma_2$, III, VII, VIII – $\gamma_3 < \gamma_2 < \gamma_1$, IV–VI – $\gamma_2 < \gamma_3 < \gamma_1$; во всех областях $\gamma_1 > 1$; в областях I–IV – $\gamma_2 > 1$, $\gamma_3 > 1$, V – $\gamma_2 < 1$, $\gamma_3 > 1$, VI, VII – $\gamma_2 < 1$, $\gamma_3 < 1$, VIII – $\gamma_2 > 1$, $\gamma_3 < 1$.

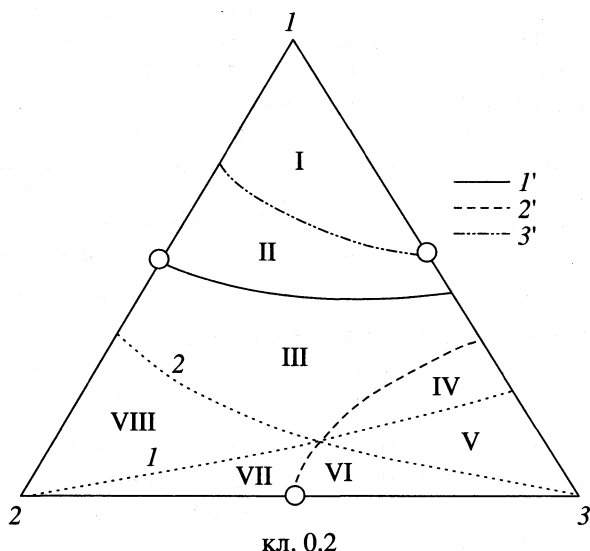


Рис. 6. Области соотношений коэффициентов активности на диаграмме псевдоидеальных линий класса 0.2; $\circ$ – псевдоидеальные точки в бинарных системах, l' , $2'$, $3'$, l и 2 – линии $\gamma_1 = \gamma_2$, $\gamma_2 = \gamma_3$, $\gamma_1 = \gamma_3$, $\gamma_2 = 1$ и $\gamma_3 = 1$ соответственно.

Значения коэффициентов активности компонентов и соотношения между ними являются вполне определенными в тройном азеотропе и могут быть найдены из температурных зависимостей давлений паров смесей, соответствующих особым точкам диаграмм фазового равновесия. Эти параметры определяют положение тройного азеотропа в определенной области диаграммы псевдоидеальных линий, причем оно может либо оставаться неизменным в ходе эволюции тройного азеотропа, либо изменяться при наличии точек Банкрофта r_{11} и r_{13} .

Таким образом, такие физико-химические характеристики как точки Банкрофта различного рода определяют нелокальные закономерности эволюции тройных азеотропов, а именно ее тип. Термодинамические закономерности обусловлены структурой диаграммы избыточного потенциала Гиббса, отраженной в структуре диаграммы псевдоидеальных линий, которая является вполне определенной для конкретной тройной смеси. Именно с этими структурами в сочетании с наличием или отсутствием точек Банкрофта r_{11} и r_{13} связаны концентрационная область расположения тройного азеотропа и ее изменение в ходе эволюции последнего.

Вопросы соответствия между типом диаграммы паро-жидкостного равновесия и классом диаграмм псевдоидеальных линий, концентрационные области расположения тройных азеотропов и их изменения при эволюции последних будут рассмотрены в следующем сообщении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шутова Г.В. Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1992. 256 с.

2. Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Серафимов Л.А. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. СПб.: Изд-во СПбГ, 1992. № 9. С. 64.
3. Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. В печати.
4. Раева В.М., Фролкова А.К., Серафимов Л.А. // Теорет. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 1. С. 27.
5. Кушнер Т.М., Никитский А.В., Серафимов Л.А. // Там же. 1998. Т. 32. № 1. С. 33.
6. Никитский А.В. Закономерности эволюции тройных азеотропов при изменении внешних параметров как основа разделения тройных смесей: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1999. 273 с.
7. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1992. С. 432.
8. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Л.: Химия, 1971. С. 848.
9. Готлиб В.А., Блях Г.И., Воробьева И.П. и др. Таблицы расчетных параметров точек Банкрофта. Горький: ЦНИЛХИ, 1986. С. 174.
10. Никитский А.В., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2138.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.219.3

ДИФФУЗИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ В СИСТЕМАХ ОБРАЩЕННЫХ МИЦЕЛЛ

© 2001 г. В. С. Цыганков

Ростовский государственный университет

Поступила в редакцию 30.06.2000 г.

Проведен анализ диффузионных процессов в системах микроэмульсий Brij30/изооктан/вода при различных отношениях вода : поверхностно-активное вещество (ПАВ). На основе сравнения двух систем микроэмульсий, образованных ПАВ различной природы, сделан вывод, что в изучаемой системе невозможно образование перколяционных кластеров.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) в органических растворителях способны образовывать термодинамически стабильные микроагрегатные состояния – так называемые обращенные мицеллы или микроэмульсии. Исследования обращенных мицелл (ОМ) или микроэмульсий традиционно концентрируются на системах, где полярной фазой является вода [1]. Возросший в последнее время интерес к таким исследованиям можно объяснить, во-первых, тем, что системы ОМ являются идеальным окружением для ферментативных реакций. Во-вторых, микроэмульсии, представляя собой самоорганизующиеся структуры, могут быть использованы как очень хорошие модели при изучении биологических систем и процессов, протекающих в них [1–3]. В настоящее время имеется довольно много работ по изучению систем микроэмульсий с ионными ПАВ (например, АОТ) и неионными ПАВ (например, Brij30 ($C_{12}E_4$)) [4, 5].

В настоящей работе предпринята попытка изучения структурных микроэмульсий, образованных неионными ПАВ в изооктане, с помощью диффузионного эксперимента. Изучение диффузионных процессов в микроэмульсиях дает уникальную информацию на молекулярном уровне о структуре раствора. Для изучения самодиффузии в микроэмульсиях был использован метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) с импульсным градиентом магнитного поля [6–16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления изучаемых систем обращенных мицелл использовали: ПАВ Brij30 ($M_w = 362.6$, $\rho = 0.95 \text{ см}^3$) (Aldrich Chemical), изооктан (2,2,4-триметилпентан, 99.9%) (Aldrich Chemical), бидистиллированную воду. Две трехкомпонентные системы Brij30/изооктан/вода с $W = 5$ и 12 ($W = [\text{вода}]/[\text{ПАВ}]$) готовили следующим образом: Brij30 растворяли в изооктане (концентрация 12%), затем добавляли соответствующее количество воды.

Гидродинамический радиус (R_h) мицелл определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на установке DynaPro-MSTC, Protein Solution. Диффузионный эксперимент методом спин-эха (FT-PGSE) проводили на ЯМР-спектрометре Bruker DMX, 400 МГц. Максимальная амплитуда градиента магнитного поля 200 Гс/см, $\delta = 3 \text{ мс}$ и $\Delta = 9 \text{ мс}$. Подробности метода спин-эха для ЯМР с импульсным градиентом поля и способы обработки данных описаны в [11, 17, 22].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектр ^1H изучаемой микроэмульсии Brij30/изооктан/вода ($W = 12$) приведен на рис. 1. Несмотря на сложность изучаемых трехкомпонентных систем микроэмульсий на ^1H -спектре хорошо разделены сигналы от воды (4.50 ppm), амфифильных протонов ПАВ (3.72 ppm) и изооктана (0.0 ppm). На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициента самодиффузии воды, ПАВ (Brij30) и растворителя (изооктана) для микроэмульсий с различными значениями W . На рис. 3 представлены температурные зависимости гидродинамических радиусов R_h мицелл для систем с $W = 5$ и 12 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурная зависимость коэффициента самодиффузии изооктана D_i , например, в системе с $W = 5$ может быть описывается уравнением Аррениуса с энергией активации $\sim 11 \text{ кДж/моль}$. Значение D_i для исследуемых микроэмульсий на $\sim 17\%$ меньше, чем в чистом изооктане (1.96×10^{-5} и $2.35 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ при 20°C соответственно). В данном случае это может свидетельствовать о наличии в системе мицелл (капель), уменьшающих скорость диффузии молекул растворителя (изооктана) [15, 23, 24].

В изучаемых системах микроэмульсий молекулы воды могут быть найдены только внутри ка-

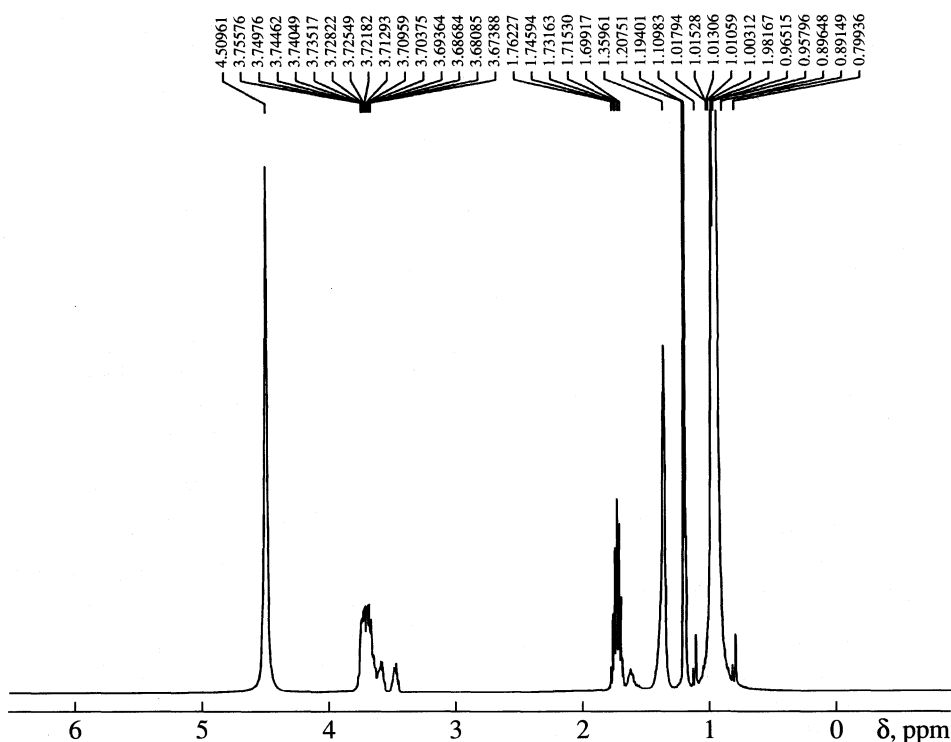


Рис. 1. ^1H ЯМР спектр высокого разрешения системы Brij30/изооктан/вода при $W = 12$.

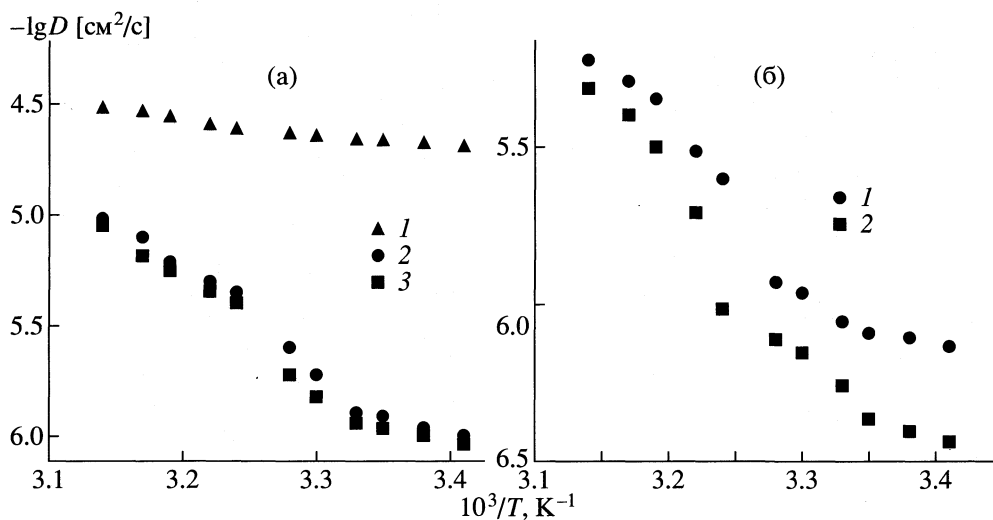


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии системы Brij30/изооктан/вода при $W = 5$ (а) и 12 (б); 1 – вода, 2 – Brij30, 3 – изооктан.

пель, поэтому измеренные коэффициенты диффузии воды и ПАВ имеют достаточно близкие значения во всем температурном интервале и отображают движение каплей как целого, а не отдельных молекул изучаемых систем (рис. 2). Для обеих систем коэффициент диффузии воды, ограниченной каплями мицелл, меньше чем коэффициент диффузии чистой воды в 22 ($W = 5$), 27 ($W = 12$) и 4 ($W = 5$), 6 ($W = 12$) раз при 25 и 45°C

соответственно. Энергия активации процесса самодиффузии каплей в интервале от 20 до 27°C (рис. 2) в рассматриваемых системах при $W = 5$ и 12 составляет ~30 и 20 кДж/моль, что подтверждается структурной моделью микроэмульсий [25]. Интервал от 27 до 45°C характеризуется энергиями активации самодиффузии каплей в системах при $W = 5$ и 12, равными 100 и 110 кДж/моль соответственно (рис. 2), но так как величины гид-

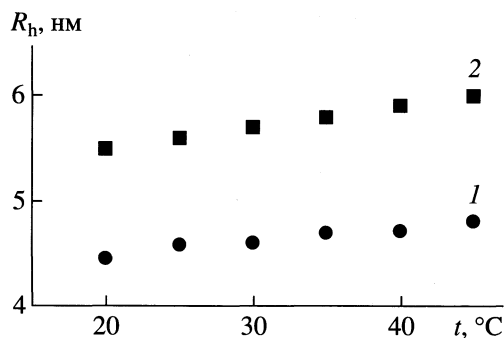


Рис. 3. Температурные зависимости гидродинамических радиусов систем Brij30/изооктан/вода при $W = 5$ (1) и 12 (2).

родинамических радиусов капель в обеих системах с температурой изменяются незначительно (рис. 3), поэтому можно сделать вывод лишь об обычном увеличении скорости диффузии капель. Самодиффузия в микроэмульсиях с ионными ПАВ (АОТ), в отличие от изучаемых в данной работе, имеет три температурных диапазона с образованием перколяционного кластера и движением молекул воды внутри этого кластера. При этом коэффициент диффузии воды D_w на порядок выше коэффициента диффузии ПАВ [15].

Среднеквадратичный радиус диффузии капель может быть оценен при помощи уравнения $\langle r^2 \rangle = 2Dt_d$, где t_d – время диффузии. При $t_d \approx 10$ мс радиус r составляет 1–10 мкм. Этот результат хорошо согласуется с данными [26] и подтверждает предположение о том, что диффузия с увеличением масштаба является неограниченной. При уменьшении масштаба система гетерогенна, и различные молекулы одного и того же происхождения могут иметь различную локальную подвижность, т.е. различные коэффициенты диффузии. Но на больших масштабах все процессы усредняются, поэтому на экспериментальных временах наблюдается усредненная подвижность молекул.

В заключение, на основе полученных данных, можно сделать вывод, что в отличие от микроэмульсий, образованных ионными ПАВ, неионные микроэмульсии не образуют перколяционных кластеров. Для имеющихся систем обращенных мицелл предполагается существование двух типов воды – так называемая связанная и свободная вода. Этим двум типам воды на коротких расстояниях должны соответствовать различные времена релаксации [27]. Для их изучения предлагается применить методику ЯМР диффузионных исследований с импульсным градиентом поля, в частности 2D-DOSY. Возможно применение разновидности DOSY, такой как NOESY-DOSY селективного возбуждения, при этом возможна идентификация связанной воды на поверхности биополимеров [28].

Автор благодарит Льва Вайнера и Леонида Константиновского (Израиль, Реховот, Институт Вайцманна) за полезное обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luisi P.L., Straub B.E. Reverse Micelles: Biological and Technological Relevance of Amphiphilic Structures in Apolar Media. N.Y.: Plenum Press, 1984.
2. Arriagada F.J., Osseo-Asare K. // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 170. P. 8.
3. Jacobs S.W., Rosenbaum E.E., Wood D.C. Dimethyl Sulfoxide. N.Y.: Marcel Dekker, 1971.
4. Ciccarelli C., Constantino L., D'Errico G. et al. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 7130.
5. Shimobouji T., Matsuoka H., Ize N. // Phys. Rev. A. 1989. V. 39. № 8. P. 4125.
6. Lindman B., Kamenka N., Kathopoulos T. et al. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 2485.
7. Lindman B., Stibs P. // Microemulsions: Structure and Dynamics / Ed. by S. Friberg, P. Bothorel. Boca Raton, FL: CRC Press, 1987. P. 119.
8. Blum E.D., Pickup S., Ninham B.W. et al. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 711.
9. Olsson U., Shinoda K., Lindman B. // Ibid. 1986. V. 90. P. 4083.
10. Abrasmussen-Alami S., Persson K., Stibs P., Alami E. // Ibid. 1996. V. 100. P. 4598.
11. Fedotov V., Zuev Yu., Archipov V., Idiyatullin Z. // Appl. Magn. Reson. 1996. V. 11. P. 7.
12. Shapiro Yu., Pykhteeva E., Levashov A.J. // Coll. and Interface Sci. 1998. V. 206. P. 168.
13. Anderson D., Wennerstrom H. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8683.
14. Hendriks Y., Sotta P., Seddon J. et al. // Liq. Cryst. 1994. V. 16. № 5. P. 893.
15. Feldman Yu., Kozlovich N., Nir I. et al. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 3745.
16. Martinek K., Levashov A., Klyachko N. et al. // Eur. J. Biochem. 1986. V. 155. P. 453.
17. Waks M. // Proteins. Struct. Funct. Genet. 1986. V. 1. P. 4.
18. Verhaert M.R.D., Hilhorst R., Visser A., Veege C. Biomolecules in organic solvents. Boca Raton, FL: CRC Press, 1992. Ch. 6.
19. Stilbs P., Mosley M.E. // Chem. Scripta. 1978–1979. V. 11. P. 26.
20. Stejskal E.O., Tanner J.E. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 288.
21. Waldrek R., Kuchel P., Lennon A., Chapman B. // Progress in NMR Spectroscopy. 1997. V. 30. P. 39.
22. Canet D. // Ibid. 1997. V. 30. P. 101.
23. Jonstromer M., Olsson U., J'Neil Parker Jr. // Langmuir. 1990. V. 11. P. 61.
24. Geiger S., Eicke H.-F. // J. Colloid. Interf. Sci. 1986. V. 110. P. 181.
25. Fordedal H., Holt O. // J. Dispers. Sci. And Technol. 1994. V. 16. P. 465.
26. Luzzati V., Vargas R., Mariani P. et al. // J. Mol. Biol. 1993. V. 229. P. 540.
27. Stilbs P. // Progress in NMR Spectroscopy. 1987. V. 19. P. 1.
28. Johnson C.S. Jr. // Ibid. 1999. V. 34. P. 203.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 542.971.3

**ВЛИЯНИЕ АДсорбЦИИ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ НА РАЗДЕЛЕНИЕ
ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ПАР В ТОНКИХ НАНОНЕОДНОРОДНЫХ
ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА КРЕМНИЙ–ПОЛИМЕР**

© 2001 г. Б. Ш. Галямов, С. А. Завьялов, Л. Ю. Куприянов

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 12.07.2000 г.

Совместное влияние света и адсорбции на электронные свойства ансамблей наночастиц изучено на примере наноструктурированных кремний-полимерных пленок. Исследовано влияние адсорбции молекул с разной степенью полярности (ацетон, этанол, вода) на электропроводность и величину внутреннего фотоэффекта пленок. Показано, что с увеличением дипольного момента адсорбированных молекул растет как значение темнового тока, так и величина фотоэффекта. При этом красная граница фотоэффекта с увеличением дипольного момента адсорбата сдвигается в красную сторону и приближается к границе зонного поглощения в наночастицах кремния. Сделан вывод, что адсорбция полярных молекул на поверхности фотоактивных наночастиц стимулирует процессы разделения фотогенерированных электронно-дырочных пар с выходом электрона через границу раздела фаз.

Хорошо известно, что полупроводниковые соединения являются эффективными фотокатализаторами в окислительно-восстановительных процессах, *цис-транс*-изомеризации и ряде других фотохимических реакций. При этом полупроводники используются в основном в нанодисперсном виде (коллоидные системы, наноструктурированные пленки, нанопористые материалы). Изучение каталитических свойств нанокомпозитов, как правило, связано с влиянием на кинетику и механизм реакции размеров нанокластеров. Изменение электронных свойств (работы выхода электронов, ширины запрещенной зоны, энергетического спектра и т.д.) нанокластеров по сравнению с массивными образцами вследствие квантовых и кулоновских размерных эффектов [1] может воздействовать на их каталитические свойства.

Малые размеры полупроводниковых наночастиц приводят к сдвигу зоны проводимости в сторону отрицательных потенциалов, а валентной зоны – в сторону более положительных потенциалов. Это связано с тем, что размеры наночастиц сравнимы с длиной экранирования в полупроводниках, поэтому области приповерхностного загиба зон перекрываются и это приводит к изменению ширины запрещенной зоны в наночастицах. Следствием этого является зависимости оптических спектров наночастиц от их размера [2].

Указанная особенность поглощения света наночастицами дает принципиальную возможность управления редокс-свойствами наночастиц путем изменения их размеров в фотокаталитических системах фоторазложения воды, синтеза и деструкции органических соединений и т.п. Кроме того,

важным для осуществления фотокаталитических процессов является то обстоятельство, что наночастицы обладают большой удельной поверхностью. Малый размер частиц также обеспечивает большую эффективность выхода генерированных светом электронов и дырок на поверхность наночастиц, повышая тем самым вероятность фотокаталитического действия.

Другим аспектом, подчеркивающим важность изучения фото процессов на поверхности нанометровых частиц, является ныне общепризнанная роль фотогетерогенных реакций на поверхности твердотельных аэрозолей и их агрегатов в верхних слоях атмосферы Земли в процессах эволюции озонного слоя. Следует, однако, заметить, что на практике размер наночастиц, используемых в фотокатализе, а также частиц аэрозолей в атмосфере, достаточно велик ($\sim 10^2$ нм). Это приводит к тому, что, как правило, наблюдаемые зависимости фотопоглощения от размера связаны не с квантовыми размерными эффектами, а с влиянием поверхностных состояний на свойства объема наночастиц. Лишь в работе [3] обнаружена корреляция фотокаталитической активности наночастиц TiO_2 и их размеров.

В связи с изложенным, в настоящей работе была поставлена цель исследовать влияние состояния поверхности наночастиц и в частности наличие адсорбированного слоя на эффективность разделения и выхода на поверхность фотоиндуцированных носителей заряда, что в свою очередь является важной стадией любой гетерогенной фотокаталитической реакции. В качестве модельной системы были выбраны ансамбли нано-

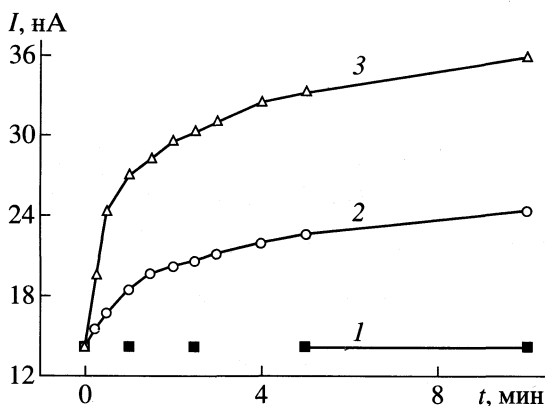


Рис. 1. Кинетические кривые изменения тока через кремний-полимерную пленку при адсорбции паров ацетона (1), этанола (2) и воды (3). Приложенное напряжение 10 В.

частиц хорошо изученного химически стойкого полупроводника – кремния, стабилизированные в пористых полимерных матрицах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкопленочные кремний-полимерные композиты наносили методом вакуумной соконденсации пучков кремния и мономера на подложку, охлаждаемую жидким азотом по методу, подробно изложенному в работе [4]. Откачка установки проводилась электроразрядным и адсорбционным насосами до остаточного давления 10^{-7} Торр. Пучок мономера получали в источнике, состоящем из зоны испарения циклофана и зоны его пиролиза. В зоне испарения помещали циклофан, который без разложения возгонялся при температуре 250–350 К. Затем газообразный продукт поступал в зону пиролиза с температурой 930 К, где

образовывался мономер $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$,

который потом конденсировался на охлаждаемой жидким азотом подложке.

Одновременно с нанесением материала матрицы производилось напыление кремния методом электронно-лучевого испарения. После окончания соконденсации мономера и полупроводника при нагреве конденсата до комнатной температуры происходила полимеризация и формирование наноструктурированного композита, состоящего из пористой матрицы полимера с диспергированными в ней наночастицами кремния. В таких структурах наночастицы доступны для реакционной среды, а инертная матрица ограничивает их подвижность и, как следствие, коалесценцию. Исследования структуры пленок методами электронной микроскопии и малоугловой дифракции рентгеновских лучей показали, что кремний име-

ет высокую степень дисперсности, величина микрорекристаллов, стабилизированных в матрице, не превышает 20 нм.

Исследования влияния адсорбции молекул с разной степенью полярности (ацетон, этанол, вода) на электропроводность и величину внутреннего фотоэффекта пленок проводили в проточной стеклянной установке в потоке предварительно осушенного воздуха. В качестве источника излучения использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-500, снабженную системой светофильтров для выделения нужных спектральных интервалов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительные исследования влияния адсорбции различных веществ на электропроводность кремний-полимерных пленок показали, что при комнатной температуре проводимость образцов значительно изменяется при адсорбции полярных молекул (спирт, ацетон, вода, аммиак, озон) и абсолютно инертна к неполярным молекулам (водород, метан, октан, бензол). На рис. 1 представлены кинетические кривые изменения электропроводности этих пленок при адсорбции паров ацетона, этанола и воды при комнатной температуре. Видно, что величина сигнала возрастает с увеличением дипольного момента молекул адсорбата. Следует также отметить, что сигналы носят обратимый характер, т.е. после удаления адсорбата из измерительной ячейки значения электропроводности пленок релаксируют к исходному значению.

Описанное поведение кремний-полимерных пленок хорошо согласуется с данными по влиянию адсорбции на электропроводность наноструктурированных композитных пленок другой природы [5] и свидетельствует о влиянии адсорбции на механизм токопереноса через пленку. Граница раздела наночастица–матрица как правило характеризуется электрической неоднородностью и наличием высоких потенциальных барьеров, препятствующих выходу носителей заряда из наночастицы в матрицу и обмену зарядом между наночастицами. Одновременно границы раздела фаз в композите являются приоритетными местами адсорбции молекул, обладающих дипольным моментом. Адсорбция полярной молекулы на поверхности наночастиц понижает барьер на гетерогранице, тем самым инициируя освобождение локализованных носителей заряда. Последние могут мигрировать в матрицу либо захватываться соседними наночастицами, тем самым участвуя в процессе токопереноса. При достаточно больших заполнениях процесс обмена зарядами между наночастицами начинает преобладать над переносом по мелким уровням матрицы, механизм токопереноса меняется, и проводимость пленок зна-

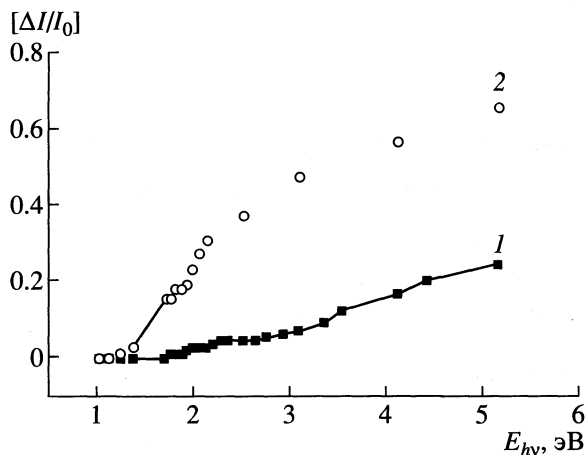


Рис. 2. Спектральная зависимость выхода внутреннего фотоэффекта в кремний-полимерной пленке в сухой (1) и влажной (2) атмосфере.

чительно возрастает. Предложенный механизм реализуется при слабых формах адсорбции, поэтому при удалении молекул адсорбата из реакционного объема десорбция, а следовательно, и возвращение электропроводности пленок к исходному значению происходит уже при комнатной температуре.

Подтверждением изложенной точки зрения служат на наш взгляд исследования совместного влияния света и адсорбции на электронные свой-

ства наноструктурированных кремний-полимерных пленок. Адсорбция полярных молекул приводит к существенному росту величины внутреннего фотоэффекта. При этом красная граница фотоэффекта с увеличением дипольного момента адсорбированных молекул все более сдвигается в красную сторону и приближается к границе зонного поглощения в наночастицах кремния (рис. 2). На основании данных экспериментов можно сделать вывод, что адсорбция полярных молекул на поверхности фотоактивных наночастиц стимулирует процессы разделения фотогенерированных электронно-дырочных пар с выходом электрона через границу раздела фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-03-32162 и 00-03-33096), Совета программы "Физика твердотельных наноструктур" и МНТЦ (проект 521).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нагаев Э.Л. // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162. № 9. С. 49.
2. Henglein // Chem. rev. 1989. V. 89. P. 1861.
3. Martin, Herrmann H., Choi W., Hoffmann M.R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 3315.
4. Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е. и др. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 6. С. 180.
5. Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Куприянов Л.Ю. // Журн. физ. химии, 2000. Т. 74. № 3. С. 459.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.135.4

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУР СУПЕРИОННОГО ПЕРЕХОДА
И ПЛАВЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

© 2001 г. Н. И. Сорокин

Российская академия наук, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Москва

Поступила в редакцию 09.03.2000 г.

Найдено, что для кристаллов MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$) со структурой флюорита температура фазового перехода T_{tr} в состояние суперионной проводимости связана с температурой плавления T_{m} простым соотношением: $T_{\text{tr}} = 1.174T_{\text{m}} - 586$, где температуры приводятся в градусах Кельвина. Показано, что полученная зависимость справедлива для суперионных проводников $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ (флюоритовая структура) и PbSnF_4 (производная от флюоритовой структура) и имеет прогностический характер для других изоструктурных дифторидов и, возможно, изовалентных твердых растворов на их основе.

В настоящее время из совместного анализа различных свойств ионных кристаллов обнаружены многочисленные корреляции между температурой плавления и характеристическими параметрами физико-химических процессов, к которым относятся энтальпийные и энтропийные характеристики процессов образования дефектов и их термоактивированной миграции [1–3], степень ионности химической связи [4], ширина запрещенной зоны [5] и др. В [6] предложена нелинейная корреляция между температурами плавления T_{m} и размытого фазового перехода T_{tr} у дифторидов MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$) со структурой флюорита:

$$T_{\text{tr}} = 0.009T_{\text{m}}^{1.61}, \quad (1)$$

для которой указан коэффициент корреляции 0.995. Отклонения экспериментальных температур T_{tr} от рассчитанных по эмпирическому уравнению (1) составляют 0.1–6.3%, среднее отклонение 2.1%. В данной работе предпринята попытка найти более простую и физически обоснованную корреляцию между температурами T_{m} и T_{tr} для фтористых соединений, кристаллизующихся в структурном типе флюорита.

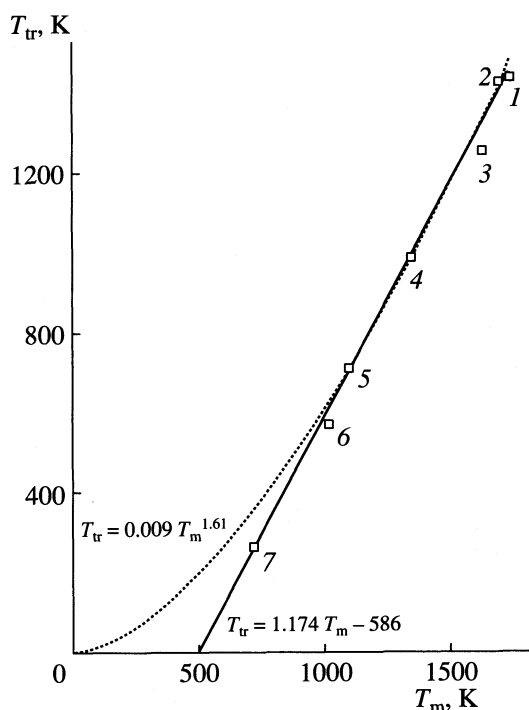
Анализ наиболее надежно определенных значений температур плавления и размытого фазового перехода (тех же, что и в [6]) у дифторидов MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$) со структурой флюорита показал, что вполне удовлетворительные результаты может дать более простая линейная корреляция (коэффициент корреляции 0.996, см. рисунок):

$$T_{\text{tr}} = 1.174T_{\text{m}} - 586. \quad (2)$$

Отклонения экспериментальных температур $T_{\text{tr}}^{\text{exp}}$ от рассчитанных по эмпирическому уравнению

(2) температур $T_{\text{tr}}^{\text{cal}}$ составляют 1.1–5.7%, среднее отклонение 2.3% (см. таблицу).

В противоположность эмпирическому уравнению (1) полученная линейная корреляция (2) имеет физическое обоснование. В настоящее время предложены две альтернативные причины реализации суперионного перехода у дифторидов со



Корреляция температур суперионного перехода T_{tr} и плавления T_{m} для кристаллов SrF_2 (1), CaF_2 (2), BaF_2 (3), CdF_2 (4), $\beta\text{-PbF}_2$ (5), $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ (6) и $\beta\text{-PbSnF}_4$ (7).

Температуры плавления T_m и размытого фазового перехода T_{tr} для фтористых соединений со структурой типа флюорита

Соединение	T_m^{exp} , K	T_{tr}^{exp} , K	T_{tr}^{cal} , K
CaF ₂	1691 [7]	1425 ± 5 1420–1430 [15, 16]	1399
SrF ₂	1737 [7]	1435 ± 35 1400–1470 [15–17]	1451
BaF ₂	1627 [7]	1253 ± 22 1230–1275 [15–18]	1324
CdF ₂	1348 [7]	983 [19]	993
β-PbF ₂ (кубич. фаза)	1098 [7]	711 ± 7 705–718 [16, 18, 20–22]	700
Pb _{0.67} Cd _{0.33} F ₂	1018 [8]	570 ± 55 513–621* [23], 485* [22]	609
β-PbSnF ₄ (тетрагон. фаза)	718 ± 55 663–773 [9–11]	265 ± 75 190–340* [24], 170–573* [25]	257
SmF ₂	1698 [12]	–	1407
YbF ₂	1680 [12]	–	1386
HgF ₂	918 [13]	–	492
Ca _{0.5} Sr _{0.5} F ₂	1613 [14]	–	1308

* Оценка T_{tr} из кондуктометрических данных.

структурой флюорита. Теоретические исследования [26, 27] указывают, что фазовый переход в суперионное состояние при температуре T_{tr} происходит в результате достижения критической (примерно равной для всех флюоритовых кристаллов) концентрации собственных дефектов, в то время как данные по проводимости [28] свидетельствуют о взаимосвязи значений T_{tr} с величиной критической подвижности дефектов. Покажем, что оба подхода приводят к линейной корреляции типа (2).

В первом подходе размытый фазовый переход происходит в результате достижения критической концентрации дефектов:

$$n(T_{tr}) = N_0 \exp(-\Delta H_{AF}/kT_{tr}), \quad (3)$$

где ΔH_{AF} – энтальпия образования антифренкелевской пары точечных дефектов (междоузельного аниона и анионной вакансии). Поскольку концентрация подвижных дефектов $n(T_{tr})$ при фазовом переходе в кристаллах флюоритовых MF₂ примерно постоянна и составляет несколько мольных процентов [28, 29], то это приводит к выполнению условия $\Delta H_{AF}/kT_{tr} \approx \text{const}$ или, другими словами, величины T_{tr} должны быть прямо пропорциональны значениям ΔH_{AF} . Действительно, пропорциональная зависимость между T_{tr} и ΔH_{AF} для флюоритовых кристаллов MF₂ была обнаружена в [30]. Ранее в [1, 2] была обнаружена линейная корреляция

между энтальпией ΔH_{AF} и температурой плавления T_m , выполнение которой приводит к линейной корреляции (2) между температурами T_{tr} и T_m .

Согласно второму подходу, размытый фазовый переход происходит в результате достижения критической подвижности дефектов:

$$\mu(T_{tr}) = (\mu_0/T) \exp(-\Delta H_\mu/kT_{tr}), \quad (4)$$

где ΔH_μ – энтальпия миграции подвижных носителей заряда. Рассуждая аналогично первому случаю, приходим к выполнению условия $\Delta H_\mu/kT_{tr} \approx \text{const}$, т.е. величины T_{tr} должны быть прямо пропорциональны значениям ΔH_μ . В [1] была найдена линейная зависимость между энтальпией ΔH_μ и температурой плавления T_m , что также приводит к линейной корреляции (2).

Таким образом, и тот, и другой подходы приводят к линейной корреляции (2). Отметим, что линейные корреляции между температурой плавления и энтальпиями образования дефектов и их термоактивационной миграции, положенные в основание вывода о справедливости уравнения (2) для фторидов со структурой флюорита, справедливы для более широкого круга ионных кристаллов и обосновываются в рамках модели плавления ионных кристаллов с дефектами [1]. Полученная линейная корреляция (2) также справедлива для суперионных проводников Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ с флюо-

ритовой структурой и PbSnF_4 с производной от флюоритовой структурой (см. таблицу). Следовательно, зависимость (2) имеет прогностический характер для других дифторидов со структурой флюорита и, по-видимому, изовалентных твердых растворов на их основе (например, EuF_2 , SmF_2 , YbF_2 , HgF_2 , RaF_2 , $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$).

Автор благодарит Б.П. Соболева за поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uvarov N.F., Hairetdinov E.F., Bollmann W. // Cryst. Res. Technol. 1989. V. 24. № 4. P. 413; № 4. P. 421; № 5. P. 543.
2. Schoonman J., Dirksen G.J., Blasse G. // J. Solid State Chem. 1973. V. 7. P. 245.
3. Varotsos P.A., Alexopoulos K.D. Thermodynamics of point defects and their relation with bulk properties. Amsterdam: North-Holland, 1986. 474 p.
4. Shanker J., Bhende W.H., Kumar M. // Solid State Commun. 1985. V. 55. № 5. P. 479.
5. Aniya M. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 3. P. 2054.
6. Федоров П.П. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 2. С. 265.
7. Multicomponent crystals based on heavy metal fluorides for radiation detectors // Ed. by B.P. Sobolev. Barcelona: Institut D'Estudis Catalans, 1994. 261 p.
8. Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 11. С. 1773.
9. Perez G., Vilminot S., Granier W. et al. // Mater. Res. Bull. 1980. V. 15. P. 587.
10. Никольская О.К., Демьянец Л.Н., Кузнецова Н.П., Анцышкина А.С. // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 11. С. 1392.
11. Pannetier J., Denes G., Lucas J. // Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 627.
12. Dworkin A.S., Bredig M.A. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 15. P. 2340.
13. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. 718 с.
14. Subrahmanya Sarma M.V., Suryanarayana S.V. // Solid State Ionics. 1990. V. 42. P. 227.
15. Белослудов В.Р., Ефремова Р.И., Матизен Э.В. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 5. С. 1311.
16. Hayes W. // Contemp. Phys. 1978. V. 19. № 5. P. 469.
17. Dworkin A.S., Bredig M.A. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 4. P. 1277.
18. Schroter W., Nolting J. // J. Phys. 1980. T. 41. Colloq. C6. P. 20.
19. Manasreh M.O., Pederson D.O. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 2. P. 8153.
20. Derington C.E., Navrotsky A., O'Keeffe M. // Solid State Commun. 1976. V. 18. P. 47.
21. Volodkovich L.M., Petrov G.S., Vecher R.A., Vecher A.A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 88. P. 497.
22. Kosacki I. // Appl. Phys. A. 1989. V. 49. P. 413.
23. Sorokin N.I., Breiter W. // Final report to Lise-Meitner fellowship (Nr. M00231-CHE). Vienna, 1996. 16 p.
24. Чернов С.В., Власов М.Ю., Мурин И.В. // Тез. докл. 9 Всесоюз. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов. Свердловск, 1987. С. 100.
25. Kanno R., Nakamura S., Ohno K., Kawamoto Y. // Mater. Res. Bull. 1991. V. 26. № 11. P. 1111.
26. Catlow C.R.A., Comins J.D., Germano F.A. et al. // J. Phys. C. 1978. V. 11. № 15. P. 3197.
27. Чеботин В.Н., Цидильковский В.И. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 5. С. 651.
28. Schoonman J. // Solid State Ionics. 1980. V. 1. P. 121.
29. Chadwick A.V. // Ibid. 1983. V. 8. P. 209.
30. March N.H., Richardson D.D., Tosi M.P. // Solid State Commun. 1980. V. 35. P. 903.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.523

АНАЛОГИЯ МЕЖДУ УРАВНЕНИЕМ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ И УРАВНЕНИЕМ ДИФФУЗИОННОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ ПОТОКОВ НЕЙТРОНОВ

© 2001 г. П. П. Благоволин

Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной физики, Москва

Поступила в редакцию 21.12.2000 г.

Отмечена аналогия между стационарным уравнением Шредингера, описывающим движение электрона во внешнем поле, и одногрупповым уравнением, описывающим в диффузионном приближении поток нейтронов в ядерном реакторе. На основе этой аналогии предложен оригинальный подход к численному решению уравнения Шредингера для атомов и молекул, использующий ряд стандартных приемов решения уравнения, в том числе метод итерации источника и в будущем, вероятно, метод Монте-Карло, широко применяющийся в практике расчета реакторов.

В физике часто встречается ситуация, когда различные процессы описываются либо одними и теми же либо сходными по виду, либо сводящимися друг к другу уравнениями. Хорошо известный пример такого типа представляет собой стационарное уравнение Шредингера, описывающее движение электрона во внешнем поле, например, в поле ядра атома водорода

$$[(-\hbar^2/2m)\Delta - e^2/r]\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

которое можно переписать в виде

$$(\hbar^2/2me^2)\Delta\Psi + (E/e^2)\Psi = -(E/e^2)K\Psi, \quad (2)$$

где

$$K = e^2/(Er). \quad (3)$$

Уравнение (2) полностью идентично одногрупповому уравнению, описывающему в диффузионном приближении поток нейтронов в ядерном реакторе

$$D\Delta\Phi + \Sigma_a\Phi = -K\Sigma_a\Phi, \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии (см), Σ_a – макроскопическое сечение поглощения (см⁻¹), K – количество вторичных нейтронов на акт поглощения.

Сравнение коэффициентов в уравнениях (2) и (4) приводит к следующей интерпретации величины K из уравнения (3) в терминах теории реакторов – это коэффициент размножения эффективных “частиц” на акт поглощения. Обе задачи (2) и (4) естественно рассматривать как краевые задачи на собственные значения, причем в роли собственных значений выступают E и K соответственно, а в роли граничных условий –

$$\Psi \rightarrow 0, \quad r \rightarrow \infty; \quad (5)$$

$$\Phi_S = 0, \quad (6)$$

где S – экстраполированная граница реактора. Одним из способов решения задач такого типа является метод итерации источника, описанный в [1]. Метод состоит в построении решения методом последовательных приближений вида

$$\begin{aligned} (\hbar^2/2me^2)\Delta\Psi^{(n+1)} + (E/e^2)\Psi^{(n+1)} = \\ = -(E/e^2)K\Psi^{(n)}, \end{aligned} \quad (7)$$

где начальное приближение $\Psi^{(0)}$ задается произвольно. Таким образом, решение однородного уравнения (4) сводится к последовательному решению цепочки неоднородных уравнений (7), каждое из которых можно решать приближенно, например, с помощью стохастического метода Монте-Карло (различные модификации стохастических методов рассмотрены в [2]). Решение, получаемое на каждой итерации, нормируется некоторым определенным образом, а условием сходимости итераций является стабилизация значения величины

$$\int \Psi^{(n+1)} dV / \int \Psi^{(n)} dV \rightarrow K_{\text{eff}}. \quad (8)$$

В случае уравнения Шредингера условие нормировки решения на каждой итерации естественно записывать в виде

$$\int \Psi^2 dV = 1, \quad (9)$$

а собственное значение E определяется из условия $K_{\text{eff}} = 1$.

Разработанный на основе описанного выше подхода алгоритм решения задачи (2) был реализован в компьютерной программе “АТОМ” для РС IBM и опробован на тестовых системах (атом водорода и водородоподобные ионы, атом гелия и гелиеподобные ионы, атом лития, первый воз-

бужденный уровень атома водорода.) Приведем ниже результаты расчетов простейшей молекулы – положительного иона молекулы водорода. Параметром служило расстояние между протонами. Он изменялся по шагам, шаг принимался равным 0.1 Å. Число расчетных узлов потребовалось ~2000. Для достижения точности менее 1% в энергии связи электрона требовались машинные времена ≤ 30 мин. Ниже приводится энергия связи электрона (E) как функция расстояния между протонами (R):

$R, \text{Å}$	0.9	1.0	1.1	1.2
$E, \text{эВ}$	15.6	15.75	15.7	15.3

Максимум достигается между 1.0 и 1.1 Å. В пределах полученной точности наши результаты согласуются с данными классической работы Хилле-рааса [3]: длина химической связи – $1.05E$, энергия связи – 16.32 эВ. Точность нашего метода зависит только от затраченного машинного времени.

Программная реализация предложенного подхода требует больших объемов памяти ЭВМ, однако хорошо адаптируется к расчетам на многопроцессорных машинах. Разумеется, на сегодняшний день выполнять подобные расчеты можно лишь для относительно простых атомов и молекул, однако есть основания надеяться на то, что описанный метод окажется, по крайней мере,

конкурентноспособным по сравнению с традиционными квантово-химическими методами решения задачи об электронном строении атомно-молекулярных систем и твердых тел. Интересно отметить, в частности, что переход от расчетов молекул к расчетам периодических структур в рамках подходов типа Монте-Карло довольно прост: достаточно ввести вместо рассмотренного выше граничного условия (5) его периодический аналог, учитывающий отражение эффективных “частиц” от границ ячейки. Ожидается также, что большую помощь в решении задачи будет оказывать учет различных априорных соображений об устройстве волновых функций исследуемых систем (принцип Паули, другие свойства симметрии, эффективный учет основных электронных состояний и т.д.).

Автор благодарит Н.Ф. Степанова и А.В. Щербина за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марчук Г.И. Методы расчета ядерных реакторов. М.: Гос. изд-во лит. в обл. науки и техники, 1961.
2. Вычислительные методы в физике реакторов / Под ред. Х. Гринспена, К. Келбера, Д. Окрента. М.: Атомиздат, 1972.
3. Зоммерфельд А. Строение атома и спектры. Т. 2. М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит-ры, 1956. С. 578.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ Fe^{2+} ПРИ ФОТОЛИЗЕ ВОДНЫХ ПЕРХЛОРАТНЫХ РАСТВОРОВ Fe^{3+}

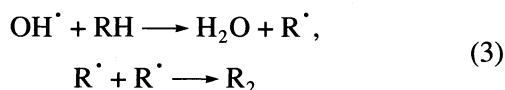
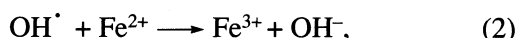
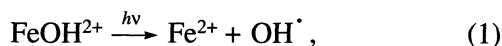
© 2001 г. Ю. Н. Козлов, А. П. Пурмаль

Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

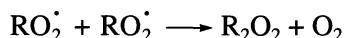
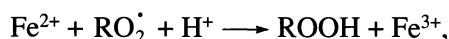
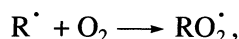
Поступила в редакцию 29.12.2000 г.

Показано, что кинетика фотовосстановления Fe^{3+} в водном перхлоратном растворе не может быть описана в рамках традиционных представлений о реакциях с участием $\text{OH}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$, H_2O_2 , Fe^{3+} и Fe^{2+} .

При УФ-облучении водных перхлоратных растворов солей Fe^{3+} , содержащих органические соединения (RH), происходит образование Fe^{2+} и окисление RH [1, 2]. Учитывая гидролиз железа [3]: $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$, процесс можно описать последовательностью превращений



в отсутствие O_2 , либо последовательностью, включающей стадии (1)–(3) и

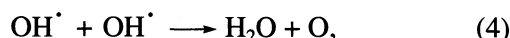


в присутствии O_2 [4–6]. Согласно этим представлениям, выход Fe^{2+} увеличивается в присутствии добавок акцепторов радикалов $\text{OH}^\cdot$ и при деоксигенации реакционного раствора. В [7] было обнаружено, что образование Fe^{2+} происходит и в случае подкисленных перхлоратных растворов Fe^{3+} , свободных от примесей органических веществ. Авторы [7] пришли к предположению о фотоокислении воды, сопряженном с образованием Fe^{2+} . Суммарное превращение в этом случае должно соответствовать реакции



Это предположение получило подтверждение в работе [8], авторы которой регистрировали образование O_2 при фотолизе деаэрированных перхлоратных растворов Fe^{3+} . Предложенный в [8]

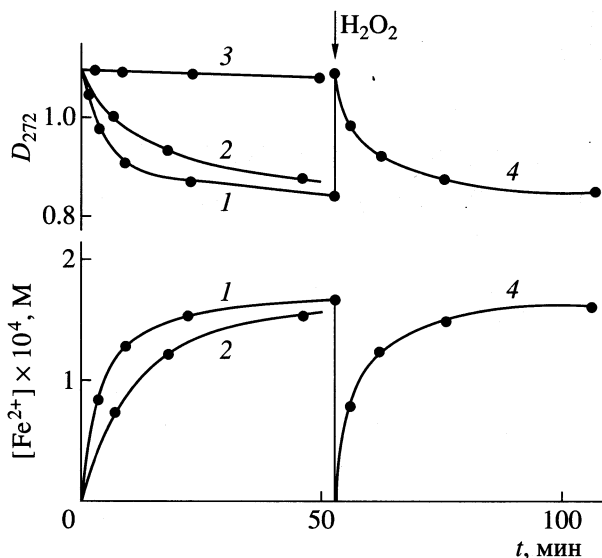
механизм образования O_2 , включающий стадии (1), (2) и



не был, однако, подтвержден кинетическими данными. В связи с этим нами были изучены закономерности процесса фотолиза водных перхлоратных растворов.

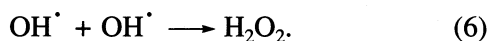
Облучение раствора перхлората Fe^{3+} в отсутствие специально вводимых органических веществ при pH 2.0 проводили светом с длиной волны 313 нм, который выделяли из полного спектра излучения ртутной лампы ДРШ-1000 с помощью стеклянных фильтров ЖС-3 и УФС-2. Актинометрические измерения выполняли с помощью ферриоксалатного актинометра [9]. Для расчета скорости реакции первичной фотохимической стадии (1) использовали измеренную величину интенсивности поглощенного света и значение первичного квантового выхода фотодиссоциации FeOH^{2+} , равного 0.14 при 313 нм [7]. В условиях экспериментов, результаты которых представлены на рисунке, скорость стадии (1) составляла $5 \times 10^{-7} \text{ М с}^{-1}$. Изменения в ходе фотолиза регистрировали спектрофотометрически – либо по убыли Fe^{3+} при 272 нм ($\epsilon = 1.45 \times 10^3 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$) [3], либо по накоплению Fe^{2+} . В последнем случае в облученные в течение времени t растворы добавляли 1,10-фенантролин и регистрировали оптическую плотность при 510 нм ($\epsilon = 1.1 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$) [5]. Чувствительность этого способа измерения концентрации Fe^{2+} в наших условиях составляла $2 \times 10^{-6} \text{ М}$. Динамика изменения концентраций Fe^{3+} и Fe^{2+} в ходе фотолиза приведена на рисунке.

В отсутствие органических веществ первичные продукты реакции (1) либо взаимодействуют друг с другом – реакция (2), либо радикалы $\text{OH}^\cdot$,



Кинетические кривые фотовосстановления Fe^{3+} в водном растворе при $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] = 7.6 \times 10^{-4}$ М и $[\text{HClO}_4] = 8 \times 10^{-3}$ М. Влияние интенсивности света ($1 - I = I_0$, $2 - I = I_0/2$), добавок 1.5×10^{-4} М Fe^{2+} (3), окисления образующегося Fe^{2+} стехиометрическим количеством (7.5×10^{-5} М) H_2O_2 (4).

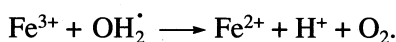
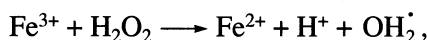
согласно наиболее широко принятым представлениям, рекомбинируют с образованием H_2O_2 :



Используя величины $k_2 = 5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_6 = 6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [10] и принимая, что концентрация $\text{OH}^\bullet$ квазистационарна, т.е. $w_1 = w_2 + 2w_6$, нетрудно убедиться, что при $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \times 10^6 \text{ М}$ значение $w_2 \gg w_6$, т.е.

$$[\text{OH}^\bullet] = w_1/k_2[\text{Fe}^{2+}]. \quad (I)$$

При больших концентрациях Fe^{2+} , т.е. в условиях реальных кинетических измерений, неравенство $w_2 \gg w_6$ и соответственно соотношение (1) тем более справедливы. Соотношение (1) позволяет получить аналитическое выражение для скорости образования Fe^{2+} в предположении, что H_2O_2 расходуется только на восстановление Fe^{3+} :



При таком предположении мы получим максимальное значение концентрации Fe^{2+} . Очевидно, что

$$d[\text{Fe}^{2+}]/dt = w_1 - w_2 + 2w_6.$$

Принимая во внимание условие квазистационарности для концентрации $\text{OH}^\bullet$, получим

$$d[\text{Fe}^{2+}]/dt = 4w_6 = 4k_6[\text{OH}^\bullet]^2. \quad (II)$$

Интегрирование уравнения (II) с учетом (I) при условии, что $w_1 = \text{const}$ (степень конверсии Fe^{3+} в Fe^{2+} невелика) приводит к соотношению

$$[\text{Fe}^{2+}]^3 = 12k_6w_1^2t/k_2^2. \quad (III)$$

Из (III) следует, что концентрация Fe^{2+} , равная 10^{-5} М, которая соответствует 1%-ному переходу Fe^{3+} в Fe^{2+} , будет достигнута при $t > 150$ мин.

Результаты этих расчетов находятся в разительном противоречии с экспериментальными данными. Из приведенного рисунка следует, что концентрация Fe^{2+} , равная 10^{-5} М, достигается уже в самом начале фотолиза. Это означает, что динамика накопления Fe^{2+} при фотолизе перхлоратной соли Fe^{3+} не согласуется с традиционными представлениями о том, что основными являются реакции (1), (2), (6). Поскольку в рамках рассматриваемых представлений выход Fe^{2+} должен возрасти в присутствии соединений, взаимодействующих с радикалами $\text{OH}^\bullet$, мы, как и авторы [7, 11], предположили возможность участия неконтролируемых микропримесей органических соединений в исследуемом процессе.

Наблюдаемая высокая скорость образования Fe^{2+} и ее резкое уменьшение по мере увеличения концентрации Fe^{2+} могут соответствовать либо “выгоранию” примесей по ходу процесса, либо установлению в их присутствии такого режима протекания реакции, при котором скорости образования Fe^{2+} и его окисления становятся близкими. В любом из этих случаев величины начальной скорости и скорости в присутствии образовавшегося Fe^{2+} должны зависеть от степени чистоты воды и присутствия либо отсутствия кислорода. Наши исследования показали, что выходы Fe^{2+} ни на начальной, ни на поздних стадиях процесса практически не зависят от степени очистки воды (мондистиллят, тридистиллят, дистиллят, полученный из раствора, содержащего перманганат) и не изменяются при проведении экспериментов как в аэрированных, так и в деаэрированных условиях. Версии “выгорания” примесей противоречат еще два факта. Во-первых, после окисления образовавшегося Fe^{2+} стехиометрическим количеством H_2O_2 динамика накопления Fe^{2+} при повторном облучении раствора совпадает с исходной (см. рисунок). Во-вторых, при добавлении в исходный необлученный раствор соли Fe^{2+} в количестве, соответствующем концентрации Fe^{2+} , достигаемой при облучении, изменения концентрации Fe^{2+} в ходе последующего облучения практически не наблюдается.

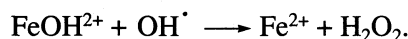
Таким образом, накопление Fe^{2+} при фотолизе перхлоратной соли Fe^{3+} не связано с окислением неконтролируемых примесей, а наблюдаемая концентрация Fe^{2+} определяется разностью скоростей реакций восстановления Fe^{3+} и окисления Fe^{2+} в ходе процесса. В связи с этим мы полагаем, что в исследуемой системе происходит фотоокисление воды ионами Fe^{3+} . В пользу этого свидетельствуют и экспериментальные данные [8], из которых следует, что соотношение концентраций выделившегося O_2 и образовавшегося в растворе Fe^{2+} приблизительно соответствует 1 : 4.

Рассмотренная выше модель процесса с учетом окисления H_2O_2 ионами Fe^{3+} хотя и объясняет образование O_2 , однако, приводит к разительному несоответствию ожидаемого и экспериментально наблюдаемого выходов Fe^{2+} . В действительности это несоответствие еще больше, так как взаимодействие Fe^{2+} с H_2O_2 , приводящее к уменьшению выхода Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\cdot + \text{OH}^-$), в изученных экспериментальных условиях существенно более эффективно, чем окислительное разложение H_2O_2 ионами Fe^{3+} .

Для того чтобы разрешить это противоречие, Бакстон [8] предложил "исключить" образование пероксида водорода в реакции (6), заменив ее реакцией (4) и последующей реакцией (5) рекомбинации атомов О. Не останавливаясь на детальном анализе этой модели, отметим, что кинетически она аналогична рассмотренной выше. И в том, и в другом случае принимается, что количество образовавшегося кислорода соответствует реакции взаимодействия двух радикалов $\text{OH}^\cdot$ (либо (6), либо (4)). Следовательно, отмеченное выше противоречие присуще и модели Бакстона. Представлениям Бакстона противоречат и полученные нами кинетические данные. Так, согласно (III), выход Fe^{2+} при облучении одинаковых исходных растворов Fe^{3+} светом различной интенсивности I_0 ($w_1 \sim I_0$) должен быть постоянным, если $I_0^2 t = \text{const}$. Выполненные измерения (см. рисунок) показали, что выход Fe^{2+} постоянен при $I_0 t = \text{const}$.

Это означает, что скорость образования Fe^{2+} пропорциональна w_1 , а не w_1^2 , как следует из схемы Бакстона.

Полученные данные свидетельствуют, что в системе реализуется иной, не связанный с взаимодействием двух гидроксильных радикалов путь превращения $\text{OH}^\cdot$ в O_2 . Не исключено, что важную роль при этом играет реакция, предложенная Юри [12]



Выяснение механизма процесса требует дальнейших кинетических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-33189).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balzani V., Carassiti V. Photochemistry of Coordination Compounds. L.; N.Y.: Acad Press, 1970.
2. Lunak S., Sedlak P. // J. Photochem. Photobiol. A. 1992. V. 68. P. 1.
3. Milburn R.M., Vosburgh W.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 1352.
4. Langford C.H., Carey J.H. // Can. J. Chem. 1975. V. 53. P. 2430.
5. Faust B.C., Hoigne J. // Atmos. Environ. 1990. V. 24A. P. 79.
6. Chutny B. // Collect. Czechoslov. Chem. Communic. 1966. V. 31. № 1. P. 358.
7. Baxendale J.H., Magee J. // Trans. Farad. Soc. 1955. V. 61. № 2. P. 205.
8. Buxton G.V., Wilford S.P., Williams R.J. // J. Chem. Soc. 1962. № 12. P. 4957.
9. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. М.: Мир, 1985. Т. 2. 544 с.
10. Farhataziz, Ross A.B. Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. III. Hydroxyl Radical and Perhydroxyl Radical and Their Radical Ions. NSRDS-NBS 59. Washington, 1977.
11. Bates H.G.S., Uri N. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 2754.
12. Uri N. // Chem. Rev. 1952. V. 50. P. 375.

**Российская академия наук
Санкт-Петербургский государственный университет
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева**

сообщают о возобновлении работы регулярных Всесоюзных конференций по химической термодинамике и приглашают Вас принять участие в

**XIV ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ**

с участием зарубежных ученых, которая состоится 1–5 июля 2002 г. в Санкт-Петербурге.

Тематика конференции

Предполагается обсуждение экспериментальных и теоретических исследований в области

- термохимии органических и неорганических веществ, новых материалов,
- термодинамики растворов, расплавов и твердых фаз переменного состава,
- фазовых равновесий,
- термодинамики поверхностных и межфазных явлений,
- термодинамики полимерных систем, жидкокристаллических, агрегированных и биологических объектов.

Будут также рассмотрены вопросы

- методики эксперимента и аппаратуры,
- стандартизации и систематизации термодинамических данных,
- преподавания химической термодинамики.

В конференции примут участие зарубежные ученые. Предусматриваются пленарные доклады, устные и стендовые сообщения, выставки оборудования и приборов. Тезисы докладов будут опубликованы в виде сборника. Рабочие языки конференции – русский и английский.

Конференция будет проводиться в помещении Государственного Российского Центра Образования с гостиничным комплексом. Предполагаемое число участников – 350 человек. Оргвзнос для российских участников – 500 руб.

Окончание приема заявок 1 июля 2001 г.

Окончание приема тезисов докладов 1 февраля 2002 г.

Адрес оргкомитета

198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 2, Химический факультет СПбГУ, кафедра физической химии.

Тел. 7-(812)-428-4066

Факс 7-(812)-428-6939

E-mail: rcct2002@nonel.pu.ru

http: rcct2002.nonel.pu.ru

Сдано в набор 21.02.2001 г.

Подписано к печати 18.06.2001 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24,0

Усл. кр.-отт. 10,1 тыс.

Уч.-изд. л. 25,0

Бум. л. 12,0

Тираж 414 экз.

Зак. 2330

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

Налоговая льгота – общероссийский классификатор продукции ОК-005-93, том 2; 952000 – журналы