



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор

В.М. Грязнов

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 76 № 1 2002 Январь

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

Главный редактор

В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора

В.В. Громов

Ответственный секретарь

Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

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

Редакционная коллегия:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

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

Москва
Издательство “Наука”
Международная академическая
издательская компания “Наука/Интерпериодика”

СОДЕРЖАНИЕ

Том 76, номер 1, 2002

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Эффект стабилизации структурных модификаций в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$
А. В. Фетисов 7
- Зависимость эксергий химических элементов от их порядкового номера
Л. А. Резницкий 14
- Экспериментальное и теоретическое определение энтальпии
реакции $\text{Li}_3\text{F}_3^+ = \text{Li}_2\text{F}^+ + \text{LiF}$
М. Ф. Бутман, В. В. Слизнев, Л. С. Кудин 22
- Термодинамическая оценка T - x -проекции фазовой диаграммы системы Pt–Rh
М. Н. Мамонтов 29
- Термодинамические свойства расплава и фазовые равновесия в системе железо–бор.
Превращение жидких сплавов Fe–B в аморфное состояние
А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева 33
- Фазовые равновесия в системе Na, K, Mg, Ca || SO_4 , Cl– H_2O
в области кристаллизации сингенита при 25°C
Л. Солиев 45

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Существование двух значений вероятности роста цепи C–C-связей в синтезе Фишера–Тропша
на Co/SiO₂Zr(IV)-катализаторе
М. Н. Якубович, В. Л. Стружко 49
- Влияние наполнителей различной химической природы на процесс структурообразования
в полиэтилене высокой плотности, подвергнутом пластическому деформированию
под высоким давлением
В. А. Жорин, М. Р. Киселев, В. И. Ролдугин 54
- Окислительное алкоксилирование фосфида цинка в спиртовом растворе хлорида меди(II)
Я. А. Дорфман, Ж. У. Ибраимова, Г. С. Полимбетова 61

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Энтальпии растворения VOCl_3 в растворах гидроксида натрия и стандартная энтальпия
образования иона VO_4^{3-}
П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, О. В. Варенцова 67
- Модельный расчет пограничных кривых сосуществования
двух расслаивающихся жидкостей
Л. А. Благодравов 70

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Молекулярные основы микродинамики: перенос молекул в узких порах <i>Ю. К. Товбин</i>	76
Электронно-лучевое модифицирование поверхности оксидных материалов (SiO_2 , BaTiO_3) <i>И. В. Васильева, С. В. Мякин, Е. В. Рылова, В. Г. Корсаков</i>	84
Состав поверхности циркона <i>Н. В. Николенко, А. Д. Грабчук, А. И. Чеберко, В. Г. Верещак</i>	90
Влияние физико-химических характеристик активированных углей на тепловыделение при окислении железосодержащих смесей <i>Н. Ф. Дробот, К. С. Гавричев, О. А. Носкова, Е. В. Баженова, В. А. Кренин, Х. Хене, В. А. Виноградов, В. А. Дятлов</i>	94
Поверхностная энергия Гиббса образования низкоиндексных граней металлов с гранецентрированной кубической структурой и ее связь с потенциалами нулевого заряда Ag, Au и Cu <i>Ю. Я. Андреев</i>	98
Адсорбционно-энергетические характеристики аммонийных форм цеолитов – мезолита и десмина <i>Т. М. Гулиев, Д. И. Мирзая</i>	104

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Развитие теории хроматографии медленно диффундирующих веществ <i>Ю. Я. Лебедев</i>	109
---	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О механизме концентрирования и трансформации энергии звукового поля в воде при однопузырьковой сонолюминесценции <i>А. Г. Липсон, В. А. Кузнецов</i>	116
Особенности дисперсии модуля комплексной диэлектрической проницаемости полярной жидкости <i>В. А. Городынский</i>	123

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Инкременты метиленовых групп энергии Гиббса различных процессов в водных растворах поверхностно-активных веществ <i>Ю. А. Миргород</i>	130
Диссоциация карбонат-ионов в расплавах хлоридов щелочных металлов <i>В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва</i>	134
Компенсационный эффект при расслаивании в системах с несколькими критическими точками <i>С. В. Казаков, Н. И. Чернова</i>	137
Об особенностях образования вакансий при низких температурах <i>М. Н. Магомедов</i>	139

ДИСКУССИИ

Физико-химические движущие силы и направление естественного отбора и эволюции пребиотических автокаталитических систем

В. Н. Пармон

142

Существуют ли бинарные растворы с двумя областями расслоения?

А. И. Левинский

152

ХРОНИКА

Петр Павлович Шорыгин (к 90-летию со дня рождения)

154

Авторский указатель к тому 75 за 2001 г.

156

Содержание к тому 75 за 2001 г.

166

К сведению читателей и авторов

192

Contents

Vol. 76, No. 1, 2002

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

Effect of Stabilization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ Polymorphs

A. V. Fetisov

7

The Dependence of the Exergies of Chemical Elements on Their Atomic Numbers

L. A. Reznitskii

14

Experimental and Theoretical Determination of the Enthalpy
of the Reaction $\text{Li}_3\text{F}_3^+ = \text{Li}_2\text{F}^+ + \text{LiF}$

M. F. Butman, V. V. Sliznev, and L. S. Kudin

22

Thermodynamic Determination of the T - x Projection of the Pt-Rh System Phase Diagram

M. N. Mamontov

29

The Thermodynamic Properties of Melts and Phase Equilibria
in the Iron-Boron System. Transition of Liquid Fe-B Melts
into the Amorphous State

A. I. Zaitsev and N. E. Zaitseva

33

Phase Equilibria in the Na, K, Mg, Ca || SO_4 , Cl- H_2O System in the Region
of Syngenite Crystallization at 25°C

L. Soliev

45

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Existence of Two Probability Values for C-C Bond Chain Growth
in the Fischer-Tropsch Synthesis on a Co/SiO₂Zr(IV) Catalyst

M. N. Yakubovich and V. L. Struzhko

49

The Effect of Fillers of Various Chemical Natures on Structure Formation
in High-Density Polyethylene Subjected to Plastic Deformation under High Pressure

V. A. Zhorin, M. R. Kiselev, and V. I. Roldugin

54

Oxidative Alkoxylation of Zinc Phosphide in Alcoholic Solutions of Copper(II) Chloride

Ya. A. Dorfman, Zh. U. Ibraimova, and G. S. Polimbetova

61

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Enthalpies of Solution of VOCl_3 in Solutions of Sodium Hydroxide
and the Standard Enthalpy of Formation of the VO_4^{3-} Ion

P. N. Vorob'ev, N. G. Dmitrieva, and O. V. Varentsova

67

Model Calculations of Boundary Curves for Stratifying Liquids

L. A. Blagonravov

70

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Molecular Approach to Microdynamics: Transfer of Molecules in Narrow Pores

Yu. K. Tovbin 76

Electron-Beam Modification of the Surface of Oxide Materials (SiO_2 and BaTiO_3)

I. V. Vasil'eva, S. V. Myakin, E. V. Rylova, and V. G. Korsakov 84

Composition of the Zircon Surface

N. V. Nikolenko, A. D. Grabchuk, A. I. Cheberko, and V. G. Vereshchak 90

Effect of the Physicochemical Characteristics of Activated Carbons on Heat Release during the Oxidation of Iron-Containing Mixtures

N. F. Drobot, K. S. Gavrichev, O. A. Noskova, E. V. Bazhenova, V. A. Krenev, H. Hene, V. A. Vinogradov, and V. A. Dyatlov 94

Surface Gibbs Energy of Formation of Low-Index fcc Faces and Its Relation to the Zero-Charge Potentials of Ag, Au, and Cu

Yu. Ya. Andreev 98

Adsorption and Energetic Characteristics of Ammonium Forms of Zeolites—Mesolite and Desmine

T. M. Guliev and D. I. Mirzai 104

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

A Model of Chromatography of Slowly Diffusing Compounds

Yu. Ya. Lebedev 109

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Concentration and Transformation of Sound-Field Energy in Water During Single-Bubble Sonoluminescence.

A. G. Lipson and V. A. Kuznetsov 116

Dispersion of the Modulus of the Complex Dielectric Permeability of Polar Liquids

V. A. Gorodyskii 123

SHORT COMMUNICATION

Gibbs Free Energy Increments per Methylene Group for Various Processes in Aqueous Solutions of Surfactants

Yu. A. Mirgorod 130

Dissociation of Carbonate Ions in Molten Chlorides of Alkali Metals

V. L. Cherginets and T. P. Rebrova 134

Compensation Effect for Phase Separation in Systems with Several Critical Points

S. V. Kazakov and N. I. Chernova 137

Specific Features of Formation of Vacancies at Low Temperatures

M. N. Magomedov 139

DISCUSSIONS

Physicochemical Motive Forces and Trends of the Natural Selection
and Evolution of Prebiotic Autocatalytic Systems

V. N. Parmon 142

Are There Binary Solutions with Two Regions of Unmixing?

A. I. Levinsky 152

CHRONICLE

Petr Pavlovich Shorygin (To the 90th Birthday) 154

Author Index for Vol. 75, 2001 156

Contents for Vol. 75, 2001 166

To Readers and Authors 192

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 537.312.62

ЭФФЕКТ СТАБИЛИЗАЦИИ СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ В СОЕДИНЕНИИ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

© 2002 г. А. В. Фетисов

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург
Поступила в редакцию 05.10.2000 г.

На основании однотипности влияния на превращения *тетра* $\rightarrow$ *орто* и *орто-II* $\rightarrow$ *орто-I* растворенной в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ воды подтверждено, что переход *тетра* $\rightarrow$ *орто* – первого рода. Представлена модель зарождения и роста упорядоченных структурных фаз, образующихся последовательно при окислительном отжиге $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. Показано, что модель объясняет существование в окисленном продукте наряду с основной *орто-I*-фазой несвойственных данному состоянию $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ тетрагональной и *орто-II*-структур, а также зависимость их содержания в образцах от количества растворенной воды.

Известно [1, 2], что соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ существует в виде двух структурных модификаций: тетрагональной (ТМ) и орторомбической (О), фазовая граница между которыми определена зависимостью: $(t_n, \delta_n) = f(p_{\text{O}_2})$ (при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм значение $t_n = 676^\circ\text{C}$, $\delta_n = 0.6$). В ходе инверсии ТМ $\rightarrow$ О изменение симметрии решетки сопровождается перераспределением атомов кислорода базовой плоскости – разупорядоченное их расположение в ТМ-структуре сменяется упорядоченным в О (образуются медь-кислородные цепочки вдоль направления b кристалла). Распространена точка зрения, что вероятность перехода определяется исключительно процессами упорядочения, и происходящий переход второго рода. Так, на основе моделей, учитывающих парные взаимодействия кислородных атомов [1, 2], удалось достаточно точно описать температурные зависимости их распределения по альтернативным позициям базовой плоскости. Экспериментальными доводами в пользу данной позиции являются: отсутствие (в пределах экспериментальной погрешности) гистерезиса для точки перехода, фиксируемой при нагреве и охлаждении [3]; наблюдаемая непрерывность перехода, т.е. отсутствие в точке (t_n, δ_n) скачков основных термодинамических параметров [4] (что однако трудно зафиксировать с большой точностью).

Другая точка зрения трактует инверсию ТМ $\rightarrow$ О как переход первого рода и учитывает данные: об измеренной в точке перехода спонтанной деформации ($X_s \cong 10^{-4}$ [5]); спонтанном напряжении [6]; факте сосуществования фаз ТМ и О ниже температуры перехода, но и не в области возможного спинодального распада О-фазы [7]. Авторы [7] считают, что вследствие возникаю-

щих при когерентном зарождении О-фазы значительных упругих напряжений ТМ- и О-структуры могут находиться в термоупругом равновесии. В работе [3] признается первая точка зрения, однако, указано на возможность небольшого скачка первого рода, наложенного в точке превращения на основной переход типа упорядочение–разупорядочение (в связи с тем, что авторы не наблюдали вблизи T_n степеней орторомбичности (Δ) в интервале $0 < \Delta < 0.005$). В теоретическом исследовании [8] с позиции переходов первого рода описана фазовая диаграмма $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, причем указано, что переход становится возможным при учете напряжений, возникающих при ТМ $\rightarrow$ О-превращении. Некоторые исследователи относят переход ТМ $\rightarrow$ О к классу мартенситных превращений [7, 9].

В рамках орторомбической симметрии, в свою очередь, различают две суперструктуры, так называемые фазы *орто-I* (О1) и *орто-II* (О2), вторая из которых, помимо указанного упорядочения вдоль направления b , имеет сверхструктуру вдоль оси a – удвоение этого параметра за счет чередования медь-кислородных и медь-вакансионных цепочек. Поведение температурных зависимостей сопротивления, коэффициента Зеебека и др. в точке перехода между фазами О2 и О1 (при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм: $t'_n = 575^\circ\text{C}$, $\delta'_n = 0.7$) явно указывает на переход первого рода [10, 11]. На практике ТМ $\rightarrow$ О- и О2 $\rightarrow$ О1-переходы реализуют, повышая степень окисления (δ) образцов – в процессе изотермического отжига при $T < T_n$ ($T < T'_n$) либо охлаждением через точки T_n , T'_n в атмосфере кислорода.

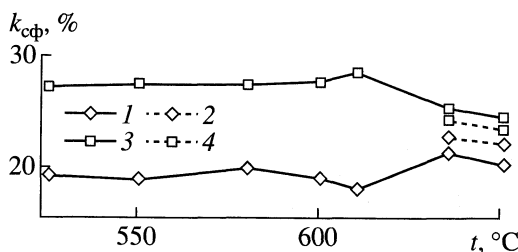


Рис. 1. Обмен протонсодержащими ионами между гидратированным (1, 2) и негидратированным (3, 4) образцами в случае отжига при 525–650°C длительностью 3 (1, 3) и 20 ч (2, 4).

В настоящей работе на основании однотипности влияния на ТМ $\text{O} \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_1$ -превращения растворенной в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ воды подтверждено, что переход ТМ $\rightarrow \text{O}$ первого рода. Представлена модель зарождения и роста упорядоченных структурных фаз, образующихся последовательно при окислительном отжиге $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материал для исследования готовили твердофазным синтезом (550–940°C) из Y_2O_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и CuO квалификации “х. ч.”. Полученное соединение тетрагональной модификации гидратировали при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.2$ кПа и комнатной температуре (298 К) в течение $\tau_r = 0$ –20 ч, после чего отжигали

Влияние длительности гидратации (τ_r) и последующей высокотемпературной обработки (τ_o) при 640°C на характеристики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

Образец	τ_r , ч	τ_o , ч	Δ	$k_{\text{сф}}$, %	$\delta \pm 0.02$
1	20	20	0.0142(6)	26 ± 1	0.75
2	1	20	0.0160(6)	31 ± 1	0.78
3	1	50	0.0176(6)	40 ± 2	?
4	1	100	0.0176(6)	45 ± 2	?
5	0	20	0.0181(6)	59 ± 3	0.77
6	0	50	0.0186(6)	61 ± 3	?
7	0	100	0.0173(6)	47 ± 2	0.77
8	0	20	0.0163(6)	40 ± 2	0.75
9	–	–	0.0120(6)	5 ± 1	0.60
10	–	–	0	0	0.35

Примечание. Образец 8 был дополнительно отожжен при 940°C. Образцы 9 и 10 подвергались изотермическому отжигу при 650 и 900°C соответственно ($p_{\text{O}_2} = 1$ атм), затем охлаждались при сохранении массы.

в атмосфере чистого (очищенного от H_2O и CO_2) кислорода при 640°C в течение $\tau_o = 0.167$ –100 ч, затем 5 ч при 425°C. После проведения гидратирования отдельные образцы дополнительно прокаливали 1 ч при 940°C в потоке чистого кислорода, другие – использовали в эксперименте без предварительных высокотемпературных обработок. Готовые образцы представляли собой слабо-спеченные сфероподобные гранулы массой ~0.1 г. Долю сверхпроводящей фазы ($k_{\text{сф}}$) в образцах измеряли при 77 К на аттестованном приборе, принцип работы которого основан на магнитной индукции. Содержание нестехиометрического кислорода определяли стандартным методом иодометрического титрования. Степень орторомбического искажения находили, анализируя характерные рентгеновские пики, полученные с помощью дифрактометра ДРОН-2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены результаты термохимической обработки при 525–650°C двух гидратированных в течение $\tau_r = 0$ и 1 ч неокисленных образцов: спеки помещали в герметизированную ампулу, заполненную чистым кислородом и быстро нагревали до требуемой температуры. Спустя 3–20 ч их охлаждали до 425°C и окисляли (уже в условиях продувания ампулы кислородом в течение 5 ч); затем образцы тестировали на содержание в них сверхпроводящей фазы. Эксперимент информирует о происходящем вблизи 635–650°C взаимодействии между образцами посредством газовой атмосферы, приводящем к уравниванию их свойств. Возможное взаимодействие в соответствии с особенностями исходного состава образцов – процесс обмена протонсодержащими ионами (OH^-). Зафиксировано, что процесс является продолжительным. Полученный результат объясняется близостью величины $t = 640^\circ\text{C}$ к температуре ТМ $\rightarrow \text{O}$ -перехода – разрыхленность структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ в этих условиях способствует десорбции OH^- -ионов. Вдали от точки перехода, в О-фазе подвижность указанных ионов существенно ограничена.

Характеристики образцов, прошедших различные взаимообратные термохимические обработки (экспозицию во влажной атмосфере при комнатной температуре и прокаливание при $t \geq 640^\circ\text{C}$ с целью обезвоживания) приведены в таблице. Эти данные показывают, что насыщение образцов влагой ведет к снижению значений $k_{\text{сф}}$ и Δ , а отжиг при 640°C (при котором количество влаги в образцах уменьшается) – сначала к их увеличению, затем, при более длительной 640°-обработке, либо дополнительном 940°-отжиге в чистом кислороде – к уменьшению. Отме-

тим, что низкие значения параметров Δ и $k_{\text{сф}}$ могут свидетельствовать о существовании наряду с основной О1-фазой какой-либо дополнительной в сильно гидратированном и дегидратированном образцах¹, т.е. структурная вода, по-видимому, влияет на реализацию некоторых происходящих в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ фазовых переходов. Для уточнения этих выводов необходимы детальные исследования фазового состава образцов 1–8, поскольку уменьшенные значения Δ и $k_{\text{сф}}$ характерны одновременно для ТМ- и О2-структур.

Предлагаемый метод позволяет оценить не только качественно, но и количественно структурно-фазовый состав $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. На рис. 2 приведены данные по кислородному обмену соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ с газовой атмосферой (He), полученные при комнатной температуре по методике [12]. В представленных экспериментальных результатах в зависимости от влажности гелиевой атмосферы степень восстановления образцов ($\beta_{\text{в}}$) меняется экстремально. Для двух “модельных” образцов, в которых согласно методикам приготовления доминирующими фазами априори являются тетрагональная модификация (образец 10) и О2-фаза (образец 9)², получены максимально высокие значения $\beta_{\text{в}}$ соответственно при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 45$ и 85 Па. Образец 5, для которого доминирующей модификацией является О1-фаза (согласно данным таблицы, при 77 К для этого образца $k_{\text{сф}} = 59\%$, а $\Delta = 0.0181$, что отвечает О1-структуре) показывает максимально высокое значение $\beta_{\text{в}}$ при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 120$ Па. Таким образом, пики I, II и III (при 45, 85 и 120 Па) на зависимости $\beta_{\text{в}}(p_{\text{H}_2\text{O}})$ отвечают восстановлению соответственно ТМ-, О2- и О1-фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. Поскольку степень восстановления характеризует количество вещества, подверженного данному процессу, то по соотношению площадей пиков I–III можно судить о фазовом составе образцов.

Гистограммы на рис. 3 дают наглядное представление о фазовых соотношениях, определенных по новому методу. Следует подчеркнуть, что возрастанию порядкового номера образцов 1, 2, 5 и 8 отвечает последовательное усиление мер, предпринятых для удаления из них влаги (см. таблицу), в связи с чем линии, соединяющие вершины прямоугольников гистограммы, представля-

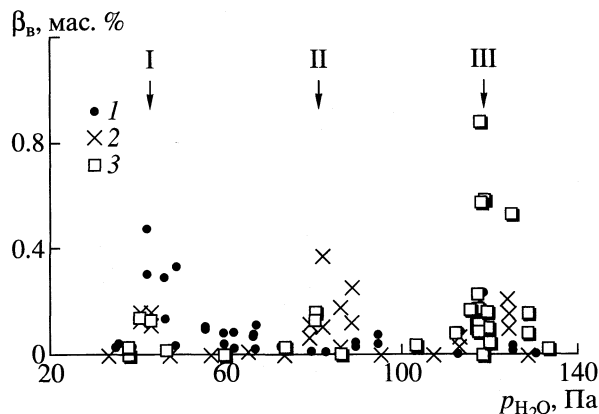


Рис. 2. Степень восстановления при комнатной температуре трех “модельных” образцов с преимущественной структурой ТМ (1), О2 (2) и О1 (3).

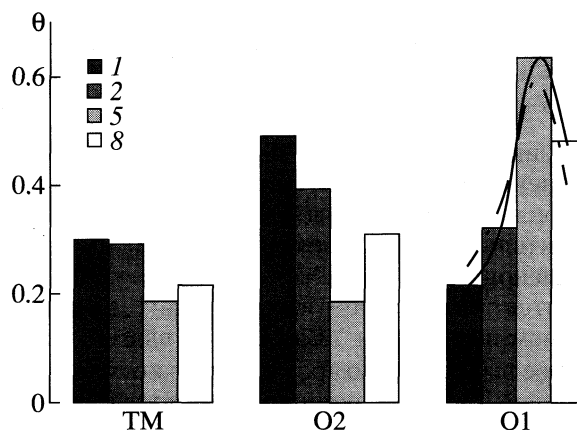


Рис. 3. Диаграммное представление фазового состава образцов 1, 2, 5 и 8 (см. таблицу), определенного по новому методу; θ – доля фазы в образце.

ют собой условные зависимости содержания той или иной фазы (θ) от степени дегидратирования ($\alpha_{\text{д}}$). Также отметим, что поведение кривой $\theta(\alpha_{\text{д}})$, полученной для фазы О1, качественно согласуется с зависимостью $k_{\text{сф}}/100\% = f(\alpha_{\text{д}})$ (штрихпунктирная линия на рис. 3). Такая согласованность может считаться проверкой работоспособности предложенного метода. Исследования подтвердили и уточнили результат, полученный выше: термохимическая обработка, воздействующая определенным образом на концентрацию ионов воды в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ($c_{\text{ОН}}$) неоднозначно влияет на структурно-фазовый состав, т.е. может приводить как к увеличению, так и уменьшению количества О1-фазы. При этом важно, что варьирование в образцах основной фазы происходит за счет совместного и однотипного изменения долей ТМ- и О2-фаз (рис. 3). Из изложенного можно сделать

¹ Численное определение концентраций ОН^- в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ не представляется возможным; они составляют 10^{-4} – 10^{-7} мас. %.

² Методики приготовления образцов 9, 10 взяты из работы [13], в которой структура полученного материала исследовалась методами электронной микроскопии и дифракции.

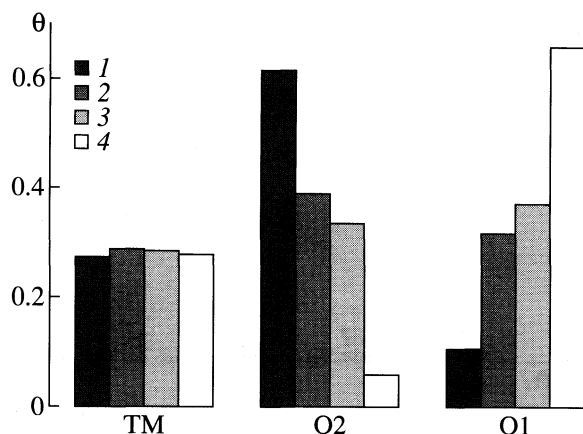


Рис. 4. Диаграммное представление фазового состава гидратированных ($\tau_r = 1$ ч) образцов после отжига при 640°C длительностью $\tau_0 = 0.167$ (1), 20 (2), 50 (3) и 100 ч (4).

вывод о единообразии влияния растворенной в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ воды на происходящие в нем структурно-фазовые переходы.

Приведенные на рис. 4 данные относительно изменения фазового состава гидратированных образцов в зависимости от времени 640°C -отжига дополнительно информируют, что степень превращения при переходах $\text{TM} \rightarrow \text{O}$ и $\text{O2} \rightarrow \text{O1}$ определяется только соответствующим начальным уровнем насыщения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ влагой. Так, по мере ее выделения во время отжига количество остаточной ТМ-фазы остается фиксированным, в то время как происходит существенное понижение доли О2-модификации, превращение которой в О1 происходит при последующем охлаждении соединения.

Однотипность и сам факт влияния воды на рассматриваемые полиморфные переходы указывает на их равный, первый порядок. В таком случае природу этого влияния обсудим с основных позиций, выдвинутых в работе [14], согласно которым, ионы воды принимают участие в процессе зарождения низкотемпературных фаз и в то же время препятствуют их распространению в материале, взаимодействуя с межфазными границами. Для уточнения механизмов данного влияния применительно к результатам настоящей работы рассмотрим процесс зарождения О-фаз на примере $\text{TM} \rightarrow \text{O}$ -перехода, термодинамические параметры которого более или менее установлены.

Предположим, что в ТМ-матрице когерентно возникает сдвойникованный зародыш О-фазы. В силу кристаллографических особенностей матрицы он имеет игольчатую форму с большой осью, лежащей в плоскости двойникования. Его

появление в отсутствие внешних сил предопределяется соотношением упругой энергии сдвиговых деформаций $\varepsilon \approx \mu V \Delta^2 / d$ [15, 16] и термодинамическим потенциалом gV превращения, где μ – модуль сдвига (2.5×10^{10} Па [17]), V – объем зародыша, а d – число сдвойникованных доменов, что приводит к условию гомогенного зарождения:

$$\mu \Delta^2 / d = g. \quad (1)$$

Согласно [5], термодинамический потенциал $\text{TM} \rightarrow \text{O}$ -перехода можно описать в рамках теории Ландау:

$$g = \frac{1}{2} \alpha_0 (T_n - T) X_s^2 + \frac{1}{4} \beta X_s^4 + \frac{1}{6} \gamma X_s^6 + \dots, \quad (2)$$

$$X_s = (\alpha_0 / \beta)^{1/2} (T_n - T)^{1/2}, \quad (3)$$

где термодинамические коэффициенты $\alpha_0 = 8 \times 10^6$ Па/К, $\beta = -1.1 \times 10^{12}$ Па, $\gamma = 1.5 \times 10^{13}$ Па найдены из анализа петель гистерезиса пика внутреннего трения. Принимая параметры Δ и X_s , которые, по сути, являются равнозначными параметрами порядка $\text{TM} \rightarrow \text{O}$ -перехода, линейно связанными: $X_s = A \Delta$ (коэффициент $A \approx 10^{-4}$) и пренебрегая всеми членами разложения (1), кроме первого, получаем

$$T_n - T, \text{ K} \approx 2\mu / \alpha_0 A^2 d \approx 10^8 / d. \quad (4)$$

Таким образом, даже при размере зародыша, равном 10^{-6} м и расстоянии между доменными границами ~ 10 нм [7] имеем степень переохлаждения при гомогенном зарождении $\sim 10^6$ К. Полученный результат согласуется с общим положением, что гомогенное зарождение не характерно для класса мартенситных превращений первого рода [18]. Учитывая значительность упругой энергии по сравнению с “движущей силой” $\text{TM} \rightarrow \text{O}$ -превращения, следует ожидать, что зарождение О-фазы в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ реализуется исключительно на поверхности его кристаллитов. Действительно, поляризационно-оптические наблюдения за фронтом перехода [9], а также временное предотвращение перехода при изолировании объема зерен $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ от их поверхности [14] (результаты этой работы обсуждаются ниже) подтверждают сделанный вывод. Вместе с тем оценочный анализ напряженного состояния, возникающего при зарождении на поверхности, показывает, что упругая энергия зародыша сосредоточена в основном в области разомкнутой межфазной границы и ее величина все еще значительна. В таком случае эта граница, по-видимому, образуется в присутствии большого скопления дефектов в приповерхностном слое, понижающих ее

энергию. Отметим также, что предполагаемые дефекты должны иметь способность перемещаться вместе с межфазной границей при росте зародыша (для поддержания пониженного уровня энергии). Далее проследим, как выявленный характер зарождения О-фазы может повлиять на ее содержание в охлажденном соединении. Для этого введем в рассмотрение OH^- -ионы.

Известно [19], что диффузионная подвижность ионов воды в ТМ- и О-структурах существенно различна. Показано [20], что в ходе окислительного отжига $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, предварительно (в ТМ-состоянии при комнатной температуре) насыщенного влагой, последняя не успевает десорбироваться и “закрепощается” в возникающей О-фазе. Вместе с тем подвижность OH^- -ионов может оставаться высокой в пределах поверхности и межфазных границ, обладающих частично разупорядоченной структурой [21], а значит, повышенными диффузионными свойствами (к примеру, подвижность кислорода в пределах границ зерна на $\sim 3\text{--}4$ порядка величины выше, чем в остальной решетке [22]). При нагреве эти структурные составляющие орторомбических зерен, по-видимому, существенно обедняются OH^- -ионами. Другая особенность растворенной в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ воды связана с тем, что при ее концентрации $c \geq 1.4\%$ возникают локальные нарушения фазового состава, которые могут быть стабильны при повышенных температурах [23].

“Закрепощенные” О-структурой гидроксильные группировки, очевидно, вносят в нее локальные искажения. Это может понижать упругую энергию возникающего зародыша О-фазы. Следовательно, данные группировки могут играть роль подвижных (в пределах межфазной границы) дефектов, стимулирующих процесс зарождения на поверхности $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. Несмотря на низкую поверхностную концентрацию этих заряженных частиц в среднем, существуют места (выступы, острые углы, ступени роста [24] и т.п.), где величина $c_{\text{ОН}}$ может оказаться достаточно высокой, поскольку там она определяется соотношением

$$c_{\text{ОН}}^{\text{ос.т}} = c_{\text{ОН}} A / r^3,$$

где A – параметр, зависящий от физических свойств материала – носителя частиц; r – радиус скругления “особой точки”. Очевидно, что чем меньше r , тем больше вероятность зарождения О-фазы на данном активном центре. Далее предположим, что сформированный О-фронт в процессе своего продвижения по зерну локализует часть ионов OH^- , растворенных в объеме. По достижении критического значения концентрации

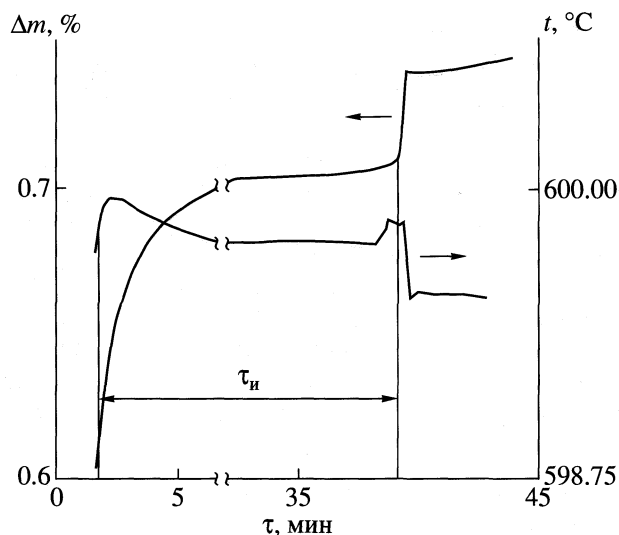


Рис. 5. Ступенчатая кинетика окисления плотной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$; $\tau_{\text{и}}$ – время, предшествующее скачку массы (m).

(1.4%) активность воды в зоне межфазной границы становится достаточной для зарождения второй фазы, что приводит к локальным срывам когерентности межфазной границы и ее закреплению на микровыделениях. Поскольку количество зародышей новой фазы ограничено, в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ останутся непревращенные области. Кристаллит $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ будет представлять собой когерентно сочлененные чередующиеся слои исходной и конечной фаз. Очевидно, что чем больше $c_{\text{ОН}}$, тем быстрее наступит момент закрепления межфазной границы и тем больше останется исходной фазы.

Представленные факторы влияния структурной влаги на ТМ $\rightarrow$ О-переход превалируют в соответствующих установленных выше интервалах $c_{\text{ОН}}$. Поскольку результат подобного влияния с теми же интервалами отмечен и для $\text{O}_2 \rightarrow \text{O1}$ -инверсии, можно предположить, что данные факторы по мере охлаждения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ воспроизводятся, причем с усилением на низкотемпературном превращении. Более слабое влияние воды на ТМ $\rightarrow$ О-переход нетрудно объяснить тем, что его порядок, по-видимому, близок ко второму, как предположено в работах [5, 6].

В [14] нами описана ступенчатая кинетика изменения массы плотных керамических образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (см. также рис. 5), обнаруженная во время их экспозиции вблизи $T_{\text{п}}$. Как было замечено позже, спонтанный скачок массы сопровождался тепловым эндотермическим эффектом (рис. 5). Особенность исследованных образцов состояла в специально подобранных

условиях предварительной гидратации ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.40 \pm 0.02$ кПа), при которых ионы воды локализовались исключительно в приповерхностных областях зерен. Обсуждение вели с позиции ТМ $\rightarrow$ О-перехода первого рода, инициированного на свободной поверхности: фронт превращения медленно проходит через приповерхностный слой и быстро (в масштабе времени фиксируемого скачка) – через остальной, свободный от ОН⁻-ионов объем. Начавшись в одном зерне быстрый режим превращения за счет упругой инициирующей волны распространяется по всему образцу, приводя к макроизменениям термодинамической системы.

Эксперименты, выполненные в рамках настоящей работы, дополняют описанную картину тем, что фронт перехода, распространяясь в гидратированной части зерна, через $\tau_c < 10$ мин приходит в стабильное состояние (закрепляется на выделениях второй фазы). Это предполагает также, что имеет место и обратный процесс, характеризующийся длительностью $\tau = \tau_n - \tau_c$ и, судя по разбросу значений τ_n , параметром вероятности, т.е. термоактивированный процесс срыва фронта (т.е. межфазной границы) со стопорящих его препятствий. Обобщая скорректированный результат работы [14] на случай произвольного режима гидратации, можно прийти к заключению, что плотная керамика, отожженная в течение 0.5–1 ч вблизи T_n , не должна содержать остаточных ТМ-и О2-фаз. Это предопределяется тремя действующими совместно факторами: возможностью “срыва” межфазной границы со стопорящих препятствий в каком-либо зерне; взрывным характером превращений мартенситного типа и механической связанностью зерен уплотненных образцов. Отметим, что данный вывод подтверждается непосредственно исследованиями их структуры [7, 25], а также их улучшенными магнитными (при $T < T_c$) характеристиками [9, 17] по сравнению с порошком $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

В заключение укажем, что для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, помимо рассмотренных, характерен также ряд низкотемпературных превращений, среди которых точно установленные (при 130 и 225–250 К [5, 26, 27]) и пока неподтвержденные (при 141, 250, 448°C [28] и 190–375°C [29]), причем детальные исследования первых позволили отнести их к переходам первого рода мартенситного типа. Отмечено влияние на характер протекания и даже существование переходов предыстории образцов, а для превращений, происходящих при 141–448°C, – величины $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (атмосферы). Можно предположить, что реализация высокотемпературных ТМ $\rightarrow$ О- и О2 $\rightarrow$ О1-инверсий при-

водит к истощению активных центров зарождения на поверхности $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (ионы ОН⁻ увлекаются межфазными границами в объем кристаллитов). Это делает энергетически невыгодными либо кинетически затрудненными другие аналогичные превращения, по крайней мере, при охлаждении соединения в атмосфере, не содержащей влаги.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32362).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhi-Xiong Cai, Mahanti S.D. // Solid State Comm. 1988. V. 67. № 3. P. 287.
2. de Fontaine D., Mann M.E., Ceder G. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. № 12. P. 1300.
3. Specht E.D., Sparks C.J., Dhery A.G. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 13. P. 7426.
4. Shaked H., Jorgensen J.D., Hinks D.G. et al. // Physica C. 1993. V. 205. № 3–4. P. 225.
5. Гриднев С.А., Иванов О.Н. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992. Т. 5. № 7. С. 1143.
6. Poulsen H.F., von Zimmermann M., Schneider J.R. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 22. P. 15335.
7. Hiroi Z., Takano M., Bando Y. et al. // Physica C. 1989. V. 158. № 1/2. P. 269.
8. Grigelsonis G., Lapinskas S., Rosengren A., Torneau E.E. // Ibid. 1995. V. 242. P. 183.
9. Shi D. // Ibid. 1988. V. 156. P. 359.
10. Коришунов Ф.П., Каланда Н.А., Шамбалева В.Н., Паньков В.В. // Докл. АН Беларуси. 1993. Т. 37. № 2. С. 126.
11. Gerdanian P., Picard C. // Physica C. 1993. V. 204. № 3. P. 419.
12. Фетисов А.В. // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 3. С. 351.
13. Reyes-Gasga J., Krekels T., van Tendeloo G. et al. // Solid State Comm. 1989. V. 70. № 4. P. 269.
14. Фетисов А.В., Фомин А.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1602.
15. Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 247 с.
16. Паринов И.А., Паринова Л.В. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1994. Т. 7. № 8–9. С. 1382.
17. Бленделл Дж.Е., Чанг С.К., Кренмер Д.С. и др. // Высокотемпературные сверхпроводники / Пер. под ред. Д. Нелсона и др. М.: Мир, 1988. С. 290–314.
18. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.

19. *Harris L.B., Nyang F.K.* // Solid State Comm. 1988. V. 67. № 4. P. 359.
20. *Фетисов А.В.* // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 11. С. 1360.
21. *Hiroi Z., Takano M. et al.* // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. № 2. P. L141.
22. *Claus J., Borchardt G., Weber S., Scherrer S.* // Z. Phys. Chem. 1998. Bd. 206. S. 49.
23. *Дмитриев А.В., Золотухина Л.В., Денисова Т.А., Кожевников В.Л.* // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1991. Т. 4. № 6. С. 1202.
24. *van de Leemput L.E.C., van Bentum P.J.M., Geritsem J.W. et al.* // Physica C. 1988. V. 153–155. P. 996.
25. *Ueda Y., Kosuge K.* // Ibid. 1988. V. 156. № 2. P. 281.
26. *Wang Ye-Ning, Shen Hul-Min, Zhu Min* // Phys. Lett. A. 1991. V. 158. № 8. P. 413.
27. *Anderson A.R., Murakami M., Nagashima K., Russell G.J.* // Physica C. 1998. V. 306. P. 15.
28. *Фетисов А.В., Слободин Б.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 267.
29. *Picard C., Gerdanian P.* // J. Mater. Chem. 1996. V. 6. № 4. P. 619.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 66.012–52.063

ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСЕРГИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ ИХ ПОРЯДКОВОГО НОМЕРА

© 2002 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 14.11.2000 г.

Эксергии 92 элементов вычислены с использованием согласованных термохимических данных справочника “Термические константы веществ”. Исправлены ошибки в эксергиях элементов, опубликованных ранее. Впервые установлена зависимость эксергий от порядкового номера элементов.

Использование эксергии как показателя качества различных видов энергии в химико-технологических процессах связано в основном с проблемами анализа потоков вещества и энергии и вычисления к.п.д. процессов. Общепринятым определением эксергии является максимальная способность системы к совершению работы с учетом взаимодействия с окружающей средой, параметры которой не меняются от воздействия системы на среду [1–3].

Потери эксергии в технологическом процессе равны $T_0 \Delta S$, где ΔS – приращение энтропий всех веществ, участвующих в процессе, конечное состояние которого определяется термодинамическим равновесием с окружающей средой при температуре T_0 и давлении p_0 . Эксергии элементов необходимы для расчета эксергий веществ при анализе процессов и выявления возможной связи с положением элементов в Периодической системе. По-видимому, зависимость эксергий элементов $E(M)$ от их порядкового номера в литературе в явной форме до сих пор не рассматривалась. Выявление этой закономерности – предмет публикации.

СХЕМЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭКСЕРГИЙ ЭЛЕМЕНТОВ

В литературе публиковались сводки эксергий элементов, вычисленные для ограниченного числа элементов с использованием имевшихся к тому времени значений энергии образования Гиббса веществ отсчета [4–7]. Однако эти сводки составлялись зачастую с использованием не согласованных термодинамических данных, заимствованных из разных справочников. Возможно, что это было одной из причин, которая тормозила обнаружение зависимости эксергий элементов от их порядкового номера.

Наиболее корректный метод расчета $E(M)$ был предложен 20 лет назад в работе [5]. Эксер-

гии 79 элементов были вычислены с использованием достаточно корректных термодинамических данных, содержащихся в справочниках НБС США. Эксергии элементов вычислялись с использованием соединений отсчета, находящихся в равновесии с окружающей средой, за которую принималась литосфера в зоне выветривания в контакте с атмосферой, насыщенной водяным паром при $T_0 = 298.15$ К и $p_0 = 1$ атм. Под веществами отсчета понимались единственные исходные вещества, содержащие данный элемент, встречающиеся в природе и находящиеся в термодинамическом равновесии с окружающей средой. Сами эксергии элементов в форме простых веществ могут быть или равны нулю (для некоторых самородных благородных металлов), или больше нуля, когда требуется минимальная работа для их извлечения из соединений отсчета в технологическом процессе. В некоторых случаях соединениями отсчета могут быть и искусственно полученные соединения, термодинамические свойства которых приводят к большим значениям эксергий элемента по сравнению с природными соединениями. Приведем краткую схему вычисления $E(M)$, использованную в [5], которая представляется наиболее рациональной. Изменение эксергии ΔE , связанное с образованием сложного соединения $A_k B_l C_m$ из простых веществ А, В, С по реакции $kA + lB + mC = A_k B_l C_m$ при $T_0 = 298.15$ К и $p_0 = 1$ атм записывается как

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(A_k B_l C_m) - kE(A) - lE(B) - mE(C) = \\ &= \Delta_f H^\circ - T_0 \Delta_f S^\circ = \Delta_f G^\circ(T_0). \end{aligned} \quad (1)$$

Таким образом, эксергия соединения является максимальной работой, которая может быть получена при условии термодинамического равновесия с окружающей средой при T_0 и p_0 . Случай $E(M) = 0$ встречается редко, ниже будет показано, что он реализуется только для золота и, может

быть, в пределах ошибок в термодинамических свойствах, для платины, находящихся в зоне выветривания. Для остальных элементов, образующих оксиды в окислительной атмосфере окружающей среды, эксергия больше нуля, что связано с затратой работы на их извлечение из природного сырья.

Эксергия элемента $E(A)$ вычисляется из уравнения

$$E(A) = [E(A_k B_l C_m) - lE(B) - mE(C) - \Delta_f G^\circ(T_0)]/k. \quad (2)$$

Если эксергия соединения равна нулю, тогда эксергия элемента A вычисляется по уравнению

$$E(A) = [-lE(B) - mE(C) - \Delta_f G^\circ(T_0)]/k. \quad (3)$$

При этом эксергии элементов B и C должны быть известны.

Вещества отсчета должны отвечать трем критериям:

1) распространенность в природе, 2) максимальная девальвированность, т.е. минимальный уровень химической энергии по отношению к другим химическим составляющим окружающей среды, 3) эксергия вещества не должны существенно отличаться от минимальной работы в условиях эксплуатации технической системы. Эксергию следует вычислять через взятую со знаком "минус" энергию Гиббса реакций с веществами отсчета для окружающей среды [6]. Не должно быть отрицательных значений $E(M)$, только $E \geq 0$, так как на получение элемента из природного сырья затрачивается работа.

Следует отметить, что в некоторых случаях веществами отсчета могут быть сложные оксиды переходных металлов в высшей степени окисления, которые не встречаются в природе, например, $K_2Cr_2O_7$ (природный хром только трехвалентен). Высшая степень окисления переходного металла стабилизируется введением щелочных металлов, соединения устойчивы в окружающей среде, значение $E(Cr)$ оказывается выше, чем в природных соединениях трехвалентного хрома (девальвируемость хрома выше). В частном случае $\Delta E = \Delta G$ при $T = T_0$ и $p = p_0$; величина ΔE равна максимальной работе процесса, если он протекает в обратимом взаимодействии с окружающей средой, т.е. учтены все виды энергетических изменений внутри и вне технической системы, а ΔG учитывает только внутренние процессы в системе [1].

Отметим следующие недостатки работы [5].

1. Значения энергии Гиббса выбраны из разных справочников, в основном из незаконченной к тому времени серии НБС США № 270 и поэто-

му, строго говоря, не представляют собой системы согласованных термодинамических данных. В то же время термодинамические данные для большинства соединений отсчета, принятых в [5], наиболее близки к согласованной системе термодинамических величин, принятой в отечественном справочнике [8], и расхождения между ними невелики. Последнее связано с взаимодействием редакционных советов обоих справочников, что способствовало устранению неоправданных расхождений при экспертном выборе свойств веществ. Ко времени публикации работы [5] справочники НБС насчитывали 5500 соединений, в справочнике [8] было рассмотрено 26000 веществ с гораздо большим числом термодинамических свойств.

2. Число элементов, для которых вычислены эксергии, занижено.

3. В некоторых случаях неверно выбраны вещества отсчета. Для алюминия выбран не корунд $\alpha-Al_2O_3$, а муллит $Al_6Si_2O_{13}$, хотя эксергия алюминия по корунду выше эксергии по муллиту, т.е. противоречит принципу выбора такого соединения отсчета, которое приводит к максимальному значению эксергии элемента.

4. Эксергии Ru , Rh , Pd , Ir и Pt были выбраны равными нулю. Однако расчет эксергий этих металлов должен проводиться с учетом образования оксидов металлов, имеющих $\Delta_f G^\circ < 0$ при $T_0 = 298.15$ К и $p_0 = 1$ атм.

5. Эксергия тория вычислена по диоксиду тория, что приводит к меньшей величине, чем вычисляемая с использованием минерала торита $ThSiO_4$, устойчивого в окружающей среде.

6. Эксергия германия вычислена с использованием $\Delta_f G^\circ$ высокотемпературной кварцеподобной модификации GeO_2 , а не низкотемпературной типа рутила, устойчивой до 1320 К.

7. Неверно выбрана величина $\Delta_f G^\circ$ для $CoFe_2O_4$ – соединения отсчета для Co .

8. Неверно выбрана $\Delta_f G^\circ$ для HfO_2 – соединения отсчета для Hf .

9. Не вычислены эксергии для Ts , Po , трансуранов и некоторых других элементов, для соединений которых известны энергии Гиббса. Максимально возможное число элементов необходимо для выявления закономерностей в Периодической системе.

Остановимся на последовательности выбора элементов. Она существенно отличается от хорошо известной последовательности выбора элементов в термодинамических справочниках. Само понятие ключевых соединений, сформированное в термодинамической справочной литературе, от-

Таблица 1. Состав атмосферы, насыщенной водяным паром ($T_0 = 298.15$ К, $p_0 = 1$ атм), и эксергии ее компонентов (кДж/моль)

Компонент	p , атм	E	Компонент	p , атм	E
N ₂	0.7557	0.347	Kr	1×10^{-6}	34.25
O ₂	0.2034	1.974	Xe	9×10^{-8}	40.21
Ar	9×10^{-3}	11.68	Rn	6×10^{-20}	109
Ne	1.8×10^{-5}	27.08	H ₂ O	3.16×10^{-2}	8.56
He	5.24×10^{-6}	30.14	CO ₂	3×10^{-4}	20.11

Примечание. Эксергии азота и кислорода приведены на 0.5 моля газа.

личается от понятия соединений отсчета, используемого в эксергетическом анализе. Вначале выбираются эксергии элементарных газов и веществ, входящих в атмосферу, в том числе благородных газов, CO₂ и водяного пара (табл. 1). Используется модель атмосферы как раствора идеальных газов. Эксергия азота, например, вычисляется с учетом парциального давления азота p_{N_2} по уравнению

$$E = -RT \ln(p_{N_2}/p_0) = -8.314 \times 298.15 \ln(0.7557/1) = 694 \text{ Дж/моль или } 0.347 \text{ кДж/моль N.}$$

Эксергии кислорода и азота приведены на 0.5 моля газов с целью большего удобства следующих расчетов, в которых использованы окру-

ленные значения $E(O) = 1.97$ и $E(N) = 0.35$ кДж, принятые в [5]. Численные значения эксергии соответствуют минимальным затратам энергии на разделение газов в модели идеального раствора.

Затем элементы можно расположить по убыванию их кларков, так как существует тенденция к увеличению затрат энергии на получение элемента с уменьшением его содержания в окружающей среде. В термодинамических справочниках ключевыми являются оксиды и гидроксиды элементов, так как большинство термодинамических свойств соединений иных классов вычисляется с использованием термохимических циклов с участием оксидов и гидроксидов. Если в [8] галогены рассматриваются после кислорода и водорода, поскольку свойства галогенид-ионов затем используются в расчетах термохимических свойств галогенидов [9], а сами галогениды располагаются после оксидов и гидроксидов, то эксергии галогенов могут быть рассчитаны после вычисления эксергий катионов, образующих галогениды.

Шаргут в предложенной им модели окружающей среды полагал, что твердые вещества в литосфере можно рассматривать как компоненты идеального твердого раствора [4]. Тогда изотермическое приращение энтропии твердого вещества от состояния чистого вещества до состояния в литосфере $\Delta S = -R \ln Z$, где Z – молярное содержание вещества отсчета в окружающей среде. Чем менее распространен элемент, тем больше ΔS для вещества отсчета этого элемента. На рис. 1 приведена зависимость содержания элементов от

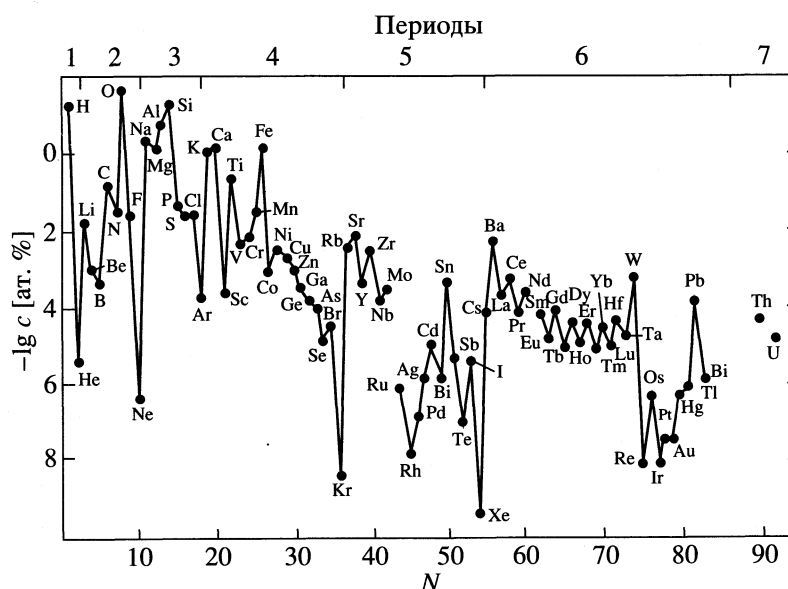


Рис. 1. Распространенность элементов в земной коре.

Таблица 2. Эксергии химических элементов ($E(M)$) кДж/моль, соединения отсчета и стандартные энергии Гиббса их образования (кДж/моль)

N	M	$E(M)$	Соединение	$-\Delta_f G_{298}^\circ$	N	M	$E(M)$	Соединение	$-\Delta_f G_{298}^\circ$	N	M	$E(M)$	Соединение	$-\Delta_f G_{298}^\circ$
1	H	117.64	H ₂ O(ж)	237.24	33	As	386.97	As ₂ O ₅	783.79	65	Tb	960.03	TbCl ₃ · 6H ₂ O	2453.37
2	He	30.14	He(5.24 × 10 ⁻⁶ атм)	0	34	Se	167.32	SeO ₂	171.25	66	Dy	957.76	DyCl ₃ · 6H ₂ O	2450.95
3	Li	374.23	LiNO ₃	380.49	35	Br	14.42	PtBr ₂	58.58	67	Ho	979.36	HoCl ₃ · 6H ₂ O	2472.70
4	Be	594.13	BeAl ₂ O ₄	2179.36	36	Kr	34.25	Kr(1 × 10 ⁻⁶ атм)	0	68	Er	963.38	ErCl ₃ · 6H ₂ O	2456.72
5	B	609.98	H ₃ BO ₃	968.81	37	Rb	391.83	RbNO ₃	398.15	69	Tm	894.29	Tm ₂ O ₃	1794.48
6	C	410.55	CO ₂ (3 × 10 ⁻⁴ атм)	394.38	38	Sr	776.04	SrCl ₂ · 6H ₂ O	2246.10	70	Yb	937.56	YbCl ₃ · 6H ₂ O	2428.90
7	N	0.35	N ₂ (0.7557 атм)	0	39	Y	941.56	Y(OH) ₃ (осажд.)	1300.39	71	Lu	923.21	LuCl ₃ · 6H ₂ O	2416.55
8	O	1.97	O ₂ (0.2034 атм)	0	40	Zr	1058.17	ZrSiO ₄	1918.78	72	Hf	1057.16	HfO ₂	1061.10
9	F	312.89	Ca ₁₀ P ₆ O ₂₄ F ₂	12992.58	41	Nb	877.15	Nb ₂ O ₅	1764.14	73	Ta	951.23	Ta ₂ O ₅	1912.30
10	Ne	27.08	Ne(1.8 × 10 ⁻⁵ атм)	0	42	Mo	716.91	CaMoO ₄	1436.71	74	W	813.64	CaWO ₄	1533.44
11	Na	361.10	NaNO ₃	367.36	43	Tc	583.25	HTcO ₄	708.77	75	Re	614.27	KReO ₄	1010.52
12	Mg	617.12	CaMg(CO ₃) ₂	2161.96	44	Ru	248.90	RuO ₂	252.84	76	Os	294.62	OsO ₄	302.5
13	Al	788.18	α-Al ₂ O ₃	1582.26	45	Rh	136.48	Rh ₂ O ₃	278.86	77	Ir	184.51	IrO ₂	188.45
14	Si	852.73	α-SiO ₂	856.67	46	Pd	83.30	PdO	85.27	78	Pt	29.73	Pt(OH) ₂	268.95
15	P	866.72	Ca ₃ (PO ₄) ₂	3884.95	47	Ag	86.53	AgCl	109.81	79	Au	0	Au	0
16	S	605.24	CaSO ₄ · 2H ₂ O	1799.54	48	Cd	294.02	CdCl ₂ · (5/2)H ₂ O	933.7	80	Hg	134.31	HgCl ₂	180.87
17	Cl	23.28	NaCl	384.38	49	In	413.02	In ₂ O ₃	831.95	81	Tl	157.73	Tl ₂ O ₃	321.37
18	Ar	11.61	Ar(9.0 × 10 ⁻³ атм)	0	50	Sn	515.92	SnO ₂	519.86	82	Pb	337.43	PbOHCl [9]	480.32
19	K	388.37	KNO ₃	394.63	51	Sb	427.44	Sb ₂ O ₅	864.73	83	Bi	295.71	BiOCl	320.96
20	Ca	711.92	CaCO ₃	1128.38	52	Te	260.66	TeO ₂	264.60	84	Po	188.6	PoO ₂	192.5
21	Sc	906.51	Sc ₂ O ₃	1818.93	53	I	36.38	KIO ₃	430.66	85	At	–	–	–
22	Ti	884.66	TiO ₂ (рутил)	888.60	54	Xe	40.21	Xe(9 × 10 ⁻⁸ атм)	0	86	Rn	109	Rn(6 × 10 ⁻²⁰ атм)	0
23	V	705.71	V ₂ O ₅	1421.26	55	Cs	399.67	CsNO ₃	405.93	87	Fr	407.93	FrNO ₃	414.19
24	Cr	545.78	K ₂ Cr ₂ O ₇	1822.09	56	Ba	770.68	Ba(NO ₃) ₂	783.20	88	Ra	798.59	Ra(NO ₃) ₂	811.11
25	Mn	462.74	MnO ₂	466.68	57	La	982.61	LaCl ₃ · 7H ₂ O	2713.20	89	Ac	859.97	Ac(OH) ₃ (осажд.)	1218.80
26	Fe	367.23	α-Fe ₂ O ₃	740.36	58	Ce	1022.52	CeO ₂	1026.46	90	Th	1188.71	ThSiO ₄	2049.32
27	Co	254.67	CoCl ₂ · 6H ₂ O	1724.73	59	Pr	925.24	Pr(OH) ₃ (осажд.)	1284.07	91	Pa	–	–	–
28	Ni	249.15	NiCl ₂ · 6H ₂ O	1719.21	60	Nd	966.35	NdCl ₃ · 6H ₂ O	2459.69	92	U	1148.02	H ₂ UO ₄	1391.18
29	Cu	144.03	CuCl ₂ · 3Cu(OH) ₂	1340.34	61	Pm	–	–	–	93	Np	1017.83	NpO ₂	1021.77
30	Zn	338.83	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	1774.85	62	Sm	959.78	SmCl ₃ · 6H ₂ O	2453.12	94	Pu	998.59	PuO ₂	1002.53
31	Ga	496.16	α-Ga ₂ O ₃	998.22	63	Eu	874.22	EuCl ₃ · 6H ₂ O	2367.56	95	Am	840.72	Am(OH) ₃ (аморф.)	1199.55
32	Ge	517.64	GeO ₂	521.58	64	Gd	955.76	GdCl ₃ · 6H ₂ O	2449.10					

порядкового номера. Следует отметить субъективный характер допущения Шаргута, так как молярное содержание должно определяться на основе геохимических данных, относящихся к внешней оболочке литосферы – зоне выветривания в местных условиях, а не с использованием кларков – усредненных данных по литосфере. Веществами отсчета для элемента выбираются наиболее распространенные в природе вещества, обладающие минимальной химической эксергией по отношению к кислороду воздуха (т.е. не вступающие в реакцию окисления), к водяному пару (т.е. не вступающие в реакцию гидратации), к углекислому газу. К таким веществам могут относиться благородные металлы, некоторые карбонаты, нитраты, оксиды. Отметим, что многие силикаты в зоне выветривания и контакта с атмосферой переходят в карбонаты и поэтому не могут быть веществами отсчета.

Другой выбор схемы расчета эксергий элементов изложен в работе В.С. Степанова [7]. Гидросфера выбрана в качестве модельной среды отсчета, а за нулевой уровень отсчета принято состояние ионов и веществ в бесконечно разбавленном растворе. Степанов выбрал за нулевые уровни эксергии кислорода и воды в реакции окисления водорода



$\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -237.24$ кДж/моль. Здесь и далее термодинамические величины приведены в соответствии с [8], как базы выбора. Кислород и вода есть в окружающей среде – атмосфере и гидросфере. Изменение эксергии в реакции окисления водорода

$$\Delta E = E(\text{H}_2\text{O}) - E(\text{H}_2) - 0.5E(\text{O}_2) = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}),$$

$$E(\text{H}_2) = 237.24 \text{ кДж/моль},$$

$E(\text{H}) = 118.62$ кДж/моль. Такая система отсчета сдвигает стандартный электродный потенциал ϕ водородного электрода ($2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$) в сторону более отрицательных значений на величину

$$\Delta\phi = \Delta_f G/nF = -237\,240/(2 \times 96\,487) = -1.23 \text{ В}.$$

Эта величина была названа “истинным потенциалом” водородного электрода. Известные стандартные потенциалы многих ионов в новой системе отсчета сдвигаются в сторону более отрицательных значений по уравнению $\phi^* = \phi - 1.23 \text{ В}$, а энергии образования Гиббса водных ионов $\Delta_f G^* = \pm[\phi - 1.23]nF = \pm(\phi^*nF)$, знак “+” для катионов, знак “–” для анионов, F – число Фарадея, n – заряд иона. Пересчет справочных данных по энергии Гиббса $\Delta_f G^\circ$ для ионов в традиционной системе к значениям в новой системе отсчета производится по уравнению

$$\Delta_f G^* = \Delta_f G^\circ \pm (n/2)\Delta_f G(\text{H}_2\text{O}).$$

Следует отметить, что для многих элементарных катионов металлов вычисленные эксергии $E^*(\text{M})$, равные $-\Delta_f G^*$ иона, довольно близки к вычисленным $E(\text{M})$ по схеме [5], основанной на использовании термодинамических свойств большинства веществ в конденсированном состоянии в окружающей среде. Близость эксергий некоторых элементов в системах [5] и [7] вызвана тем, что $E(\text{O}) = 1.97$ кДж/моль [5] невелика и близка к нулю, принятому в системе [7]. Близки также эксергии водорода в обоих методах расчета. Количественная связь между $\Delta_f H^\circ$ ($\Delta_f G^\circ$) солей и стандартными электродными потенциалами E° многих катионов была установлена в работе [10]. Эксергии азота, кислорода и благородных газов, не образующих ионов в гидросфере, принимаются в системе Степанова равными нулю. Это грубое приближение, особенно для благородных газов, так как их выделение из атмосферы требует значительной затраты энергии $E = -T_0\Delta S$ (ΔS – изменение энтропии газа при изотермическом сжатии, при разделении газов $\Delta S < 0$) на разделение газов. Игнорирование концентрационной эксергии газов, составляющих атмосферу окружающей среды, является ошибочным.

Кроме того, состояние бесконечно разбавленного раствора далеко от реальных процессов химической технологии и поэтому не удовлетворяет третьему критерию выбора веществ отсчета, на что обращалось внимание в [6]. К сожалению, использованные Степановым термодинамические данные были заимствованы из компиляций последних 40 лет и не представляют системы согласованных значений, что также снижает ценность многих расчетов эксергий элементов и сложных веществ, приведенных в [7]. Использование справочника [8], представляющего в настоящее время наилучшую систему согласованных термохимических данных, позволяет более обоснованно вычислять эксергии для большего числа элементов, необходимые для корректного расчета эксергий веществ, используемых в химической технологии.

Следует отметить, что система термохимических данных справочника [8] базируется на значениях ключевых величин, рекомендованных Комитетом по численным данным для науки и техники Международного совета научных союзов (КОДАТА–МСНС); ключевые величины согласованы с Государственной службой стандартных справочных данных. В табл. 2 приведены соединения отсчета для элементов, расположенных по возрастанию порядкового номера, энергии Гиббса соединений отсчета и вычисленные по уравнению (2) эксергии элементов. Зависимость E от N носит четко выраженный периодический характер,

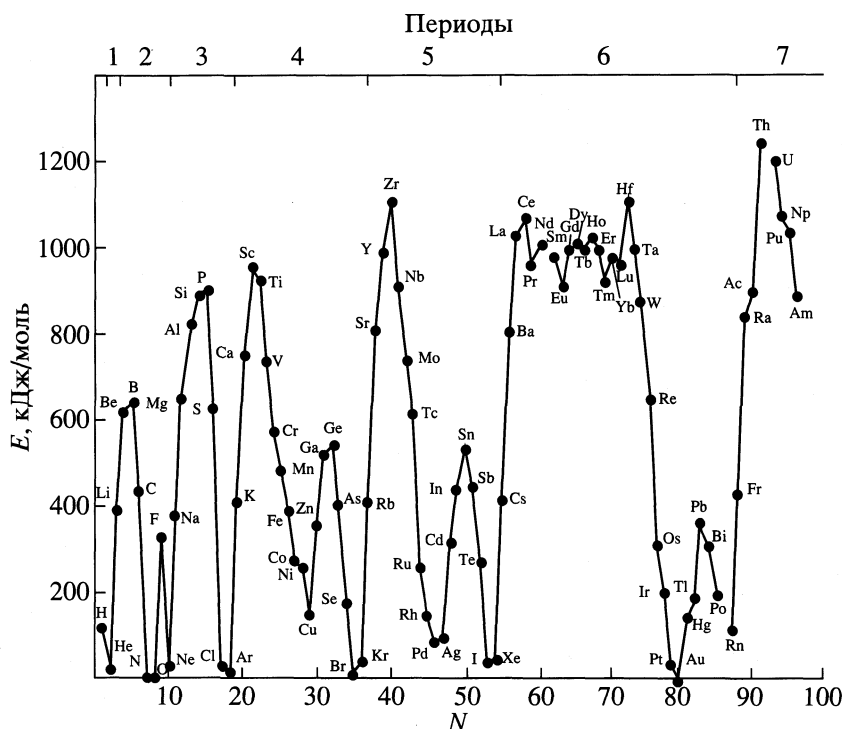


Рис. 2. Периодическая зависимость эксергий элементов от их порядкового номера.

несмотря на сложность формирования этой термодинамической “химико-технологической” функции, зависящей от многих свойств веществ. Указанная сложность особенно возрастает, когда соединение отсчета включает несколько элементов, например, фторапатит $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$, использованный для вычисления эксергии фтора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рассмотрения табл. 2 и рис. 2 можно сделать следующие выводы.

1. Эксергии химических элементов являются периодической функцией порядкового номера элементов. Разрывы на зависимости $E(M)$ для $M = \text{Pm}, \text{At}, \text{Ra}$ вызваны невозможностью вычисления эксергий ввиду отсутствия термодинамических данных для соединений этих элементов.

2. Эксергии элементов в подгруппах возрастают с увеличением порядкового номера элемента ($\text{Li}-\text{Cs}$, $\text{Be}-\text{Ra}$, $\text{B}-\text{La}$, $\text{C}-\text{Hf}$). Эта последовательность в целом симбатна уменьшению кларков элементов.

3. Эксергии элементов в периодах максимальны для элементов 3-й (4-й) групп, как в sd -, так и в sp -подгруппах.

4. Эксергии окислителей, кроме фтора, невелики, что указывает на сравнительно небольшие

энергетические затраты при получении кислорода, хлора, брома и иода.

5. Вторичная, внутригрупповая периодичность эксергий элементов отчетливо проявляется на количественном уровне у sd -элементов 2-го и 3-го длинных периодов в парах $\text{Zr}-\text{Hf}$, $\text{Nb}-\text{Ta}$, $\text{Mo}-\text{W}$, $\text{Tc}-\text{Re}$ вследствие лантаноидного сжатия, сближающего термохимические свойства этих элементов, и у sp -элементов 1-го и 2-го длинных периодов в парах $\text{Cu}-\text{Ag}$, $\text{Zn}-\text{Cd}$, $\text{Ga}-\text{In}$, $\text{Ge}-\text{Sn}$, $\text{As}-\text{Sb}$, что связано с большей близостью значений $\Delta_f G^\circ$ однотипных соединений этих элементов.

6. К концу sd -подгрупп в периодах величины $E(M)$ быстро уменьшаются, что особенно заметно для триад элементов 8-й группы. Золото является единственным элементом, эксергия которого в состоянии простого вещества равна нулю. Невелика также эксергия платины, однако другие благородные металлы образуют устойчивые оксиды в условиях окружающей среды, и их эксергии выше нуля.

7. Эксергии благородных газов изменяются симбатно их содержанию в окружающей среде.

8. Следует отметить, что довольно распространено мнение (особенно на ранних этапах развития эксергетического анализа) о тесной связи эксергий элементов и их распространенности в природе оказывается сильным упрощением. Это

очевидно из рассмотрения эксергий элементов по группам и подгруппам. Эксергии щелочных металлов лишь незначительно возрастают с уменьшением их содержания, хотя оно изменяется на несколько порядков:

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
с, ат. %	0.02	2.0	1.1	4×10^{-3}	9×10^{-5}
$E(M)$, кДж/моль	374	361	388	392	400

Эксергии циркония и гафния совпадают, хотя содержание элементов отличается на два порядка:

Элемент	Si	Ti	Zr	Hf
с, ат. %	16.7	0.2	3×10^{-3}	5×10^{-5}
$E(M)$, кДж/моль	204	212	253	253

Эксергии элементов подгруппы цинка уменьшаются в ~ 3 раза, несмотря на уменьшение содержания на три порядка:

Элемент	Zn	Cd	Hg
с, ат. %	1×10^{-3}	8×10^{-6}	6×10^{-7}
$E(M)$, кДж/моль	339	294	134

Известно, что в группе лантаноидов содержание элементов с четными зарядами ядер атомов выше содержания их соседей с нечетными зарядами ядер. Однако эксергии не указывают на однозначную зависимость от содержания их в природе (рис. 2).

9. Эксергии щелочных и щелочно-земельных металлов выходят "на насыщение" у элементов 3-го и 4-го длинных периодов. Аналогичное насыщение термохимических свойств наблюдается у самих элементов и некоторых однотипных соединений этих элементов.

10. Рассмотрение соединений отсчета приводит к выводу, о том, что в большинстве случаев они являются оксидными соединениями, гидроксидами или содержащими аква-, гидроксифрагменты, устойчивыми в атмосфере окружающей среды, содержащей кислород. Таким образом, возможна приближенная оценка эксергий элементов, исходя из $\Delta_f G^\circ$ их оксидов. Справедливость мнения И. Берцелиуса о том, что "кислород есть центр, вокруг которого вращается вся химия", подтверждается расчетами эксергий элементов. Оксиды элементов являются системообразующими соединениями в Периодической системе, формируя общепринятое деление непрерывного ряда химических элементов на группы и периоды.

В эксергетическом анализе оксиды также являются системообразующими соединениями.

11. Суммарная эксергия выделения 92 элементов составляет $\sim 4.9 \times 10^7$ Дж ~ 13.6 кВт ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые установлена зависимость эксергий химических элементов от их положения в Периодической системе. Обнаруженная периодическая зависимость такого сложного энергетического свойства как эксергия элемента может быть включена в курс химии. Изучение элементов химической термодинамики давно является составной частью курса химии. Основная заслуга в этом принадлежит М.Х. Карапетянцу, разработавшему в 60–70-х гг. принципы введения сведений об энергетике химических процессов и приближенных методах расчета термодинамических свойств соединений в курс неорганической химии [11, 12]. Ознакомление с элементами эксергетического анализа отражает в опосредованном виде эколого-экономические, затратные характеристики химико-технологических процессов и подготавливает к детальному изучению потоков вещества и энергии в курсе химической технологии.

В известной степени открытые поточные технические системы, в которых происходит обмен веществом и энергией через условные контрольные поверхности, ограничивающие систему от окружающей среды [13], подобны открытым природным системам с вполне подвижными компонентами, которые рассматриваются в теории процессов минералообразования [14]. В обоих случаях убыль термодинамического потенциала процессов, происходящих при постоянных факторах равновесия p , T и химическом потенциале компонента μ , равна той максимальной работе, которая может быть совершена техническими и природными системами в условиях окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. Изд. 2-е. М.: Высш. шк., 1990. 448 с.
2. Сажин Б.С., Булеков А.П. Эксергетический метод в химической технологии. М.: Химия, 1992. 208 с.
3. Ahern J.E. The exergy method of energy systems analysis. N.Y.: J. Wiley, 1980. 295 p.
4. Шаргут Я., Петела Р. Эксергия. М.: Энергия, 1968. 277 с.
5. Kameyama H., Yoshida K., Yamauchi S., Fueki K. // Appl. Energy. 1982. V. 11. P. 69.

6. *Бродянский В.М., Фратшер В., Михалек К.* Эксергетический метод и его приложения. М.: Энергоатомиздат, 1988. 288 с.
7. *Степанов В.С.* Химическая энергия и эксергия веществ. Новосибирск: Наука, 1990. 163 с.
8. Термические константы веществ. Спр. в 10 вып. под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982.
9. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
10. *Резницкий Л.А.* // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. № 8. С. 1853.
11. *Карпетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
12. *Карпетьянц М.Х.* Введение в теорию химических процессов. М.: Высш. школа, 1981. 334 с.
13. *Латыпов Р.Ш., Шарафиев Р.Г.* Техническая термодинамика и энерготехнология химических производств. М.: Энергоатомиздат, 1998. 344 с.
14. *Коржинский Д.С.* Физико-химические основы парагенезиса минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 184 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.12

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ $\text{Li}_3\text{F}_2^+ = \text{Li}_2\text{F}^+ + \text{LiF}$

© 2002 г. М. Ф. Бутман, В. В. Слизнев, Л. С. Кудин

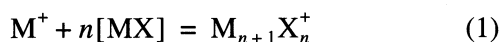
Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: butman@icti.ivanovo.su

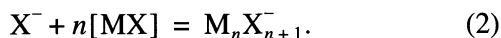
Поступила в редакцию 17.11.2000 г.

С использованием масс-спектрометрического метода исследована термическая эмиссия положительных ионов из ячейки Кнудсена, содержащей фторид лития. В интервале 1070–1235 К зарегистрированы ионы Li^+ , Li_2F^+ и Li_3F_2^+ . Методом *ab initio* рассчитаны равновесные конфигурации, межъядерные расстояния, частоты нормальных колебаний и энергии диссоциации ионов Li_2F^+ и Li_3F_2^+ . На основе экспериментально измеренных констант равновесия определена энтальпия реакции $\text{Li}_3\text{F}_2^+ = \text{Li}_2\text{F}^+ + \text{LiF}$ по методикам второго и третьего законов термодинамики. Отмечено хорошее согласие полученных величин и результатов расчетов. Рекомендованы величины энтальпий образования: $\Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{F}^+, \text{г}, 0 \text{ К}) = 49 \pm 3 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_f H^\circ(\text{Li}_3\text{F}_2^+, \text{г}, 0 \text{ К}) = -507 \pm 5 \text{ кДж/моль}$.

Метод высокотемпературной масс-спектрометрии [1] широко используется в неорганической химии для получения термохимических характеристик газообразных кластерных ионов, образующихся на поверхности ионных кристаллов и расплавов в условиях термодинамического равновесия. Например в случае галогенидов щелочных металлов в равновесном насыщенном паре зарегистрированы положительные и отрицательные ионные кластеры вида $\text{M}_{n+1}\text{X}_n^+$ и $\text{M}_n\text{X}_{n+1}^-$ ($n = 1-3$), где М – щелочной металл, X – галоген [2, 3]. Энтальпии образования подобных кластеров определялись при изучении соответствующих гетерофазных ионно-молекулярных равновесий вида:



и



Однако при определении констант равновесия реакций типа (1) и (2), рассчитываемых по отношению интенсивностей термоионных токов, возникает проблема, которая заключается в том, чтобы устранить регистрацию “посторонних” ионов M^+ либо X^- , эмитированных с наружной поверхности эффузионной ячейки [2, 3]. Используемые для этого аппаратные методы, такие как, подбор соответствующих фокусирующих условий в источнике ионов [2] и/или коллимация ионного пучка [3], не всегда могут гарантировать решение этой проблемы.

Альтернативным методическим подходом является изучение обменных ионно-молекулярных реакций с участием только кластерных ионов, один из которых выступает в качестве стандарта. Для отрицательных ионов таким стандартом является ион AlF_4^- [4, 5]. При исследовании положительных ионов данная методика практически не применялась, что было связано, прежде всего, с отсутствием надежного стандарта. В настоящее время возможность подобных измерений становится реальной благодаря использованию результатов квантово-химических расчетов для простейших ионных кластеров. Более того, результаты расчетно-теоретических методов могут служить для метрологического тестирования метода высокотемпературной масс-спектрометрии при исследовании ионно-молекулярных равновесий. Именно с этой целью выполнена настоящая работа.

В качестве объекта исследования выбран фторид лития, ионный состав пара над которым в предыдущих работах не изучался. Как и в случае ранее исследованных галогенидов щелочных металлов [2, 3] вполне естественно было ожидать обнаружение в парах данной соли положительных ионных кластеров Li_2F^+ и Li_3F_2^+ . Для этих ионов структура и энергетическая устойчивость могут быть рассчитаны неэмпирическим (*ab initio*) методом с высокой степенью надежности. Сопоставление энергий диссоциации ионов Li_3F_2^+ , определенных теоретически и экспериментально, позволит

сделать вывод о возможности использования в качестве стандарта ионов Li_2F^+ в дальнейших исследованиях ионно-молекулярных равновесий в парах над неорганическими солевыми системами.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Все расчеты проведены по программе GAMESS [6] с использованием базисов ($9s5p/4s2p$) для атома фтора [7, 8] и ($9s3p/4s3p$) для атома лития [6, 9], дополненных поляризационными шестикомпонентными d -функциями с экспонентами 0.9 (F) [10] и 0.09 (Li) [11]. Более подробно использованные базисы описаны в [11]. Молекулярные параметры ионов Li_2F^+ и Li_3F_2^+ были получены в приближении Хартри–Фока–Рутана (HF) и с учетом корреляции электронов в рамках метода конфигурационного взаимодействия с включением одно- и двукратных возбуждений (CISD) и с учетом поправки на квартичные возбуждения (CISD + Q). Вычисления по методу CISD (CISD + Q) были проведены в приближении “замороженного” остова и с учетом всех виртуальных орбиталей. В состав “замороженного” остова были включены молекулярные орбитали, состоящие преимущественно из $1s$ -орбиталей атома F.

Геометрические параметры всех рассмотренных конфигураций ионов Li_2F^+ и Li_3F_2^+ (рис. 1) оптимизированы в приближениях HF и CISD градиентным методом. В гармоническом приближении при оптимизированных значениях геометрических параметров был проведен расчет частот нормальных колебаний и интенсивностей полос в ИК-спектрах. Необходимые для расчета колебательного спектра значения силовых постоянных и производных дипольного момента в рамках метода HF вычислены аналитически, а в рамках метода CISD – численно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на серийном магнитном масс-спектрометре МИ 1201 ($\angle 90$ град, радиус кривизны 200 мм), переоборудованном для высокотемпературных исследований. Суть методики эксперимента состоит в следующем. Исследуемое вещество загружается в эффузионную ячейку. Ионы, эмитируемые веществом при высокой температуре, вытягиваются из ячейки небольшим электрическим полем, создаваемым между ячейкой и коллиматором. При этом на ячейку подается высокий электрический потенциал (3 кВ), определяющий энергию ионов на выходе из источника ионов. Подробное описание оригинального источника ионов для изучения равновесной термической эмиссии ионов приведено, например, в [3]. После прохождения магнитного филь-

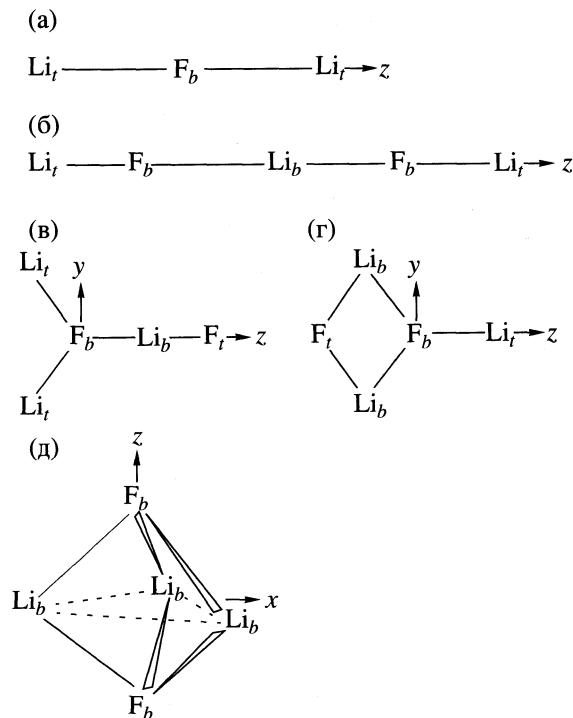


Рис. 1. Геометрические конфигурации ионов Li_2F^+ и Li_3F_2^+ ; а, б – $D_{\infty h}$; в, г – C_{2v} ; д – D_{3h} .

тра ионы заданной массы направляются в систему регистрации, работающую в режиме постоянного тока и представляющую комбинацию вторично-электронного умножителя с электрометрическим усилителем с чувствительностью по току 10^{-17} А.

В данной работе использовались молибденовые эффузионные ячейки (см. ниже) с диаметром эффузионного отверстия 0.6 мм. Температура ячеек измерялась калиброванной W/Re(5)–W/Re(20)-термопарой и регистрировалась с точностью ± 0.5 К с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-3. В ячейку загружался монокристалл LiF непосредственно после скола из коммерческого образца – материала оптической линзы (молярная доля примесей двухвалентных металлов оценивается величиной 10^{-6}).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты ab initio расчетов. Теоретические значения молекулярных параметров линейной структуры иона Li_2F^+ и четырех наиболее вероятных геометрических конфигураций катиона Li_3F_2^+ приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Структуры симметрии $D_{\infty h}$ (рис. 1б) и D_{3h} (рис. 1д) по данным расчета как в приближении HF, так и

Таблица 1. Теоретические значения молекулярных параметров, полученные для геометрических конфигураций симметрии $D_{\infty h}$ ионов Li_2F^+ и Li_3F_2^+ методами HF и CISD

Свойство	HF	CISD	Свойство	HF	CISD
Li_2F^+			Li_3F_2^+		
$R_e(\text{Li}_t\text{F}_b)$	1.6583	1.6715	$R_e(\text{Li}_t\text{F}_b)$	1.6317	1.6419
$-(E + 114)$	0.3227785	0.5430463	$R_e(\text{Li}_b\text{F}_b)$	1.7124	1.7206
$\omega_1(\Sigma_g^+)$	641	625	$-(E + 221)$	0.3832280	0.7898930
$\omega_2(\Sigma_u^+)$	791	770	$\omega_1(\Sigma_g^+)$	796	780
$\omega_3(\pi_u)$	180	176	$\omega_2(\Sigma_g^+)$	287	281
A_2	311	306	$\omega_3(\Sigma_u^+)$	849	837
A_3	458	440	$\omega_4(\Sigma_u^+)$	730	718
$\Delta_r E(3)$	296	293*	$\omega_5(\pi_g)$	123	122
$\Delta_r H^\circ(0\text{K})(3)$		288*	$\omega_6(\pi_u)$	226	225
	Li_3F_2^+		$\omega_7(\pi_u)$	60	55
$\Delta_r E(4)$	258	255*	A_3	477	464
$\Delta_r E(5)$	227	220*	A_4	64	72
$\Delta_r H^\circ(0\text{K})(4)$		254*	A_6	577	555
$\Delta_r H^\circ(0\text{K})(5)$		215*	A_7	146	144

Обозначения: равновесные межъядерные расстояния (R_e , Å), частоты нормальных колебаний (ω , см^{-1}) и интенсивности полос в ИК-спектрах (A , км/моль), полные энергии (E , а. е.), энергии ($\Delta_r E$, кДж/моль) и энтальпии ($\Delta_r H^\circ(0\text{K})$, кДж/моль) реакции диссоциации. Полные энергии ионов, вычисленные в приближении CISD + Q с геометрическими параметрами, полученными методом CISD, равны: $E_{\text{CISD}+Q}(\text{Li}_2\text{F}^+) = -114.5541127$; $E_{\text{CISD}+Q}(\text{Li}_3\text{F}_2^+) = -221.8255779$; * – расчет в приближении CISD + Q.

CISD соответствуют минимумам, а конфигурация симметрии C_{2v} (рис. 1в) отвечает седловой точке второго порядка на поверхности потенциальной энергии иона Li_3F_2^+ . Из них наиболее энергетически выгодной является линейная конфигурация симметрии $D_{\infty h}$. Четвертая рассмотренная конфигурация симметрии C_{2v} (рис. 1г) иона Li_3F_2^+ в соответствии с результатами расчета методом HF также является минимумом на поверхности потенциальной энергии (табл. 2). Однако расчет с учетом корреляционных эффектов в рамках приближения CISD свидетельствует о том, что эта структура является седловой точкой первого порядка. При этом изменения вычисленных значений молекулярных параметров при учете корреляции электронов невелики. Теоретические величины межъядерных расстояний возрастают в среднем на 0.01 Å, значения частот нормальных колебаний уменьшаются на 1.8%, относительные энергии высоко лежащих геометрических configura-

ций и энергии диссоциации основной структуры понижаются не более, чем на 6 и 7 кДж/моль соответственно.

Геометрическое строение иона Li_2F^+ нами подробно не исследовалось, поскольку авторами более ранних неэмпирических исследований (см. [12, 13] и ссылки в них) и расчетов по ионной модели [2] показано, что этот ион обладает линейной равновесной конфигурацией симметрии $D_{\infty h}$. Поэтому проведен расчет молекулярных постоянных иона Li_2F^+ только для этой конфигурации (табл. 1). Следует отметить, что полученные нами значения частот нормальных колебаний близки к результатам исследования [13], выполненного с использованием приближения CASSCF. В то же время величина равновесного межъядерного расстояния Li–F значительно отличается от полученного в [13] ($R_e = 1.698$ Å). Можно предположить, что это расхождение обусловлено различием в использованных базисах. В этой ситуации критерием достоверности может служить сопос-

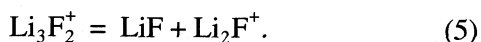
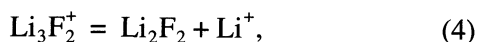
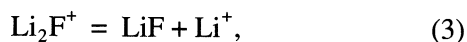
Таблица 2. Теоретические значения молекулярных параметров альтернативных геометрических конфигураций иона Li_3F_2^+ , полученные методами HF и CISD

Свойство	HF	CISD	HF	CISD	HF	CISD
	C_{2v} (рис. 1в)		C_{2v} (рис. 1г)		D_{3h} (рис. 1д)	
$R_e(\text{Li}_b\text{F}_i)$	1.5505	1.5579	1.6628	1.6741	–	–
$R_e(\text{Li}_b\text{F}_b)$	1.9019	1.9034	1.9216	1.9311	1.8223	1.8353
$R_e(\text{Li}_i\text{F}_b)$	1.7422	1.7542	1.6761	1.6884	–	–
$\alpha_e(\text{LiFLi})$	145.3 ^a	146.1 ^a	77.9 ^b	77.9 ^b	83.7 ^b	83.7 ^b
h	255.6	252.3 ^b	42.1	40.5 ^b	74.9	68.9 ^b
ω_1^r	1002	992	758	744	611	599
ω_2	540	529	701	686	475	455
ω_3	294	294	416	416	518	508
ω_4	178	177	301	300	492	485
ω_5	255	249	293	293	387	379
ω_6	143i	139i	107	180i	319	317
ω_7	616	605	710	695		
ω_8	272	271	275	276		
ω_9	142i	138i	181	176		

Обозначения: R_e и α_e – геометрические параметры, ω_i – частота колебаний, h – относительная энергия, кДж/моль, ^a) – угол $\alpha_e(\text{Li}_i\text{F}_b\text{Li}_i)$, ^b) – угол $\alpha_e(\text{Li}_b\text{F}_b\text{Li}_b)$, ^b) – величины h , вычисленные в приближении CISD + Q, равны: 250.3 (C_{2v} , рис. 1в); 40.1 (C_{2v} , рис. 1г); 67.6 кДж/моль (D_{3h} , рис. 1д), ^r) – частоты нормальных колебаний приведены в соответствии с колебательными представлениями: $4A_1 + 2B_1 + 3B_2$ – конфигурация симметрии C_{2v} ; $2A_1' + A_2'' + 2E' + E'' - D_{3h}$, i – мнимые частоты.

тавление с надежными экспериментальными данными.

Такое сравнение для молекул фторидов щелочных металлов проведено в [11], выполненной с использованием тех же базисов и методов, что и настоящее исследование. Результаты [11] свидетельствуют о том, что теоретические значения молекулярных постоянных, полученных в приближении CISD (CISD + Q), хорошо согласуются с величинами, полученными методами микроволновой и инфракрасной спектроскопии и газовой электронографии. Однако наблюдается систематическое завышение межъядерных расстояний приблизительно на 0.01 Å, а частот нормальных колебаний – на 3%. Мы полагаем, что такая же погрешность присутствует и в полученных нами молекулярных постоянных кластерных ионов Li_2F^+ и Li_3F_2^+ . Энергетическая стабильность ионов Li_2F^+ и Li_3F_2^+ рассмотрена относительно каналов распада:



Вычисленные в приближениях HF и CISD + Q значения энергий диссоциации ($\Delta_r E$) для основных геометрических конфигураций ионов Li_2F^+ и Li_3F_2^+ приведены в табл. 1. При расчете величин $\Delta_r E$ использованы значения полных энергий молекул LiF и Li_2F_2 [11]. Энергия иона Li^+ вычислена в данной работе и составляет –7.2361195 а. е. (HF) и –7.2548149 а. е. (CISD + Q). Согласно расчетам как в приближении HF, так и методом CISD + Q наиболее энергетически выгоден распад иона Li_3F_2^+ по каналу (5). При вычислении энергий нулевых колебаний и затем энтальпий $\Delta_r H^\circ(0 \text{ K})$ реакций (3)–(5) учтена систематическая погрешность (3%) рассчитанных значений частот колебаний [11]. Теоретические значения частот колебаний ионов Li_2F^+ и Li_3F_2^+ взяты из табл. 1, а молекул Li_2F_2 и LiF из [11]. Вычисленные в приближении CISD + Q значения $\Delta_r H^\circ(0 \text{ K})$ реакций (3)–(5) приведены в табл. 1.

Результаты масс-спектрометрических измерений. В соответствии с ожиданиями в масс-спектре термической эмиссии из ячейки Кнудсена за-

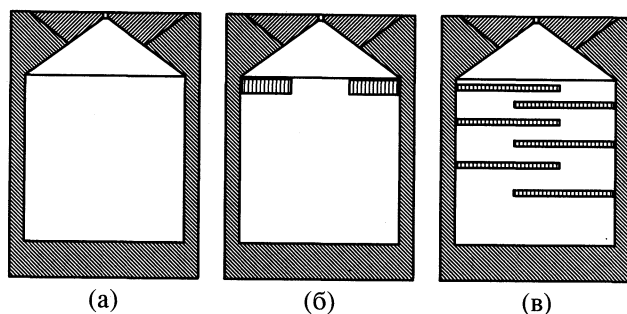


Рис. 2. Модификации использовавшихся эффузионных ячеек.

регистрированы положительные ионы Li^+ , Li_2F^+ и Li_3F_2^+ . Поскольку интенсивность тока ионов Li_3F_2^+ сравнительно невелика, основные трудности при проведении экспериментальных измерений связаны с необходимостью нагревания препарата LiF до температур, близких к температуре плавления соли ($T_m = 1124 \text{ K}$ [14]) или превышающих ее. При этих температурах, как показывает расчет [14], давление пара в ячейке достигает сравнительно высоких значений 1–10 Па. Это приводит к быстрому зарастанию отверстия коллиматора – вытягивающего электрода, и, следовательно, сокращению времени проведения измерений. Другая трудность заключается в вытекании расплавленного вещества через эффузионное отверстие на наружную поверхность ячейки. Для предотвращения этого помимо обычной ячейки (рис. 2а) нами использованы ячейки с бортиком (рис. 2б) и внутренними перегородками (рис. 2в). Масс-спектры, полученные при близких температурах с ячейками различных модификаций, приведены в табл. 3.

Использование модифицированных конструкций ячеек позволило добиться увеличения как абсолютной интенсивности тока ионов Li_3F_2^+ , так и их относительной интенсивности по сравнению с ионами Li_2F^+ (табл. 3). При этом наилучший результат достигнут при использовании ячейки с внутренними перегородками. Например интен-

сивность тока ионов Li_3F_2^+ в этом случае превышает интенсивность тока данных ионов в случае ячейки “а” приблизительно на два порядка величины. Кроме того, при работе с ячейками типа “а” и “б” наблюдается падение во времени интенсивностей токов ионов Li_2F^+ и Li_3F_2^+ при температурах выше температуры плавления препарата. На наш взгляд, это обусловлено недостаточным насыщением пара внутри ячейки. При работе с ячейкой “в” этот эффект отсутствует, что, по-видимому, объясняется существенно более высоким значением отношения площади испарения к площади эффузии для этой модификации ячейки по сравнению с ячейками “а” и “б”. Поэтому результаты, полученные с ячейками “а” и “б”, не использовались в дальнейших термодинамических расчетах.

Однако и в случае ячейки “в” ионы Li^+ , регистрировавшиеся с наибольшей интенсивностью тока, эмитировались преимущественно с наружной поверхности крышки ячейки. Доказательством сказанного может служить форма вольтамперных характеристик, представляющих собой зависимости термоионного тока I от разности потенциалов U между ячейкой и коллиматором: ввиду различия фокусирующих условий форма этих характеристик должна отличаться для ионов, эмитируемых из эффузионного отверстия и с поверхности крышки ячейки [2, 3]. Вольтамперные характеристики, измеренные при работе с ячейкой “в”, приведены в нормированном виде на рис. 3. Максимумы на зависимостях $I-U$ для ионов Li_2F^+ и Li_3F_2^+ наблюдаются при одинаковых значениях U , тогда как для ионов Li^+ максимальные значения тока отмечаются при больших значениях U . Это обстоятельство вынуждает отнести ионы Li^+ к разряду “посторонних” [2, 3] и не рассматривать реакции с их участием в термодинамических расчетах.

С целью определения термодинамической устойчивости ионов Li_3F_2^+ изучена гетерофазная реакция



с использованием методик второго и третьего законов термодинамики [14]. При расчете константы равновесия K_p реакции (6) учитывалась взаимосвязь между парциальными давлениями ионов в ячейке p_i и регистрируемыми ионными токами I_i [2, 3]:

$$p_i \sim k I_i \mu_i^{1/2} / (a_i \gamma_i), \quad (7)$$

где k – константа чувствительности прибора, μ_i – молярная масса иона, a_i – природная распространенность измеряемого изотопа, γ_i – коэффициент

Таблица 3. Масс-спектры термоионной эмиссии фториды лития из ячеек (а)–(в) (см. рис. 2)

Ячейка	T, K	Li^+	Li_2F^+	Li_3F_2^+
(а)	1156	100	20.70	0.15
(б)	1153	100	13.78	0.18
(в)	1154	100	8.06	1.72

Примечание. Приведена относительная интенсивность ионного тока с пересчетом на суммы изотопных разновидностей.

ионно-электронной эмиссии. В приближении равенства величины k для обоих ионов, а также пропорциональной зависимости между γ_i и $\mu_i^{-1/2}$, значения K_p реакции (6) получены при каждой температуре по уравнению

$$K_p = I(^7\text{Li}_2\text{F}^+) \mu(\text{Li}_2\text{F}^+) a(^7\text{Li}_3\text{F}_2^+) / [I(^7\text{Li}_3\text{F}_2^+) \times \mu(\text{Li}_3\text{F}_2^+) a(^7\text{Li}_2\text{F}^+)] \quad (8)$$

Необходимые для обработки результатов по третьему закону термодинамические функции ионов Li_2F^+ и Li_3F_2^+ (приведенные энергии Гиббса Φ и функции энтальпии $H(T) - H(0)$) рассчитаны в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” с использованием молекулярных параметров, полученных в приближении CISD (табл. 1). Отметим, что при вычислении термодинамических функций теоретические значения частот нормальных колебаний были уменьшены на 3% (см. выше). Функции для LiF в конденсированном состоянии взяты из [14]. Результаты расчетов по методике третьего закона термодинамики приведены в табл. 4.

Температурная зависимость констант равновесия (6), представленная в виде функции $\ln K_p - 1/T$, показана на рис. 4. При обработке этой зависимости по методике второго закона термодинамики величина энтальпии реакции (6) при среднегармонической температуре исследованного ин-

Таблица 4. Исходные данные и результаты расчетов энтальпии реакции (6) по методике III закона термодинамики

T, K	$\ln K_p$	$-\Delta_r \Phi^\circ(T)$ Дж/(моль K)	$-\Delta_r H^\circ(0 \text{ K})$ кДж/моль
1136	0.980	49.698	65.71
1141	0.977	49.685	65.96
1154	0.962	49.648	66.52
1167	0.807	49.610	65.73
1189	0.816	49.545	66.97
1208	0.733	49.487	67.15
1231	0.681	49.414	67.80
1144	1.007	49.676	66.32

тервала и при $T = 0 \text{ K}$ составили $\Delta_r H^\circ(1171 \text{ K}) = -41.0 \pm 10.5$ и $\Delta_r H^\circ(0 \text{ K}) = -72.2$ кДж/моль соответственно. Для расчета энтальпии газофазной реакции (5) была использована энтальпия сублимации LiF: $\Delta_s H^\circ(0 \text{ K}) = 275 \pm 3$ кДж/моль [14].

В пределах погрешностей эксперимента величины энтальпии реакции (5), полученные методами второго и третьего законов термодинамики и равные 203 ± 11 и 209 ± 4 кДж/моль соответственно, хорошо согласуются между собой. Следует также отметить удовлетворительное согласие этих величин с результатами расчетов *ab initio*

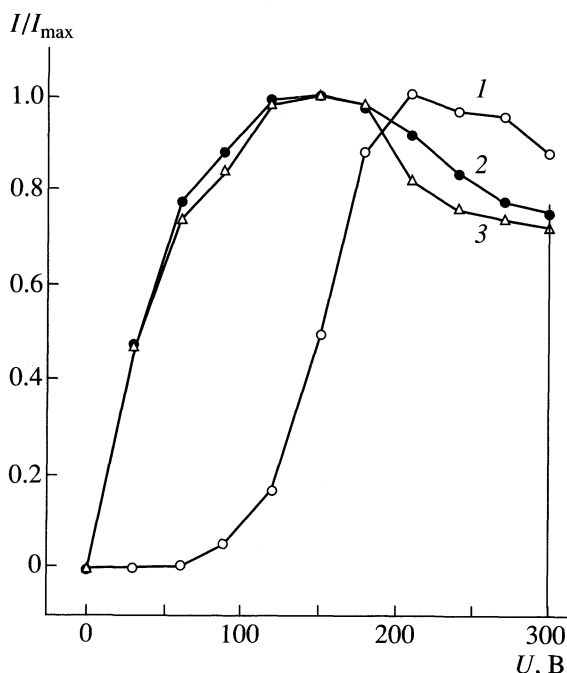


Рис. 3. Вольтамперные характеристики, определяющие фокусирующие условия в источнике ионов для Li^+ (1), Li_2F^+ (2) и Li_3F_2^+ (3) при 1241 K.

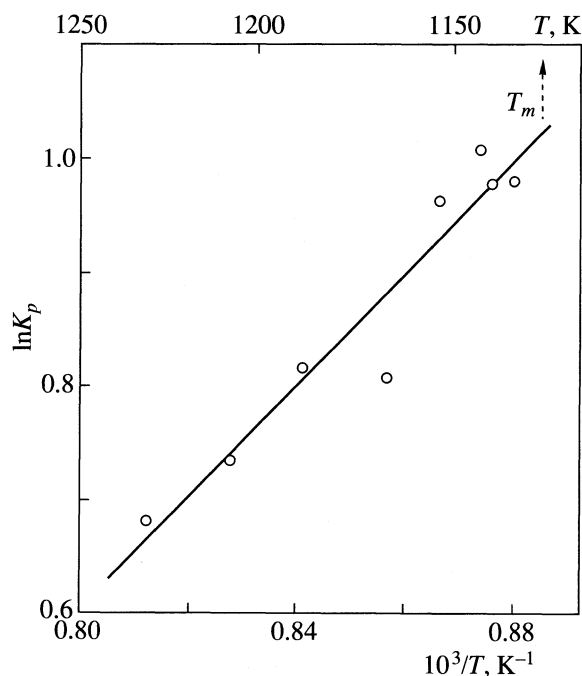


Рис. 4. Температурная зависимость константы равновесия реакции (6).

(215 ± 5 кДж/моль). (Для экспериментальных величин со знаком $\pm$ приведена предельная погрешность, учитывающая систематическую погрешность в интенсивностях ионных токов, термодинамических функциях и методике расчета K_p , а также статистическую погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интервалу. Предельная погрешность *ab initio* расчетов оценена исходя из сравнения расчетных и экспериментально полученных термохимических величин [11].) Согласованность теоретических и экспериментальных величин позволяет говорить о том, что электрическое поле, используемое для вытягивания ионов из эффузионной ячейки, не приводит к существенному нарушению состояния равновесия на поверхности адсорбционного слоя исследуемого вещества внутри ячейки. Таким образом, ион Li_2F^+ может быть использован в качестве стандарта при изучении ионно-молекулярных реакций (в частности во фторидных системах) с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии. Рекомендуемые энтальпии образования составляют: $\Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{F}^+, \text{г}, 0 \text{ К}) = 49 \pm 3$ и $\Delta_f H^\circ(\text{Li}_3\text{F}_2^+, \text{г}, 0 \text{ К}) = -507 \pm 5$ кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
2. Гусаров А.В. Равновесная ионизация в парах неорганических соединений и термодинамические свойства ионов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: ВНИЦПВ, 1986. 399 с.
3. Кудин Л.С. Термическая эмиссия ионов неорганическими соединениями металлов I–III группы и термодинамические характеристики газообразных положительных и отрицательных ионов: Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1994. 547 с.
4. Sidorov L.N., Zhuravleva L.V., Sorokin I.D. // *Mass Spectrom. Rev.* 1986. V. 5. P. 73.
5. Sidorov L.N. // *High Temp. Sci.* 1990. V. 29. P. 153.
6. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., et al. // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347.
7. Huzinaga S. // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. № 4. P. 1293.
8. Dunning T.H. // *Ibid.* 1970. V. 53. № 7. P. 2823.
9. Poirier R., Kari R., Csizmadia I.G. *Handbook of gaussian basis sets: A compendium for ab initio molecular orbital calculations.* Amsterdam: Elsevier, 1985. 674 p.
10. Dunning T.H., Hay P.J. // *Methods of Electronic Structure Theory* / Ed. by H.F. Schaefer. N.Y.: Plenum Publishing Corporation, 1977. V. 1. P. 1.
11. Соломоник В.Г., Слизов В.В. // *Журн. структур. химии.* 1998. Т. 39. № 2. С. 196.
12. Озерова В.М., Соломоник В.Г. // *Журн. неорганической химии.* 1983. Т. 28. № 3. С. 2477.
13. Gutowski M., Simons J. // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. № 2. P. 1308.
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х т. / Под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейц, В.А. Медведева и др. 3-е изд. перераб. и расшир. М.: Наука, 1978–1984.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА T - x -ПРОЕКЦИИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Pt–Rh

© 2002 г. М. Н. Мамонтов

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

Поступила в редакцию 05.12.2000 г.

Для системы Pt–Rh проведено термодинамическое согласование литературных данных, включающих энергии Гиббса твердых растворов и температуры ликвидуса. При описании свойств фаз использована полиномиальная модель. На основе полученных параметров моделей рассчитана T - x -проекция фазовой диаграммы, которая характеризуется узкой (не более 13 К по температуре) областью равновесия жидкость–твердый сплав.

Сплавы платины и родия обладают уникальным набором физико-химических свойств и технологических характеристик. Высокая коррозионная стойкость в агрессивных средах в широком температурном интервале, каталитическая активность, стабильные термоэлектрические показатели делают платино-родиевый сплав незаменимым конструкционным материалом в стекольной, химической и электротехнической областях промышленности.

Традиционная область применения – производство оптического стекла и стеклянного волокна. Из металлического сплава, содержащего 7–15 мас. % Rh, изготавливают стеклоплавильные сосуды и фильерные устройства. При добавлении родия значительно повышается стойкость образующего сплава по сравнению с чистой платиной, являющейся основным компонентом. В результате возрастает жаропрочность посуды, а ее окисляемость уменьшается. Смачиваемость расплавленным стеклом у сплава ниже, чем у нелегированной платины. Это позволяет уменьшить реакционную способность поверхности стеклоплавильного сосуда в отношении стекла [1].

Сплав Pt–5 мас. % Rh, прошедший специальную механическую обработку обладает низкой ползучестью и может быть использован для изготовления стеклоплавильных устройств больших размеров [2]. Каталитические способности сплава Pt–Rh находят применение в промышленных процессах получения азотной и синильной кислот [1, 3]. Фильтры–нейтрализаторы выхлопных газов автомобильного транспорта содержат платино-родиевые катализаторы на керамическом носителе [4, 5].

Для точного измерения температур широко применяют термопары из платино-родиевых сплавов. При их изготовлении используют проволоку, содержащую до 40 мас. % родия. Термопары демонстрируют отличную воспроизводимость результатов измерений при температурах до 1800 К

благодаря стабильности свойств сплавов Pt–Rh в различных средах [6]. Высокая коррозионная стойкость платино-родиевого сплава позволяет использовать его при катодной защите различных металлических конструкций, находящихся, например, в морской воде. Сплавом, содержащим 20 мас. % родия покрывают медные стержни, выполняющие функции анодов в электрической схеме катодной защиты [1].

Широкое применение платино-родиевых сплавов в промышленности обуславливает интерес к процессам фазовых превращений в системе образующей этими металлами. Условия, при которых возможны такие процессы, описываются фазовой диаграммой системы Pt–Rh (рис. 1). На рис. 1

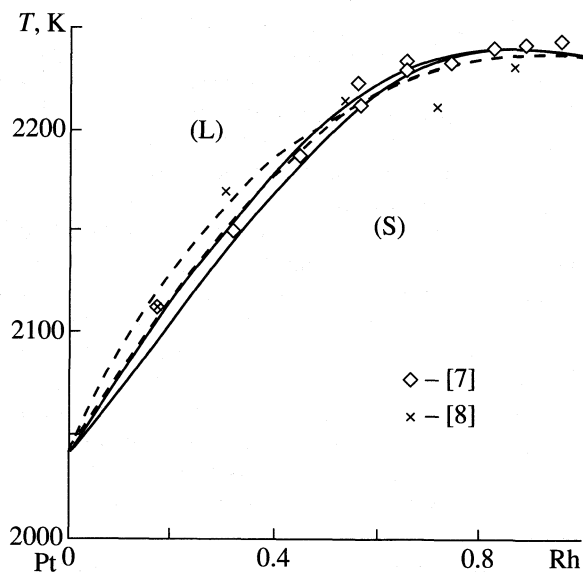


Рис. 1. Диаграммы фазовых состояний для системы Pt–Rh. Точки – эксперимент из [7, 8]. Сплошные линии – расчет, выполненный в настоящей работе, пунктир – [10]; L – область расплава, S – твердого раствора.

область расплава обозначена через (L). Твердым раствором соответствует обозначение (S). Сравнительно узкая область составов и температур, расположенная между сплошными линиями отвечает условиям сосуществования жидкой и твердой фаз.

Платина и родий при атмосферном давлении кристаллизуются в структурном типе меди и имеют одинаковую гранецентрированную кубическую решетку. Это является благоприятным фактором для образования между ними твердых растворов, которые существуют во всем диапазоне составов. В литературе представлены исследования, в которых изучен ликвидус системы и описаны свойства твердых сплавов. В настоящей работе проводится согласование всей известной экспериментальной информации по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам фаз. В результате оптимизации построена рассчитанная фазовая диаграмма системы Pt–Rh.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

При оптимизации нами учтено 11 точек ликвидуса, полученных в [7] в ходе исследований системы Pt–Rh методом оптической пирометрии. По мнению автора [7] погрешность определения им ликвидуса составила ± 2 К. Аналогичное по методике исследование фазовой диаграммы было проведено в [8]. Однако его автор приводит координаты пяти так называемых точек плавления, которые по-видимому, располагаются между ликвидусом и солидусом. Эти точки не были включены в наши расчеты.

Для калибровки измерительных приборов авторы [7, 8] использовали известные в то время значения температур плавления чистых компонентов. В [7] принималось, что температуры плавления Pt и Rh равны соответственно 2044 и 2193 К. В [8] приводятся величины 2046.7 и 2239 К для аналогичных температур. В своих расчетах мы использовали более новые данные для точек плавления компонентов, которые рекомендованы консорциумом Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) и опубликованы в [9]. В соответствии с SGTE платина плавится при 2041.5 К, а родий – при 2237 К. Поэтому в экспериментальные значения температур нами внесены поправки, описываемые формулами $\Delta T = 46.5x - 2.5$ для [7] и $\Delta T = 3.2x - 5.2$ для [8], где x – мольная доля родия в сплаве. На рис. 1 приведены экспериментальные точки, полученные после такого пересчета. Данные из [8] приведены на графике только для качественного сравнения.

При согласовании также учтены термодинамические свойства фаз, измеренные в [10]. Методом электродвижущих сил (ЭДС) с кислород-ионным электролитом авторы [10] определили химический потенциал родия ($\Delta\mu_{\text{Rh}}$) в твердых сплавах

Pt–Rh для девяти составов из диапазона по x от 0.102 до 0.9 и температур в интервале от 900 до 1300 К. В работе представлены уравнения, аппроксимирующие экспериментальные данные по ЭДС, которые с точностью до множителя содержат информацию о химическом потенциале родия. В оптимизацию включены 99 точек, рассчитанных по этим формулам. Значения ЭДС, а значит и $\Delta\mu_{\text{Rh}}$ вычислены нами при температурах, которым отвечали экспериментальные точки, нанесенные в [10] на график зависимостей ЭДС(T). Таким образом, число точек (99) для $\Delta\mu_{\text{Rh}}$, задействованных в процедуре оптимизации, соответствует их количеству в [10].

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛЕЙ И РАСЧЕТ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

Для описания термодинамических свойств твердого раствора $\text{Pt}_{1-x}\text{Rh}_x$ использована полиномиальная модель энергии Гиббса, представленная уравнением Редлиха–Кистера [11]:

$$\Delta_{\text{mix}} G, \text{ Дж/моль} = RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln(x)) + \sum_{i=1} (A_i + B_i T)x(1-x)(1-2x)^{i-1}, \quad (1)$$

где $R = 8.314$ Дж/(К моль) – универсальная газовая постоянная, A_i , B_i – параметры взаимодействия. В рамках этой модели химические потенциалы компонентов выражаются следующим образом:

$$\Delta\mu_{\text{Pt}} = RT\ln(1-x) + x^2 \sum_{i=1} (A_i + B_i T)(2i(1-x) - 1)(1-2x)^{i-2}, \quad (2)$$

$$\Delta\mu_{\text{Rh}} = RT\ln(x) + (1-x)^2 \sum_{i=1} (A_i + B_i T)(1-2ix)(1-2x)^{i-2}. \quad (3)$$

Интегральная и парциальные энергии Гиббса расплава описываются зависимостями аналогичными (1)–(3). Параметры моделей A_i , B_i для обеих фаз являются неизвестными и подлежат определению в ходе оптимизации. При расчетах энергий Гиббса чистых Pt и Rh использованы данные из [9]. Они, в частности, содержат выражения для функций $G_1^\circ - G_s^\circ$, называемых параметрами стабильности. Под G_j° подразумевается энергия Гиббса некоторого элемента в фазе “j”. Выражения для параметров стабильности представляют собой набор температурных зависимостей для различных интервалов температур. Здесь они не приведены ввиду экономии места.

Согласование термодинамических данных для системы Pt–Rh заключается в поиске минимума целевой функции F по варьируемым параметрам моделей A_i , B_i . Наилучшим считается такой набор их величин, при котором F принимает минимальное значение. Выражение для F имеет вид:

$$F = \left(\sum_{i=1}^M \frac{1}{M} \left(\frac{Z_{i\text{выч}} - Z_{i\text{эксп}}}{Z_{i\text{эксп}}} \right)^2 \right)^{1/2},$$

где Z обозначает либо химический потенциал родия в твердом растворе, либо температуру ликвидуса в некоторой точке, $M = 110$ – число экспериментальных точек. Индексы эксп., выч. относятся к экспериментальным и вычисляемым значениям функции Z .

Минимизацию F проводили симплекс-методом с помощью компьютерной программы из [12]. Во второй и четвертой строках таблицы представлены коэффициенты, отвечающие минимуму F . Для сравнения приведены параметры моделей из [10]. Следует заметить, что полиномиальные зависимости термодинамических функций записаны авторами [10] в несколько иной форме, чем в настоящей работе. Поэтому нами выполнен простой пересчет коэффициентов моделей из этой работы в параметры соответствующие формулам (1)–(3). После завершения процедуры минимизации стало возможно вычислить ликвидус и солидус, которые изображены на рис. 1 сплошными линиями. Кривые рассчитаны из условия равенства химических потенциалов компонентов, т.е. платины и родия, в жидкой и твердой фазах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитанная нами модель твердых растворов достаточно точно воспроизводит экспериментальные значения термодинамических свойств. Среднеквадратичное отклонение вычисленных с ее помощью значений химического потенциала родия в твердом растворе от данных приведенных в [10] составляет 0.51%. Стандартные отклонения (%) рассчитанных величин от экспериментальных данных из [7, 10] следующие:

$$\sigma_{T_{\text{ликв}}} = 0.37, \quad \sigma_{\Delta\mu_{\text{Rh}}(s)} = 0.51, \quad \sigma_{\Delta\mu_{\text{Rh}}(s), T_{\text{ликв}}} = 0.50.$$

Поэтому все основные закономерности поведения модели при различных температурах и составах совпадают с аналогичными характеристиками термодинамических функций из [10], которые получены авторами этого исследования путем прямой аппроксимации своих экспериментальных точек. Например, если сравнить значения интегральной энергии Гиббса твердого раствора, рассчитанные для параметров из второй строки таблицы с величинами, полученными для коэффициентов из третьей строки, то окажется, что в

Параметры взаимодействия для фаз в системе Pt–Rh по нашим данным и из [10]

Фаза	$-A_1$	B_1	A_2	B_2
I	11010	3.885	18.2	0.0332
I [10]	10947.5	3.79225	–22.5	0.00775
II	21454	9.779	0	0
II [10]	0	0	0	0

Обозначения: I – твердый раствор, II – расплав.

температурном интервале 300–2000 К наибольшее расхождение составляет всего 0.2%. В соответствии с моделью твердые растворы проявляют отрицательное отклонение от идеальности и не претерпевают расслаивания. В литературе также отсутствуют экспериментальные работы, указывающие на возможность распада твердой фазы в системе Pt–Rh.

В [13] на основании квантовомеханических расчетов построена модель для общей энергии платино-родиевого сплава, из которой следует, что сплав должен испытывать упорядочение при температурах ниже $\sim 20^\circ\text{C}$. Это означает, что при некоторых составах и низких температурах может образоваться фаза, структура которой отличается от разупорядоченного раствора. Предполагаемой низкотемпературной фазе должна соответствовать своя зависимость энергии Гиббса от температуры и состава. Возможность существования упорядоченной фазы не должна следовать из характера зависимостей (1)–(3), так как они описывают совершенно другую фазу с хаотическим распределением атомов платины и родия по узлам кристаллической решетки. Прогнозирование термодинамических свойств упорядоченного твердого раствора в рамках оптимизационной методики, применяемой здесь, было бы возможным при наличии экспериментальных данных о его структуре или составах фаз, находящихся в равновесии с ним.

На рассчитанных кривых солидуса и ликвидуса наблюдается максимум (рис. 1). В этой точке с координатами $x = 0.88$, $T = 2240.9$ К линии соприкасаются. Стандартное отклонение ликвидуса от экспериментальных точек из [7] составило 5.4 К или 0.37%. Для сравнения пунктиром показана фазовая диаграмма рассчитанная в [10]. Она довольно близка к найденной нами. Максимальное расхождение по ликвидусу равно 15 К наблюдается при $x = 0.17$. В своем расчете авторы [10] предполагали идеальный характер поведения расплава, т.е. равенство нулю всех параметров взаимодействия в (1) для энергии Гиббса. По результатам оптимизации, проведенной в настоящей работе, можно сделать вывод, что жидкость в системе Pt–Rh действительно характеризуется

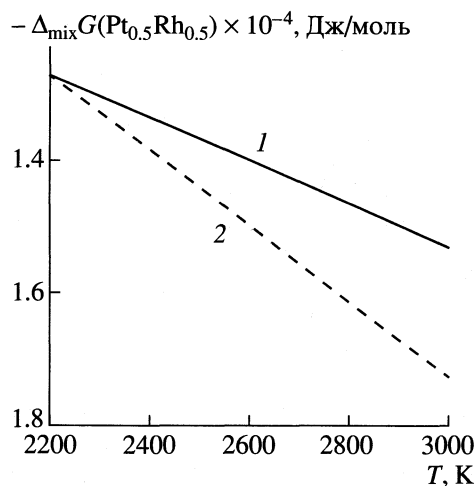


Рис. 2. Энергия Гиббса расплава $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$; 1 – настоящая работа, 2 – [10].

поведением близким к идеальному при ликвидусных температурах. Однако с ростом температуры в ее свойствах наблюдается увеличение положительного отклонения от идеальности (рис. 2). Энергия Гиббса расплава описывается (1) с параметрами, содержащимися в строке 4 таблицы. Эта функция является симметричной по x относительно эквимольного состава. На рис. 2 приведена ее температурная зависимость, отвечающая составу $x = 0.5$. Для сравнения показана прямая, описывающая аналогичное свойство идеального раствора. Прямые пересекаются при 1981 К, а при 3000 К их расхождение достигает 13%.

Как было сказано выше, модель адекватно воспроизводит экспериментальные значения термодинамических свойств сплава $Pt_{1-x}Rh_x$ в интервале температур от 900 до 1300 К. При минимизации и расчете фазовой диаграммы нами фактически использовалась энергия Гиббса, экстраполированная линейно от 1300 К до ликвидусных температур. Линейная по температуре зависимость (1) подразумевает выполнение правила Ньюмана–Коппа для теплоемкости раствора. Такое прибли-

жение было выбрано нами из-за отсутствия экспериментальных сведений по теплоемкости платино-родиевого сплава. Линейная экстраполяция на столь протяженный интервал (более 700 К) может быть отягощена ошибкой в величинах энергии Гиббса при температурах ликвидуса. Это обстоятельство является слабой стороной проведенной оптимизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева Е.В., Волкова Р.М., Захарова М.И. и др. Платина, ее сплавы и композиционные материалы. М.: Металлургия, 1980. 296 с.
2. Zineng Xie, Feng Lu, Jian Wang // *Guijinshu*. 1996. V. 17(3). P. 10.
3. Yantao Ning, Hong Dai, Fei Wen et al. // *Guijinshu*. 1997. V. 18(2). P. 1.
4. Pitchon V., Schneider S., Rohe R. et al. // *J. Phys. IV*. 1998. 8 (PR5, Rayons X et Matiere), Pr5/547–Pr5/552.
5. Kallo D. // *Mag. Kem. Lapja*. 1999. V. 54(9). P. 442.
6. Линеверг Ф. Измерение температур в технике. М.: Металлургия, 1980. 544 с.
7. Muller L. // *Ann. der Physik*. 1930. B. 7. S. 9.
8. Acken J.S. // *J. Res. Bur. Standards*. 1934. V. 12(2). P. 249.
9. Dinsdale A.T. // *CALPHAD*. 1991. V. 15. P. 317.
10. Jacob K.T., Priya S., Waseda Y. // *Metall. and Materials Trans.* 1998. V. 29A. P. 1545.
11. Redlich O., Kister A.T. // *Ind. Engng. Chem.* 1948. V. 40. P. 345.
12. Nash J.C., Walker-Smith N. // *Nonlinear parameter estimation. An integrated system on BASIC*, Marcel Dekker Inc. N.Y. and Basel, 1987. P. 493.
13. Klein B.M., Lu Z.W., Zunger A. // *NATO ASI Ser., Ser. B*. 1996. V. 355. P. 375.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО–БОР. ПРЕВРАЩЕНИЕ ЖИДКИХ СПЛАВОВ Fe–B В АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ

© 2002 г. А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева

Институт металлофизики и функциональных материалов им. Г.В. Курдюмова

Центрального научно-исследовательского института черной металлургии им. И.П. Бардина, Москва

Поступила в редакцию 08.12.2000 г.

Методом кнудсеновской масс-спектрометрии исследованы состав пара и термодинамические свойства сплавов железа с бором в температурном интервале 1473–1854 К и диапазоне составов 9.7–73.0 ат. % В. В масс-спектрах насыщенного пара зарегистрированы ионы Fe^+ и B^+ , что свидетельствует о его простом составе. Получен представительный массив данных по активностям компонентов, насчитывающий более 400 значений при разных составах и/или температурах. Концентрационные и температурные зависимости термодинамических свойств расплава Fe–B аппроксимированы с помощью модели ассоциированных растворов в предположении об образовании группировок вида FeB и Fe_3B . На основании модели, установленных данных, а также найденных ранее термодинамических свойств боридов железа рассчитаны фазовые равновесия в системе Fe–B. Отмечено хорошее согласие результатов расчета с независимыми данными, полученными методами физико-химического анализа. Установленное термодинамическое описание расплава и боридов железа использовано для анализа термодинамических и кинетических (вязкость) параметров процесса аморфизации жидкости Fe–B. Показано, что представления об ассоциации позволяют количественно трактовать поведение этих характеристик, а также относительную стабильность жидкого, кристаллического и аморфного состояний.

Данные о термодинамических свойствах расплава железо–бор необходимы для разработки целого ряда металлических материалов, в том числе в аморфном и нанокристаллическом состояниях, создания новых технологий рафинирования стали и сплавов, производства ферросплавов. Они также важны для понимания природы химической связи в расплавах с интенсивным взаимодействием между компонентами. Однако до настоящего времени существует лишь отрывочная информация [1–3] о термодинамических характеристиках жидких сплавов Fe–B, которая находится в противоречии со сведениями, представленными в справочных изданиях [4–6] для боридов железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Парциальные давления компонентов насыщенного пара измеряли с помощью сдвоенных ячейек Кнудсена, изготовленных из молибдена, тантала или ниобия. Для предотвращения взаимодействия исследуемых сплавов и эталона с материалом эффузионных ячейек на их внутреннюю поверхность плазменным способом напыляли оксид циркония, оксид алюминия или диборид титана. Влияние материала ячейки на состав пара и величины парциальных давлений компонентов не наблюдалось. В качестве вещества сравнения использовали никель или титан чистотой 99.9%. Во всех случаях для температурных зависимостей

ионных токов (давлений пара) Ni или Ti получали воспроизводимые результаты, которые хорошо согласовывались с данными банка термодинамических величин ИВТАНТЕРМО [7], а также с результатами дополнительно проведенных измерений давлений пара указанных элементов. В расчетах использовали сведения о величинах давления пара Ti, Ni из указанного источника. Методики приготовления образцов и проведения экспериментов были аналогичны описанным ранее [8–10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В масс-спектрах насыщенного пара над сплавами железа с бором зарегистрированы ионы Fe^+ и B^+ , что свидетельствует о его простом составе. Ионы B^+ имели измеримую интенсивность только над сплавами с мольной долей бора более 0.25 при температурах близких к верхнему пределу изученного температурного интервала. Парциальные давления насыщенного пара железа и бора рассчитывали по общепринятым [11] уравнениям метода кнудсеновской масс-спектрометрии с использованием атомных сечений ионизации из [12]. По давлениям были вычислены активности компонентов относительно жидких Fe и B. При этом использовали сведения о давлении пара чистых элементов [7, 8, 13] и об энергиях Гиббса их плавления [14]. Так как $p(\text{B})$ было определяемым не во всем концентрационно-температурном диапазо-

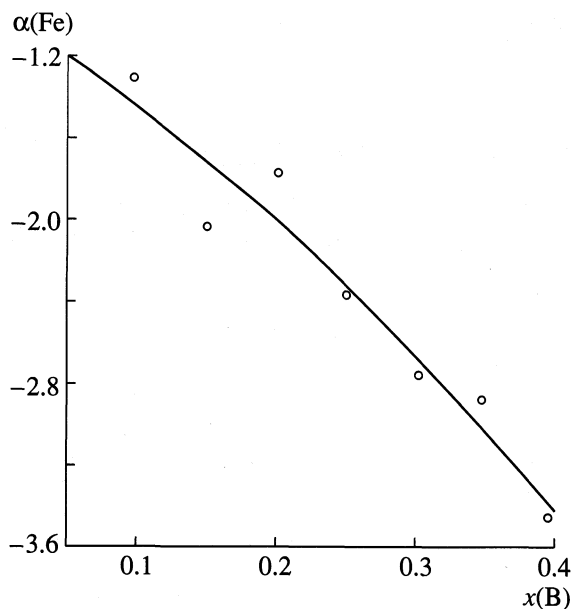


Рис. 1. Зависимость $\alpha(\text{Fe})$ -функции от $x(\text{B})$ при $T = 1823 \text{ K}$.

не, при $x(\text{B}) < 0.5$ активность бора кроме того находили путем интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема с использованием α -функции железа: $\alpha(\text{Fe}) = \ln\{\gamma(\text{Fe})\}/[1 - x(\text{Fe})]^2$. Пример ее концентрационной зависимости для 1823 K показан на рис. 1.

Для выполнения такого расчета нужно знать активность бора в начальной точке интегрирования. При высоких температурах использовали

$a(\text{B})$, найденные непосредственно из измеренных $p(\text{B})$. При низких ($T < 1773 \text{ K}$) – начальной точкой интегрирования считали точку равновесия соединений FeB или Fe_2B с расплавом. Ее координаты первоначально устанавливали по точке перехода изотермы активности железа на горизонтальный участок, соответствующий двухфазной области равновесия расплава с твердым боридом. В дальнейшем положение уточнялось при расчете фазовых равновесий (см. ниже). Во всех случаях координаты, найденные двумя указанными способами, значительно не отличались. Например, положение точек насыщения расплава по монобориду железа при 1823 K, установленное по экспериментальной изотерме активности соответствуют $x(\text{Fe}) = 0.405$ и 0.601, а при последующем расчете фазовых равновесий были получены величины 0.399 и 0.602. Начальную активность бора определяли по активности железа в соответствующей гетерогенной смеси и энергии Гиббса образования боридов железа, найденной ранее [8]. В тех случаях, когда удавалось провести сравнение, величины $a(\text{B})$, вычисленные по уравнению Гиббса–Дюгема, в пределах экспериментальных погрешностей (2–3%) совпадали со значениями, установленными на основании экспериментального определения $p(\text{B})$. Это проиллюстрировано табл. 1 для $T = 1823 \text{ K}$.

В результате выполненных экспериментов и расчетов получен представительный массив данных, насчитывающий более четырехсот значений активностей компонентов при разных составах и/или температурах. Часть результатов представлена в табл. 1 и 2. Необходимо отметить, что они получены в разных экспериментальных усло-

Таблица 1. Величины активностей железа и бора в расплаве Fe–B, найденные разными способами ($T = 1823 \text{ K}$, стандартные состояния: чистые жидкие компоненты)

$x(\text{B})$	$a(\text{B}) \times 10^2$ (I)	$a(\text{B}) \times 10^2$ (II)	$a(\text{B}) \times 10^2$ (III)	$a(\text{Fe}) \times 10$ (I)	$a(\text{Fe}) \times 10$ (III)
0.097		0.224	0.224	8.92	8.89
0.150		0.413	0.414	8.12	8.16
0.201		0.676	0.674	7.44	7.36
0.250	1.00	1.05	1.03	6.47	6.50
0.302	1.60	1.64	1.60	5.43	5.50
0.347	2.33	2.40	2.36	4.62	4.56
0.395	3.68	3.62	3.70	3.53	3.49
0.456	3.77		3.81	3.45	3.43
0.548	36.5		36.1	0.357	0.382
0.610	37.8		38.2	0.327	0.350
0.649	47.5		47.2	0.235	0.246
0.730	48.4		47.9	0.228	0.239

Примечание. Значения I рассчитаны из измерений величин давлений пара Fe и B; II – найдены путем интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема; III – результаты расчета по разработанному модельному описанию с использованием установленных параметров реакций образования ассоциативных комплексов. Значения $a(\text{B})$ и $a(\text{Fe})$, вычисленные по способу III, при $x(\text{B}) = 0.456$ и 0.548 получены из условий равновесий расплава с моноборидом железа, при $x(\text{B}) = 0.730$ – с кристаллическим бором.

Таблица 2. Сопоставление произвольно выбранных из массива экспериментальных данных (I) активностей компонентов расплава Fe–B с величинами $a(\text{Fe})$, $a(\text{B})$, рассчитанными с помощью разработанного модельного описания (II)

$x(\text{B})$	$T + 20, \text{K}$	$a(\text{Fe})$		$a(\text{B})$	
		I	II	I	II
0.097	1623	0.893	0.887	0.00103	0.00101
0.907	1723	0.879	0.888	0.00152	0.0154
0.097	1773	0.895	0.889	0.00187	0.00187
0.097	1850	0.885	0.889	0.00241	0.00245
0.150	1473	0.792	0.804	9.02×10^{-4}	9.11×10^{-4}
0.150	1573	0.814	0.809	0.00156	0.00153
0.150	1673	0.817	0.812	0.00237	0.00238
0.150	1773	0.809	0.815	0.00354	0.00349
0.150	1850	0.823	0.816	0.00458	0.00454
0.201	1573	0.719	0.723	0.00257	0.00259
0.201	1773	0.732	0.732	0.00485	0.00478
0.201	1847	0.744	0.737	0.00730	0.00727
0.250	1678	0.641	0.636	0.00511	0.00508
0.250	1723	0.638	0.644	0.00749	0.00740
0.250	1854	0.661	0.652	0.0112	0.0113
0.302	1673	0.543	0.537	0.00991	0.00978
0.302	1773	0.550	0.546	0.0136	0.0137
0.302	1844	0.548	0.551	0.0170	0.0170
0.347	1723	0.441	0.446	0.0177	0.0174
0.347	1773	0.458	0.451	0.0201	0.0204
0.347	1853	0.457	0.459	0.0256	0.0257
0.395	1841	0.346	0.351	0.0394	0.0388
0.610	1829	0.0322	0.0318	0.379	0.381
0.610	1854	0.0360	0.0361	0.388	0.384
0.649	1838	0.0225	0.0228	0.466	0.472
0.649	1849	0.0254	0.0250	0.471	0.473

виях (материал эффузионной ячейки, отношение площадей испарения и эффузионного отверстия). Последнее подтверждает наличие равновесия в эффузионной ячейке при проведении опытов.

Модельное описание термодинамических свойств расплава Fe–B

Жидкие сплавы Fe–B характеризуются значительными отрицательными отклонениями активностей компонентов от закона Рауля (табл. 1, 2), что свидетельствует об их интенсивном взаимодействии. В твердом состоянии в системе Fe–B образуются стабильные соединения: Fe_2B , FeB [15, 16]. В химической связи между железом и бором преобладает ковалентная составляющая. При быстром охлаждении расплавов на основе железа происходит образование аморфного состояния. Поэтому естественной [17] представляется аппроксимация термодинамических свойств расплавов Fe–B с по-

мощью модели, базирующейся на теории ассоциированных растворов. Ранее [18, 19] именно такой подход позволил адекватно описать термодинамическое поведение расплавов ряда двойных и тройных силицидных систем. С другой стороны, хорошо известна аналогия в химическом поведении бора и кремния. В соответствии с результатами работ [17–19] в расплаве Fe–B кроме мономерных частиц Fe_1 и B_1 наиболее вероятно присутствие ассоциативных группировок вида Fe_3B , Fe_2B и FeB .

Таким образом, в приближении идеальных ассоциированных растворов энергия Гиббса образования расплава Fe–B может быть представлена выражением:

$$\Delta_f G = \sum n(i) \Delta_f G(i) + RT \{ n(\text{Fe}_1) \ln x(\text{Fe}_1) + n(\text{B}_1) \ln x(\text{B}_1) + \sum n(i) \ln x(i) \}, \quad (1)$$

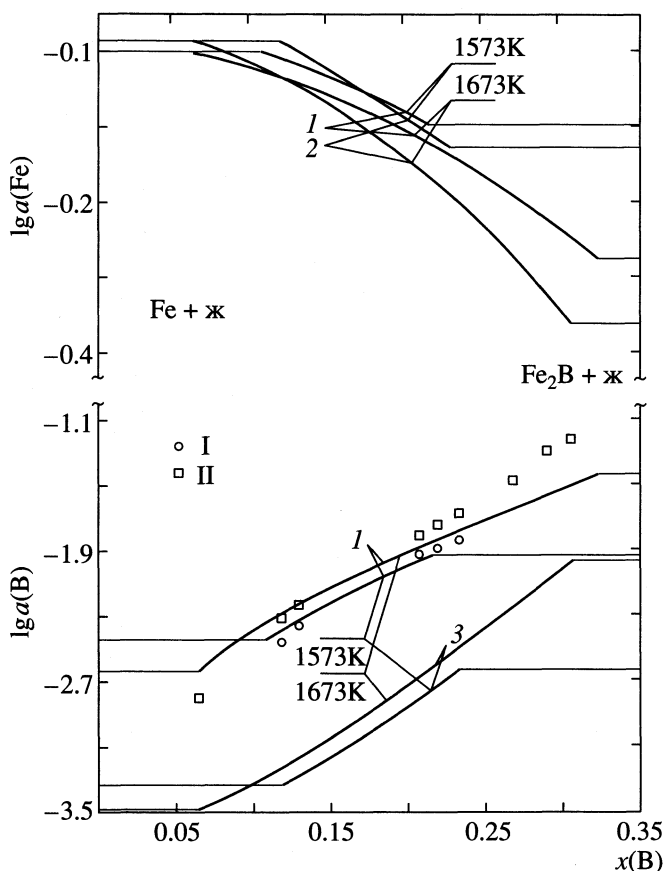


Рис. 2. Активности компонентов расплава Fe–B по результатам настоящего исследования (1) и данным других авторов: I и II – $a(B)$ при 1573 и 1673 К соответственно, 2 – $a(Fe)$ [1]; 3 – $a(B)$ [6]. Стандартные состояния компонентов: γ -Fe и кристаллический бор.

где $i = Fe_3B, Fe_2B$ и FeB ; $\Delta_f G(i) = -RT \ln K(i) = \Delta_f H(i) - T \Delta_f S(i)$ – энергия Гиббса образования одного моля ассоциативного комплекса вида i ; $K(i)$ – константа равновесия соответствующей реакции образования группировок вида i ; $n(i)$, $x(i)$, $n(Fe_1)$, $n(B_1)$, $x(Fe_1)$, $x(B_1)$ – количества молей и мольные доли компонентов ассоциированного раствора. Если учесть связь между мольными долями железа и бора в исходном расплаве и концентрациями компонентов ассоциированного раствора, можно получить систему уравнений, позволяющую последовательно рассчитывать активности компонентов в расплавах Fe–B по известным параметрам образования ассоциативных комплексов.

В соответствии с выводами [17] параметры модели находили путем применения оптимизационной процедуры ко всему массиву экспериментальных активностей компонентов. Она заключалась в варьировании параметров реакций образования ассоциативных комплексов и нахождении таких значений, которые минимизируют сумму квадратов невязок между рассчитанными величинами активности Fe, B и полученными эксперимен-

тально. Вычисления показали, что устойчивыми в расплаве Fe–B являются только ассоциативные комплексы Fe_3B , FeB . Ассоциат Fe_2B характеризуется очень малой константой образования и его присутствием в расплаве можно пренебречь. В результате для термодинамических функций реакций комплексообразования были получены следующие значения: ($\Delta_f H$, Дж/моль; $\Delta_f S$, Дж/(моль К)): $\Delta_f H(FeB) = -88\,100$; $\Delta_f S(FeB) = -17.0$; $\Delta_f H(Fe_3B) = -149\,900$, $\Delta_f S(Fe_3B) = -63.5$. Они позволяют описать опытные данные по активностям с точностью не хуже экспериментальной (2–3%) (табл. 2). Как видно, реакции ассоциации в жидких сплавах железа с бором характеризуются большими отрицательными энтальпиями и энтропиями, что свидетельствует об интенсивном взаимодействии компонентов в образующихся группировках. Однако величины $\Delta_f H$ несколько меньше по абсолютной величине значений, установленных ранее [18] для расплава железа с кремнием.

Сопоставление с литературными данными

Имеющиеся в литературе сведения о термодинамических свойствах расплава Fe–B немногочисленны [1–3, 20–23] и довольно противоречивы. В ряде выполненных работ [20–22] изучались лишь разбавленные жидкие растворы бора в железе. В широком концентрационном интервале термодинамические свойства расплава железа с бором были определены только в трех исследованиях [1–3]. Авторы [1] методом электродвижущих сил с жидким электролитом измерили активность бора в жидких сплавах с мольной долей бора от 0.119 до 0.291 при 1473 и 1573 К и по уравнению Гиббса–Дюгема рассчитали активность железа. По изломам на температурных зависимостях ЭДС они также определили координаты ликвидуса. Как видно из рис. 2, где данные [1] сопоставлены с результатами настоящего исследования, наблюдается удовлетворительное согласие между величинами двух типов. Активности бора, полученные в компиляции [6], главным образом на основании оценок, сильно отличаются от экспериментальных данных (рис. 2).

Калориметрические измерения энтальпий образования жидких сплавов из жидкого железа и кристаллического бора при 1900 ± 15 К [3] привели к заключению, что минимальное значение $\Delta_f H$ наблюдается при $x(B) = 0.37$ и составляет -14.1 ± 0.8 кДж/моль. Пересчет данных [3] на стандартное состояние жидкий бор с использованием сведений [14] показывает, что минимум энтальпии смешения жидких Fe и B составляет -36.9 кДж/моль и приходится на эквимолярный состав. Последнее находится в согласии как с результатами настоящей работы (рис. 3), так и с диаграммой состояния [15, 16]. Несколько иные результаты получе-

ны в [2] при калориметрическом определении теплот смешения железа с бором при 1950 К (рис. 3): минимум $\Delta_f H$ равен -24.7 кДж/моль при содержании бора 43 ат. %. Однако при проведении расчетов авторы [2] для энтальпии переохлажденного жидкого бора $\Delta\{H(\text{В, ж, 1950 К}) - H(\text{В, к, 298.15 К})\}$ использовали значение 64.237 кДж/моль, в то время как согласно наиболее достоверным источникам [7, 14] оно равно 90.1 кДж/моль.

Введение соответствующей поправки в данные [2] приводит к величинам, хорошо согласующимся с результатами настоящего исследования и [3] (рис. 3). В частности, минимальное значение $\Delta_f H = -36.45$ кДж/моль наблюдается при эквимоном составе. В [24] на основании данных по энтальпиям образования [3] и активностям компонентов [1] рассчитаны интегральные термодинамические свойства жидких сплавов Fe–В с содержанием бора до 32 ат. % при 1900 К (рис. 3). Полученные результаты находятся в согласии с настоящими данными.

Термодинамика разбавленных растворов бора в железе

Для металлургии большое значение имеет описание термодинамических свойств разбавленных растворов на основе железа. Сложившийся в настоящее время подход к расчетам металлургических равновесий базируется на рассмотрении реакций растворения элементов в жидком железе. Для определения термодинамических характеристик последних, ключевое значение имеет предельный коэффициент активности элемента в жидком железе. Предложенное модельное описание термодинамических свойств расплава Fe–В позволяет определять коэффициент $\gamma^\circ(\text{В})$ при любой температуре. Результаты расчета для 1723 и 1873 К сопоставлены с опубликованными данными в табл. 3. Видно, что полученное нами значение $\gamma^\circ(\text{В})$ близко к величине, установленной авторами [20] при исследовании распределения кремния между железом и серебром и занимает промежуточное значение между результатами [21] и [22]. Значительный разброс данных по $\gamma^\circ(\text{В})$ (табл. 3), по всей видимости, обусловлен тем, что во всех работах активности бора в жидком железе определялись косвенными методами [20–22].

Фазовые равновесия

На основании установленных в предлагаемом исследовании термодинамических данных, разработанного модельного описания концентрационных и температурных зависимостей термодинамических функций расплава, а также найденных ранее [8] термодинамических свойств боридов железа были рассчитаны фазовые равновесия в системе Fe–В. Вычисления проводили в соответ-

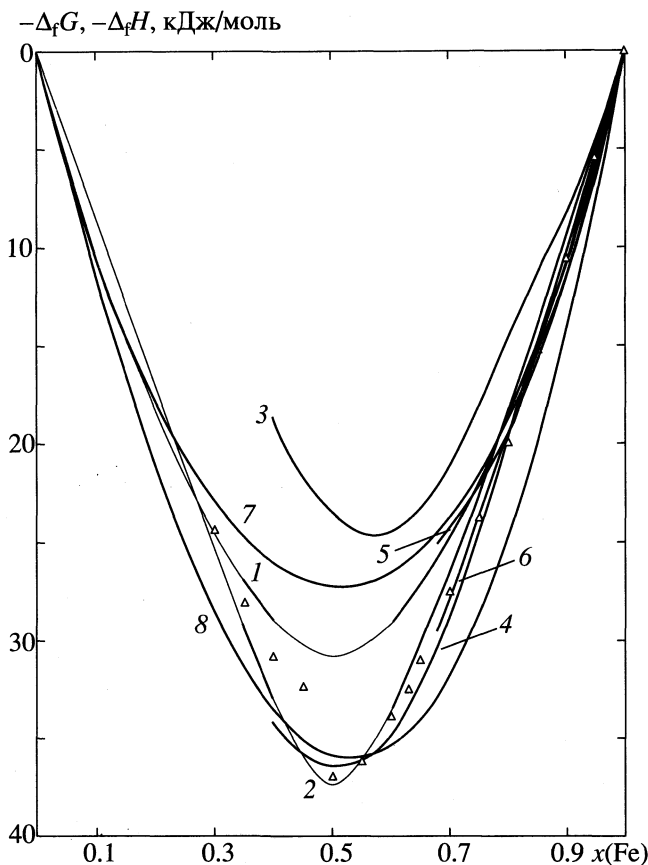


Рис. 3. Интегральные термодинамические функции образования расплава Fe–В по результатам настоящего исследования: 1 – $\Delta_f G$, 2 – $\Delta_f H$, $T = 1823$ К и данным других авторов: точки – $\Delta_f H$, $T = 1900 \pm 15$ К [3], 3 – $\Delta_f H$, $T = 1950$ К [2]; 4 – $\Delta_f H$, 1950 К, рассчитанные по данным [2] с использованием достоверных данных [7, 14] по энтальпиям бора (см. текст); 5 – $\Delta_f G$, 6 – $\Delta_f H$, $T = 1900$ К [24], 7 – $\Delta_f G$, 8 – $\Delta_f H$, $T = 1950$ К [25]. Стандартные состояния компонентов: чистые жидкие Fe, В.

ствии с фундаментальными законами термодинамики путем решения систем уравнений, выражающих равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах. Процедура соответствовала описанной в [25, 26]. Рассматри-

Таблица 3. Величины предельного коэффициента активности бора в жидком железе согласно результатам настоящей работы и данным других авторов. Стандартное состояние: кристаллический бор

T , К	$\gamma^\circ(\text{В})$
1873	0.042
1723	0.032
1723	0.041 [20]
1873	0.018 [21]
1823	0.083 [22]
1873	0.022 [23]

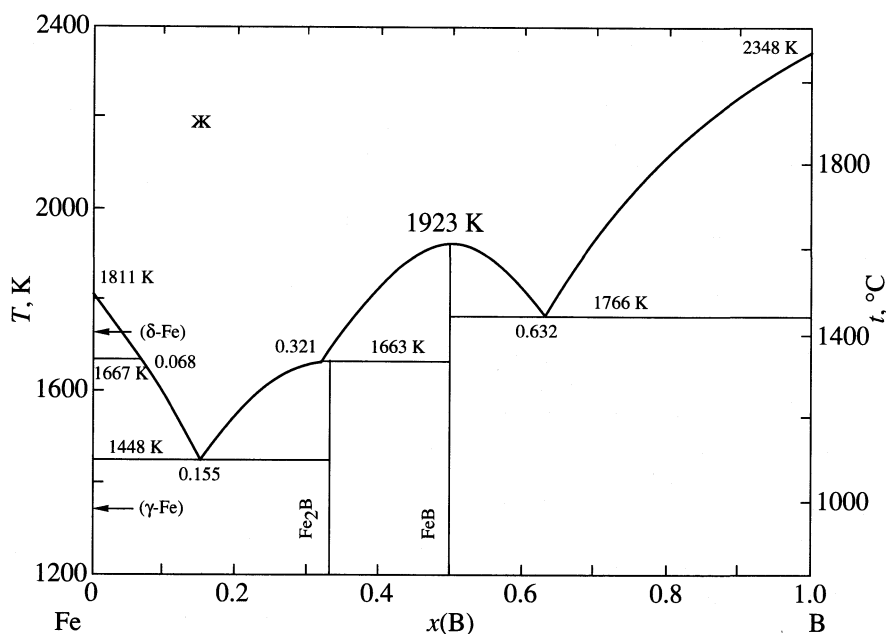


Рис. 4. Рассчитанная диаграмма состояния системы Fe–B.

вали все возможные наборы фаз системы Fe–B. Комбинацию фаз с минимальной энергией Гиббса считали равновесной, и ее характеристики (природу и количества сосуществующих фаз) использовали для построения диаграммы состояния. Прочие сочетания фаз считали метастабильными и в расчете не учитывали. Величины энергий Гиббса фазовых превращений железа и бора были заимствованы из [14].

В соответствии с выводами работы [8], существование твердых растворов железа в боре во внимание не принималось. Результаты представлены на рис. 4 и сопоставлены с рекомендациями [15, 16] в табл. 4. Из табл. 4 видно хорошее согласие расчета с независимыми данными, полученными методами физико-химического анализа. Следует отметить, что координаты линий равновесия, установленные расчетом фазовой диаграммы и найденные при анализе изотерм активностей компонентов хорошо согласуются. Кроме того,

рассчитанные термодинамические характеристики фазовых превращений практически не отличаются от величин, полученных экспериментально. Так, например, вычисленная энтальпия плавления моноборида железа при T_m составила 63.8 кДж/моль, а калориметрические измерения [28] привели к значению 63.2 кДж/моль.

Превращение расплава Fe–B в аморфное состояние

В [27] на примере системы Fe–P было показано, что представления об ассоциации позволяют количественно описывать термодинамические и кинетические свойства жидкости при ее превращении в стекло, а также относительную стабильность жидкой, кристаллической и аморфной фаз. Как известно, расплав железа с бором легко аморфизуется, являясь, как показано выше, ассоциированным раствором. Поэтому представляется интересным проанализировать процесс амор-

Таблица 4. Координаты особых точек диаграммы состояния системы Fe–B по результатам настоящей работы и данным других авторов

Реакция	T, K	x(B)	T, K	x(B)	T, K	x(B)
	наши данные		[16]		[15]	
$(\delta\text{-Fe}) \longleftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{ж}$	1667	0.068	1665 ± 10	0.072	1654	0.072
$\text{ж} \longleftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{Fe}_2\text{B}$	1448	0.155	1447 ± 30	~0.17	1450	~0.17
$\text{ж} + \text{FeB} \longleftrightarrow \text{Fe}_2\text{B}$	1663	0.321	1662 ± 20	0.325	1680	–
$\text{ж} \longleftrightarrow \text{FeB}$	1923	0.5	1923	0.5	1863	0.5
$\text{ж} \longleftrightarrow \text{FeB} + (\beta\text{-B})$	1766	0.632	1773 ± 10	0.64	1770	0.64

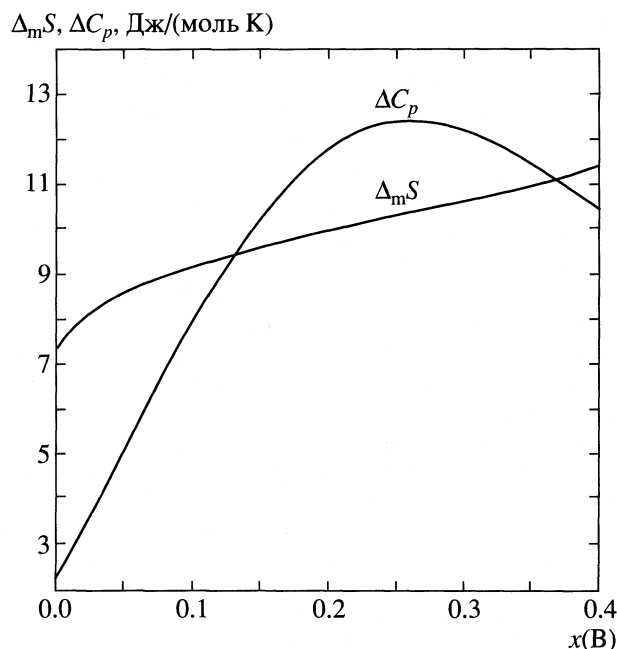


Рис. 5. Концентрационные зависимости энтропии плавления и ΔC_p сплавов Fe–В при 1448 К.

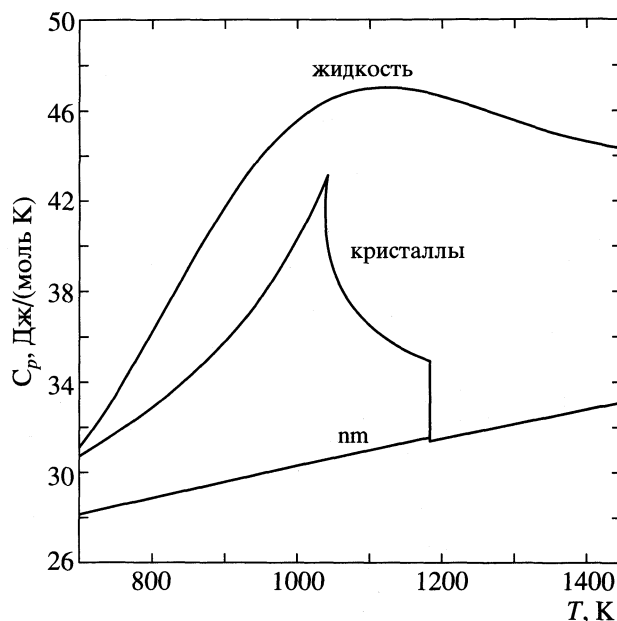


Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкости сплава Fe–В с $x(B) = 0.18$ в кристаллическом и жидком состояниях; *nm* – немагнитная составляющая $C_p(k)$.

физации в этой системе с помощью полученной термодинамической информации и разработанной модели. Согласно [27], кинетические и термодинамические стимулы аморфизации совпадают и сводятся к минимальным значениям энтропии плавления $\Delta_m S$ и максимальным разностям теплоемкостей жидкости и кристаллов ΔC_p .

Термодинамические свойства расплава Fe–В, боридов железа [8] и компонентов [14] позволили рассчитать эти характеристики для эвтектической температуры 1448 К (рис. 5). Как видно, $\Delta_m S$ монотонно возрастает при увеличении содержания бора, а на кривой ΔC_p наблюдается максимум при $x(B) = 0.25$. Следовательно, с наибольшей легкостью будут аморфизироваться сплавы с содержанием бора от 0.15 до 0.35 ат. доли. Этот результат прекрасно согласуется с литературными данными (см. например [29–32]). Уточнить концентрационный интервал аморфизации можно при количественном термодинамическом описании относительной стабильности жидкого, аморфного и кристаллического состояний. Для этого необходимы сведения о температурных зависимостях теплоемкости кристаллической и жидкой фаз.

В соответствии с выводами [27, 33] величина C_p переохлажденного расплава была рассчитана с помощью разработанной модели и данных для чистых жидких компонентов [14]. Теплоемкости кристаллических композиций вычисляли на основании данных [4, 14]. Характерные особенности температурных зависимостей $C_p(ж)$ и $C_p(к)$ на примере состава $x(B) = 0.18$ показаны на рис. 6.

Сложный вид $C_p(k)$ обусловлен магнитным и $\alpha \longleftrightarrow \gamma$ превращениями железа. Магнитный вклад приводит к повышению теплоемкости кристаллов при понижении температуры от 1184 до 1043 К. Следует заметить, что сплавы Fe–В обладают магнетизмом именно в том концентрационном интервале, где наблюдается наибольшая склонность к аморфизации.

Как известно, в процессе стеклования образуются немагнитные аморфные сплавы [29, 34–36]. Поэтому для анализа кинетических и термодинамических параметров превращения жидкости в твердое состояние из термодинамических функций кристаллов необходимо выделить магнитный вклад. Это было сделано методом, изложенным в [14]. Как видно из рис. 6, величина немагнитной части $C_p(k)$ значительно меньше полной теплоемкости и плавно уменьшается при охлаждении.

Термодинамические функции, связанные с переходом кристаллических композиций в переохлажденную жидкость показаны на рис. 7 на примере сплава с $x(B) = 0.18$. Видно, что энтальпия и энтропия превращения изменяются с температурой немонотонно. Это обусловлено фазовыми превращениями железа. Уменьшение $\Delta_m S$ с понижением температуры свидетельствует об увеличении упорядоченности метастабильного расплава по мере его переохлаждения.

Согласно имеющимся сведениям (см. например, [29–32]), температуры стеклования (T_g) и кристаллизации (T_{cr}) аморфных сплавов железа с

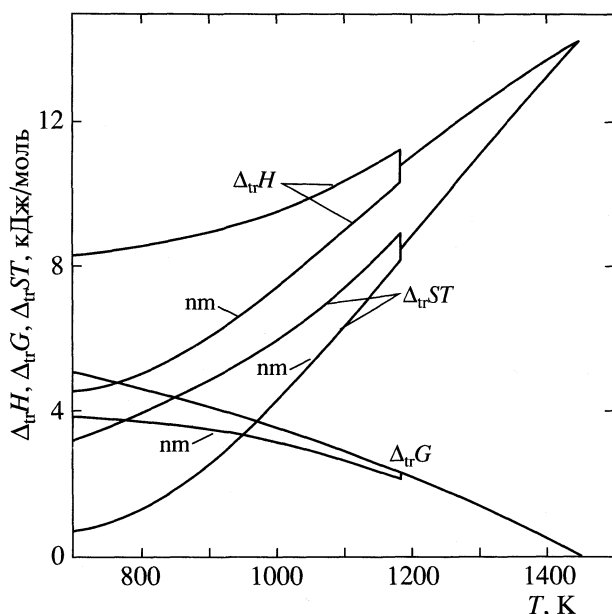


Рис. 7. Температурные зависимости термодинамических функций превращения кристаллической композиции Fe–B с $x(B) = 0.18$ в переохлажденный (метастабильный) расплав; nm – разности соответствующих термодинамических функций жидкости и немагнитных составляющих кристаллов.

бором практически совпадают. Для сплавов с мольной долей бора от 0.16–0.17 до 0.31 они составляют ~ 700 К [29]. При дальнейшем увеличении содержания бора до 35 ат. % величина T_{cr} возрастает примерно на 100 К [29]. Кристаллизация сплавов с $x(B) < 0.16$ –0.17 имеет сложный механизм и происходит в несколько этапов [29–32, 34–36]. Термодинамические функции превращения стекла в равновесные кристаллические композиции были рассчитаны для сплавов с содержанием бора от 0 до 50 ат. % при $T_{cr} = 700$ К. Возможные небольшие отличия температуры кристаллизации от принятой величины практически не влияют на искомые функции из-за малых значений ΔC_p в этом температурном интервале (рис. 6).

Полученные величины совместно с экспериментальными данными по энтальпиям кристаллизации [30–32, 37–46] приведены на рис. 8. Небольшое превышение по абсолютной величине результатов расчета при малых $x(B)$ может быть связано с многостадийностью процесса кристаллизации [29–32, 34–36], что затрудняет экспериментальное определение полной энтальпии превращения аморфного сплава в равновесную кристаллическую композицию [30]. Хотя, судя по разбросу данных, указанное расхождение не превышает экспериментальной погрешности. Концентрационные зависимости энтальпии и энергии Гиббса кристаллизации (рис. 8) имеют экстремумы при $x(B) = 0.25$ и 0.22. Минимум $\Delta_{cr}G$ соответствует минимальной движущей силе превраще-

ния из аморфного в кристаллическое состояние и указывает на состав, аморфизующийся с наибольшей легкостью. Последний результат хорошо согласуется с рис. 5 и литературными данными (см. например, [29–32]).

Модельному описанию термодинамического поведения переохлажденного расплава Fe–B и кристаллизации аморфных сплавов этой системы посвящены [30, 46, 47]. Авторы [30] на основании измеренных энтальпий кристаллизации и оценок термодинамических свойств компонентов в жидком, аморфном и кристаллическом состояниях провели полуколичественное описание относительной стабильности аморфных сплавов Fe–B. Расплав представляли, как регулярный с идеальной энтропией смешения. Функции боридов железа брали из [48]. Вывод авторов [30] о том, что наименьшей движущей силой кристаллизации характеризуются аморфные сплавы Fe–B с $x(B) = 0.20$ –0.25, прекрасно согласуется с результатами предлагаемого исследования.

В [46] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) был исследован аморфный сплав $Fe_{85}B_{15}$. По результатам измерений была оценена энтальпия его кристаллизации $\Delta_{cr}H = 10.0$ кДж/моль и теплоемкость переохлажденной жидкости того же состава при 700 К – 40 Дж/(моль К). Для воспроизведения найденных функций с помощью двухуровневой модели аппроксимации термодинамических свойств переохлажденного расплава [49] авторы [46] были вынуждены допустить магнитное превращение в переохлажденной жидкости с такими же тепловыми характеристиками как и у α -железа. Найденная в [46] энтальпия кристаллизации аморфного сплава с $x(B) = 0.15$ практически совпадает с настоящей величиной $\Delta_{cr}H = 10.3$ кДж/моль (рис. 8), в то время как теплоемкость значительно выше (рис. 6). Такое различие может быть обусловлено либо неточностями метода ДСК при определении истинной теплоемкости, либо включением части теплового эффекта кристаллизации аморфного сплава в величины, используемые авторами [46] при расчете теплоемкости.

В [47] использована двухэтапная процедура расчета термодинамических функций кристаллизации аморфных сплавов систем Fe–B, Fe–Si–B. На первом этапе термодинамические свойства стабильного расплава аппроксимировали моделью идеальных ассоциированных растворов, а на втором использовали ее для экстраполяции свойств жидкости в область больших переохлаждений вплоть до температуры стеклования. Авторам [47] не удалось добиться адекватного воспроизведения термодинамических свойств жидких сплавов Fe–B в области их стабильности. Во-первых, термодинамические параметры образования выбранных ими ассоциативных группировок FeB, Fe_2B сильно изменялись при переходе от двойного Fe–B

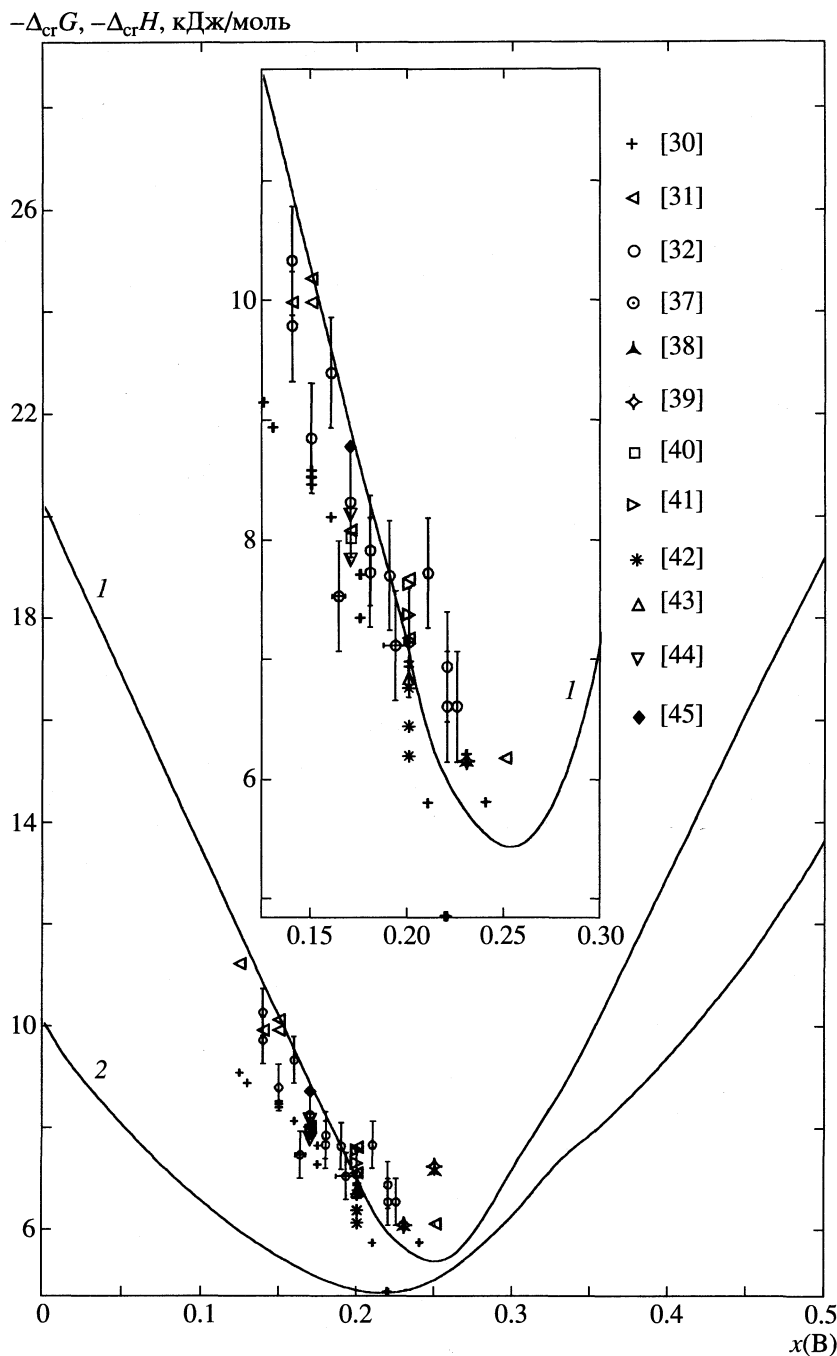


Рис. 8. Энергии Гиббса (1), энтальпии (2) кристаллизации аморфных сплавов Fe–B по результатам настоящего расчета для $T = 700$ К и экспериментальные данных других авторов.

к тройному Fe–B–Si расплаву. И во-вторых, рассчитанная температура эвтектического превращения $\text{ж} \longleftrightarrow (\gamma\text{-Fe}) + \text{Fe}_2\text{B} - 1350$ К почти на 100 К ниже принятого значения [15, 16] (табл. 4). Кроме того, в [47] были использованы приближенные соотношения для экстраполяции разницы между теплоемкостями жидкости и кристалла в область переохлаждения, которые редко дают удовлетворительные результаты [33]. В итоге, энтальпия

кристаллизации аморфных сплавов Fe–B, полученная в [47], оказалась не зависящей от концентрации, (рис. 8), что противоречит экспериментальным данным [30–32, 37–46].

Вязкость расплавов Fe–B

Ключевым свойством, определяющим кинетику превращения жидкости в аморфное состояние,

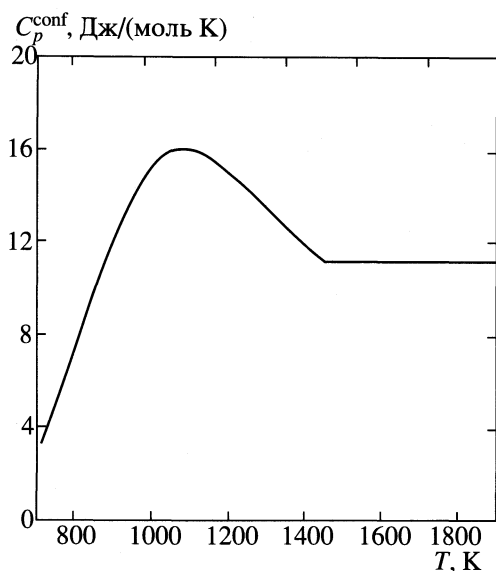


Рис. 9. Температурная зависимость конфигурационной теплоемкости C_p^{conf} расплава Fe-B с $x(\text{B}) = 0.18$.

является вязкость расплава. Она связана с кооперативным изменением структуры при массопереносе и, следовательно, с конфигурационной энтропией, S^{conf} [27, 50, 51]. Вероятность кооператив-

ного перераспределения частиц жидкости связана с величиной S^{conf} следующим соотношением [52]:

$$w(T) = A \exp(-B/TS^{\text{conf}}), \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, а B – константа, пропорциональная энергии Гиббса барьера между различными конфигурационными состояниями.

Вязкость пропорциональна времени релаксации, которое, в свою очередь, обратно пропорционально $w(T)$. Следовательно, для вязкости справедливо уравнение

$$\ln \eta = A_e + B_e/(TS^{\text{conf}}), \quad (3)$$

где A_e и B_e – константы. Температурную зависимость S^{conf} жидкости можно записать в следующем виде:

$$S^{\text{conf}}(T) = S^{\text{conf}}(T_g) + \int_{T_g}^T (C_p^{\text{conf}}/T) dT, \quad (4)$$

где C_p^{conf} – конфигурационная теплоемкость, а $S^{\text{conf}}(T_g)$ – конфигурационная энтропия жидкости в точке стеклования T_g . Согласно выводам [27], величину $S^{\text{conf}}(T_g)$ можно представить как разность между энтропией переохлажденной жидкости и

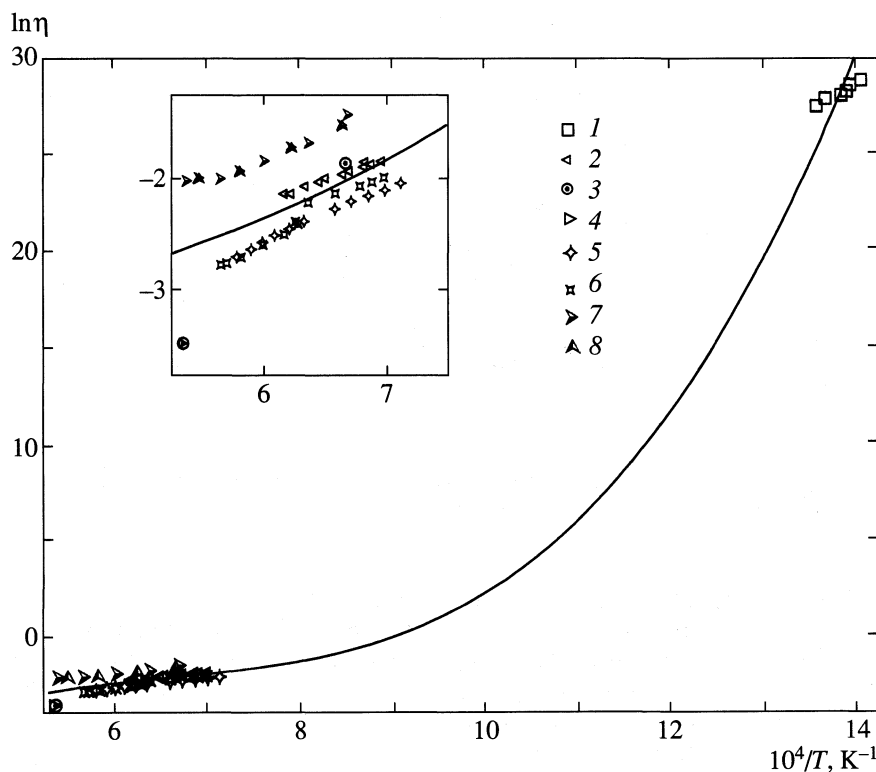


Рис. 10. Температурная зависимость вязкости (Пз) расплавов Fe-B, рассчитанная по (3), и по данным других авторов: 1 – [53]; 2 – [54]; 3 – [55]; 4 – [56]; 5 – охлаждение; 6 – нагрев [57]; 7 – нагрев; 8 – охлаждение [58].

немагнитной частью энтропии равновесной кристаллической композиции. Аналогично, конфигурационную теплоемкость можно найти как разность между теплоемкостью расплава и немагнитной составляющей теплоемкости кристаллов.

Вязкость расплава Fe–B в широком температурном интервале экспериментально исследована только в области эвтектики [53–58]. При температурах 1448–1873 К изучены сплавы с $x(B) = 0.15, 0.17, 0.18$ [54–58], а низкотемпературные данные (712–737 К) есть только для состава $x(B) = 0.18$ [53]. Из разброса высокотемпературных данных (рис. 9) видно, что в пределах экспериментальной ошибки вязкость расплава Fe–B в интервале $x(B) = 0.15–0.18$ можно считать независимой от содержания бора. Поэтому, чтобы охватить весь температурный интервал исследований [53–58], расчет проводили для состава $x(B) = 0.18$.

Для конфигурационной энтропии в точке стеклования, $S^{\text{conf}}(T_g = 710 \text{ К})$, было получено значение 1.03 Дж/(моль К). Значение $T_g = 710 \text{ К}$, полученное в [53] из измерений вязкости, хорошо согласуется с величиной $\sim 700 \text{ К}$, найденной калориметрическими методами [29–31, 34–36]. Интересно, что для конфигурационной энтропии сплава $\text{Fe}_{81}\text{P}_{19}$ в [27] были получены близкие значения: $S^{\text{conf}}(T_g = 650 \text{ К}) = 1.44 \text{ Дж/(моль К)}$. Как показал расчет, температурная зависимость конфигурационной теплоемкости имеет сложный вид (рис. 9). Она возрастает от температуры стеклования до температур порядка 1100 К затем несколько снижается до эвтектической температуры (1448 К) и остается неизменной при дальнейшем росте T .

Найденные величины C_p^{conf} и $S^{\text{conf}}(T_g)$ позволяют достаточно хорошо описать экспериментальные данные по вязкости расплава Fe–B в температурном интервале от 700 до 1873 К при следующих значениях коэффициентов (3): $A_e = -3.69 \pm 0.08$ и $B_e = 25136 \pm 185$ (рис. 10). Видно, что описание высокотемпературных данных не выходит за пределы экспериментальной погрешности вискозиметрии. Наклон низкотемпературных точек [53] плохо согласуется с остальными данными. Скорее всего, это связано с экспериментальными трудностями измерения вязкости вблизи точки стеклования.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что представления об ассоциации позволяют количественно описывать физико-химическое поведение не только стабильного расплава, но и его превращение в аморфное состояние в условиях глубокого переохлаждения.

Авторы выражают благодарность А.Д. Литвиной, И.А. Липгарт за помощь в проведении исследований и оформлении статьи.

Настоящая работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-02-16465).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yukinobu M., Ogawa O., Goto S. // Metall. Trans. B. 1989. V. 20B. P. 705.
2. Есин Ю.О., Баев В.М., Петрушевский М.С., Гельд П.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 4. С. 82.
3. Витусевич В.Т., Щерецкий А.А., Шумихин В.С. // Расплавы. 1990. № 1. С. 82.
4. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1991.
5. Kubaschewski O., Alcock C.B., Spencer P.J. Materials Thermochemistry. 6th ed. Oxford: Pergamon Press, 1993. 449 с.
6. Chart T.G. Critical Assessment of Thermodynamic Data for the Iron-Boron System. National Physical Laboratory of U. K. Teddington. Middlesex, England, 1982. P. 6–1.
7. Гурвич Л.В. // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
8. Зайцев А.И., Шелкова Н.Е. // Журн. физ. химии. В печати.
9. Зайцев А.И., Королев Н.В., Могутнов Б.М. // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27. № 3. С. 465.
10. Zaitsev A.I., Korolyov N.V., Mogutnov B.M. // High Temp. Sci. 1990. V. 28. P. 341.
11. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
12. Mann J.B. // Proc. Intern. Conf. Mass Spectroscopy / Ed. by T. Ogata. T. Hayakawa. Tokyo: Univ. Park Press, 1970. P. 814.
13. Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3377.
14. Dinsdale A.T. // Calphad. 1991. V. 15. № 4. P. 317.
15. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
16. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. by T.B. Massalski. ASM International Materials Park. OH, 1990. P. 482.
17. Zaitsev A.I., Mogutnov B.M. // High Temp. Mater. Sci. 1995. V. 34. № 1–3. P. 155.
18. Zaitsev A.I., Zemchenko M.A., Mogutnov B.M. // J. Chem. Thermodynamics. 1991. V. 23. P. 831.
19. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Shelkova N.E., Mogutnov B.M. // Thermochim. Acta 1998. V. 314. P. 307.
20. Chunlin J., Bongxiang Y., Sulan L. // Canad. Metall. Quart. 1988. V. 27. № 1. P. 41.
21. Ball D.L. // Trans. Met. Soc. AIME. 1967. V. 237. P. 31.
22. Fruechan R.J. // Met. Trans. 1970. V. 1. P. 2083.
23. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. М.: Металлургия, 1989. 503 с.
24. Witusiewicz V.T. // Thermochim. Acta. 1995. V. 264. P. 41.
25. Кауфман Л., Берштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ / Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 326 с.
26. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа. М.: Металлургия, 1984. 208 с.

27. Зайцев А.И., Шелкова Н.Е., Литвина А.Д. // Докл. АН. 2000. Т. 373. № 4. С. 1.
28. Сидоренко Ф.А., Серебренников Н.Н., Будожанов В.Д. и др. // Теплофизика высоких температур. 1977. Т. 15. № 1. С. 42.
29. Nakajima T., Kita E., Ino H. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 1279.
30. Cunat C., Notin M., Hertz J. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1983. V. 55. P. 45.
31. Kemeny T., Vincze I., Fogarassy B., Arajs S. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 476.
32. Antonione C., Battezzati L., Cocco G., Marino F. // Z. Metallkunde. 1984. B. 75. № 9. S. 714.
33. Зайцев А.И., Шелкова Н.Е. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 3. С. 376.
34. Takahashi M., Koshimura M. // Japan. J. Appl. Phys. 1977. V. 16. № 9. P. 1711.
35. Hasegawa R., Ray R. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 7. P. 4174.
36. Fukamichi K., Kikuchi M., Arakawa S., Masumoto T. // Solid State Comm. 1977. V. 23. № 12. P. 955.
37. Schafsma A.S., Snijders H., Vander Woude F. et al. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 4423.
38. Ok H.N., Morrish A.H. // Ibid 1981. V. B23. P. 2257.
39. Coleman E. // Mater. Sci. Eng. 1979. V. 32. P. 261.
40. Lewis B.G., Davies H.A., Ward K.D. // Pros. 3rd Intern. Conf. On Rapidly Quenched Metals / Ed. by B. Contor. L.: The Metals Soc., 1978. V. 1. P. 325.
41. Greer A.L. // Acta Metallurgica. 1982. V. 30. P. 171.
42. Luborsky F.E. // Mat. Sci. Eng. 1977. V. 28. P. 139.
43. Naka M., Gonser U., Corlitz C., Ruppersberg H. // J. Non-Cryst. Solids. 1981. V. 45. P. 99.
44. Lovas A., Granasy L., Zambo-Balla K., Kiraly J. // Proc. Conf. On Metallic Glasses: Science and Technology. Budapest: Kultura, 1981. V. 2. P. 291.
45. Bergmann H.W., Fritsch H.U. // Metal. Sci. 1982. V. 16. P. 197.
46. Tolochko O., Agren J. // J. Phase Equil. 2000. V. 21. № 1. P. 19.
47. Михайловский Б.В., Куценко И.Б., Гейдерих В.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 409.
48. Barin I., Knacke O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. B.: Springer-Verlag, 1973.
49. Agren J. // Phys. Chem. Liq. 1988. V. 18. P. 123.
50. Richet P., Neuville D.R. // Adv. Phys. Geochem. 1992. V. 10. P. 132.
51. Bottinga Y. // Phys. Rev. B 1994. V. 49. № 1. P. 95.
52. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.
53. Russev K., Stoyanova L. // Mater. Sci. Eng. 1990. V. A122. P. 59.
54. Арсентьев П.П., Аникин Ю.А., Дроздов Н.Н. и др. // Металлофизика. 1983. Т. 5. № 3. С. 107.
55. Островский О.И., Вьюнов В.М., Григорян В.А. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 1. С. 23.
56. Островский О.И., Вьюнов В.М., Григорян В.А. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1980. Т. 9. С. 168.
57. Толочко О.В., Ларионова Т.В., Гончукова Н.О., Поленц И.В. // Физика и химия стекла. 1988. Т. 24. № 5. С. 610.
58. Филонов М.Р. Развитие теории и технологии процесса аморфизации на основе изучения физико-химических свойств расплавов Fe-Co и Co-B. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МИСиС, 2000. 225 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.7

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

© 2002 г. Л. Солиев

Таджикский государственный педагогический университет им. К. Джуроева, Душанбе

Поступила в редакцию 25.01.2001 г.

Методом трансляции исследованы фазовые равновесия на геометрических образах изотермы при 25°C системы Na, K, Mg, Ca || SO₄, Cl–H₂O когда одной из равновесных твердых фаз является сингенит. Построен фрагмент схематической диаграммы фазовых равновесий системы в областях пяти- и шестикомпонентного составов с участием сингенита.

Сингенит – одна из равновесных твердых фаз исследуемой системы при 25°C, и установление возможных фазовых равновесий в ней, в области кристаллизации сингенита, представляет как теоретический, так и практический интерес. Равновесие в приведенной системе ранее изучалось методом растворимости преимущественно в областях насыщения растворов галитом [1]. Была также предпринята попытка рассчитать состояние парагенезиса фаз в невариантных точках системы методом минимизации энергии Гиббса [2, 3].

В настоящей работе для решения поставленной задачи применен метод трансляции [4], который вытекает из принципа совместимости элементов строения составляющих систем из n компонентов с элементами строения общей системы из $(n + 1)$ компонентов в одной диаграмме. Методика построения таких диаграмм изложена в [5, 6]. Ранее этим методом были исследованы фазовые равновесия приведенной системы в областях кристаллизации арканита, шенита, леонита, каинита, глазерита, сильвина, астраханита, гипса и галита [7–14].

Как было показано в [7], сингенит в области пятикомпонентного состава исследуемой системы участвует в формировании следующих пяттерных невариантных точек с равновесными твердыми фазами:

система Na₂SO₄–K₂SO₄–MgSO₄–CaSO₄–H₂O:
 $E_5^5 = \text{Ас, Сн, Ше, Эпс}; E_6^5 = \text{Ар, Гз, Сн, Ше}; E_9^5 =$
 $= \text{Ас, Гб, Гп, Сн}; E_{11}^5 = \text{Ас, Гз, Сн, Ше}; E_{12}^5 = \text{Ас,}$
 $\text{Пг, Сн, Эпс}; E_{13}^5 = \text{Ас, Гз, Гб, Сн};$

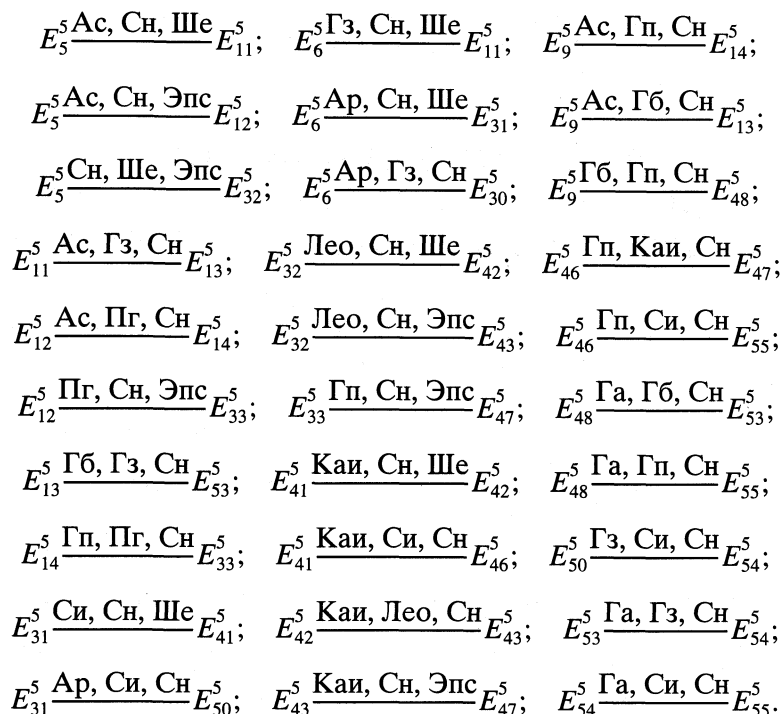
система K, Mg, Ca || SO₄, Cl–H₂O: $E_{31}^5 = \text{Ар, Си,}$
 $\text{Сн, Ше}; E_{32}^5 = \text{Лео, Сн, Ше, Эпс}; E_{33}^5 = \text{Гп, Пг, Сн,}$

Эпс; $E_{41}^5 = \text{Каи, Си, Сн, Ше}; E_{42}^5 = \text{Каи, Лео, Сн,}$
 $\text{Ше}; E_{43}^5 = \text{Каи, Лео, Сн, Эпс}; E_{46}^5 = \text{Гп, Каи, Си,}$
 $\text{Сн}; E_{47}^5 = \text{Гп, Каи, Сн, Эпс};$

система Na, K, Ca || SO₄, Cl–H₂O: $E_{48}^5 = \text{Га, Гб,}$
 $\text{Гп, Сн}; E_{50}^5 = \text{Ар, Гз, Си, Сн}; E_{53}^5 = \text{Га, Гб, Гз, Сн};$
 $E_{54}^5 = \text{Га, Гз, Си, Сн}; E_{55}^5 = \text{Га, Гп, Си, Сн.}$

Здесь и далее буквой E обозначена невариантная точка с верхним индексом, указывающим на ее кратность, и нижним индексом, указывающим на ее порядковый номер. Порядковые номера невариантных точек для удобства изложения материала сохранены такими же как в [7]. Приняты следующие сокращенные обозначения: Ас – астраханит Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O, Сн – сингенит K₂SO₄ · CaSO₄ · H₂O, Эпс – эпсомит MgSO₄ · 7H₂O, Ар – арканит K₂SO₄, Гз – глазерит 3K₂SO₄ · Na₂SO₄, Гб – глауберит Na₂SO₄ · CaSO₄, Гп – гипс CaSO₄ · 2H₂O, Пг – полигалит K₂SO₄ · MgSO₄ · 2CaSO₄ · 2H₂O, Си – сильвин KCl, Лео – леонит K₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O, Га – галит NaCl, Каи – каинит KCl · MgSO₄ · 3H₂O, Ше – шенит K₂SO₄ · MgSO₄ · 6H₂O.

Схематическая диаграмма фазовых равновесий исследуемой системы в области пятикомпонентного состава с участием сингенита построенная по методике, описанной в [5, 6], приведена на рис. 1. На ней отражены все необходимые элементы строения диаграммы фазовых равновесий (дивариантные поля, моновариантные кривые, невариантные точки) и их взаимное расположение. Фазовый состав дивариантных полей указан на диаграмме. Фазовый состав пяттерных невариантных точек с участием сингенита приведен выше. Фазовый состав моновариантных кривых, проходящих между пяттерными невариантными точками, таков:



Трансляция пяттерных неинвариантных точек в область шестикомпонентного состава системы дает следующие шестерные неинвариантные точки с равновесными твердыми фазами:

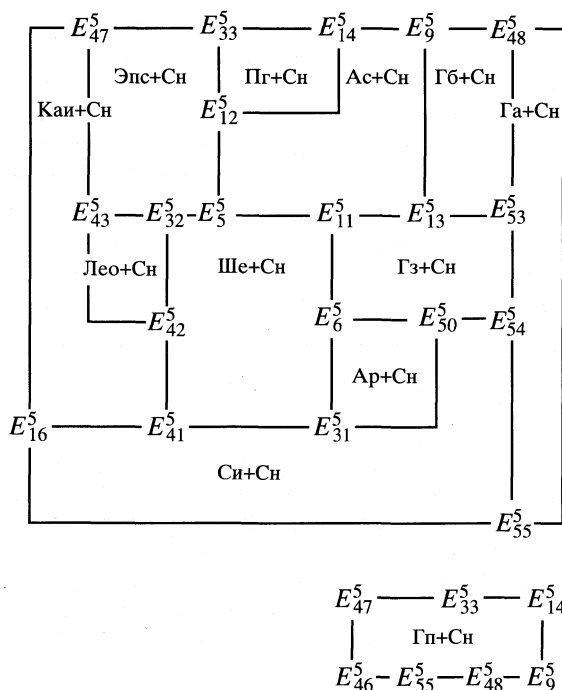
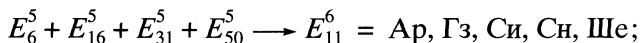
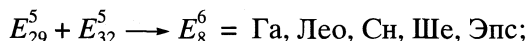
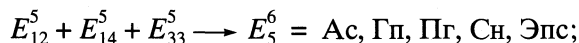


Рис. 1. Фрагмент схематической диаграммы фазовых равновесий изотермы 25°C системы Na, K, Mg, Ca || SO₄, Cl-H₂O в области кристаллизации сингенита на уровне пятикомпонентного состава.

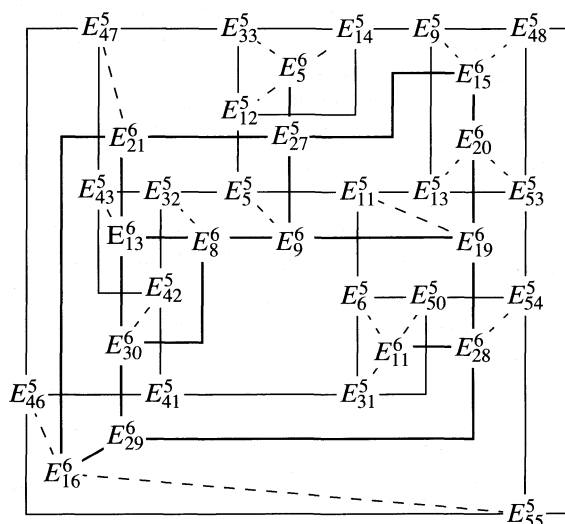
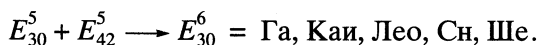
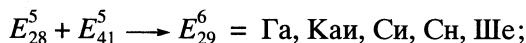
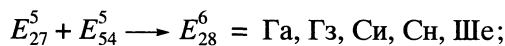
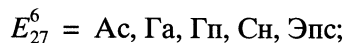
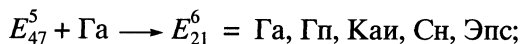
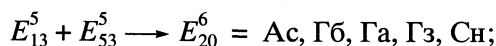
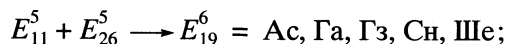
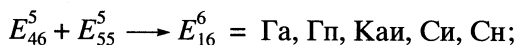
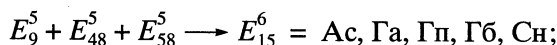


Рис. 2. Фрагмент схематической диаграммы фазовых равновесий системы Na, K, Mg, Ca || SO₄, Cl-H₂O при 25°C в области кристаллизации сингенита на уровне шестикомпонентного состава.

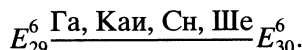
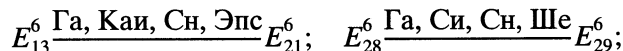
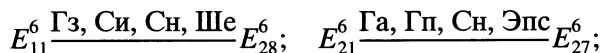
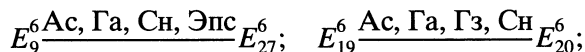
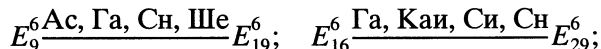
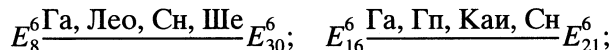
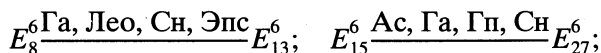
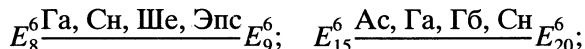
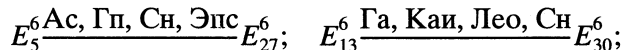
Равновесные твердые фазы (РТФ) и контуры дивариантных полей (КДП, рис. 2) на изотерме при 25°C системы Na, K, Mg, CaSO₄, Cl-H₂O в области кристаллизации синтенига

РТФ	КДП	РТФ	КДП	РТФ	КДП	РТФ	КДП
Ас, Сн, Ше	E_5^5 — — — — E_9^6 E_{11}^5 — — — — E_{19}^6 E_5^5 — — — — E_9^6 — — — — E_{27}^6	Ас, Гп, Сн	E_9^5 — — — — E_{15}^6 — — — — E_{27}^6 E_{14}^5 — — — — E_5^6 E_9^5 — — — — E_{15}^6	Ар, Си, Сн	E_{31}^5 — — — — E_{11}^6 E_{50}^5 — — — — E_{32}^5 — — — — E_8^6	Гп, Каи, Сн	E_{46}^5 — — — — E_{16}^6 E_{17}^5 — — — — E_{21}^6 E_{46}^5 — — — — E_{16}^6
Ас, Сн, Эпс	E_{12}^5 — — — — E_5^6 E_5^5 — — — — E_9^6 E_{32}^5 — — — — E_8^6	Гб, Гп, Сн	E_{48}^5 — — — — E_{11}^5 — — — — E_{10}^6 E_{13}^5 — — — — E_{20}^6	Лео, Сн, Ше	E_{42}^5 — — — — E_{10}^6 E_{32}^5 — — — — E_8^6	Гп, Си, Сн	E_{55}^5 — — — — E_{48}^5 — — — — E_{15}^6
Сн, Ше, Эпс	E_5^5 — — — — E_9^6 E_{32}^5 — — — — E_8^6 E_6^5 — — — — E_{11}^6 — — — — E_{28}^6	Ас, Гз, Сн	E_{13}^5 — — — — E_{20}^6 E_{12}^5 — — — — E_5^6 E_{14}^5 — — — —	Лео, Сн, Эпс	E_{43}^5 — — — — E_{13}^6 E_{32}^5 — — — — E_8^6	Га, Гб, Сн	E_{53}^5 — — — — E_{20}^6 E_{48}^5 — — — — E_{15}^6
Гз, Сн, Ше	E_{11}^5 — — — — E_{19}^6 E_6^5 — — — — E_{11}^6 E_{31}^5 — — — —	Ас, Пг, Сн	E_{12}^5 — — — — E_5^6 E_{14}^5 — — — — E_{33}^5 — — — — E_{10}^6	Гп, Сн, Эпс	E_{47}^5 — — — — E_{21}^6 E_{41}^5 — — — — E_{29}^6	Га, Гп, Сн	E_{55}^5 — — — — E_{16}^6 — — — — E_{21}^6 E_{50}^5 — — — — E_{11}^6
Ар, Сн, Ше	E_6^5 — — — — E_{11}^6 E_{31}^5 — — — — E_6^5 — — — — E_{11}^6	Пг, Сн, Эпс	E_{12}^5 — — — — E_5^6 E_{14}^5 — — — — E_{33}^5 — — — — E_{10}^6	Каи, Сн, Ше	E_{42}^5 — — — — E_{10}^6 E_{41}^5 — — — — E_{29}^6	Гз, Си, Сн	E_{54}^5 — — — — E_{28}^6 E_{53}^5 — — — — E_{20}^6 — — — — E_{19}^6
Ар, Гз, Сн	E_{50}^5 — — — — E_9^5 — — — — E_{15}^6 E_{13}^5 — — — — E_{20}^6	Гб, Гз, Сн	E_{53}^5 — — — — E_{14}^5 — — — — E_5^6 E_{33}^5 — — — — E_{10}^6	Каи, Си, Сн	E_{46}^5 — — — — E_{16}^6 E_{42}^5 — — — — E_{10}^6	Га, Гз, Сн	E_{54}^5 — — — — E_{28}^6 E_{54}^5 — — — — E_{28}^6 — — — — E_{29}^6
Ас, Гб, Сн	E_{13}^5 — — — — E_{20}^6 E_{31}^5 — — — — E_{11}^6 — — — — E_{28}^6 E_{41}^5 — — — — E_{29}^6	Гп, Пг, Сн	E_{33}^5 — — — — E_{43}^5 — — — — E_{13}^6 E_{47}^5 — — — — E_{21}^6	Каи, Лео, Сн	E_{43}^5 — — — — E_{13}^6 E_{21}^6 — — — — E_{13}^6 — — — — E_{10}^6	Га, Си, Сн	E_{55}^5 — — — — E_{16}^6 E_{27}^6 — — — — E_{15}^6 — — — — E_{20}^6
Си, Сн, Ше	E_{41}^5 — — — — E_{29}^6	Каи, Сн, Эпс	E_{43}^5 — — — — E_{13}^6 E_{47}^5 — — — — E_{21}^6	Га, Каи, Сн	E_{16}^6 — — — — E_{29}^6 E_{13}^6 — — — — E_8^6	Ас, Га, Сн	E_9^6 — — — — E_{19}^6 E_8^6 — — — — E_9^6 — — — — E_{19}^6
				Га, Лео, Сн	E_{10}^6 — — — — E_{28}^6	Га, Сн, Ше	E_{10}^6 — — — — E_{29}^6 — — — — E_{28}^6



Как видно, из 14 шестерных невариантных точек, одна (E_{21}^6) образуется по типу “односторонней” и одна (E_{27}^6) – по типу “промежуточной” трансляции [5]. Остальные 12 шестерных невариантных точек образуются по типу “сквозной” трансляции [5].

На рис. 2 приведена схематическая диаграмма (совмещенная) фазовых равновесий исследуемой системы в области кристаллизации сингенита на уровнях пяти- и шестикомпонентного составов. На ней тонкие сплошные линии отражают моновариантные кривые области пятикомпонентного состава, фазовый состав осадков которых приведен выше. Пунктирные линии отражают направления трансляции пяттерных точек. Толстые сплошные линии обозначают моновариантные кривые области шестикомпонентного состава и характеризуются следующим фазовым составом осадков:



Исследуемая система в области кристаллизации сингенита характеризуется наличием 34 дивариантных полей, перечень и контуры которых приведены в таблице. Из них 30 дивариантных полей образованы в результате трансляции соответствующего количества моновариантных кривых области пятикомпонентного состава в область шестикомпонентного состава. Четыре дивариантных поля образуются как результат оконтуривания поверхности системы моновариантными кривыми и невариантными точками области шестикомпонентного состава.

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

Область	А	В
Невариантные точки	20	14
Моновариантные кривые	30	37
Дивариантные поля	12	34

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по растворимости солевых систем / Под ред. А.Д. Пельш. Л.: Химия, 1975. Т. 2. Кн. 2. 552 с.
2. *Eugster H.P., Harvie C.F., Weare J.H.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1980. V. 44. № 9. P. 1335.
3. *Harvie C.F., Eugster H.P., Weare J.H.* // *Ibid.* 1982. V. 46. № 9. P. 1603.
4. *Горощенко Я.Г.* Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наук. думка, 1982. 246 с.
5. *Солиев Л.* Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем. М., 1987. 28с. – Деп. в ВИНТИ 20.12.87, № 8950-В87.
6. *Солиев Л.* Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции. Душанбе: ТГПУ им. К. Джираева, 2000. Кн. 1. 247 с.
7. *Солиев Л., Горощенко Я.Г.* // *Укр. хим. журн.* 1987. Т. 53. № 5. С. 461.
8. *Солиев Л.* // Там же. 1988. Т. 54. № 2. С. 121.
9. *Солиев Л.* // *Журн. неорганической химии.* 1992. Т. 37. № 9. С. 2106.
10. *Солиев Л.* // Там же. 1995. Т. 40. № 7. С. 1206.
11. *Солиев Л.* // Там же. 1995. Т. 40. № 8. С. 1383.
12. *Солиев Л.* // Там же. 1997. Т. 42. № 5. С. 823.
13. *Солиев Л.* // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. № 5. С. 589.
14. *Солиев Л.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 801.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.13

СУЩЕСТВОВАНИЕ ДВУХ ЗНАЧЕНИЙ ВЕРОЯТНОСТИ РОСТА ЦЕПИ С–С–СВЯЗЕЙ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА–ТРОПША НА $\text{Co/SiO}_2\text{Zr(IV)}$ -КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2002 г. М. Н. Якубович, В. Л. Стружко

Национальная академия наук Украины, Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского, Киев

Поступила в редакцию 16.10.2000 г.

На основании анализа молекулярно-массовых распределений углеводородов при различных условиях ведения процесса, показано, что два значения вероятности роста цепи С–С–связей возникают вследствие того, что синтез Фишера–Тропша протекает одновременно по двум различным механизмам.

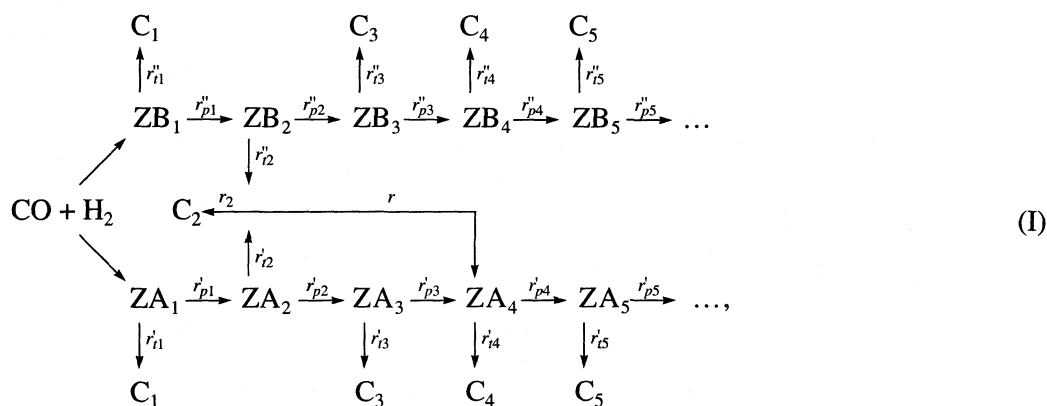
В последние годы опубликовано большое число нелинейных (в виде вогнутых кривых) молекулярно-массовых распределений (ММР) углеводородов, образующихся в синтезе Фишера–Тропша (ФТ) [1–5]. В некоторых случаях нелинейная область ограничена, и распределения могут быть с небольшой погрешностью аппроксимированы двумя прямыми линиями [1, 2]. Такое отклонение от классического распределения Андерсона–Шульца–Флори (АШФ) чаще всего объясняется тем, что рост цепи С–С–связей протекает по двум параллельным маршрутам с различными вероятностями ее продолжения α_1 и α_2 [2, 4, 6]. Различие в вероятностях продолжения цепи С–С–связей может быть обусловлено двумя причинами:

рост цепи протекает либо на двух различных центрах катализатора [2];

либо по различным механизмам, через два типа интермедиатов [4, 6].

Молекулярно-массовые распределения в обоих случаях описываются одинаковыми уравнениями [6], поэтому на основании анализа единичного ММР невозможно судить, какая из этих причин обуславливает появление двух вероятностей роста цепи в синтезе ФТ.

В некоторых случаях нелинейные ММР могут принимать более сложную форму [7, 8] в результате вторичных реакций олефинов. На $\text{Co/SiO}_2\text{Zr(IV)}$ -катализаторе такой реакцией является димеризация этилена с образованием четырехуглеродного интермедиата, участвующего в росте цепи по одному из маршрутов [8]. В [8] была предложена следующая схема механизма синтеза ФТ на этом катализаторе:



где C_n – конечные продукты, содержащие n атомов углерода, A_n и B_n – поверхностные интерме-

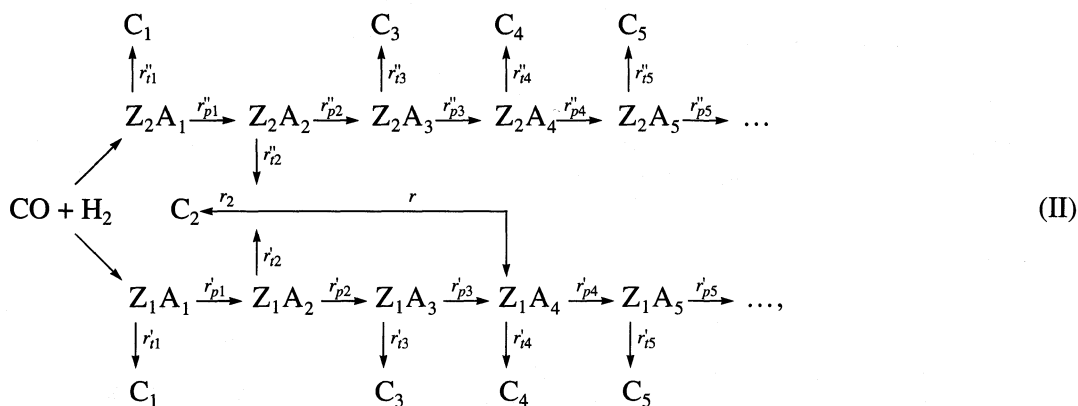
диаты различных типов, Z – активные центры поверхности катализатора, r'_{pn} , r''_{pn} , r'_{in} , r''_{in} – эф-

фективные скорости¹ (в дальнейшем скорости) соответствующих стадий продолжения и обрыва цепи, r_2 – скорость образования C_2 -углеводородов, r – скорость образования C_{4+} -углеводородов в результате димеризации этилена. Рост цепи в схеме (I) происходит за счет последовательного присоединения одноуглеродных фрагментов к

A_n - и B_n -интермедиатам. В этой схеме скорости образования углеводородов (r_n) для $n = 1$ и $n \geq 3$ равны сумме скоростей обрыва цепи ($r'_{in} + r''_{in}$), тогда как

$$r_2 = r'_{i2} + r''_{i2} - 2r.$$

Однако не исключалась возможность протекания процесса по альтернативной схеме:

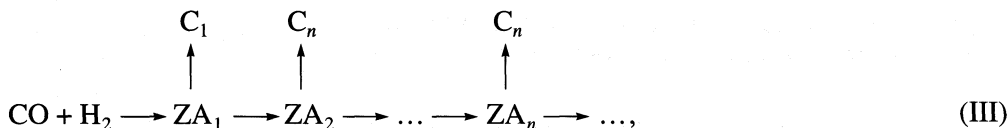


где Z_1, Z_2 – активные центры различных типов.

В настоящей работе рассматривается альтернатива: по какой из приведенных выше схем механизма протекает синтез ФТ в присутствии $Co/SiO_2Zr(IV)$ -катализатора.

Уравнение, описывающее классическое рас-

пределение АШФ, легко получить исходя из постулата Херингтона [9] – рост цепи С–С-связей протекает в результате присоединения одноуглеродного фрагмента до тех пор, пока не произойдет ее обрыв, что можно представить в виде следующей схемы механизма



если параметр [9, 10]

$$\beta = \phi_n / \sum_{n=1}^{\infty} \phi_i = (1 - \alpha) / \alpha \quad (1)$$

одинаков для каждого из интермедиатов [11]. В (1) ϕ_n, ϕ_i – количества молей образующихся продуктов с числом атомов углерода равным n и большим, чем n , соответственно.

Появление двух значений α неизбежно приводит к двум значениям β :

$$\beta_1 = (1 - \alpha_1) / \alpha_1 \text{ и } \beta_2 = (1 - \alpha_2) / \alpha_2.$$

¹ Количества молей образующихся углеводородов с числом атомов углерода большим, чем n или равным n , деленные на время, за которое они получены и на величину реакционного пространства (поверхность катализатора, его вес и т.д.). При этом скорости роста цепи для A_1 – A_3 и B_1 -интермедиатов не учитывают изменения количеств образующихся продуктов в результате димеризации этилена.

В [12] были рассмотрены четыре вероятных варианта механизма образования углеводородов, при росте цепи С–С-связей на двух типах активных центров, через одни и те же интермедиаты. Было показано, что во всех случаях отношение β_1/β_2 является функцией только констант скоростей и констант равновесия поверхностных реакций и не зависит от степеней покрытия какими-либо интермедиатами, участвующими в стадиях обрыва и роста цепи, а значит не должно меняться при постоянной температуре. Если же рост цепи протекает одновременно по двум механизмам, то отношение β_1/β_2 является функцией не только констант скоростей и констант равновесия соответствующих стадий, но и поверхностных концентраций, по крайней мере, одноуглеродных фрагментов, участвующих в росте цепи по различным механизмам, т.к. каждый из трех, обсуждаемых в литературе механизмов (полимеризационный, гидроконденсационный, внедрения СО по металл-уг-

Влияние условий ведения синтеза ФТ на параметры ММР углеводородов

p , МПа	$v \times 10^{-3}$, ч $^{-1}$	α_1	α_2	x	γ	ω	α_1	α_2	β_1/β_2
Расчет по уравнениям (2)							Расчет по методу [5, 6]		
10.0	3.90	0.33	0.75	0.97	1.47	0.95	0.332 ± 0.006	0.745 ± 0.013	5.9 ± 0.4
10.0	0.90	0.28	0.78	0.92	3.09	1.85	0.274 ± 0.003	0.775 ± 0.009	9.2 ± 0.5
5.0	1.35	0.38	0.94	0.97	1.5	1.45	0.380 ± 0.003	0.943 ± 0.007	27.0 ± 3.5
2.5	2.06	0.40	0.74	0.90	1.10	1.18	0.405 ± 0.007	0.746 ± 0.014	4.3 ± 0.3
2.5	0.62	0.45	0.94	0.95	0.92	1.41	0.450 ± 0.005	0.931 ± 0.011	16.5 ± 2.8

Обозначение: v – объемная скорость.

леродной связи) предполагает взаимодействие интермедиатов с различными одноуглеродными фрагментами [13]. В последнем случае данное отношение может меняться при изменении давления, состава газовой фазы, объемной скорости подачи синтез-газа в проточном реакторе вследствие изменения профиля поверхностных концентраций по слою катализатора. Таким образом, уменьшение или увеличение отношения β_1/β_2 при изменении условий ведения процесса (кроме температуры) свидетельствует о том, что два значения α возникают вследствие роста цепи С–С-связей через два типа интермедиатов, т.е. одновременно по двум различным механизмам.

Целью настоящей работы является выяснение вопроса о том, по какой из приведенных выше схем механизма (I) или (II) протекает синтез ФТ в присутствии Co/SiO₂Zr(IV)-катализатора на основании исследования влияния давления и объемной скорости подачи синтез-газа на отношение β_1/β_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диоксид кремния получали путем нейтрализации раствора серной кислоты раствором жидкого стекла до pH 6.5–7.0. После синерезиса силикагель дробили, промывали дистиллированной водой от побочного продукта реакции – сульфата натрия (контроль осуществлялся по реакции с 5% раствором BaCl₂). Отмытый силикагель подвергали термopаровой обработке при температуре водяной бани в течение 7 ч. Цирконийзамещенную форму силикагеля получали методом ионного обмена через промежуточное получение кальциевой формы с последующей ее обработкой хлористым цирконием при 373 К, и сушкой при 393 К. Для исследования отбирали фракцию 2–3 мм. Синтезированный носитель обрабатывали водным раствором азотнокислого кобальта (исходя из его влагоемкости), затем сушили в атмосфере воздуха при 313 К в течение 16 ч и прокаливали при 593 К в течение 6 ч. Удельная поверхность катализатора – 390 м²/г, концентрация кобальта – 0.014 г/м², концентрация катионов циркония – 2.4×10^{-6} г-ион/м². Перед испытанием катализатор восстанавливали аргон-водородной смесью (содержащей 3 мол. % Н₂) при избыточном давлении

0.3 МПа и ступенчатом повышении температуры до 593 К в течение 8 ч. Опыты проводили в проточном реакторе при 530 К, отношении Н₂ : СО = 2.4–2.6, остальные условия приведены в таблице. Измерения проводились после достижения стационарного состояния.

Расчет параметров экспериментальных молекулярно-массовых распределений проводился на основании следующей математической модели синтеза ФТ (системы уравнений, описывающих ММР углеводородов)

$$m_1 = \frac{1}{1 - \alpha_1^3 \omega \gamma x} [(1 - \omega \alpha_1)x + (1 - \alpha_2)(1 - x)], \quad (2a)$$

$$m_2 = \frac{1}{1 - \alpha_1^3 \omega \gamma x} [(1 - \omega \alpha_1)\alpha_1 x + (1 - \alpha_2)\alpha_2(1 - x) - 2\omega \gamma x \alpha_1^3], \quad (2б)$$

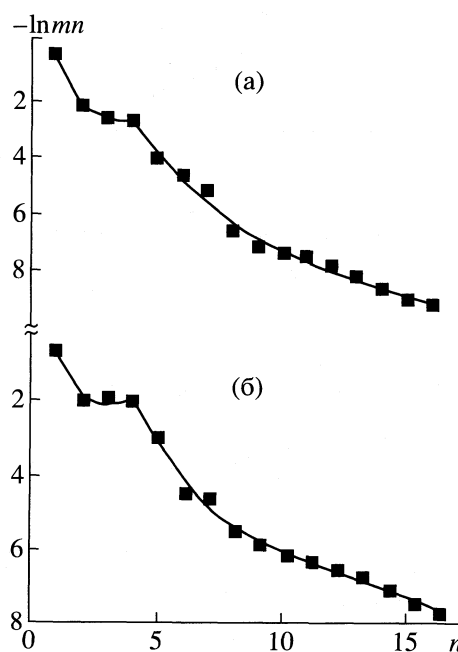


Рис. 1. Молекулярно-массовые распределения углеводородов при давлении 10 МПа и объемной скорости 3900 (а), 900 ч⁻¹ (б).

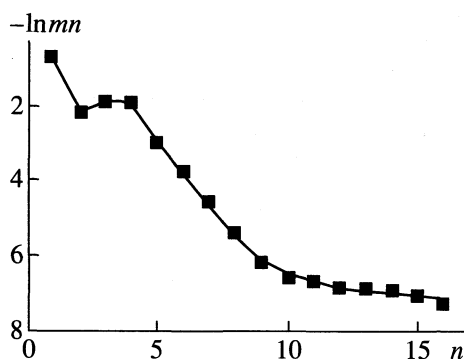


Рис. 2. Молекулярно-массовые распределения углеводородов при давлении 5 МПа и объемной скорости 1350 ч⁻¹.

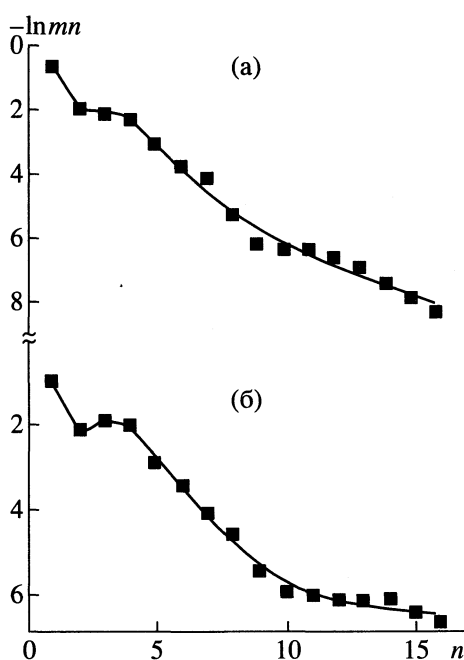


Рис. 3. Молекулярно-массовые распределения углеводородов при давлении 2.5 МПа и объемной скорости 2060 (а), 620 ч⁻¹ (б).

$$m_3 = \frac{1}{1 - \alpha_1^3 \omega \gamma x} [(1 - \omega \alpha_1) \alpha_1^2 x + (1 - \alpha_2) \alpha_2^2 (1 - x)], \quad (2в)$$

$$m_n = \frac{1}{1 - \alpha_1^3 \omega \gamma x} [(1 - \alpha_1) \omega \alpha_1^{n-1} (1 + \gamma) x + (1 - \alpha_2) \alpha_2^{n-1} (1 - x)], \quad (2г)$$

где $n \geq 4$, m_n – мольная доля продукта, содержащего n атомов углерода, x – доля углеводородов, об-

разующихся из A_n -интермедиатов, без учета ее изменения в результате димеризации этилена

$$x = r'_0 / (r'_0 + r''_0) = r'_0 / (r_0 + r),$$

γ – отношение количества C_{4+} -углеводородов, образующихся в результате димеризации этилена к количеству этих же продуктов, получающихся из A_3 -интермедиата,

$$\gamma = \frac{r}{r'_{p3}} = \frac{r}{\omega \alpha_1^3 r'_0},$$

ω – параметр, учитывающий различие в вероятностях роста цепи для $A_1(\alpha_1^{(1)})$ и A_n -интермедиатов при $n \geq 2$ (α_1) вследствие различия в механизмах стадий обрыва цепи, ведущих к образованию метана и высших углеводородов [14],

$$\omega = \alpha_1^{(1)} / \alpha_1. \quad (3)$$

Очевидно, что такая математическая модель, по крайней мере формально, применима и для описания ММР углеводородов, получающихся по (II).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1–3 приведены ММР углеводородов, получающихся в присутствии Co/SiO₂Zr(IV)-катализатора при различных давлениях и объемных скоростях. Из рисунков видно, что во всех случаях они хорошо описываются уравнениями (2) при значениях параметров, представленных в таблице. Следовательно, молекулярно-массовые распределения углеводородов удовлетворяют как схеме (I), так и (II). Значения вероятностей роста цепи C–C-связей по различным маршрутам, рассчитанные по (2) практически совпадают со значениями, рассчитанными на основании молекулярно-массовых распределений C_{4+} -углеводородов по методу, предложенному ранее [5, 6]. Это свидетельствует о том, что кроме димеризации этилен практически не подвергается другим вторичным превращениям. Применение такого метода позволяет легко рассчитать погрешности определения α_1 и α_2 по программе Origin (50)2.

Из таблицы видно, что вероятности роста цепи α_1 и α_2 зависят от давления и объемной скорости. Различие в вероятностях роста цепи может быть истолковано как результат изменения поверхностных концентраций соединений, участвующих в обрыве и (или) росте цепи при варьировании давления и объемной скорости, исходя как из первой, так и из второй схем механизма. Однако зависимость отношения β_1/β_2 от условий ведения процесса при постоянной температуре свидетельствует о том, что причина существования двух значений вероятности роста цепи состоит в том, что синтез ФТ протекает одновременно через два ти-

па интермедиатов, т.е. по двум различным механизмам.

Исследование гидрирования монооксида углерода в присутствии нанесенного на силикагель кобальтового катализатора, на поверхности которого предварительно был отложен изотоп ^{13}C углерода, показало, что последний входит только в часть образующихся продуктов [15]. Это свидетельствует о том, что углеводороды могут образовываться как по полимеризационному (карбидному) механизму [13,16], так и через кислородсодержащие структуры, по гидроконденсационному или механизму внедрения СО по металлу-углеродной связи [13]. Однако механизм внедрения СО предполагает, что рост цепи протекает через образование металл-алкильных комплексов, которые являются и интермедиатами полимеризационного механизма [16]. Поэтому одновременный рост цепи по полимеризационному механизму и механизму внедрения СО не даст двух значений вероятности продолжения цепи, что наблюдается на кобальтовых катализаторах, нанесенных силикагель и другие носители [7], при 473 К и выше. Поэтому существование двух значений вероятности роста цепи объясняется, скорее всего, тем, что синтез Фишера-Тропша может одновременно протекать как по полимеризационному, так и по гидроконденсационному механизмам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson R.B.* // *Catalysis.* / Ed. by P.H. Emmet. N.Y.: Reinhold Publ. Corp., 1956) V. IV. P. 373.
2. *Huff G.A., Satterfield C.N.* // *J. Catalys.* 1984. V. 85. № 2. P. 370.
3. *Глебов Л.С., Клизгер Г.А.* // *Успехи химии.* 1994. Т. 63. № 2. С.192.
4. *Tau L.-M., Dabbagh H., Bao S., Davis B.H.* // *Catalys. Letters.* 1990. V. 7. P. 127.
5. *Якубович М.Н., Чернобаев И.И., Трипольский А.И. и др.* // *Теорет. и эксперим. химия.* 1997. Т. 33. № 1. С. 49.
6. *Якубович М.Н., Чернобаев И.И., Павленко Н.В.* // Там же. 1996. Т. 32. № 5. С. 300.
7. *Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A.* // *J. Catalys.* 1992. V. 137. № 1. P. 212.
8. *Якубович М.Н., Чернобаев И.И., Павленко Н.В.* // *Теорет. и эксперим. химия.* 1998. Т. 34. № 5. С. 290.
9. *Herington E.F.G.* // *Chem. Ind.* 1946. P. 347.
10. *Friedel R.A., Anderson R.B.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1950. V. 72. P. 1212, 2307.
11. *Satterfield C.N., Huff G.A.* // *J. Catalys.* 1982. V. 73. P. 187.
12. *Якубович М.Н.* // *Журн. физ. химии.* В печати.
13. *Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С.* *Химия каталитического гидрирования.* М.: Мир, 1987. 245 с.
14. *Якубович М.Н., Чернобаев И.И., Павленко Н.В.* // *Теорет. и эксперим. химия.* 1999. 35. № 5. С. 44.
15. *Biloen P., Helle J.N., Sachtlar W.M.H.* // *J. Catal.* 1979. V. 58. P. 95.
16. *Brady R., Pettit R.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103. № 5. P. 1287.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.64:532.135

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ НА ПРОЦЕСС СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ, ПОДВЕРГНУТОМ ПЛАСТИЧЕСКОМУ ДЕФОРМИРОВАНИЮ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2002 г. В. А. Жорин*, М. Р. Киселев**, В. И. Ролдугин**

Российская академия наук

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

***Институт физической химии, Москва*

Поступила в редакцию 02.11.2000 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы смеси полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с частицами молекулярных кристаллов, металлов, ионных соединений, подвергнутые пластической деформации при давлении 2 ГПа на аппарате высокого давления типа наковальни Бриджмена. Отмечено, что на термограммах смесей проявлялись эндотермические процессы в области температур 40–90°C, связанные, по-видимому, с плавлением мелких кристаллитов. В случае смесей ПЭВП с частицами оксидов и солями металлов плавление кристаллической фазы полимера описывалось бимодальной термограммой. Установлены особенности термограмм, связанные с метастабильным состоянием полимера, которые исчезали при отжиге образцов до температур выше температуры плавления ПЭВП.

Надмолекулярная структура полимеров во многом определяет их свойства, поэтому изучение влияния различных факторов на процесс ее формирования представляет большой интерес. Хорошо известно, что скорость изменения температуры полимерного расплава – закалка или отжиг – играет решающую роль в формировании надмолекулярной структуры полимеров. Установлено влияние магнитного и электрического полей на процесс структурообразования полимеров при охлаждении расплавов [1]. Обнаружено также, что импульсные магнитные поля, приложенные к образцам при температуре $\approx 20^\circ\text{C}$, изменяют микротвердость полиметилметакрилата [2]. Таким образом, даже в обычных условиях разнообразные электрофизические воздействия в процессе формирования надмолекулярной структуры полимеров оказывают существенное влияние на их свойства.

Надмолекулярную структуру полимеров можно существенно изменить и при помощи различного рода механических воздействий. Одним из эффективных методов при этом является пластическое деформирование под высоким давлением на аппаратуре типа наковальни Бриджмена, которая позволяет разбивать в исследуемых материалах гигантские деформации. Большие суммарные деформации можно реализовать в твердых телах и при обычных способах воздействия – размоле, прокатке, вытяжке и т.д. Однако во всех этих слу-

чаях деформирование является многостадийным: после сравнительно небольших деформаций следует период релаксации и общая величина деформации достигается таким образом путем последовательного повторения этих циклов. На аппаратуре же типа наковальни большие степени деформации достигаются за один цикл в условиях непрерывающегося воздействия высокого давления.

Воздействие высокого давления на полимеры проявляется в том, что при сжатии возрастает предел текучести, увеличивается в два–три раза диэлектрическая проницаемость, снижается подвижность сегментов макромолекул, при этом происходит увеличение характеристических температур стеклования t_g и плавления $t_{пл}$. Так, например, полиэтилен, в обычных условиях находящийся в высокоэластическом состоянии, уже при давлении 1 ГПа находится в стеклообразном состоянии. Таким образом, деформирование при высоком давлении даже полимеров с низкой t_g может в реальности осуществляться в стеклообразном, а не в высокоэластическом состоянии, как это происходит в обычных условиях при традиционных методах воздействия.

При деформировании, несмотря на воздействие высокого давления, в веществах реализуется чрезвычайно высокая подвижность структурных элементов на уровне, близком к низкомолекулярным веществам к атомно-молекулярному и в по-

лимерах к сегментальному [3]. Это вызывает интенсивное перемешивание компонентов в многофазных системах. В процессе деформирования происходит образование свежесформированных поверхностей, обладающих целым комплексом необычных свойств. По этой причине обработка под давлением многофазных систем, компоненты которых в обычных условиях из-за большой разницы в механических свойствах не удается подвергнуть совместному деформированию, представляет большой интерес. И в этих условиях может быть реализовано необычное межфазное взаимодействие. На возможность протекания процессов подобного рода указывают результаты обработки под давлением смесей полиэтилена (ПЭ) и порошкообразной меди: в исходных смесях частицы меди были покрыты слоем оксида, а после пластического деформирования в образцах можно было наблюдать свежесформированную поверхность меди.

В [4] было установлено, что в результате обработки под давлением ПЭВП энтальпия плавления полимера возрастала на 40%. Установленный эффект не был связан с увеличением степени кристалличности в обычном рентгеноструктурном смысле: увеличение энтальпии плавления связывали с перестройкой аморфной фазы в результате пластического деформирования под давлением.

Изменение надмолекулярной структуры достаточно четко проявляется в термодинамических свойствах полимеров. Представляет интерес проследить за изменением термодинамических характеристик полимера при варьировании условий, в которых проводится его деформирование при высоких давлениях. Эффективным способом изменить условия формирования надмолекулярной структуры в полимере является введение в исследуемый полимер мелкодисперсных наполнителей различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе методом ДСК исследовали ПЭВП, в которой вводили 80 вес. % различных компонентов, последние были выбраны таким образом, чтобы охватить все виды связей, характерных для твердых тел. Мы приводим данные для этого весового состава, поскольку он является в среднем "оптимальным" для всех исследованных систем. Обсуждаемые ниже эффекты, естественно, зависят от концентрации вводимого наполнителя. Однако в данной работе мы эту зависимость обсуждать не будем. Она характеризуется достаточно интересными закономерностями, чтобы им была посвящена специальная статья. Использовались вещества со слабым ван-дер-ваальсовским взаимодействием (ферроцен, акриламид), вещества, проявляющие более сильные взаимодействия за счет образования водородных связей (фумаро-

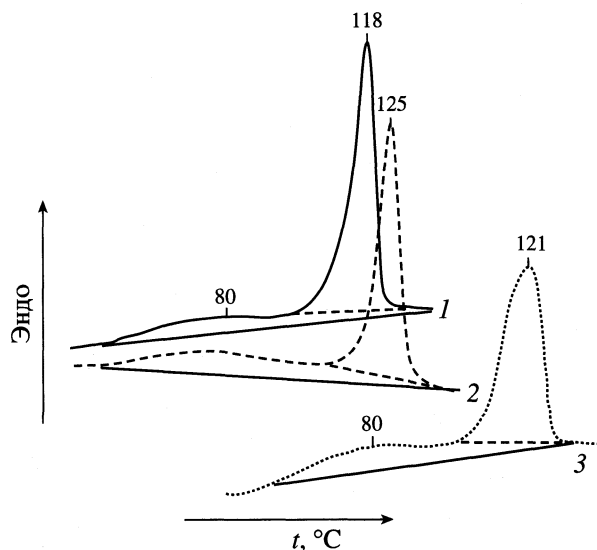


Рис. 1. Термограммы смесей ПЭВП с ферроценом (1), фумаровой кислотой (2), пентаэритритом (3).

вая кислота, четырехатомный спирт – пентаэритрит); полимеры – целлюлоза, поликарбонат, полифениленоксид; металлы – Mg, Sn; соединения со слоистой структурой, имеющие сильную межатомную связь внутри слоя и слабую межслоевую связь, – C, MoS₂, BN; соединения с ионной связью – соли NaCl, KCrO₇ и оксиды GeO, CaO, TiO₂, Fe₂O₃. Обработку смесей проводили на установке высокого давления типа наковален Бриджмена при давлении 2 ГПа и температуре ≈20°C. Для создания давления использовали наковальни из закаленной стали ХГВ с диаметром рабочих поверхностей 20 мм. Анализ образцов массой 50 мг проводили на автоматическом калориметре МАС-ДСМ-2, скорость подъема температуры и охлаждения составляла 8°C/мин. Точность определения интегральных тепловых характеристик была не ниже 5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены термограммы смесей ПЭВП с ферроценом, фумаровой кислотой и пентаэритритом, на которых четко выделяются два температурных интервала протекания эндотермических процессов. В интервале от 100 до 130°C присутствуют одиночные пики с максимумами при 118–125°C, относящиеся к процессу плавления ПЭВП с энтальпиями соответственно 170, 130 и 110 Дж/г. В случае смесей с пентаэритритом пик плавления значительно уширен и, вероятно, является суперпозицией двух близко расположенных пиков. Интересно отметить, что в смесях ПЭВП + 80% ПЭНП энтальпия плавления составляла 80 Дж/г.

Таким образом, процессы перестройки аморфной фазы, протекающие при пластическом де-

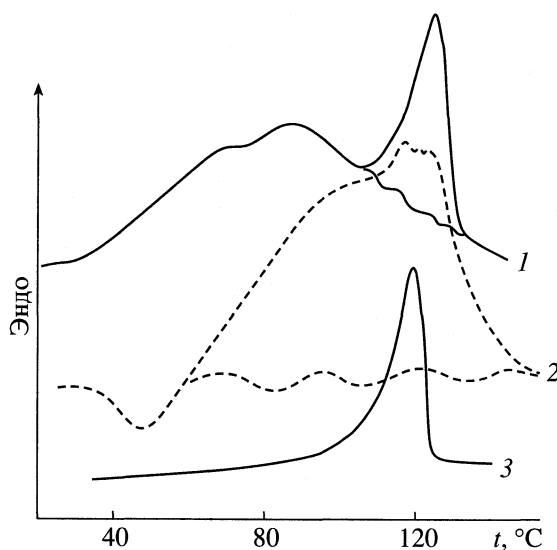


Рис. 2. Термограммы смесей с бромкрезоловым пурпурным (1), акриламидом (2), повторный нагрев образца 1 (3).

формировании под давлением, сильно зависят от свойств наполнителя – второго компонента смеси, с которым контактирует ПЭВП. Так, ферроцен в силу своего строения практически не взаимодействует с ПЭВП – в этой смеси энтальпия плавления ПЭВП такая же, как и у индивидуального полимера, подвергнутого деформированию под давлением. В фумаровой кислоте и пентаэритрите содержатся функциональные группы, способные образовывать водородные связи, причем в пентаэритрите их больше, чем в кислоте. Следствием этого явилось то, что энтальпия плавления ПЭВП в смесях с кислотой больше, чем в смесях со спиртом. Однако это различие не слишком велико, и для окончательного заключения о влиянии характера функциональных групп, способных образовывать межмолекулярные водородные связи, на процесс формирования надмолекулярной структуры в полимерах, подвергнутых пластическому деформированию, необходимы дополнительные исследования.

При втором нагревании на термограммах образцов в высокотемпературной области присутствуют одиночные узкие пики, смещенные на 5–6°C в сторону низких температур по сравнению с аналогичными пиками, фиксируемыми при первом нагревании. При втором цикле нагревания энтальпии плавления снижались на $\approx 20\%$ по сравнению со значениями, полученными при первом нагревании.

Пики плавления с максимумами при 118–125°C перекрываются с широкими эндотермическими пиками, лежащими в диапазоне от 50 до 130°C. В [5] эндотермические пики в низкотемпературной области, появляющиеся на термограммах

полиолефинов и их смесей, обработанных под высоким давлением, связывали с формированием в полимерах очень мелких кристаллитов. Такие мелкокристаллические образования не регистрировались методом рентгеноструктурного анализа (РСА), т.е. их размеры были меньше 1000 нм, и отжигались уже при первом нагревании в калориметре до температуры плавления основной фазы полимера. В нашем случае низкотемпературные пики также связаны с формированием метастабильной фазы и не регистрировались на термограммах при втором нагревании образца.

Энтальпии эндотермических процессов, протекающих в низкотемпературной области, рассчитанные как разность полной энтальпии (на рис. 1 – выше сплошной базовой линии) и энтальпии плавления основного пика ПЭВП (на рис. 1 выше пунктирной линии), для различных смесей отличаются мало с учетом ошибки при оценке пиков, и их численные значения лежат в интервале 40–60 Дж/г, что составляет 20–50% от энтальпии плавления основной кристаллической фазы ПЭВП. В случае индивидуальных полиолефинов, обработанных под давлением, энтальпии низкотемпературных пиков не превышали 10% от энтальпии плавления кристаллической фазы.

В следующей серии экспериментов были исследованы смеси ПЭВП с бромкрезоловым пурпурным (БКП) и акриламидом; БКП является индикатором, меняющим свою окраску в зависимости от окружающей среды. Изменение окраски означает, что данное соединение перешло в ионную форму. Акриламид является мономером, который легко полимеризуется при пластическом течении под давлением.

Смеси ПЭВП с БКП после обработки под давлением приобретали яркий пурпурный цвет – такую же окраску этот индикатор приобретает в основной среде. Цвет образцов не изменялся по крайней мере в течение нескольких дней. В исходном БКП при 20–200°C никаких тепловых эффектов обнаружить не удалось.

Типичная термограмма смесей ПЭВП–БКП, приведенная на рис. 2, является суперпозицией трех пиков с максимумами при 73, 82 и 123°C. Максимум при 123°C можно с уверенностью отнести к плавлению кристаллической фазы ПЭВП. В данном случае этому процессу соответствует энтальпия 120 Дж/г (оценивали площадь пика под волнистой линией). Интенсивность остальной части эндотермических процессов составляет 380 Дж/г для всей массы образца и, соответственно, в пять раз больше, если пересчитать на массу ПЭВП, что, конечно, является слишком большой величиной.

На рис. 2 приведена также термограмма смеси ПЭВП с акриламидом, на которой можно выделить три максимума при 100, 117 и 123°C. Мак-

симумы при 117 и 123°C, по-видимому, следует отнести к плавлению кристаллической фазы ПЭВП. Оценить энтальпию процесса в данном случае довольно сложно. Суммарная же энтальпия эндотермических процессов, протекающих в образцах, практически такая же, как и в случае смесей ПЭВП–БКП.

В случае смесей ПЭВП–акриламид можно более подробно описать состояние образцов. При пластическом деформировании под давлением акриламид полимеризуется [6] и, несмотря на то, что добавки ПЭВП заметно замедляют процесс [7], при использованных в данной работе условиях обработки (давление 2 ГПа, угол поворота наковальни 1000 град.) конверсия полимера достигала 95%. На термограммах исходного акриламида присутствуют эндотермический пик с максимумом при 84°C и интенсивный экзотермический пик в области температур 130–150°C, относящийся к процессу термической полимеризации мономера.

При обработке мономера под давлением по мере увеличения степени деформации (угла поворота наковален) интенсивности и эндотермического, и экзотермического процессов снижаются, и при конверсиях 50–60% процесс плавления практически не идентифицируется, а процесс полимеризации не идентифицируется при конверсиях 60–70% [8, 9]. Таким образом, эндотермический процесс в широком температурном интервале, перекрывающийся с плавлением ПЭВП, в образцах смесей ПЭВП–акриламид не связан с процессами плавления и термической полимеризации мономера, поскольку при тех конверсиях мономера, которые были достигнуты при обработке под давлением, они на термограммах уже не проявляются.

В [10] было показано, что при обработке под давлением смесей полипропилен–реакционноспособный мономер растущая полимерная цепь может прививаться к полимерной матрице. Образование связей полиэтилен–полиакриламид может изменить энергетику процессов межмолекулярного взаимодействия в аморфной фазе ПЭВП.

Согласно данным РСА, пластическое деформирование под давлением не приводит к сколь-нибудь заметной ориентации полимерных кристаллитов. Однако это не исключает возможной ориентации полимерных цепей в аморфной фазе в плоскости течения. Матрица жесткоцепного полиакриламида, в которой находятся цепи ПЭВП, будет препятствовать протеканию релаксационных процессов в аморфной фазе ПЭВП. Многие данные, полученные при исследовании различных аспектов поведения твердых тел при пластическом деформировании под высоким давлением, свидетельствуют о сильных изменениях межмолекулярного взаимодействия в таких условиях.

Эти изменения проявляются в увеличении напряжения течения по мере возрастания давления, протекании различных химических реакций без инициаторов и катализаторов, увеличении на несколько порядков проводимости и т.д.

Во всех случаях изменения, регистрируемые в материалах при пластическом деформировании, являются обратимыми: после прекращения воздействия в нормальных условиях в материалах либо вообще не удастся зарегистрировать никаких изменений, либо такие изменения невелики. Естественно, исключения составляют те случаи, когда процесс деформирования под давлением сопровождается химическими превращениями с образованием новых веществ.

В случае смесей ПЭВП с ферроценом, фумаровой кислотой и пентаэритритом изменения, возникающие в компонентах смеси при пластическом деформировании под давлением, релаксируют, и на термограммах удастся зарегистрировать лишь слабые эндотермические процессы в низкотемпературной области. В смесях ПЭВП–БКП и ПЭВП–акриламид низкомолекулярные вещества при воздействии высокого давления претерпевают изменения, которые сохраняются при нормальных условиях. Возрастание в этом случае интенсивности эндотермических процессов, возможно, связано с интенсификацией межфазного взаимодействия компонентов смеси при ее пластическом деформировании.

Эндотермические процессы в низкотемпературной области, зафиксированные в смесях ПЭВП–БКП и ПЭВП–акриламид, связаны с существованием метастабильных фаз: они полностью отжигаются в процессе первого нагревания образцов в калориметре, на термограммах второго нагревания присутствуют лишь одиночные пики с максимумами при 118–120°C и энтальпиями 130 и 90 Дж/г, соответственно. Таким образом, в случае образцов ПЭВП–БКП энтальпия плавления кристаллической фазы при первом и втором циклах нагревания практически одна и та же. Это свидетельствует о том, что основные изменения в ПЭВП происходят в аморфной фазе. Уменьшение энтальпии плавления кристаллической фазы ПЭВП в смесях с акриламидом по сравнению со значениями, характерными для исходного ПЭВП, может быть связано с прививкой цепей полиакриламида к цепям ПЭВП и, таким образом, изменением условий кристаллизации полимера из расплава.

Наиболее близким аналогом полиакриламида в свете рассматриваемых вопросов является целлюлоза – жесткоцепной полимер с хорошо развитой системой внутри- и межмолекулярных водородных связей, полностью аморфизирующийся в результате пластического деформирования под давлением [11, 12].

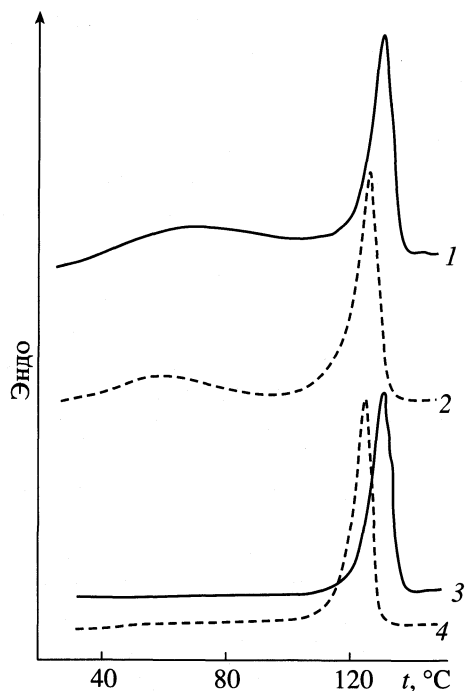


Рис. 3. Термограммы смесей ПЭВП с графитом (1), Si (2), Mg (3), Sn (4).

Термограмма смеси ПЭВП–целлюлоза практически повторяет термограммы смесей ПЭВП – акриламид и по количеству пиков, и по их положению на температурной шкале, и по величине суммарного теплового эффекта. На термограмме второго цикла нагревания смесей ПЭВП–целлюлоза присутствует узкий одиночный пик плавления ПЭВП с максимумом при 120°C и энтальпией 130–140 Дж/г.

При исследовании методом ДСК смесей ПЭВП с полипропиленом и ПЭНП после пластического течения под давлением на термограммах в низкотемпературной области отмечено наличие слабых пиков, соответствующих метастабильной фазе [5]. Представляет интерес исследование смеси ПЭВП с другими полимерами, не содержащими в отличие от полиакриламида и целлюлозы функциональных групп, способных образовывать водородные

связи, и не проявляющими тепловых эффектов в диапазоне температур 20–150°C. Одним из таких полимеров является поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксид (ПФО).

На термограмме смеси ПЭВП–ПФО присутствует широкий пик с максимумом при 122°C, который, по-видимому, следует рассматривать как суперпозицию двух близко расположенных пиков с максимумами при 120 и 125°C и суммарной энтальпией 150 Дж/г. В температурной области 50–100°C в виде широкого пика проявляется эндотермический процесс с энтальпией 50 Дж/г, который регистрируется только при первом нагревании образцов.

Таким образом, в случае смесей ПЭВП с ПФО на термограммах не удастся зарегистрировать интенсивных эндотермических процессов, аналогичных проявляющимся на термограммах смесей ПЭВП с полиакриламидом и целлюлозой.

Обработке под давлением были также подвергнуты смеси ПЭВП с графитом, Si, Mg, и Sn; термограммы этих смесей представлены на рис. 3. Во всех случаях на термограммах четко проявляются пики плавления ПЭВП, положения которых на температурной шкале и энтальпии плавления несколько различаются (табл. 1). Следует, однако, отметить, что эти различия на удивление малы. В случае смесей с C и Mg $t_{пл}$ полимера выше, чем в исходном ПЭВП, и во всех этих смесях $t_{пл}$ при втором цикле нагревания снижается практически на одну и ту же величину – 6°C. При втором цикле нагревания энтальпия плавления ПЭВП во всех смесях снижается на 30 Дж/г.

На термограммах смесей с графитом и Si в низкотемпературной области присутствуют широкие эндотермические пики, соответствующие метастабильной фазе, с энтальпиями ≈ 40 Дж/г. Температурный диапазон, в котором проявляются эти пики, совпадает с температурным диапазоном эндотермических пиков в смесях ПЭВП с органическими соединениями. Совпадали также и численные значения энтальпий эндотермических процессов. Такое совпадение, по-видимому, означает, что преобразование полимерной структуры, протекающее при пластическом деформировании и отвечающее наблюдаемому низкотемпературному эндотермическому пику, если оно действительно возникает, имеет одну и ту же природу и слабо зависит от химической природы наполнителей, введенных в полимер.

В [13] было установлено, что обработка под давлением смесей порфирина с окислами и солями металлов приводит к образованию металлокомплексов порфиринов с конверсиями до 90–95%. Для того чтобы такой процесс мог осуществиться, необходимо иметь в реакционной системе свободные ионы металла. Таким образом, протекание процесса комплексообразования при

Таблица 1. Параметры процесса плавления ПЭВП в смесях с различными элементами после пластического деформирования при давлении 2 ГПа

Элемент	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
	1 нагревание		2 нагревание	
C	133	120	127	90
Si	128	130	122	100
Mg	132	140	126	110
Sn	126	150	122	120

пластическом течении указывает на возможность диссоциации оксидов и солей металлов в таких условиях. Существующие данные о влиянии электрофизических параметров на процесс формирования надмолекулярной структуры полимеров при пластическом течении под высоким давлением позволяют надеяться на получение интересной информации в смесях ПЭВП с диссоциирующими при высоком давлении неорганическими соединениями.

На рис. 4 приведены термограммы смесей ПЭВП с оксидами некоторых металлов. Сразу обращает на себя внимание четко выраженный бимодальный характер плавления ПЭВП в смесях, обработанных под высоким давлением. Более того, на термограммах очень четко проявляется тонкая структура, наиболее ярко выраженная для смесей с TiO_2 . Обращает на себя внимание также тот факт, что пики плавления ПЭВП расположены на $12\text{--}17^\circ\text{C}$ ниже $t_{\text{пл}}$ исходного полимера, а на термограммах не удается зарегистрировать широких эндотермических пиков в низкотемпературной области. Параметры пиков плавления (температуры максимумов и энтальпии) приведены в табл. 2.

На термограммах всех исследованных смесей ПЭВП с оксидами металлов второго цикла нагревания присутствуют узкие одиночные пики с максимумами при $118\text{--}120^\circ\text{C}$ и энтальпиями $140\text{--}150$ Дж/г.

На термограммах смесей ПЭВП с соединениями, характеризующимися ионной связью – NaCl и Ca(OH)_2 после обработки их под давлением, как и в случае смесей с оксидами металлов, отмечаются бимодальные пики, а в случае образцов с NaCl наблюдается тонкая структура пиков в узком температурном диапазоне. Энтальпии пиков плавления для этих двух смесей совпадают и составляют 150 Дж/г; при втором цикле нагрева это значение энтальпии сохраняется, а $t_{\text{пл}}$ составляет $117\text{--}118^\circ\text{C}$.

В случае смесей ПЭВП с NaCl и Ca(OH)_2 на термограммах в низкотемпературной области присутствуют широкие эндотермические пики с энтальпиями 20 и $80\text{--}100$ Дж/г соответственно, которые полностью отжигаются при первом нагревании до температуры выше $t_{\text{пл}}$ полимерной фазы.

Таким образом, процесс формирования надмолекулярной структуры в ПЭВП в смесях с различными веществами, протекающий при пластическом деформировании под давлением, существенно отличается от имеющего место в индивидуальном полимере, подвергнутом аналогичной обработке. Возможные причины изменения структурной организации состоят в следующем. Во-первых, наличие наполнителя предопределяет появление взаимодействия полимер–наполнитель. Это взаимодействие приводит к формированию граничных слоев у межфазных поверхностей. Гранич-

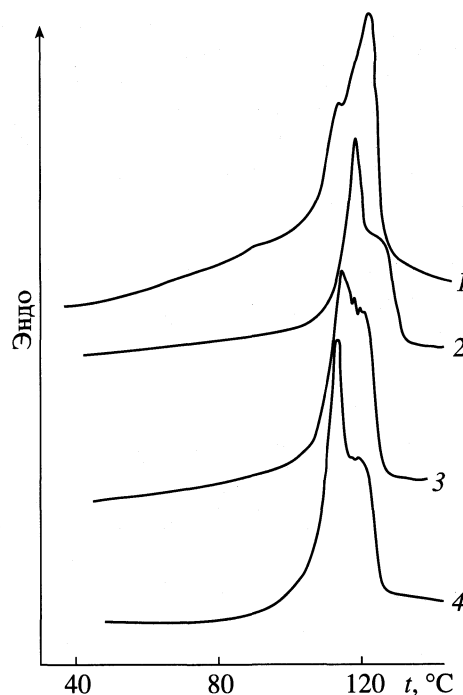


Рис. 4. Термограммы смесей ПЭВП с оксидами металлов: 1 – GeO , 2 – CaO , 3 – TiO_2 , 4 – Fe_2O_3 .

ные слои могут характеризоваться собственной температурой плавления полимера, которая может отличаться на несколько градусов от температуры плавления объемного ПЭВП. Об их существенном вкладе говорят, в частности, раздваивающиеся пики плавления ПЭВП. Введение наполнителя открывает путь к образованию в условиях деформирования под высоким давлением необычных соединений, являющихся по своей природе метастабильными в обычных условиях. Такие соединения способны более радикально изменить температуру плавления полимера, что выражается в размытии основного пика плавления ПЭВП.

Более интересным и загадочным является наличие низкотемпературного эндотермического пика. Его появление говорит о том, что наполнитель способствует формированию неравновесных структур, которые, естественно, должны быть приписаны к граничным слоям, также являются метаста-

Таблица 2. Температуры (t_1 и t_2 , $^\circ\text{C}$) и энтальпии ($\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г) плавления ПЭВП в смесях с различными оксидами после обработки под давлением

Оксид	t_1	t_2	$\Delta H_{\text{пл}}$
GeO	113	122	160
CaO	118	125	150
TiO_2	113	120	150
Fe_2O_3	113	120	190

бильными и обладают так называемой “энергией напряжения” [14]. Эндотермичность низкотемпературного пика говорит о том, что этой неравновесной структуре отвечает более упорядоченное расположение полимерных молекул. Большая же упорядоченность, возможно, связана с усилением межфазных взаимодействий на свежееобразованной поверхности частиц наполнителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-33099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молчанов Ю.М., Кисис Э.Р., Родин Ю.П. // Механика полимеров. 1973. № 4. С. 737.
2. Головин Ю.И., Моргунов Р.Б., Лискутин С.Ю. // Высокомолекуляр. соединения. 1998. Т. 40 Б. № 2. С. 373.
3. Жорин В.А. // Там же. 1994. Т. 36 А. № 4. С. 559.
4. Жорин В.А., Свистунов В.С., Зеленецкий А.Н. и др. // Там же. 1999. Т. 41 А. № 4. С. 687.
5. Жорин В.А., Годовский Ю.К. // Там же. 1982. Т. 24А. № 5. С. 953.
6. Капустян В.М., Жаров А.А., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. № 3. С. 627.
7. Жорин В.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23А. № 8. С. 1816.
8. Жорин В.А., Исаев А.Ф., Сапрыгин О.Н., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 1. С. 132.
9. Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Свистунов В.С. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2001. В печати.
10. Жорин В.А., Крючков Н.Н., Ениколопан Н.С. // Там же. 1985. Т. 27Б. № 3. С. 209.
11. Жорин В.А., Марченко Г.Н., Жбанков Р.Г. и др. // Там же. 1986. Т. 18Б. № 9. С. 712.
12. Гравитис Я.Н., Богданов А.Ю., Кокоревич А.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 6. С. 141.
13. Жорин В.А., Никофоров Г.А., Христюк А.Л., Ениколопан Н.С. // Там же. 1983. Т. 271. № 3. С. 650.
14. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.12:542.943.7:546.181.1

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ ФОСФИДА ЦИНКА В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА МЕДИ(II)

© 2002 г. **Я. А. Дорфман, Ж. У. Ибраимова, Г. С. Полимбетова***Министерство образования и науки Республики Казахстан**Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы*

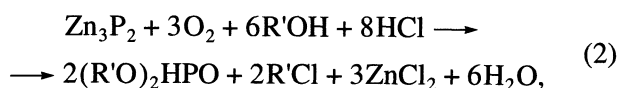
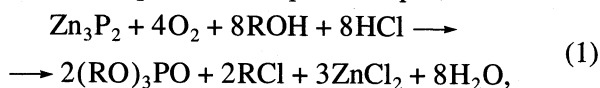
Поступила в редакцию 21.12.2000 г.

Установлено, что в спиртовом растворе CuCl_2 под действием кислорода при 30–60°C с высокой скоростью и селективностью протекает реакция окислительного алкоксилирования Zn_3P_2 с образованием ценных эфиров фосфорной и фосфористой кислот. Отмечено, что в зависимости от природы спирта получаются два продукта – триалкилфосфаты $(\text{RO})_3\text{PO}$ и диалкилфосфиты $(\text{RO})_2\text{HPO}$. Вода способствует образованию диалкилфосфатов $(\text{RO})_2(\text{HO})\text{PO}$. Изучены кинетика, механизм и найдены оптимальные условия новой каталитической реакции. Установлено, что реакция осуществляется в топахимическом режиме по раздельному окислительно-восстановительному механизму.

В промышленности эфиры фосфорной кислоты получают из высоковалентных соединений фосфора (PCl_3 , PCl_5 , POCl_3) путем заместительного Р–О-сочетания их со спиртами [1–3]. Эти методы синтеза многостадийны и трудоемки. Стартовые фосфорилирующие агенты получают путем предварительного окисления P_4 токсичным хлором. Разработка прямых методов получения фосфорорганических соединений (ФОС) из фосфора или его низковалентных соединений актуальна и важна как в технологическом, так и в экологическом плане [4]. Цель настоящей работы – исследование кинетики и механизма реакции окислительного алкоксилирования фосфида цинка (Zn_3P_2) в спиртовом растворе хлорида меди(II).

Фосфиды переходных металлов из-за относительной инертности чрезвычайно редко используются в органическом синтезе [5–7]. Слабая активность их в органических реакциях обусловлена высоким σ - и слабым n -характером граничных орбиталей [7]. Поэтому гомолитические процессы идут при повышенных температурах или в присутствии радикалов [8], а гетеролитические односторонние реакции нуждаются в участии сильных электрофилов и нуклеофилов [5–7].

Нами впервые показано, что в присутствии катализатора – хлорида меди(II) инертный фосфид цинка становится более реакционноспособным и вступает в окислительно-восстановительные реакции с кислородом в спиртовой среде:



где $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, i\text{-Bu}, i\text{-Am}$; $\text{R}' = i\text{-Pr}$.

Реакции (1), (2) протекают быстро и селективно в мягких условиях (30–60°C, 10^4 – 10^5 Па O_2). Продуктами новой реакции Р–О-сочетания Zn_3P_2 со спиртами являются триалкилфосфаты (1) и диалкилфосфиты (2), которые применяются в качестве экстрагентов редких и радиоактивных элементов, ингибиторов коррозии металлов и горения полимеров, присадок к горючесмазочным материалам, биологически активных веществ и медицинских препаратов [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные, промежуточные, побочные соединения и конечные продукты окислительного алкоксилирования Zn_3P_2 в присутствии CuCl_2 анализировали методами ЯМР ^{31}P -спектроскопии (“Bruker WP-80”), ИК-спектроскопии (“Specord IR-75”), газожидкостной хроматографии (ГЖХ) (“Chrom-5”). Спектры ЯМР ^{31}P растворов, содержащих органические соединения фосфора, записывали после восстановления Cu(II) до Cu(I) сульфитом натрия и осаждения Cu(I) иодидом калия. В качестве внешнего стандарта использовали 85%-ный водный раствор фосфорной кислоты [9]. Выходы продуктов определяли по относительным интегральным интенсивностям сигналов.

Хроматографический анализ триалкилфосфата и диалкилфосфита после удаления солей меди путем осаждения бикарбонатом натрия и последующей экстракцией гептаном осуществляли с применением пламенно-ионизационного детектора в программируемом режиме термостата колонок от 85 до 235°C, при скорости газа-носителя 30 мл/мин и температуре испарителя 280°C. Продукты разделяли на стеклянной колонке (3.0 мм × 3.5 м), заполненной хроматоном-N, пропитан-

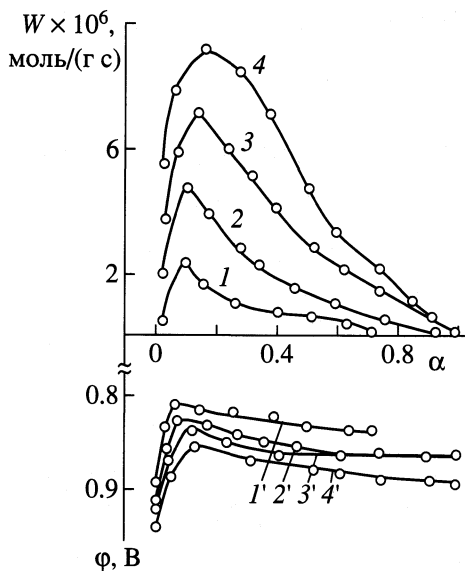


Рис. 1. Конверсионные и потенциметрические кривые окисления фосфида цинка кислородом в изо-пентанольном растворе CuCl_2 при 60°C ; $i\text{-AmOH}$ — 9.24 моль/л, O_2 — 1×10^5 Па, Zn_3P_2 — 0.1 г, CuCl_2 (моль/л): 1, 1' — 0.37; 2, 2' — 0.74; 3, 3' — 1.12; 4, 4' — 1.49.

ным апиезоном L (5%). Побочные неорганические фосфаты определяли спектрофотометрическим методом (СФ-56) в виде окрашенных комплексов ванадомolibдофосфата [10]. Фосфорорганические продукты были выделены из опытных растворов путем вакуумной отгонки при 1–10 мм рт. ст. и идентифицированы по температурам кипения, показателям преломления, ИК-, ЯМР ^{31}P -спектрам, ГЖХ. Основные физические константы выделенных продуктов соответствовали справочным данным.

Методами рентгеноспектрального микроанализа (Superprobe-733) и лазерного микроанализа (ЛМА-1) показано, что содержание примесей в исходном образце Zn_3P_2 составляет не более 1%. Удельная поверхность Zn_3P_2 , измеренная счетчиком Коултера, равна $0.096 \text{ м}^2/\text{г}$. Спирты очищали и сушили кипячением над CaO с последующей перегонкой [11]. Удаление гидратной воды из $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводили в сушильном шкафу при 100°C в течение 5 ч. Редокс-потенциал пары Cu(II)/Cu(I) измеряли по методике [12] с помощью устройства, состоящего из платинового и каломельного электродов со шлифом, смоченным раствором KCl , в качестве электролитического ключа и милливольтметра рН-121.

Реакцию исследовали в нестационарном режиме волюмометрическим методом на термостатированной установке с интенсивно встряхиваемым реактором, снабженным потенциметрическим устройством и бюреткой для измерения объема поглощенного кислорода. Опыты проводили следующим образом. В реактор объемом 150 мл за-

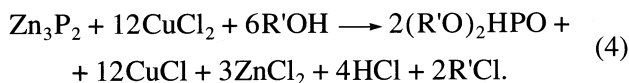
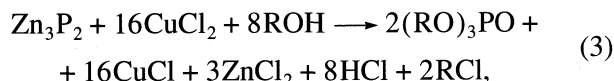
ливали 10 мл спирта, засыпали CuCl_2 , продували кислородом или кислород-аргоновой смесью, нагревали реактор до температуры опыта и встряхивали до установления начального редокс-потенциала раствора. Затем останавливали реактор и в токе O_2 или Ar вносили Zn_3P_2 и заново включали электромотор. Момент начала встряхивания принимали за начало опыта. В течение опыта непрерывно измеряли объем поглощенного из бюретки кислорода и отношение Cu(II)/Cu(I) . Когда скорость поглощения O_2 падала ниже 0.1 мл/мин, реакцию считали законченной, раствор из реактора сливали и анализировали. В инертной атмосфере (в Ar) за скоростью реакции и степенью превращения Zn_3P_2 следили по накоплению продукта и расходу CuCl_2 . Для этого из реактора периодически отбирали пробы для анализа реагирующей системы на содержание исходных, промежуточных и конечных соединений. Относительная ошибка измерения скорости реакции составляла 5–10%.

Экспериментальные данные оформляли в виде кинетических (W – τ), конверсионных (W – α), потенциметрических (ϕ – τ , ϕ – α) кривых, где W — скорость реакции, моль/(г с); τ — время, мин; α — степень превращения Zn_3P_2 , доли единицы; ϕ — редокс-потенциал системы, пересчитанный по водородной шкале, В. Расчет концентрации растворенного O_2 проводили по закону Генри с учетом изменения растворимости O_2 в зависимости от состава раствора и температуры [13].

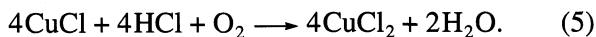
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью установления кинетики и механизма реакции окислительного алкоксилирования Zn_3P_2 в присутствии CuCl_2 , выбора оптимальных условий изучали влияние концентраций всех компонентов каталитической системы Zn_3P_2 – ROH – $\text{O}_2(\text{Ar})$ – CuCl_2 – HCl , а также температуры на скорость и селективность процесса.

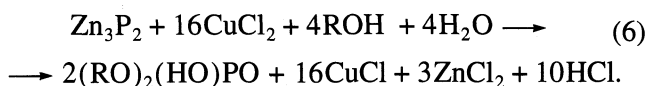
Внесение Zn_3P_2 в спиртовой раствор CuCl_2 приводит к резкому смещению редокс-потенциала Cu(II) в катодную сторону от 0.95 до 0.8 В. Одновременно происходит снижение давления в замкнутой системе, начинается поглощение O_2 , и в ходе опыта редокс-потенциал системы постепенно возвращается в анодную область (рис. 1, 2). Скорость реакции незначительная в начале опыта, быстро увеличивается, проходит через максимум и постепенно снижается до нуля. Реакции (1), (2) не идут без CuCl_2 (рис. 1–3), участие которого заключается во взаимодействии с Zn_3P_2 в спиртовой среде с образованием $(\text{RO})_3\text{PO}$, $(\text{R'O})_2\text{HPO}$



Кислород быстро окисляет образующиеся хлориды Cu(I) до хлоридов Cu(II) и CuCl_2 возвращается в каталитический цикл:



Примеси воды вызывают побочный процесс окислительного гидроксирования Zn_3P_2 до диалкилфосфата $(\text{RO})_2(\text{HO})\text{PO}$



Представленная выше картина изменения скорости реакции и редокс-потенциала типична для топохимических реакций в системах твердый реагент – твердый продукт [14, 15]. Она обусловлена локализацией реакции на поверхности раздела твердых фаз реагента Zn_3P_2 и продукта CuCl . Появление первых молекул CuCl , а затем фазы CuCl приводит к формированию развитой межфазной поверхности с большим числом активных центров. Поверхность раздела твердых фаз Zn_3P_2 – CuCl возрастает до тех пор, пока не сформируется сплошной слой CuCl . При этом величина межфазной поверхности, количество адсорбированных молекул CuCl и скорость реакции окислительного алкоксилирования Zn_3P_2 достигает максимума. Снижение скорости реакции после максимума обусловлено сокращением поверхности раздела фаз Zn_3P_2 – CuCl вследствие расхода Zn_3P_2 и возникновением диффузионного сопротивления для реактантов (ROH , CuCl_2 , O_2) в слое CuCl . Такой процесс описывается топохимической кинетикой [14]:

$$W_{\text{уд}} = 2W_{\text{макс}}/\pi g s, \quad (7)$$

где $W_{\text{уд}}$ и $W_{\text{макс}}$ – удельная и максимальная скорость реакции, моль/ м^2 с и моль/с соответственно; $\pi = 3.14$; g – навеска Zn_3P_2 , г; s – удельная поверхность Zn_3P_2 , $\text{м}^2/\text{г}$.

Нами установлено, что удельная скорость реакции возрастает при увеличении концентрации ROH в интервале 2.77–9.24 моль/л, O_2 – 1.34×10^{-3} – 4.46×10^{-3} моль/л, CuCl_2 – 0.37–1.12 моль/л и температуры, не зависит от количества Zn_3P_2 (0.05–0.3 г) и проходит через максимум при варьировании концентрации LiCl от 0.3 до 1.2 моль/л (таблица). Значение $W_{\text{уд}}$ уменьшается с ростом молекулярной массы, разветвленности спиртов и понижением их кислотности в ряду $\text{EtOH} > \text{PrOH} > \text{BuOH} > i\text{-PrOH} > i\text{-BuOH} > i\text{-AmOH}$, величина pK_a которых изменяется от 15 до 19. По данным хроматографического анализа, ИК-, ЯМР³¹P-спектроскопии из первичных спиртов и Zn_3P_2 получают триалкилфосфаты $(\text{RO})_3\text{PO}$, а из вторичного спирта ($i\text{-PrOH}$) – диалкилфосфит ($i\text{-PrO}$)₂НРО. Как видно из таблицы, выход продуктов в оптимальных условиях достигает 70–90%. Добавка H_2O и LiCl приводит к понижению выхода $(\text{RO})_3\text{PO}$ и ($i\text{-PrO}$)₂НРО до ~11% и способствует образованию

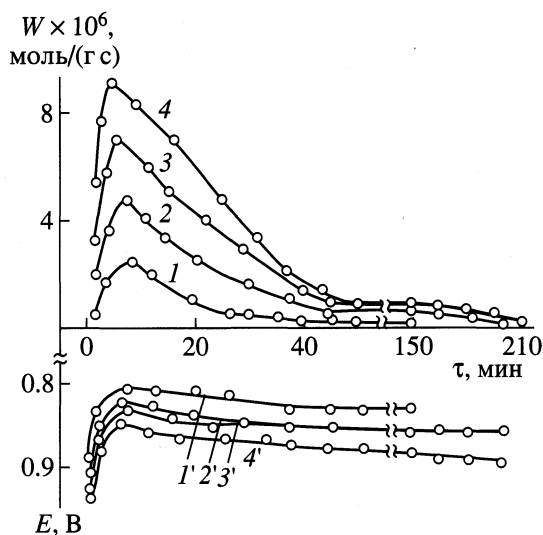


Рис. 2. Кинетические и потенциметрические кривые окисления фосфида цинка кислородом в *изо*-пентанольном растворе CuCl_2 при 60°C: условия см. рис. 1.

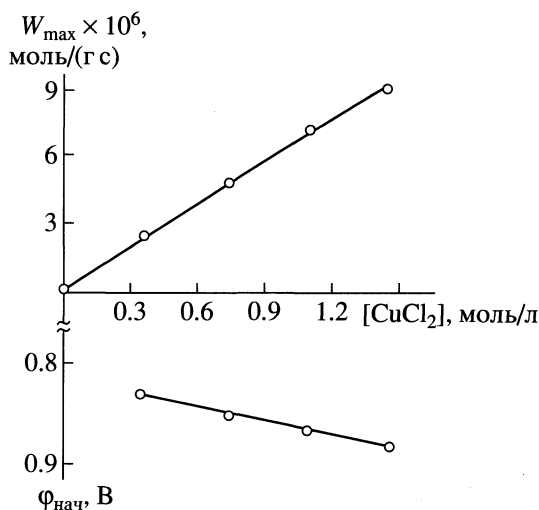


Рис. 3. Зависимости максимальной скорости реакции от концентрации CuCl_2 при 60°C: Zn_3P_2 – 0.1 г, O_2 – 1×10^5 Па, $i\text{-AmOH}$ – 9.24 моль/л.

диалкилфосфата $(\text{RO})_2(\text{HO})\text{PO}$ по реакции (6). Кислота положительно влияет на скорость реакции (1), (2) и степень превращения Zn_3P_2 . В атмосфере кислорода и в инертной среде получают одни и те же продукты (таблица).

В спектрах ЯМР³¹P триалкилфосфат характеризуется химическим сдвигом в области (0 ± 1) м.д., диалкилфосфит и диалкилфосфат – в областях (4 ± 1) и (-4 ± 1) м.д. соответственно [9]. ИК-спектры полученных $(\text{RO})_3\text{PO}$ имеют типичные полосы поглощения групп $\text{P}=\text{O}$ (1260 – 1285 см^{-1}) и $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ (1020 – 1045 см^{-1}), которые соответствуют справочным данным [16].

Полученные экспериментальные результаты, кинетические, физико-химические и квантово-

Окисление Zn_3P_2 кислородом в спиртовых растворах $CuCl_2$ ($O_2 - 1 \times 10^5$ Па, $Zn_3P_2 - 0.1$ г)

Состав раствора, моль/л			$t, ^\circ\text{C}$	$W_{\text{уд}} \times 10^5,$ моль/(м ² с)	η_1	η_2
ROH	CuCl ₂	БП				
<i>i</i> -BuOH 10.83	1.12 ^a	[Zn ₃ P ₂], г 0.05 0.1 0.2 0.3	50	4.8 4.6 4.6 4.4	80.3 85.0 80.5 59.3	19.7 15.0 19.5 30.7
<i>i</i> -AmOH 9.24	1.49	[O ₂] × 10 ³ , М 1.34 2.23 3.57 4.46	60	1.8 3.0 4.8 6.0	55.3 68.1 76.0 92.8	44.7 31.9 24.0 7.2
<i>i</i> -AmOH 9.24	1.49	[<i>i</i> -AmOH], М 2.77 4.62 6.47 9.24	60	2.2 3.3 4.9 6.0	40.0 62.7 80.0 92.8	60.0 37.3 20.0 7.2
<i>i</i> -BuOH 10.83	1.12	[HCl], М 0 0.3 0.6 0.9	50	3.3 4.6 5.8 7.0	90.3 85.0 70.4 53.0	9.7 15.0 29.6 47.0
<i>i</i> -BuOH 10.83	1.12	[LiCl], М 0.3 0.6 1.2	50	3.7 4.2 4.0	52.0 36.3 24.0	48.0 63.7 24.0
<i>i</i> -BuOH 10.83	1.12	[H ₂ O], М 0.055 0.55	50	3.9 3.1	42.5 11.0	57.5 89.0
В атмосфере аргона						
<i>i</i> -BuOH 10.83	1.12	[CuCl ₂], М 0.37 0.74 1.12	50	1.6 2.5 4.6	47.6 72.0 84.5	52.4 28.0 15.5
<i>i</i> -BuOH 10.83	1.12	$t, ^\circ\text{C}$ 30 40 50		1.1 3.0 4.6	70.0 86.0 84.5	30.0 14.0 15.5
<i>i</i> -PrOH 13.08		[CuCl ₂], М 0.37 0.74 0.92 1.12	50	1.1 2.1 2.9 3.7	35.5 ^б 48.0 ^б 76.6 ^б 82.3 ^б	64.5 ^б 52.0 ^б 23.4 ^б 17.7 ^б

Обозначения: η_1 и η_2 – выход $(RO)_3PO$ и $(RO)_2(OH)PO$, % соответственно; в случае *i*-PrOH продуктами являются $(i-PrO)_2HPO$ (^б) и $(i-PrO)_2(OH)PO$ (^в); ВП – варьируемый параметр; ^a – $c_{HCl} = 0.3$ моль/л, в остальных случаях $c_{HCl} = 0$.

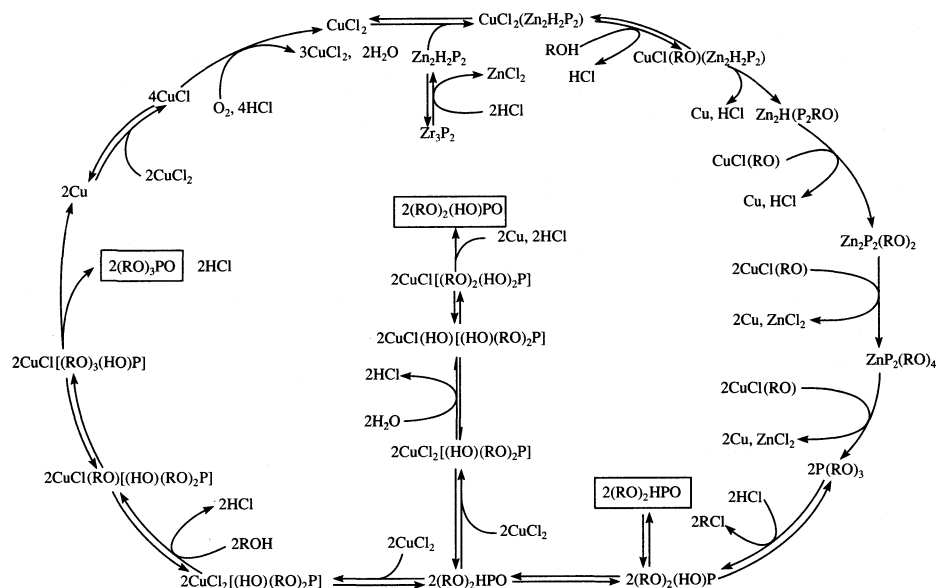


Рис. 4. Основные стадии, промежуточные соединения и конечные продукты реакции окислительного алкоксилирования Zn_3P_2 в спиртовом растворе $CuCl_2$.

химические исследования, литературные данные [1–5, 17] позволили нам установить, что топохимические реакции окисления Zn_3P_2 кислородом в спиртовых растворах $CuCl_2$ (1), (2) протекают по раздельному механизму и состоят из двух ключевых стадий: восстановления $Cu(II)$ фосфидом цинка до $Cu(I)$ с образованием ФОС согласно (3), (4) и окисления $Cu(I)$ кислородом до $Cu(II)$ согласно (5). На основании предлагаемого механизма выведено кинетическое уравнение реакций (1), (2):

$$W_{уд} = \frac{k_1 k_2 [CuCl_2][ROH][O_2]}{k_1 [CuCl_2][ROH] + k_2 [O_2]}, \quad (8)$$

где k_1 – константа скорости восстановления $Cu(II)$ фосфидом до $Cu(I)$, $л^2/(моль м^2 с)$; k_2 – константа скорости окисления $Cu(I)$ кислородом до $Cu(II)$, $л/(м^2 с)$; $[CuCl_2]$, $[ROH]$, $[O_2]$ – концентрации $CuCl_2$, спирта и O_2 в растворе, моль/л.

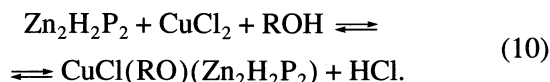
Путем графического решения (8) найдены значения k_1 и k_2 , которые зависят от температуры и состава раствора. При $50^\circ C$ в $iPrOH$ величины $k_1 = 2.5 \times 10^{-6} л^2/(моль м^2 с)$, $k_2 = 1.7 \times 10^{-2} л/(м^2 с)$; $E^\ddagger = 61$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -115$ Дж/(моль К). При $60^\circ C$ в $iAmOH$ значения $k_1 = 5.5 \times 10^{-6} л^2/(моль м^2 с)$, $k_2 = 2.5 \times 10^{-2} л/(м^2 с)$; $E^\ddagger = 80$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -65$ Дж/(моль К).

Низкие значения энергии активации ($E^\ddagger$), отрицательные величины энтропии активации ($\Delta S^\ddagger$) свидетельствуют о координационном механизме реакции алкоксихлоридных комплексов $Cu(II)$ с фосфидом цинка. Координационный механизм реакции взаимодействия Zn_3P_2 и $CuCl_2$ в спирте подтвержден квантово-химическими исследованиями промежуточных комплексов [17].

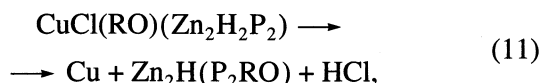
На основании полученных данных и квантово-химических расчетов предположили, что топохимический процесс окисления Zn_3P_2 хлоридами $Cu(II)$ начинается стадией образования под действием HCl полузамещенных фосфидов $Zn_2H_2P_2$



Далее $Zn_2H_2P_2$ формирует с алкоксихлоридами $Cu(II)$ поверхностный промежуточный комплекс



По данным ГЖХ, ИК-, ЯМР ^{31}P -спектроскопии промежуточные продукты неполного окисления Zn_3P_2 не накапливаются в реакционной зоне. Отсюда следует, что лимитирующей стадией многоэлектронного процесса (3), (4) является двухэлектронный редокс-распад промежуточного комплекса $CuCl(RO)(Zn_2H_2P_2)$ с образованием металлической меди $Cu(0)$ и фосфинита $Zn_2H(P_2RO)$



$Cu(0)$ под действием $Cu(II)$ быстро окисляется до $Cu(I)$:



Равновесие (12) в присутствии Cl^- -ионов сдвинуто вправо и константа равновесия составляет 8×10^6 . Образующиеся ионы $Cu(I)$ быстрее, чем $Cu(0)$, окисляются кислородом до $Cu(II)$ (5).

Ключевые стадии, промежуточные, побочные и основные продукты реакции окислительного

алкоксилирования Zn_3P_2 в спиртовом растворе $CuCl_2$ представлены на рис. 4. Последующее окислительное алкоксилирование $Zn_2H(P_2RO)$ до фосфинита $Zn_2P_2(RO)_2$, фосфонита $ZnP_2(RO)_4$ и триалкилфосфита $(RO)_3P$ протекает аналогично, но быстрее, чем $Zn_2H_2P_2$. Затем $(RO)_3P$ быстро деалкилируется до диалкилфосфита $(RO)_2HPO$, который легко окисляется в спиртовом растворе $CuCl_2$ до триалкилфосфата $(RO)_3PO$. Во вторичном спирте (*i*-PrOH) реакция заканчивается на стадии получения $(i\text{-}PrO)_2HPO$, что обусловлено уменьшением кислотности связи P–H за счет положительного индуктивного эффекта алкильных групп, усиливающегося при переходе от нормального к вторичному алкокси-иону и большим размером алкильной функции, что препятствует образованию связи Cu–P с ди(вторалкил)фосфитом. Вода является сильным конкурентом ROH и RO[–]-ионов во внутрисферной реакции с $Zn_2H_2P_2$. Вода и избыток Cl[–]-ионов вытесняют алкокси-ионы (RO[–]) и молекулы ROH из координационной сферы Cu(II), в результате чего возрастает доля реакции окислительного гидроксирования (6) с образованием диалкилфосфата $(RO)_2(HO)PO$. Каталитический цикл завершается окислением $CuCl$ кислородом до $CuCl_2$ (рис. 4).

Методом полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП) показано [17], что под воздействием Cu(II) полуфосфид $Zn_2H_2P_2$ активируется за счет направленного ослабления P–H-связи. Малополярная молекула $Zn_2H_2P_2$ в координационной сфере Cu(II) становится сильным акцептором электронов, стремящимся к электрофильному присоединению координированных нуклеофилов. В промежуточном комплексе атом фосфора формирует связи с молекулами ROH, H₂O и особенно прочные с ионами OR[–], OH[–], имеющими неподеленную пару электронов. Образующиеся связи между лигандами стимулируют окислительно-восстановительные взаимодействия. Благодаря направленной активации реагентов (фосфида цинка и спирта) под влиянием Cu(II) наблюдается высокая селективность реакций (1), (2).

Таким образом, представленные данные имеют как научное, так и практическое значение. Реакция окислительного алкоксилирования Zn_3P_2 в спиртовом растворе $CuCl_2$ представляет интерес

для поиска новых источников получения ценных ФОС и разработки способов утилизации отходов фосфорной промышленности, содержащих фосфиды металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нифантьев Э.Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1971. 345 с.
2. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1971. 470 с.
3. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 740 с.
4. Дорфман Я.А., Алешкова М.М., Полимбетова Г.С., и др. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 9. С. 928.
5. Meyer T., Honle W., Von Schnering H.G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1987. В. 552. S. 69.
6. Черногоренко В.Б. Новое в получении и применении фосфидов и фосфорсодержащих сплавов. Алма-Ата: Наука, 1988. Т. 1. С. 5.
7. Мазалов Л.Н., Юматов В.Д. // Химия и применение фосфорорганических соединений. / Сб. науч. тр. Л.: Наука, 1987. С. 105.
8. Рахимов А.И. Синтез фосфорорганических соединений. Гомолитические реакции. М.: Наука, 1985. 230 с.
9. Нифантьев Э.Е., Васянина Л.К. Спектроскопия ЯМР³¹P. М.: Изд-во МГПИ, 1986. 148 с.
10. Уильямс У.Дж. Определение анионов М.: Химия, 1982. 615 с.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
12. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 536 с.
13. Брык Д.В., Макитра Р.Т., Пириг Я.Н., Стефанюк Ю.В. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 1. С. 91–97.
14. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 220 с.
15. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980. 324 с.
16. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений. / Под ред. А.Н. Пудовика М.: Наука, 1977. 355 с.
17. Дорфман Я.А., Петрова Т.В., Сагандыкова Р.Р., Дорошкевич Д.М. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. В. 9. С. 2026.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11(546.881.4:54–145.16)

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ VOCl_3 В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА VO_4^{3-}

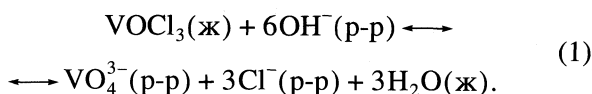
© 2002 г. П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, О. В. Варенцова

Ивановский государственный химико-технологический университет

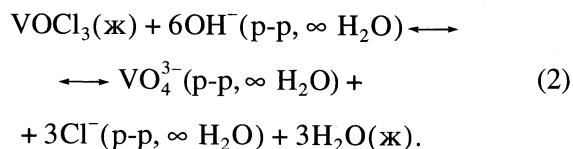
Поступила в редакцию 23.11.2000 г.

При 298.15 К калориметрическим методом измерены энтальпии растворения жидкого окситрихлорида ванадия в растворах гидроксида натрия при значениях ионной силы $I = 1.0, 2.0$ и 3.0 . Из полученных экспериментальных данных рассчитаны энтальпии образования щелочных растворов VOCl_3 и стандартная энтальпия образования иона VO_4^{3-} .

Термохимия соединений ванадия в растворах практически не изучена. Стандартная энтальпия образования иона VO_4^{3-} в водном растворе – одна из ключевых величин в термодинамике соединений ванадия. Данные по определению $\Delta_f H^\circ$ (VO_4^{3-} , р-р, $\infty \text{H}_2\text{O}$) в литературе отсутствуют. Известно [1–4], что при $\text{pH} > 13$ ванадий существует в виде ортованадат-иона VO_4^{3-} . В разбавленных растворах ванадия ($c_V < 10^{-2}$ М) и щелочной среде полимерные частицы не образуются [1, 2]. Процесс растворения VOCl_3 в растворах гидроксида натрия можно представить следующей схемой:



При нулевой ионной силе процесс растворения $\text{VOCl}_3(\text{ж})$ можно описать схемой:



По стандартной энтальпии реакции (2) может быть рассчитана стандартная энтальпия образования иона VO_4^{3-} . В связи с этим вызывает интерес энтальпия растворения VOCl_3 в растворах гидроксида натрия, по которой можно определить $\Delta_f H^\circ(\text{VO}_4^{3-}, \text{р-р}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К})$. Данные по энтальпии растворения VOCl_3 в растворах гидроксида натрия имеют также самостоятельное научное и прикладное значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все измерения проводили в калориметре с изотермической оболочкой, аналогичном описанному в работах [5, 6], при 298.15 К и значениях ионной силы 1.0, 2.0, 3.0. Использовали гидроксид натрия и перхлорат натрия квалификации “х.ч.”. При заполнении ампул окситрихлоридом ванадия на специальной установке [7] препарат подвергали дополнительной очистке двухкратной перегонкой. Исходный препарат VOCl_3 анализировали методом редоксиметрии на ванадий и меркурометрически на хлорид-ион [8]. В результате анализа получили следующие данные для $\text{VOCl}_3(\text{ж})$, %:

	V	Cl
найдено	29.40	61.33
вычислено	29.40	61.37.

Все растворы готовили на дистиллированной воде. Концентрации растворов устанавливали обычными аналитическими методами.

В стаканчик калориметра вносили 40.02 мл раствора гидроксида натрия, концентрации 0.9976 моль/л. Ионную силу раствора (2.0 и 3.0) создавали, добавляя в раствор NaOH и необходимое количество NaClO_4 . Навеску $\text{VOCl}_3(\text{ж})$, взвешенную с точностью ± 0.05 мг, помещали в стеклянную ампулу.

Спектрофотометрическим методом было показано, что при растворении $\text{VOCl}_3(\text{ж})$ в 1.00 М растворе гидроксида натрия практически полное обесцвечивание раствора происходит за 20–40 мин в зависимости от навески окситрихлорида ванадия. Такое различие во времени образования ванадат-иона можно объяснить тем, что при малых концентрациях ванадия оно происходит, минуя процесс полимеризации. Так как продолжитель-

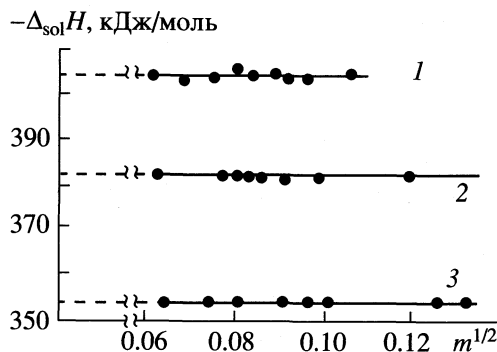


Рис. 1. Зависимости энтальпии растворения $\text{VOCl}_3(\text{ж})$ от $m^{1/2}$ в растворах 0.9976 М NaOH; + n' М NaClO_4 ; $n' = 0$ (1), 1 (2) и 2 (3).

ность главного периода опыта при растворении окситрихлорида ванадия в растворах гидроксида натрия составляла ~20–40 мин, поправку на теплообмен и истинный температурный перепад в опыте рассчитывали по методу Реньо–Пфаундлера в варианте А.А. Иконникова, В.П. Васильева [9]. Расчеты показали, что поправка колебалась в пределах 6–15% от наблюдаемого перепада температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по энтальпиям растворения окситрихлорида ванадия в растворе NaOH и растворах смеси NaOH и NaClO_4 приведены на рис. 1. Видно, что зависимости энтальпии растворения VOCl_3 от корня квадратного из молярности ($m^{1/2}$) линейны, и угловые коэффициенты сравнительно невелики. Продолжения этих

прямых отсекают на оси ординат отрезки, равные энтальпии растворения VOCl_3 при фиксированной ионной силе раствора и бесконечном разведении по окситрихлориду ванадия. Полученные зависимости можно представить уравнением:

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

где $\Delta_{\text{sol}}H$ и $\Delta_{\text{sol}}H'$ – соответственно энтальпии растворения VOCl_3 при концентрации m и бесконечном разведении по окситрихлориду ванадия. Значения коэффициентов уравнения (3), найденные методом наименьших квадратов, приведены в таблице.

Для вычисления энтальпии растворения окситрихлорида ванадия при нулевой ионной силе использовали уравнение [10]:

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

где $\Delta_{\text{sol}}H'$ – энтальпия растворения VOCl_3 при бесконечном разведении по VOCl_3 и фиксированной ионной силе раствора I ; $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ – энтальпия растворения VOCl_3 при нулевой ионной силе раствора; ψ – теоретически вычисленная функция, зависящая от ионной силы; i – эмпирический коэффициент; Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов. Для реакции (2) значение $\Delta z^2 = 6$.

На рис. 2 приведена зависимость $-\Delta_{\text{sol}}H' - \Delta z^2\psi$ от ионной силы раствора. Видно, что точки в пределах погрешности измерения укладываются на прямую, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ – энтальпии растворения VOCl_3 при нулевой ионной силе. Данные рис. 2 были обработаны по методу наименьших квадратов, в результате расчетов получили $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = -330.63 \pm 0.64$ кДж/моль.

Стандартная энтальпия (кДж/моль) растворения VOCl_3 в гидроксиде натрия при 298.15 К

$\text{VOCl}_3 : \text{NaOH} : \text{NaClO}_4 : \text{H}_2\text{O}$	$m \times 10^3$	$-bm^{1/2}$	$-\Delta_{\text{sol}}H$	$-\Delta_{\text{f}}H^\circ$
0.9976 М NaOH; $\Delta_{\text{sol}}H' = -353.44 \pm 0.59$ кДж/моль, $b = -3.75$				
1 : 60 : – : 3367	15.73	0.47	353.91 ± 0.32	1055.61 ± 1.34
1 : 100 : – : 5612	9.44	0.36	353.80	1055.50
1 : 400 : – : 7857	6.74	0.31	353.75	1055.45
0.9976 М NaOH + 1.00 М NaClO_4 ; $\Delta_{\text{sol}}H' = -381.40 \pm 0.43$ кДж/моль, $b = -0.58$				
1 : 80 : 80 : 3762	11.97	0.06	381.46 ± 0.17	1083.16 ± 1.31
1 : 150 : 150 : 7047	6.38	0.05	381.45	1083.15
1 : 240 : 240 : 11275	3.99	0.04	381.44	1083.14
0.9976 М NaOH + 2.00 М NaClO_4 ; $\Delta_{\text{sol}}H' = -404.74 \pm 0.83$ кДж/моль, $b = -2.12$				
1 : 100 : 200 : 4012	9.60	0.21	404.95 ± 0.33	1106.65 ± 1.34
1 : 120 : 240 : 4815	8.04	0.19	404.93	1106.63
1 : 150 : 300 : 6019	6.42	0.17	404.91	1106.61

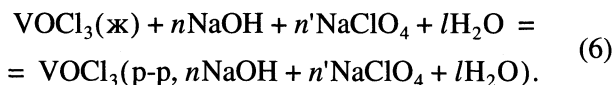
Согласно схеме (2), стандартную энтальпию образования иона VO_4^{3-} можно рассчитать по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{VO}_4^{3-}, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ 6\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- 3\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{sol}} H^\circ(298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (5)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = -701.7 \pm 1.3$ кДж/моль [11], а величины $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -230.036 \pm \pm 0.084$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -167.11 \pm 0.21$ кДж/моль взяты из справочника [12]; стандартная энтальпия растворения VOCl_3 $\Delta_{\text{sol}} H^\circ = -330.63 \pm 0.64$ кДж/моль найдена по данным рис. 2. При подстановке численных значений в уравнение (5) получаем $\Delta_f H^\circ(\text{VO}_4^{3-}, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -1053.33 \pm 1.66$ кДж/моль.

В термодинамических справочниках данные по энтальпии образования соединений в растворах относятся к концентрациям, обычно выраженным величиной разведения, т.е. числом молей растворителя на моль растворенного вещества, а конкретная химическая форма его существования не рассматривается. В исследуемых системах при $I = 1$ растворителем является водный раствор гидроксида натрия. Величина разведения поэтому выражалась числом молей гидроксида натрия ($n\text{NaOH}$) и числом молей воды ($l\text{H}_2\text{O}$) на один моль VOCl_3 , а при ионных силах 2.0 и 3.0 – числом молей NaOH (n), H_2O (l) и NaClO_4 (n') на 1 моль VOCl_3 .

С формально-термодинамической точки зрения, процесс растворения окситрихлорида ванадия в растворах гидроксида натрия можно представить схемой:



Согласно схеме (6) стандартная энтальпия растворения VOCl_3 в растворе NaOH при различных значениях ионной силы равна

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

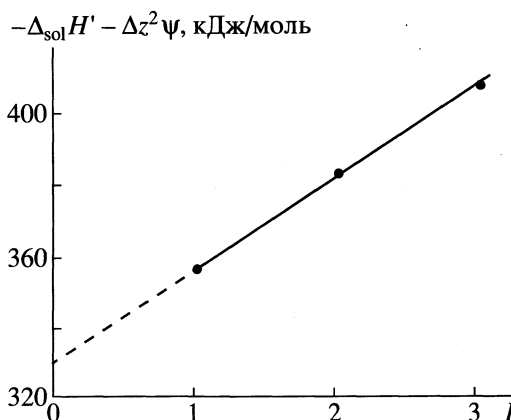


Рис. 2. Зависимость энтальпии растворения при бесконечном разведении по VOCl_3 от ионной силы раствора.

где $\Delta_{\text{sol}} H$ – изменение энтальпии при растворении VOCl_3 . Стандартную энтальпию образования щелочных растворов VOCl_3 рассчитывали при целочисленных разведениях по гидроксиду натрия, используя уравнение (3) и соответствующие для каждой ионной силы коэффициенты. Полученные значения $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{p-p}, 298.15 \text{ K})$ приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ingri N., Britto F. // Acta Chem. Scand. 1959. V. 13. P. 1971.
2. Schiller K., Thilo E. // Z. Anorg. Chem. 1961. B. 310. S. 261.
3. Dyrssen D., Sekine T. // Acta Chem. Scand. 1961. V. 15. P. 1399.
4. Dyrssen D., Sekine T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. P. 281.
5. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 30. № 4. С. 699.
6. Воробьев П.Н., Дмитриева Н.Г., Пекина Е.Р. // Там же. 1999. Т. 73. № 4. С. 639.
7. Васильев В.П., Воробьев П.Н. // Там же. 1969. Т. 43. № 11. С. 2859.
8. Кольтгоф И.М., Белгер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Л. Объемный анализ. М.: Госхимиздат, 1961.
9. Иконников А.А., Васильев В.П. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 45. № 8. С. 1940.
10. Васильев В.П. // Там же. 1967. Т. 41. № 1. С. 121.
11. Васильев В.П., Дмитриева Н.Г., Воробьев П.Н. // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1728.
12. Термические константы веществ / Спр. под ред. В.П. Глушко и др. в 10 т. М.: Наука, 1982. Т. 10.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 621.373:532.73

МОДЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ ПОГРАНИЧНЫХ КРИВЫХ
СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ДВУХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

© 2002 г. Л. А. Благонравов

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

Поступила в редакцию 14.12.2000 г.

На основе общности закономерностей в поведении двойных жидких расслаивающихся смесей, с одной стороны, и системы двух связанных автогенераторов, с другой, получено аналитическое выражение, описывающее пограничную кривую расслаивающейся жидкой смеси в координатах $x_a - v_a/v_b$, где x_a – мольная концентрация компонента А, а v_a/v_b – отношение эффективных частот, приписываемых чистым компонентам А и В. На примере системы метанол – *n*-гептан, а также металлической системы свинец – галлий показано, что пограничная кривая в координатах $x_a - v_a/v_b$ при использовании привязки в четырех точках представляет собой довольно точное отображение экспериментальной пограничной кривой в переменных $x_a - T$ вдоль всего ее контура. Косвенно подтверждена применимость закономерностей, следующих из теории автоколебательных систем, к анализу смешиваемости жидкостей с ограниченной растворимостью.

До настоящего времени не утратил актуальности вопрос о форме кривой сосуществования двойных жидких расслаивающихся смесей. Известно, что форма купола пограничной кривой очень сильно изменяется от одной двойной системы к другой, большое различие наблюдается и в степени асимметрии пограничных кривых. Одним из значительных достижений последних 20 лет в попытках дать точное аналитическое описание наблюдаемых в эксперименте кривых сосуществования является разработка способов симметризации их путем перехода от смеси чистых компонентов А и В к смеси агрегатов вида $A_m B_n$ и B_k . Соответствующим выбором чисел m , n и k удастся симметризовать пограничную кривую смеси этих агрегатов, что позволяет в дальнейших расчетах использовать либо теорию регулярных растворов [1], либо масштабную теорию [2, 3]. Идея симметризации пограничных кривых расслаивания путем перехода от смеси чистых компонентов к смеси агрегатов оказалась достаточно продуктивной. Развитие этого подхода позволило успешно продвинуться в описании сложных фазовых переходов, имеющих несколько критических точек [4].

Признавая значительные успехи упомянутых выше подходов на основе теории регулярных растворов или масштабной теории в сочетании с процедурой симметризации пограничных кривых, следует все же отметить, что в рамках этих подходов не удается предсказывать значения характерных параметров смеси, опираясь на известные данные о параметрах чистых компонентов. В настоящей работе предложен новый способ рассмотрения проблемы смешиваемости жидкостей, который в определенной мере позволяет предска-

зывать свойства растворов на основе сведений о свойствах чистых компонентов. Способ основан на общности закономерностей поведения сложных систем, каковыми являются двойные жидкие расслаивающиеся смеси, с одной стороны, и связанные автоколебательные системы, с другой.

ПРИЗНАКИ СООТВЕТСТВИЯ
МЕЖДУ СВЯЗАННЫМИ
АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ СИСТЕМАМИ
И ДВОЙНЫМИ ЖИДКИМИ СМЕСЯМИ

Автоколебательная система (или автогенератор) представляет собой устройство, включающее в себя настроенный на некоторую частоту ν осциллятор с затуханием, в котором потери энергии компенсируются с помощью внешнего источника с использованием механизма положительной обратной связи, при этом стационарная амплитуда колебаний A устанавливается благодаря наличию нелинейного элемента, ограничивающего рост амплитуды. Любая автоколебательная система является принципиально нелинейной. Две автоколебательные системы могут обмениваться энергией, если между ними установлена связь с помощью пассивных элементов (не имеющих источников энергии). В соответствующих уравнениях, описывающих совместную работу автогенераторов, указанная связь учитывается с помощью двух безразмерных коэффициентов связи α_1 и α_2 , которые, вообще говоря, не равны друг другу.

Связанные автоколебательные системы обладают рядом интересных свойств, являющихся прямым следствием их нелинейности. Так, два автогенератора, настроенные на разные парциальные частоты (ν_a и ν_b) и имеющие различные амплитуды,

литуды колебаний, при наличии между ними связи, могут работать в двух режимах. При одном режиме каждый генератор совершает колебания на частоте, близкой к парциальной. Такой режим называется бигармоническим. Возможен и другой режим, при котором оба автогенератора совершают колебания на одной общей частоте ω , отличной как от ν_a , так и от ν_b . Этот режим называется синхронным. Характерно, что если мощности генераторов сильно различаются, то более мощный генератор с амплитудой колебаний A вынуждает менее мощный (с амплитудой B) совершать колебания на частоте, близкой к парциальной частоте более мощного генератора, т.е. на частоте $\omega \cong \nu_a$ даже при наличии значительного различия между парциальными частотами ν_a и ν_b . Такое явление называется захватом частоты.

В каком из описанных выше режимов будет работать система связанных автогенераторов, зависит от отношения их амплитуд A/B , от разности частот $(\nu_a - \nu_b)$, а также от коэффициентов связи α_1 и α_2 . Аналогичную закономерность можно наблюдать в поведении взаимодействующих компонентов двойных жидких систем, имеющих ограниченную растворимость. Если смешиваются два компонента, то результат смешивания будет зависеть от отношения количества компонентов. Если одного компонента будет взято намного больше, чем второго, то получится однородная смесь, произойдет полное растворение. При этом можно наблюдать следующее. Если в цилиндрическом сосуде компоненты приводятся в контакт таким образом, что компонент с меньшей плотностью налит поверх компонента с большей плотностью, и процесс растворения происходит изотермически без принудительного перемешивания, то движение мениска будет в сторону фазы, количество которой меньше, т.е. как бы большая фаза поглощает меньшую полностью. При другом исходном соотношении количества компонентов результат смешивания будет иным: система останется двухфазной, изменятся только объемы фаз вследствие неполной взаимной растворимости.

Сравнивая поведение связанных автоколебательных систем и жидких смесей, можно обнаружить между ними соответствие, а именно: бигармоническому режиму работы связанных автоколебательных систем соответствует двухфазная (гетерогенная) область смешения на фазовой диаграмме двойной смеси; синхронному режиму работы связанных автоколебательных систем соответствует однофазная (гомогенная) область смешения. Явление взаимной синхронизации автогенераторов, несмотря на значительную сложность совершающихся в них процессов, изучено довольно хорошо. Существует развитый математический аппарат, позволяющий определять связь между характерными параметрами системы [5]. Учитывая отмеченное соответствие, можно попытаться исполь-

зовать соотношения, вытекающие из анализа автоколебательных систем, для описания некоторых характерных свойств двойных жидких смесей. Физическим основанием для использования автогенератора в качестве модели, описывающей некоторые свойства жидких смесей, может служить то обстоятельство, что тепловое молекулярное движение в конденсированных средах в определенной степени представляет собой автоколебательный процесс.

Здесь, однако, не ставится задача проведения детального анализа фононного спектра чистых компонентов. Вместо этого вводится в рассмотрение одна характеристическая частота ν_a для чистого компонента A (ν_b — для второго чистого компонента B), при этом постулируется, что $\nu_a(\nu_b)$ зависит от температуры. (Можно вспомнить, что в теории теплоемкости твердых тел Эйнштейна использована модель гармонического осциллятора с одной характеристической частотой, которая, впрочем, от температуры не зависит.) Отношению амплитуд автогенератора может быть поставлено в соответствие отношение числа молей чистых компонентов в смеси. Коэффициенты связи α_1 и α_2 сохраняются в качестве параметров. Ранее в работе [6] представление двойной жидкой смеси с помощью автоколебательной модели позволило связать отношение мольных объемов чистых компонентов с величиной, определяющей меру асимметрии пограничной кривой без привлечения критических параметров системы. В настоящей работе решается более общая задача, а именно исследуется возможность получения пограничной кривой для двухкомпонентной жидкой смеси на основе уравнений, отражающих условие синхронного режима колебаний системы двух связанных автогенераторов.

ПОГРАНИЧНАЯ КРИВАЯ В ПЕРЕМЕННЫХ $x_a - \nu_a/\nu_b$

Воспользуемся решением системы нелинейных уравнений, представляющей собой условие синхронной работы связанных автогенераторов [5]. Решение может быть существенно упрощено в предположении о малости коэффициентов связи α_1 и α_2 , что дает возможность применить метод поэтапного упрощения укороченных уравнений, предложенный Р.В. Хохловым [7, 8]. Это позволяет в первом приближении предположить, что вблизи границы полосы взаимной синхронизации амплитуды колебаний связанных автогенераторов A и B могут быть приравнены амплитудам свободных колебаний несвязанных автогенераторов A_0 и B_0 соответственно. В результате приходим к простой системе двух уравнений:

$$\omega^2 - \nu_1^2 = \alpha_1 \omega^2 B_0 / A_0, \quad (1)$$

$$\omega^2 - \nu_2^2 = \alpha_2 \omega^2 A_0 / B_0. \quad (2)$$

В этих уравнениях ω является той синхронной частотой, на которой совершаются колебания в обеих автоколебательных системах. Так как мы хотим использовать эти уравнения для описания поведения двойных жидких смесей, сделаем переход от отношения амплитуд автогенераторов A_0/B_0 , а также B_0/A_0 к отношениям количества жидких компонентов (в молях), т.е. к отношениям μ_a/μ_b и μ_b/μ_a соответственно, где μ – число молей. Эти последние отношения можно заменить эквивалентными отношениями концентраций:

$$\frac{\mu_a}{(\mu_a + \mu_b)} \frac{(\mu_a + \mu_b)}{\mu_b} = \frac{x_a}{x_b} \equiv \frac{x_a}{1 - x_a}.$$

После этого уравнения (1) и (2) примут вид

$$\omega^2 - v_a^2 = \alpha_1 \omega^2 (1 - x_a)/x_a, \quad (3)$$

$$\omega^2 - v_b^2 = \alpha_2 \omega^2 x_a/(1 - x_a). \quad (4)$$

Исключим из уравнений (3) и (4) синхронную частоту ω и после несложных преобразований получим уравнение, связывающее отношение частот v_a/v_b с концентрацией x_a :

$$\left(\frac{v_a}{v_b}\right)^2 = \frac{1 - \alpha_1(1 - x_a)/x_a}{1 - \alpha_2 x_a/(1 - x_a)}. \quad (5)$$

Соотношение (5) потребуется нам в следующем разделе, здесь же преобразуем (5) к виду, который позволяет выразить концентрацию x_a как функцию отношения частот. Поскольку (5) представляет собой квадратное уравнение относительно переменной x_a , то для этой величины получим следующее выражение:

$$x_a = \frac{1 - (v_a/v_b)^2 + 2\alpha_1 \pm [(1 - (v_a/v_b)^2)^2 + 4\alpha_1\alpha_2(v_a/v_b)^2]^{1/2}}{2[1 - (1 + \alpha_2)(v_a/v_b)^2 + \alpha_1]}. \quad (6)$$

Выражение (6) есть не что иное, как пограничная кривая в координатах $x_a - (v_a/v_b)$, найденная из автоколебательной модели, причем отношение (v_a/v_b) , как указано выше, является функцией температуры. Выражение (6) соответствует аналитической кривой, имеющей правую и левую ветви. Если $(v_a/v_b) > 1$, то знаку (+) перед корнем соответствует правая ветвь, знаку (–) – левая (если $(v_a/v_b) < 1$, то соотношение обратное). Ветви смыкаются при некотором критическом значении $(v_a/v_b)_{cr}$, при котором подкоренное выражение обращается в нуль. При $(v_a/v_b) < (v_a/v_b)_{cr}$ концентрация x_a становится величиной комплексной. Формула (6) описывает двухпараметрическую кривую с параметрами α_1 и α_2 . Считаем их не зависящими от температуры. В следующем разделе проверяется возможность точного отображения экспериментальных кривых расслаивания на аналитическую кривую (6).

ОТОБРАЖЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ КРИВОЙ РАССЛАИВАНИЯ НА ПОГРАНИЧНУЮ КРИВУЮ В ПЕРЕМЕННЫХ $x_a - (v_a/v_b)$

Формула (6) описывает не обычную пограничную кривую, которая представляла бы собой зависимость концентраций сосуществующих фаз от температуры, но отражает зависимость концентраций от отношения частот, приписываемых каждому чистому компоненту. Хотя формула (6) не дает возможность предсказывать пограничную кривую для той или иной конкретной системы, тем не менее есть возможность сделать отображение

экспериментальных кривых расслаивания на аналитическую кривую с помощью определенной привязки. Для процедуры привязки требуются две пары точек на экспериментальной кривой расслаивания, соответствующих двум температурам T_1 и T_2 . Обозначим через x_A концентрацию компонента А на правой ветви кривой расслаивания (правая ветвь соответствует большему содержанию компонента А), а через x'_A – на левой ветви. Воспользуемся формулой (5), имея в виду, что отношение (v_a/v_b) является однозначной функцией температуры. Поскольку, как следует из (6), одному значению $(v_a/v_b)^2$ соответствуют два значения концентрации компонента А, т.е. x_A и x'_A , то можем получить уравнение

$$\frac{1 - \alpha_1(1 - x_A)/x_A}{1 - \alpha_2 x_A/(1 - x_A)} = \frac{1 - \alpha_1(1 - x'_A)/x'_A}{1 - \alpha_2 x'_A/(1 - x'_A)}$$

или

$$\begin{aligned} \alpha_1 \left(\frac{1 - x'_A}{x'_A} - \frac{1 - x_A}{x_A} \right) + \alpha_2 \left(\frac{x_A}{1 - x_A} - \frac{x'_A}{1 - x'_A} \right) = \\ = \alpha_1 \alpha_2 \left(\frac{1 - x'_A}{x'_A} \frac{x_A}{1 - x_A} - \frac{x'_A}{1 - x'_A} \frac{1 - x_A}{x_A} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Совместное решение системы двух таких уравнений, составленных из значений x_A и x'_A , взятых при двух температурах T_1 и T_2 , позволяет найти коэффициенты связи α_1 , α_2 и выделить таким образом ту единственную рассчитываемую по (6) пограничную кривую, которая в четырех точках совпадает с экспериментальной. Рассмотрим для примера одну из наиболее изученных систем ме-

танол – *n*-гептан. Удобно воспользоваться достаточно надежными результатами работы Аизпири и др. [9], в которой данные для правой и левой ветвей пограничной кривой, т.е. x_A и x'_A , представлены для одинаковых значений температуры (рис. 1). Для нахождения α_1 и α_2 используем следующие значения концентраций из [9]: $x_A = 0.7726$, $x'_A = 0.4022$ при температуре $T_1 = 321.17$ К и $x_A = 0.8161$, $x'_A = 0.3208$ при $T_2 = 317.17$ К. Решение системы двух уравнений вида (7) относительно α_1 и α_2 при указанных значениях x_A и x'_A приводит к следующему результату: $\alpha_1 = -0.2256$, $\alpha_2 = 0.0704$.

Формула (6) позволяет найти пограничную кривую в переменных концентрация – отношение v_a/v_b . Эта кривая (рис. 2) является отображением экспериментальной кривой расслаивания системы метанол – *n*-гептан [9], показанной на рис. 1. Приравняв подкоренное выражение в формуле (6) к нулю, определяем соответствующее критическое значение $(v_a/v_b)_{cr} = 1.139716$. Далее по формуле (6) определим критическую концентрацию $x_{cr} = 0.612$. Соответствующее значение, найденное в [9], составляет 0.613 ± 0.001 . Иллюстрацией качества отображения по всему контуру кривой расслаивания системы метанол + *n*-гептан являются данные табл. 1. Качество отображения тем лучше, чем ближе друг к другу значения v_a/v_b при $x_a = x_A$ и x'_A . Как видно из табл. 1, наибольшее расхождение наблюдается для $T = 313.387$ К, но и при этом различие составляет лишь единицу в четвертом знаке.

СЛЕДСТВИЯ ИЗ ПОЛУЧЕННЫХ СООТНОШЕНИЙ

Из табл. 1 следует возможность построения зависимости отношения v_a/v_b от температуры. Эта зависимость представлена на рис. 3. Для удобства сравнения точки, соответствующие разным ветвям кривой, взяты при различных (не совпадающих) температурах. Как видно, точки, образующие температурные зависимости v_a/v_b , полученные от разных ветвей бинодали, укладываются на единую кривую без расслаивания, что является дополнительной иллюстрацией высокой точности отображения.

Полученные результаты могут иметь конкретное применение. Во-первых, формула (6) может быть применена в качестве альтернативного способа определения критической концентрации по описанной выше процедуре. Кроме того, поскольку она достаточно точно отображает пограничную кривую, ее можно использовать для восстановления одной из ветвей пограничной кривой в тех случаях, когда имеется ограниченный экспериментальный материал, в то время как для дру-

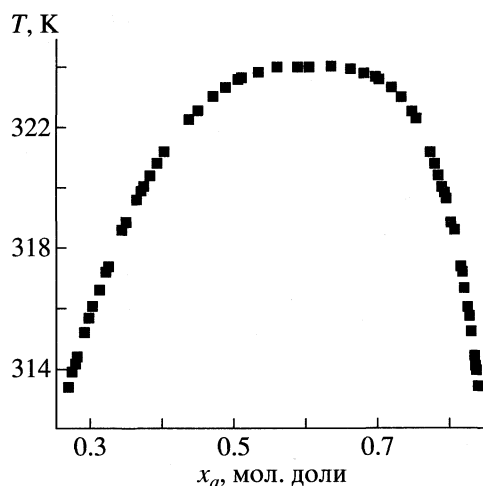


Рис. 1. Пограничная кривая системы метанол (А)–*n*-гептан [5].

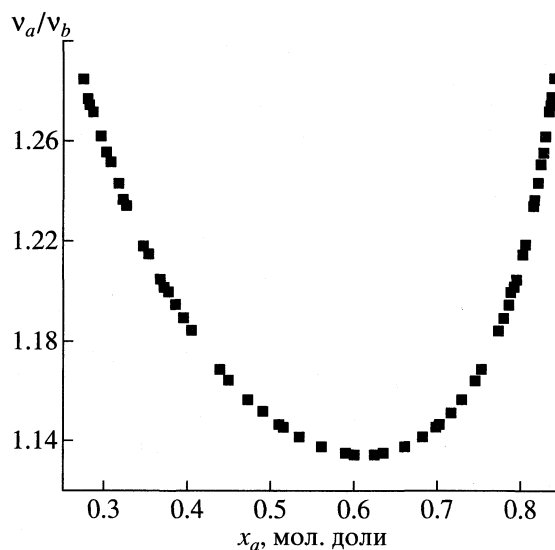


Рис. 2. Пограничная кривая системы метанол – *n*-гептан в координатах v_a/v_b – x_a .

гой ветви получено достаточное число экспериментальных точек и в большем температурном диапазоне. Для демонстрации возможности восстановления недостающих данных можно обратиться к опубликованным результатам измерений пограничной кривой металлической системы свинец–галлий [10]. Отличительная особенность этой системы – наличие очень широкой температурной области жидкофазового состояния: от 575 до ~880 К. Правая, обогащенная свинцом, ветвь пограничной кривой измерена до 878.8 К, а левая ветвь, обогащенная галлием, представлена только до 873.3 К. Используя приведенную выше схему расчета, можно восстановить левую ветвь в

Таблица 1. Иллюстрация качества отображения по всему контуру расслаивания системы метанол–*n*-гептан

T, K	x'_a [9]	x_A [9]	v_a/v_b (5)	
			$x_a = x_A$	$x_a = x'_A$
324.007	0.6034	0.6244	1.1341	1.1342
323.331	0.4888	0.7162	1.1512	1.1510
322.522	0.4472	0.7448	1.1646	1.1645
320.034	0.3742	0.7886	1.1992	1.1994
318.853	0.3498	0.8016	1.2146	1.2148
315.700	0.2990	0.8264	1.2556	1.2553
314.176	0.2789	0.8353	1.2758	1.2747
313.387	0.2694	0.8394	1.2865	1.2850

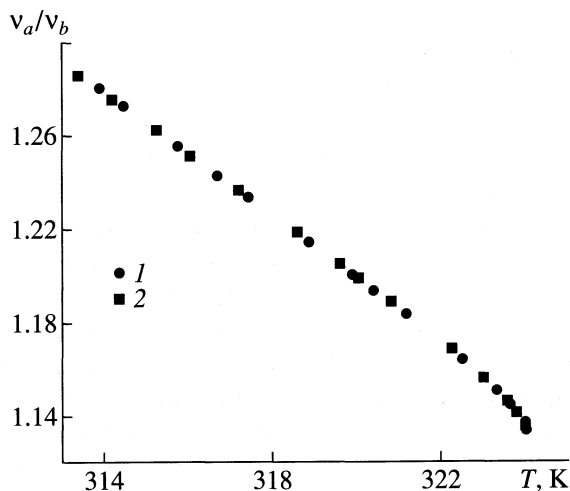
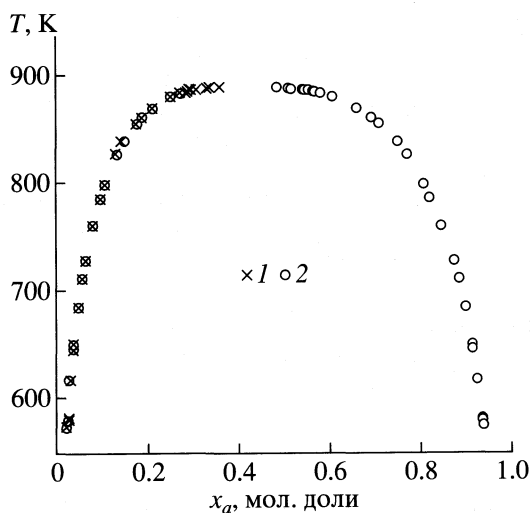
Таблица 2. Величины v_a/v_b и x'_A , рассчитанные при различных значениях x_A

T, K	x_A	v_a/v_b	x'_A
874.4	0.566	1.0164	0.2796
874.8	0.562	1.0163	0.2830
875.6	0.552	1.0159	0.2914
876.6	0.538	1.0159	0.3034
877.8	0.512	1.0148	0.3261
878.0	0.506	1.0147	0.3315
878.8	0.480	1.0142	0.3553

области 873.3–878.8 К, в которой отсутствуют экспериментальные данные для нее.

Кроме того, можно получить восстановленные значения для левой ветви и в той области, где эти данные имеются; таким образом, можно сравнить исходные значения с восстановленными. Для получения восстановленных значений левой ветви следует определить сначала коэффициенты связи α_1 и α_2 путем привязки отображения (6) к экспериментальной пограничной кривой. Привязка, сделанная по формуле (7) при температуре $T_1 = 723.1$ К, при которой $x'_A = 0.0638$, а $x_A = 0.87$, и температуре $T_2 = 873.3$ К, при которой $x'_A = 0.2705$, а $x_A = 0.577$, приводит к следующим значениям коэффициентов связи: $\alpha_1 = -0.009896$ и $\alpha_2 = 0.01892$. Подстановка в формулу (5) полученных значений α_1 и α_2 , а также значений x_A , взятых из эксперимента при определенных температу-

рах, позволяет найти отношение v_a/v_b при тех же температурах. Последующая подстановка найденных значений v_a/v_b в формулу (6) позволяет получить значения концентрации x'_A , соответствующие левой ветви пограничной кривой при тех же температурах, при которых были взяты значения x_A для правой ветви. Используемые в расчете значения x_A , а также полученные значения отношения v_a/v_b и x'_A приведены в табл. 2. На рис. 4 построена экспериментальная пограничная кривая (1) для системы свинец – галлий по данным [10]. Там же нанесена левая ветвь пограничной кривой, восстановленная по экспериментальным данным правой ветви в соответствии с приведенной выше процедурой (2). Взаимное расположение точек 1 и 2 позволяет судить о степени согласия расчетных и экспериментальных значений во всем изученном диапазоне температур. Самые верхние семь точек 2 соответствуют тем температурам,

**Рис. 3.** Температурная зависимость отношения v_a/v_b для системы метанол – *n*-гептан; 1 – при $x_a = x_A$ (1) и x'_A (2).**Рис. 4.** Пограничная кривая системы свинец – галлий; 1 – расчет, 2 – эксперимент [10].

для которых экспериментальные данные на левой ветви отсутствуют (см. табл. 2). С помощью (6) может быть найдена критическая концентрация для системы Pb–Ga, она равна 0.416.

Таким образом, несмотря на упрощенный характер используемой автоколебательной модели, полученные соотношения адекватно передают форму пограничных кривых расслаивающихся двойных смесей как диэлектрических, так и металлических. Следует подчеркнуть, что формула (6) связывает концентрацию x_A (или x'_A) с парциальными частотами чистых компонентов А и В. Для раскрытия физического содержания частот ν_a и ν_b необходим детальный анализ температурных зависимостей отношения ν_a/ν_b (см. рис. 3) для достаточно большого числа двойных систем. Что касается коэффициентов связи α_1 и α_2 , то, поскольку их отношение α_2/α_1 слабо зависит от выбора точек привязки и может считаться величиной постоянной, то его можно принять за меру асимметрии пограничной кривой.

Предложенный подход открывает новую возможность для анализа взаимодействий между компонентами бинарных систем, имеющих ограниченную растворимость.

Автор выражает глубокую признательность Н.И. Черновой и И.И. Минаковой за полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haller W., Blackburn D.H., Simmons J.H. // J. Amer. Cer. Soc. 1974. V. 57. № 3. P. 120.
2. Mintz D.J. // CALPHAD. 1979. V. 3. № 4. P. 259.
3. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 1113.
4. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Там же. 1997. Т. 71. № 2. С. 292.
5. Теодорчик К.Ф. Автоколебательные системы. Изд. 3-е испр. и доп. М.; Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1952.
6. Благодоров Л.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1568.
7. Хохлов Р.В. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 97. № 3. С. 411.
8. Хохлов Р.В. // Радиотехника и электроника. 1956. Т. 1. № 1. С. 88.
9. Aizpiri A.G., Correa J.A., Rubio R.G., Pena M.D. // Phys. Rev. 1990. V. B41. № 13. P. 9003.
10. Khairulin R.A., Stancus S.V. // High Temperature – High Pressure. 2000. V. 32. № 2. P. 193.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12 + 536.7

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОСНОВЫ МИКРОДИНАМИКИ: ПЕРЕНОС МОЛЕКУЛ В УЗКИХ ПОРАХ

© 2002 г. Ю. К. Товбин

*Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва*
Поступила в редакцию 31.05.1999 г.

Для исследования динамики процессов переноса массы, импульса и энергии газообразных и жидких фаз в пористых системах предложен микрогидродинамический подход, основанный на молекулярной модели решеточного газа. Новый подход отражает наличие сильного градиента плотности флюида по нормали к поверхности поры и границы раздела газ–жидкость при капиллярной конденсации. Отмечено, что построенная система уравнений является системой в конечных разностях по приращению координат (вместо дифференциальных производных). Диссипативные коэффициенты учитывают нелокальные свойства флюида. Показано, что модель охватывает изменения концентрации флюида от газообразного до жидкого состояния и широкий диапазон температур, включая критическую область, что позволяет рассматривать динамику течения флюида при наличии капиллярной конденсации. Межмолекулярные взаимодействия учитываются в квазихимическом приближении.

Процессы переноса молекул в пористых телах играют важную роль в реализации широкого круга процессов: каталитических, сорбционных, мембранных и т.д. [1–5]. Считается, что в узких порах может реализовываться разнообразие режимов течений адсорбата: кнудсеновский поток при большом разрежении газа, вязкий поток в широком диапазоне плотностей, переходный режим в промежуточной области, поверхностный поток при наличии адсорбционной пленки и объемный поток жидкого адсорбата, а также капиллярное течение под действием капиллярных сил, обусловленных различной кривизной менисков с разных сторон жидкой фазы. А общий поток представляется в виде независимых друг от друга вкладов (для простоты будем иметь дело только с однокомпонентным одноатомным флюидом, поэтому диффузионные потоки и роль внутренних степеней свободы молекул не обсуждаются).

В зависимости от плотности и от соотношения между длиной свободного пробега молекул и характерного размера пор преобладает тот или иной механизм течения. Для описания каждого механизма переноса используются свои молекулярные модели и области их применимости не перекрываются. Вопрос об условиях и о степени обоснованности такого предположения остается открытым (в реальных условиях, особенно, в условиях капиллярной конденсации, необходим совместный учет различных механизмов переноса). Для его решения необходимо построение таких молекулярных моделей, которые могли бы обеспечить описание разных типов течений с единых позиций.

Современное состояние строгой кинетической теории [6–10] не позволяет последовательно провести нужные расчеты в широких областях температур и плотностей, поэтому такие расчеты проводятся отдельно для жидких и газовых фаз. В то же время, использование общих балансовых соотношений для потоков массы, импульса и энергии молекул позволяет построить общие уравнения переноса, которые применимы к обеим фазам и отличаются только своими коэффициентами переноса – это хорошо известные уравнения гидро- и аэродинамики: уравнения непрерывности, Навье–Стокса и теплопроводности. Такие модели активно применяются для исследования течения флюида в порах и нахождения проницаемости среды [1–5]. Однако исходные положения стандартных гидродинамических уравнений не применимы к процессам переноса в узких порах из-за наличия резких градиентов плотности и скоростей как по нормали к поверхности, так и вдоль направления течения, если реализуется капиллярная конденсация.

Таким образом, необходимо построение таких уравнений, которые, с одной стороны, сохраняют специфику распределения молекул в узких порах в разных динамических режимах, а, с другой стороны, были бы практически реализуемы. В качестве такого “компромиссного” способа описания молекул предлагается использовать простейшую молекулярную модель – модель решеточного газа [11, 12], которая учитывает собственный объем молекул и межмолекулярные взаимодействия, ответственные за указанные неоднородности распределения молекул в узких порах. Данная мо-

дель успешно применялась для расчета термодинамических характеристик жидких и паровых систем [13] и границ раздела фаз [14, 15], а также для кинетики поверхностных процессов в системе газ–твердое тело, процессов диффузии на поверхностях [11, 16] и в объемах твердых тел [17]. Результаты ее применения для расчета равновесных характеристик пористых систем хорошо согласуются с результатами расчетов, полученных с помощью практически точных методов Монте-Карло и молекулярной динамики [18, 19]. Для описания молекулярных потоков флюида эта модель применяется впервые.

Специфика процедуры построения кинетических уравнений данной модели отражает, что в конденсированных фазах главную роль играют межчастичные взаимодействия, а вклад поступательного движения относительно невелик. В этих условиях процессы переноса частиц в пространстве удобно описывать с помощью основного кинетического уравнения (Master Equation) относительно полной функции распределения, для которого заданы вероятности перемещений молекул из одного узла в другой, удовлетворяющие принципу детального равновесия [11, 16]. Элементарный процесс перескока частицы в соседние свободные узлы (вакансии) описывается моделью переходного состояния Эйринга [20], которая трактует перескок молекулы как активационный процесс преодоления барьера, создаваемого соседними молекулами. Вероятностное описание перескоков предполагает наличие некоторого термостата, окружающего молекулу, который передает молекуле импульс и энергию для ее движения. Такое описание соответствует процессам миграции частиц на поверхностях и в объемах твердых тел, атомы которых неподвижны в пространстве и представляют собой реальный термостат для движущихся частиц, но для потоков газовых и жидких фаз этот способ описания недостаточен из-за необходимости учета движения термостата.

Цель данной работы состоит в обобщении модели решеточного газа на случай описания молекулярных потоков, чтобы разработать метод построения замкнутых микрогидродинамических уравнений переноса массы, импульса и энергии молекул в узких порах, учитывающих основные молекулярные особенности процессов капиллярной конденсации и концентрационных зависимостей локальных коэффициентов переноса необходимых для описания разнообразных режимов течений в узких порах. Для решения данной задачи необходимо, чтобы движение термостата было самосогласованным образом связано с вероятностями перескоков молекул.

Процедура построения кинетических уравнений “стартует” с уравнения Лиувилля для полной функции распределения [7–10]. Всю процедуру

редуцирования уравнения Лиувилля можно представить в виде следующих пяти этапов: 1) пространство поры разбивается на ячейки, как это обычно делается в модели решеточного газа [11]; 2) полная функция распределения расщепляется через всю совокупность локальных унарных и парных функций распределений, определенную для всех ячеек системы; 3) для унарных функций, описывающих состояние занятости узлов решетки, записываются уравнения сохранения массы, импульса и энергии; 4) строятся уравнения для парных функций распределений; и 5) строятся диссипативные коэффициенты.

Модель. Модель решеточного газа отражает дискретное распределение молекул в пространстве. Объем поры V делится на ячейки (узлы), размеры которых порядка объема частицы $v_0 = \lambda^3$; $V = Nv_0$, где λ – постоянная решетки, N – число ячеек системы. Границы ячеек не вносят возмущений в распределения молекул, поэтому введение ячеек определяет только способ описания пространственного распределения молекул. Каждая ячейка имеет z соседей. В ячейке может находиться только одна частица. Ячейка считается занятой, если центр массы молекулы находится внутри ячейки, и свободной, если центр масс находится вне ее. Состояние занятости ячейки с номером f , $1 \leq f \leq N$, задается индексом i : молекула A ($i = A$) или вакансия ($i = v$). Для простоты будем учитывать взаимодействия только z ближайших соседей. Среднюю энергию взаимодействия соседних частиц i и j обозначим через ϵ_{ij} , где $\epsilon_{AA} = \epsilon$, $\epsilon_{iv} = 0$ – взаимодействия с вакансией равны нулю. Обычно концентрация $c = N_m/V$ выражается в числах молекул N_m в единице объема (например, в 1 см^3). В модели решеточного газа концентрация флюида характеризуется величиной $\theta = N_m/N_{\text{den}}$, которая представляет собой долю частиц в некотором объеме по отношению к числу плотно упакованных частиц $N_{\text{den}} \equiv N$ в том же объеме. Тогда $\theta = cv_0$.

Локальную плотность частиц i в узле с номером f , будем обозначать θ_f^i , ($\theta_f^A + \theta_f^v = 1$, $\theta_f^A = \theta_f$), а локальную температуру – T_f . Отметим, что локальные средние величины θ_f^i , как и все другие средние, определяются в каждый момент времени по ансамблю идентичных решеток (а не усреднением по некоторому выделенному макрообъему системы) [11]. Макроскопическая плотность флюида θ в распределенной системе N ячеек определяется через локальные плотности как $\theta = \sum_{f=1}^N \theta_f^i / N$.

Кинетические уравнения. Состояния системы в момент времени t описывается полной функцией распределения $\theta(\{i, f, \mathbf{v}_f^i\}, t)$, которая характеризует вероятность нахождения в ячейке с но-

мером f , $1 \leq f \leq N$ (полный список ячеек обозначен фигурными скобками $\{ \}$), частицы сорта i (состояние занятости узла f), имеющей скорость $\mathbf{v}_f^i$. Полная функция распределения расщепляется через локальные унарные $\theta_f^i(\mathbf{v}_f^i, t)$ и парные $\theta_{fg}^{ij}(\mathbf{v}_f^i, \mathbf{v}_g^j, t)$ функции распределений, $1 \leq f, g \leq N$, как $\theta(\{i, f, \mathbf{v}_f^i\}, t) = \prod_{f=1}^N \theta_f^i(\mathbf{v}_f^i, t) \prod_{g \in z_f} \{ \xi_{fg}^{ij}(\mathbf{v}_f^i, \mathbf{v}_g^j, t) \}^{1/2}$, где показатель $1/2$ учитывает, что пары ячеек перечисляются дважды; индекс g пробегает всех z соседей узла f ; $\xi_{fg}^{ij}(\mathbf{v}_f^i, \mathbf{v}_g^j, t) = \theta_{fg}^{ij}(\mathbf{v}_f^i, \mathbf{v}_g^j, t) / [\theta_f^i(\mathbf{v}_f^i, t) \theta_g^j(\mathbf{v}_g^j, t)]$ – парная корреляционная функция (ниже аргумент времени t будем опускать).

Используемые здесь локальные функции распределения в пространстве отличаются от обычных функций распределений своей нормировкой на объем ячейки (а не на объем системы). Они не определены вне рассматриваемых ячеек. Граничные условия в пространстве скоростей совпадают с обычными условиями: эти функции обращаются в нуль при устремлении модуля скорости к бесконечности. Для полной совокупности указанных локальных функций распределений строятся кинетические уравнения. С учетом нормировочных соотношений достаточно построить кинетические уравнения для локальных унарной $\theta_f^A(\mathbf{v}_f^A)$ и парной $\theta_{fg}^{AA}(\mathbf{v}_f^A, \mathbf{v}_g^A)$ функций распределений, которые имеют “обычный” вид (с заменой пространственной координаты на номер ячейки f) [6–10]

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_f^A \frac{\Delta}{\Delta \mathbf{q}_f} + \frac{\mathbf{F}(f)}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_f^A} \right) \theta_f^A(\mathbf{v}_f^A) = \int \frac{\partial U_{fg}}{\partial \mathbf{q}_f} \frac{\partial \theta_{fg}^{AA}(\mathbf{v}_f^A, \mathbf{v}_g^A)}{m \partial \mathbf{v}_f^A} d\mathbf{q}_g d\mathbf{v}_g^A, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_f^A \frac{\Delta}{\Delta \mathbf{q}_f} + \frac{\mathbf{F}(f)}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_f^A} + \mathbf{v}_g^A \frac{\Delta}{\Delta \mathbf{q}_g} + \frac{\mathbf{F}(g)}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_g^A} - \right. \\ & \left. - \frac{\Delta U_{fg}}{\Delta \mathbf{q}_f} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_f^A} - \frac{\Delta U_{fg}}{\Delta \mathbf{q}_g} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_g^A} \right) \theta_{fg}^{AA}(\mathbf{v}_f^A, \mathbf{v}_g^A) = \\ & = \int \left\{ \frac{\partial U_{fh}}{\partial \mathbf{q}_f} \frac{\partial \theta_{fh}^{AA}(\mathbf{v}_f^A, \mathbf{v}_h^A)}{m \partial \mathbf{v}_f^A} + \frac{\partial U_{gh}}{\partial \mathbf{q}_g} \frac{\partial \theta_{gh}^{AA}(\mathbf{v}_g^A, \mathbf{v}_h^A)}{m \partial \mathbf{v}_g^A} \right\} d\mathbf{q}_h d\mathbf{v}_h^A, \end{aligned} \quad (2)$$

где по пространственной переменной $\mathbf{q}$ рассматривается разностная производная в силу дискретности отсчета положений частиц $\Delta/\Delta \mathbf{q}_f$; в правых частях под знаком интеграла оставлена дифференциальная пространственная производная от потенциальной функции взаимодействия соседних молекул U_{fg} – это позволяет более точно учитывать свойства потенциальных функций [21]; m – масса молекулы; $\mathbf{F}(f)$ – вектор внешней кон-

сервативной силы в ячейке f (в узких порах главных вклад дает потенциал стенок, а полем тяжести можно пренебречь). Здесь используется числовая плотность θ вместо традиционной массовой плотности ρ ; $\rho = m\theta$.

Локальные уравнения переноса. Все процессы переноса описываются уравнениями, представляющими собой законы сохранения независимых величин [6, 22]. Для наших целей при изучении незаряженных флюидов достаточно ограничиться рассмотрением свойств S , где S есть масса, импульс и энергия молекул. Уравнения сохранения свойства S в каждой ячейке, получаемые усреднением (1) по скоростям молекул, запишутся как:

$$\frac{\partial \langle \theta_f S \rangle}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \{ \Delta \langle \theta_f \mathbf{v}_{fj} S \rangle / \Delta \mathbf{q}_{fj} - \theta_f \langle \mathbf{v}_{fj} \Delta S / \Delta \mathbf{q}_{fj} \rangle - \theta_f \langle \mathbf{F}(f)_j \partial S / \partial \mathbf{v}_{fj} \rangle / m - \theta_f \langle S \partial \mathbf{F}(f)_j / \partial \mathbf{v}_{fj} \rangle / m \} = 0, \quad (3)$$

где индекс $j = 1-3$ относится к векторам, направленным по осям x, y, z от ячейки f . Ноль в правой части (3) есть следствие выполнения сохранения свойства S при столкновениях молекул [6–9] (для вакансии $\mathbf{v}_f^A = 0$ и для упрощения записи принято $\mathbf{v}_f^A = \mathbf{v}_f$ и опущены аргументы скоростей в унарных функциях).

Если S отвечает массе молекулы, то, определяя среднюю локальную скорость потока молекул в ячейке f через $\mathbf{u}(f) \equiv \mathbf{u}_A(f) = \int \mathbf{v}_f^A \theta_f^A(\mathbf{v}_f^A) d\mathbf{v}_f^A$, где усреднение проводится по всем направлениям и абсолютным значениям скорости молекулы A в данной ячейке, получим для ячейки f уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial \theta_f}{\partial t} = - \sum_i [u_i(f) \Delta \theta_f / \Delta i + \theta_f \Delta u_i(f) / \Delta i], \quad (4)$$

где $u_i(f)$ – компоненты скорости $\mathbf{u}(f)$ в направлении $i = x, y, z$. Данное уравнение имеет простой смысл. Рассмотрим некоторое неравновесное состояние системы, когда вдоль оси поры создан перепад давления, приводящий к течению флюида. В модели решеточного газа в качестве элемента объема служит объем ячейки v_0 , каждая ячейка имеет z граней. Будем описывать потоки в каждой ячейке решеточной структуры. Через поверхность S_m грани m , $1 \leq m \leq z$, ячейки f в единицу времени протекает количество флюида равно $\theta_f \mathbf{u}(f) S_m$. Как обычно считаем, что величина потока положительна, если флюид вытекает из ячейки, и отрицательна, если флюид втекает в нее. Полное количество вытекающего из ячейки f флюида в единицу времени равно $\sum_{m=1}^z \theta_f \mathbf{u}(f) S_m$. С другой стороны, уменьшение флюида в ячейке запишется как $-\partial \theta_f / \partial t$. Тогда $\partial \theta_f / \partial t = - \sum_{m=1}^z \theta_f \mathbf{u}(f) S_m$.

Если ввести плотность распределения θ_f^* молекул в объеме $v_0(f)$ (которая постоянна в ячейке f и равна $\theta_f^* = \theta_f/v_0$), так что $\theta_f = \int \theta_f^* dv_0(f)$, то сумму $\sum_{m=1}^z \theta_f u(f) S_m$ можно представить как $\oint \theta_f^* u(f) dS = \int \text{div}(\theta_f^* u(f)) dv_0(f)$, где символ $\text{div}(\alpha)$ означает разностную производную $\text{div}(\alpha) = \Delta(\alpha)/\Delta x + \Delta(\alpha)/\Delta y + \Delta(\alpha)/\Delta z$, здесь $\Delta x, \Delta y, \Delta z \sim \lambda$ (равные линейному размеру ячейки). Уравнение (4) по своему виду идентично уравнениям непрерывности в механике сплошных сред [6, 22]. Оно относится к нижнему пределу локальных объемов в уравнениях переноса, применимых для произвольно выбранных малых объемов, поэтому в нем присутствуют разностные производные от локальных значений плотности и средних скоростей молекул по расстояниям, определенных на узлах решеточной структуры.

Аналогичным образом для S , отвечающих импульсу и энергии, на основании (3) запишутся остальные два уравнения в конечных разностях для локального переноса импульса и энергии. Уравнение вязкого движения (для компоненты i):

$$m\theta_f \left[\partial u_i(f)/\partial t + \sum_k u_k(f) \Delta u_i(f)/\Delta k \right] = \theta_f F_i(f) - \Delta p(f)/\Delta i + \sum_k \Delta \sigma_{ik}(f)/\Delta k, \quad (5)$$

где $F_i(f)$ – компонента внешней силы, создаваемой потенциалом стенок в ячейке f (в узких порах полем тяжести можно пренебречь), $p(f)$ – давление в ячейке f , $\sigma_{ik}(f)$ – компоненты тензора вязкого напряжения: $\sigma_{ik}(f) = \eta_{ik}(f) \Delta u_i(f)/\Delta k$, $i \neq k$, $\sigma_{ii}(f) = \xi_{ii}(f) \Delta u_i(f)/\Delta i$, $i = k$, где $\eta(f)$ – коэффициент сдвиговой вязкости, $\xi(f)$ – коэффициент объемной вязкости в ячейке f .

Уравнение переноса энергии запишется следующим образом:

$$m \partial/\partial t \{ \theta_f u^2(f)/2 + \theta_f E_f \} = -\theta_f \sum_i u_i(f) F_i(f) - \sum_i \Delta/\Delta i \left\{ m \theta_f u_f [u^2(f)/2 + \omega(f) - (u(f)\sigma(f)) - k(f) \sum_k \Delta T(f)/\Delta k] \right\}, \quad (6)$$

где $k(f)$ – коэффициент теплопроводности, $E(f)$ – внутренняя энергия и $\omega(f) = E(f) + p(f)v_0$ – энтальпия (тепловая функция) единицы массы, относящейся к ячейке f .

Уравнения переноса (4)–(6) содержат диссипативные коэффициенты вязкости и теплопроводности и характеристики локального состояния флюида: локальное давление, определяемое из уравнения состояния, и внутреннюю энергию. Последние две характеристики определяются из равновесных соотношений [11, 23], полученных в решеточной модели для случая произвольного неоднородного распределения молекул. Например, уравнение состояния записывается как [23]:

$$\beta p(f) v_0 = -\ln(1 - \theta_f) - \sum_{g=1}^z \ln[\theta_{fg}^{vv}/(\theta_f^v)^2]/2,$$

$$\theta_{fg}^{vv} = 1 - \theta_f - \theta_g + \theta_{fg}^{AA}.$$

Функции θ_{fg}^{ij} определены ниже в (8). Также полагаются известными уравнения, описывающие равновесное распределение молекул в порах [18, 19]. Таким образом, уравнения переноса записываются для каждой ячейки рассматриваемой области и по своей форме они совпадают с разностной формой записи дифференциальных уравнений Навье–Стокса. Уравнения (4)–(6) после замыкания (см. ниже) решаются с соответствующим образом заданными начальными условиями на неизвестные функции и граничными условиями.

Расчет кинетических коэффициентов. В [24] на примере мезопористых систем (когда влиянием стенок можно пренебречь) был предложен способ расчета диссипативных коэффициентов объемной фазы (сдвиговой и объемной вязкостей, теплопроводности) для произвольных плотностей и температуры флюида, включая область капиллярной конденсации, на основе молекулярных моделей. Выбор молекулярной модели связан с конкретизацией механизма переноса данного свойства S , или, иными словами, с явным выделением степеней свободы, ответственных за этот перенос. Такой подход имеет то преимущество, что диссипативные коэффициенты непосредственно связаны с межмолекулярными потенциалами, в отличие от традиционного использования коэффициентов трения, связь которых с межмолекулярными потенциалами имеет сложную форму [7–10].

Ограничимся иллюстрацией меняющейся структуры выражений для этих коэффициентов в случае учета влияния потенциала стенок на примере сдвиговой вязкости (для простоты рассмотрим модель Эйринга [20] вместо модели Максвелла–Френкеля в [24]). Напомним, что модель Эйринга правильно описывает температурное поведение сдвиговой вязкости флюида, но не обеспечивает правильное концентрационное поведение для широкой области изменения плотности флюида. Модифицируем исходную модель Эйринга, предложенную для ячеечной модели жидкой фазы (без

присутствия вакансий), на всю область концентраций молекул по аналогии с [25]. Опуская промежуточные стадии вывода, приведем конечное выражение коэффициента η_{fg} для сдвига флюида в ячейке g относительно ячейки f :

$$\begin{aligned}\eta_{fg} &= \eta_0/V_{fg}, \quad V_{fg} = U_{fg}^{Av}/K_{fg}, \\ K_{fg} &= F^* \exp(-\beta E_{fg})/(\beta h F), \\ V_{fg} &= \theta_{fg}^{Av} T_{fg}, \quad \theta_{fg}^{Av} = \theta_{gf}^{vA}, \\ T_{fg} &= \prod_{h \in z_f^{-1}} S_{fh}^A \prod_{h \in z_g^{-1}} S_{gh}^v,\end{aligned}\quad (7)$$

где $\eta_0 = (mkT/\pi)^{1/2}(\pi\sigma^2)$ – вязкость идеального разреженного газа, m – масса атома, U_{fg}^{Av} – средняя скорость перескока частицы A из узла f в вакантный узел [11, 16]; K_{fg} – константа скорости перескока частицы из узла f в свободный узел g ; F^* и F – статистические суммы частиц в переходном и основном состояниях; E_{fg} – энергия активации перескока (для узлов вдали от стенки поры $E_{fg} = 0$; вблизи стенок, где проявляется их адсорбционный потенциал, величина E_{fg} отлична от нуля); h – постоянная Планка. Вдали от стенок пор отношение F/F^* представляет собой поступательную степень свободы в направлении движения частицы и равно $(2\pi m\beta^{-1})^{1/2}\lambda/h$, тогда $K_p = (2\pi m\beta\lambda)^{-1}$ или $K = w/4\lambda$, где $w = (8/\pi m\beta)^{1/2}$ [9]. Концентрационная зависимость скорости миграции молекулы учитывается множителем $V_{fg}(p)$; θ_{fg}^{Av} – вероятность существования рядом свободной ячейки; функция T учитывает влияние межчастичных взаимодействий на вероятность перескока; $S_{fh}^A = 1 + t_{fh}x^*$, $S_{gh}^v = 1 + t_{gh}^{vA}y^*$, $x^* = \exp[\beta(\epsilon^* - \epsilon)] - 1$, $y^* = \exp(\beta\epsilon^*) - 1$, где энергетический параметр ϵ^* описывает взаимодействие частицы в переходном состоянии с соседней частицей в основном состоянии (взаимодействия учитываются в квазихимическом приближении) [11, 16]. При малых плотностях вязкость меняется линейно с изменением θ , с увеличением θ ход $\eta(\theta)$ зависит от параметров ϵ и ϵ^* . При малых плотностях η зависит как $T^{1/2}$, а при больших плотностях имеем экспоненциальную зависимость от температуры, как и в традиционной модели Эйринга [20].

Коэффициенты переноса могут существенно меняться в различных точках объема поры (7) в зависимости от локальных значений плотностей и температур, когда под влиянием потенциала стенки имеется сильная анизотропия распределения молекул. Данный подход в равной мере применим и для широких пор, вплоть до объемных фаз. Так как размер решаемых систем уравнений ограничен (числами порядка нескольких тысяч),

то по мере увеличения ширины поры требуется дополнительное усреднение по локальному объему, включающему все увеличивающееся число ячеек. При таком усреднении по малой макрообласти система переходит в известные уравнения гидродинамики с коэффициентами переноса, зависящими от локальных плотности и температуры.

Уравнения на парные функции распределения. Для замыкания (4)–(7) необходимо построить кинетические уравнения для парных функций распределений. Этот этап отсутствует в рамках обычного гидродинамического описания, так как предполагается выполненным локально равновесное распределение молекул. В равновесном состоянии неоднородно распределенного флюида в узких порах парные функции выражаются через локальные унарные функции θ_f и θ_g как [11]:

$$\begin{aligned}t_{fg} &= 2\theta_g/[\delta_{fg} + b_{fg}], \quad \delta_{fg} = 1 + x(1 - \theta_f - \theta_g), \\ b_{fg} &= \{[\delta_{fg}]^2 + 4x\theta_f\theta_g\}^{1/2},\end{aligned}\quad (8)$$

где $t_{fg} = \theta_{fg}^{AA}/\theta_f$ – условная вероятность нахождения молекулы A в узле g рядом с молекулой A в узле f ; $x = \exp(-\beta\epsilon) - 1$. Здесь θ_{fg}^{AA} – вероятность нахождения двух молекул A в соседних узлах слоев f и g . Остальные парные функции находятся из условий нормировки: $\theta_{fg}^{AA} + \theta_{fg}^{Av} = \theta_f$ и $\theta_{fg}^{vA} + \theta_{fg}^{vv} = \theta_f^v$.

В неравновесных состояниях (8) не работает – под влиянием молекулярного потока эта функциональная связь меняется. Для ее определения, по аналогии с (3), построим уравнения сохранения свойства S , относящегося к двум ячейкам f и g . Для этого усредним (2) по скоростям молекул в этих ячейках. Это приводит к следующему уравнению (здесь опущены аргументы скоростей при записи парных функций и $\theta_{fg}^{AA} \equiv \theta_{fg}$):

$$\begin{aligned}\partial \langle \theta_{fg} S \rangle / \partial t + \sum_{j=1}^3 \{ \Delta \langle \theta_{fg} v_{fj} S \rangle / \Delta q_{fj} - \\ - \theta_{fg} \langle v_{fj} \Delta S / \Delta q_{fj} \rangle - \theta_{fg} \langle F(f)_j \partial S / \partial v_{fj} \rangle / m - \\ - \theta_{fg} \langle S \partial F(f)_j / \partial v_{fj} \rangle / m + \theta_{fg} \langle \Delta U_{fg} / \Delta q_f \partial S / \partial v_{fj} \rangle / m - \\ - \theta_{fg} \langle S \partial [\Delta U_{fg} / \Delta q_f] / \partial v_{fj} \rangle / m \} + \{ \}_g = 0,\end{aligned}\quad (9)$$

где сумма по j построена относительно вкладов от переменных ячейки f , $\{ \}_g$ означает такую же сумму, построенную относительно ячейки g (она получается заменой индексов f и g). При выводе (8) считалось, что можно пренебречь одновременными тройными столкновениями молекул и сохраняется свойство S при попарных столкновениях молекул, находящихся в поле потенциала соседней третьей молекулы.

Если S отвечает массе двух молекул, то из (9) следует аналог уравнения непрерывности для потока пар молекул. Учтем, что эволюция пар в соседних ячейках реализуется двояким образом. Имеется быстрый релаксационный механизм изменения парной функции распределения за счет теплового движения молекул и медленный механизм за счет молекулярных потоков (движение термостата). Быстрому механизму отвечают вклады I_{fg} – эти вклады описываются уравнениями, разработанными в модели решеточного газа [11, 16]. Медленному механизму отвечают вклады J_{fg} , следующие из (9). Они имеют такую же структуру, как и уравнение непрерывности для унарных функций. В силу различий локальных скоростей в соседних ячейках, локальные микропотоки могут влиять (разъединять и образовывать эти пары) на распределения соседних пар молекул:

$$\partial \theta_{fg}^{AA} / \partial t + J_{fg} = I_{fg}, \quad (10)$$

$$I_{fg} = \sum_{h \in z_f^*} \{ U_{hfg}^{(Av)A} - U_{hfg}^{(vA)A} \} - \sum_{h \in z_g^*} \{ U_{hfg}^{A(vA)} - U_{hfg}^{A(Av)} \},$$

где функции $U_{hfg}^{(Av)A}$ имеют вид $U_{hfg}^{(Av)A} = U_{hf}^{Av} \Psi_{fg}^A$, $\Psi_{fg}^A = t_{hg}^{AA} \exp(\beta \epsilon^*) / S_{fg}^A$, а все остальные функции определены в (7). Отметим, что в обычных уравнениях гидродинамики локальные объемы и потоки относятся к масштабу расстояний, превышающих радиус корреляций между молекулами, поэтому внутри локальных объемов предполагается всегда выполненным условие локального равновесия. Как следствие, такие уравнения не меняют парные функции и переносят их как “целое”.

В общем случае из (9) следуют выражения для вкладов J_{fg} , содержащие корреляции между средними значениями локальных скоростей $\mathbf{u}(f)$ и $\mathbf{u}(g)$ в соседних ячейках. Для их описания необходимо рассматривать сохранения свойств S для скоростей и энергии двух молекул – это дает недостающие уравнения для учета корреляций скоростей и энергии, но увеличивает размерность системы уравнений, которую необходимо решать. Ограничимся простейшим случаем – пренебрежем корреляциями между микролокальными скоростями, тогда

$$J_{fg} = \sum_j [(u_j(f) + u_j(g)) \Delta \theta_{fg}^{AA} / \Delta q_j + \theta_{fg}^{AA} \Delta (u_j(f) + u_j(g)) / \Delta q_j]. \quad (11)$$

Уравнения (10), (11) эквивалентны уравнению Смолуховского [10] (I_{fg} – дискретная форма записи в рамках решеточной модели интеграла столкновения для этого уравнения), полученному усреднением по импульсам уравнения Фоккера–

Планка в рамках строго кинетического подхода к жидкостям, в которых неравновесный поток импульса и энергии зависит от координат молекул, а не от распределения по импульсам [10].

Так как в случае узких пор молекулярные потоки малы по отношению к средним тепловым скоростям движения молекул, то для нахождения поправок к парным функциям распределений (8) из-за влияния микропотоков можно разложить полученные (10), (11). Представим θ_{fg}^{AA} в виде $\theta_{fg}^{AA} = \theta_{fg}^{*AA} [1 + \delta_{fg}^{AA}]$, где звездочка означает равновесную парную функцию распределения, а ее отсутствие – неравновесную функцию, δ_{fg}^{AA} – искомая поправка. Она определяется из условия равенства нулю для явной временной зависимости парной функции (согласно иерархии времен установления равновесного состояния для унарной и парной функций распределений [17, 26]). После разложения по малому параметру выписанных выше уравнений получается следующее решение

$$\delta_{fg}^{AA} = -J_{fg} / (4 U_{hfg}^{(vA)A}). \quad (12)$$

В результате построена замкнутая система уравнений, размерность которой совпадает с размерностью аналогичной разностной схемы уравнений гидродинамики. Отметим, что в (7) используется неравновесная функция θ_{fg}^{AA} . В неизотермических условиях при расчете θ_{fg}^{AA} в первом приближении можно ограничиться линейной связью $T_{fg} = [T_f + T_g] / 2$ (строгий анализ (9) приводит к громоздким выражениям).

Граничные условия. Сами ячейки, находящиеся внутри рассматриваемой области или на ее границе, полностью равноправны и структура уравнений переноса для всех ячеек одинакова. Поведение молекул в ячейках на границе со стенкой поры отличается от аналогичного поведения молекул в ячейках внутренней области наличием потенциала взаимодействия молекул со стенками поры. Поэтому наряду с очевидным условием непроницаемости стенок поры, ограничивающим смещения молекул в глубь твердого тела, все остальные отличия свойств флюида около стенок обусловлены только разностью потенциальных функций между молекулами и между молекулой и стенкой поры. Формула (7) и результаты [24] показывают, что все коэффициенты переноса могут быть выражены только через параметры потенциалов между молекулами внутри поры и между молекулами и стенками поры для пристеночных ячеек (т.е., для расчетов необходимо привлекать атомистическую модель твердого тела для стенок пор [11]).

Специфика пристеночных ячеек непосредственно учитывается через функции локальных

плотностей около стенок поры и межмолекулярные взаимодействия между молекулой и стенками. Коэффициенты переноса в них самосогласованно определяются в ходе расчета во всех ячейках расчетного поля. Напомним, что в газо- и гидродинамических задачах при постановке граничных условий на стенках поры часто приравнивают нулю значения продольной и вертикальной компонент скорости флюида для пристеночной ячейки, исходя из предположения, что частицы вещества так сильно притягиваются стенками, что они неподвижны [22], но такое условие не согласуется с понятием поверхностной подвижности и поверхностным потоком молекул [2, 4, 16]. Формула (7) снимает это рассогласование и позволяет описывать эффекты скольжения плотного флюида вдоль стенок поры.

Обсуждение результатов. В модели решетчатого газа любые две молекулы всегда находятся в разных ячейках, поэтому латеральные взаимодействия молекул, определяющие кооперативные свойства системы, и коэффициенты вязкостей и теплопроводности, отражающие динамику взаимодействия соседних молекул, всегда являются нелокальными. При замыкании уравнений переноса в микрогидродинамическом подходе “возникает” (принципиально новое для гидродинамических уравнений, но стандартное для кинетической теории) кинетическое уравнение для парной функции распределения, которое эквивалентно уравнению Смолуховского в кинетической теории жидкостей. По сути дела, данный подход “распространяет” уравнения, строго сформулированные для плотных флюидов, на промежуточные и малые плотности. Данные уравнения ориентированы на наиболее важную для адсорбционных, мембранных и каталитических процессов область концентраций $\sim 0.01\text{--}0.003$ (плотные газы) $< \theta < 1.0$ (жидкость), включающую область капиллярной конденсации [24].

Эффективность такой экстраполяции была продемонстрирована на примере использования для расчета сдвиговых вязкостей (по формуле типа (7) для объемных фаз [24]) в объемных фазах для ряда молекул – получено количественное согласие с экспериментальными данными в широком диапазоне плотностей (от разреженных газов до плотных жидких фаз) при разных температурах [27, 28]. Отметим, что для сильно разреженных газов ($\theta < 10^{-3}$) необходим учет всех ориентаций направлений движений молекул (вместо дискретного набора в решеточной модели), что требует более строго описания, чем это указано выше. Формула (7) учитывает это уточнение, детали которого здесь не обсуждаются. Однако эффекты, связанные с дисперсией скоростей молекул в разреженных газах, данные уравнения не учитывают и необходимо использование строгих кинетических уравнений (тем не менее, комбинируя подходы [6]

и [11] даже в рамках данного подхода имеется принципиальная возможность обобщения уравнений переноса на многоскоростные ситуации).

В данном подходе могут быть использованы любые молекулярные модели переноса массы, импульса и энергии между соседними ячейками. Выражения для тензора напряжения в (5) и потока тепла (6) представляют собой формальные определения коэффициентов переноса. Неравновесные поправки при нахождении этих коэффициентов получаются, как обычно, из решения кинетического уравнения. Таким образом, коэффициенты переноса учитывают нелокальность и неравновесность функции распределений (что принципиально отличает их от аналогичных выражений в “обычной гидродинамике”). Подход предполагает численное самосогласованное решение общей системы уравнений для всех ячеек, включая и ячейки около стенок пор. Расчет неравновесных поправок, как на “границе” системы, так и в ее “объеме”, проводится при численном решении общей системы уравнений.

Для узких пор коэффициенты переноса зависят от всех локальных плотностей и температуры флюида (как минимум от всех соседних молекул в радиусе потенциала взаимодействия), имеющего сильно неоднородные распределения. В итоге, подход обеспечивает построение единой системы уравнений переноса, описывающей течения как плотных газов, так и жидкостей в микро- и мезопористых системах, включая область капиллярных явлений. В отсутствие потока система уравнений переходит в известные уравнения, описывающие перераспределения молекул в неподвижном термостате (диффузия частиц на поверхности и в объемах жидкостей и твердых тел) [11, 16].

Работа выполнена при финансовой поддержке ИНТАС–РФФИ (код проекта № 95-116).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
2. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
3. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
4. Саттерфильд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
5. Мэйсон Э., Малинаускас А. Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир, 1986. 200 с.
6. Коган М.Н. Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967. 440 с.
7. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1968. 520 с.
8. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.

9. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
10. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. 400 с.
11. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
12. Хилл Т.Л. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
13. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М., и др. Термодинамика равновесия жидкость-пар. / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989.
14. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982. 334 с.
15. Оно С., Кондо С. Молекулярные теории поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 292 с.
16. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Science, 1990. V. 34. P. 1.
17. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Э.Ю. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 35 с.
18. Tovbin Yu.K., Votyakov E.V. // Langmuir. 1993. V. 9. C. 2652.
19. Товбин Ю.К., Петрова Т.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 127.
20. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
21. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 118.
22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 733 с.
23. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 1395.
24. Товбин Ю.К. // Там же. 1998. Т. 72. С. 1446.
25. Товбин Ю.К., Федянин В.К. // Там же. 1980. Т. 54. С. 3132.
26. Боголюбов Н.Н. Проблема динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 97 с.
27. Егоров Б.В., Комаров В.Н., Маркачев Ю.Е., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 882.
28. Товбин Ю.К., Комаров В.Н. // Там же. 2001. Т. 75. № 3. С. 571.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.614

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ (SiO_2 , BaTiO_3)

© 2002 г. И. В. Васильева**, С. В. Мякин*, Е. В. Рылова***, В. Г. Корсаков***

*Санкт-Петербургский филиал

Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

**ООО "РАДИАНТ",

***Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет)

Поступила в редакцию 15.08.2000 г.

Проанализировано изменение функционального состава поверхности оксидных материалов (аэросил-175, титанат бария) при их обработке ускоренными электронами. Установлен экстремальный характер зависимости содержания льюисовских и бренстедовских активных центров и их взаимных превращений от поглощенной дозы. Предположены возможные механизмы наблюдаемых изменений функционального состава поверхности, связанные со следующими последовательными структурными перестройками приповерхностных слоев по мере увеличения поглощенной дозы: 1) расщепление на радикалы молекул физически сорбированной воды с последующим вовлечением в реакцию силоксановых групп и образованием гидроксидов при поглощенной дозе менее 100 кГр; 2) дегидратация поверхности материала при большей поглощенной дозе. Показана возможность использования электронно-лучевой обработки для направленного и регулируемого модифицирования поверхности оксидных материалов.

Изучение и регулирование функционального состава и физико-химических свойств поверхности различных твердых материалов – важная задача в таких областях, как катализ, технология сорбентов, твердофазные реакции, создание гетерогенных структур и т.д. В связи с этим большое значение имеет разработка методов направленного изменения поверхностных соединений и их высокоселективной идентификации [1].

Один из перспективных подходов к модифицированию состава и свойств поверхности твердого тела связан с использованием ускоренных электронов [2–5]. Применение электронно-лучевых технологий обеспечивает более высокое качество получаемых изделий (интегральных схем, тонкопленочных элементов и др.) по сравнению с термической подготовкой поверхности за счет отсутствия фазовых расслоений, окалины и шлаков, характерных для высокотемпературной обработки [3, 5].

Взаимодействие интенсивного электронного потока с неорганическим твердым телом ведет к возбуждению электронных подсистем вещества. В результате процессов релаксации энергия первичного облучения трансформируется главным образом в тепловую энергию, однако, влияние воздействия ускоренных электронов на многие химические системы не адекватно чисто термическому. Активационное воздействие электронного потока экспериментально подтверждается даже

при высоких (1000 К) температурах, когда вклад радиационных дефектов должен быть погашен релаксацией кристаллической решетки с максимальной скоростью [5].

Для поликристаллических оксидов характерно возникновение объемных и поверхностных дефектов кристаллической решетки из возбужденного состояния. Следует отметить, что именно поверхностные дефекты играют ключевую роль в разнообразных (каталитических, сорбционных и т.д.) процессах, протекающих с участием оксидных материалов. Рассматриваемые процессы затрагивают состояние молекул, адсорбированных на поверхности обрабатываемого материала. Вследствие возбуждения электронной системы и возникновения перегревов с разрывом соответствующих связей под воздействием ионизирующего излучения происходит их десорбция либо в нейтральном состоянии, либо в виде молекулярного иона [6, 7]. Такие явления легли в основу некоторых современных методов исследования адсорбционных процессов [6, 7].

Очевидно, что исследование механизма взаимодействия ускоренных электронов с твердыми материалами представляет интерес как для решения конкретных технологических задач, так и для развития методологии изучения структуры поверхности.

Цель настоящей работы заключалась в изучении изменения структурно-функционального со-

Параметры кислотно-основных индикаторов

Индикатор	pK_a	$\lambda_{\max}$, нм	c_{ind} , ммоль/л	V_{ind} , мл
<i>n</i> -Хлорнитроанилин	-0.9	330	0.45	0.7
<i>o</i> -Нитроанилин	-0.3	410	1.10	0.5
Кристаллический фиолетовый	0.8	580	0.10	0.4
Бриллиантовый зеленый	1.3	610	0.33	0.2
Фуксин	2.1	540	0.15	0.3
<i>m</i> -Нитроанилин	2.5	340	1.50	0.6
Метиловый оранжевый	3.5	460	0.24	0.5
Бромфеноловый синий	4.1	590	0.08	0.4
Метиловый красный	5.0	430	0.38	0.5
Бромкрезоловый пурпурный	6.4	590	0.16	0.8
Бромтимоловый синий	7.3	430	0.36	0.5
Тимоловый синий	8.8	430	0.40	0.5
Нильский голубой	10.5	640	0.37	0.2
Индигокармин	12.8	610	0.40	0.4

става поверхности аэросила-175 (распространенного наполнителя полимерных композитов и лакокрасочных материалов), а также титаната бария (применяемого в электро-люминесцентных системах и производстве сегнетоэлектриков) при их электронно-лучевой обработке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые материалы: промышленный аэросил марки А-175, SiO_2 , удельная поверхность 175 $\text{м}^2/\text{г}$; *мета*-титанат бария, BaTiO_3 , удельная поверхность 1.5 $\text{м}^2/\text{г}$, состав: BaO – 64.0–65.8%, TiO_2 – 34.2–36.0%. Перед проведением электронно-лучевого модифицирования образцы хранили при комнатной температуре на воздухе и какой-либо предварительной обработке не подвергали.

Электронно-лучевую обработку исследуемых материалов проводили с использованием средне-энергетичного ускорителя электронов резонансно-трансформаторного типа РТЭ-1В. Параметры обработки: энергия электронов 900 кэВ, ток 1 мА, поглощенная доза 50–500 кГр, атмосферная среда – воздух.

Распределение центров адсорбции на поверхности исследуемых материалов изучали по следующей методике. Предварительно готовили водные растворы кислотно-основных индикаторов, имеющих разные значения pK_a перехода между кислой и основной формами в интервале от -1 до 13. Значения pK_a , длины волн, соответствующие максимуму поглощения [8], при которых проводили измерения оптической плотности, а также концентрации (c_{ind}) и используемые в эксперименте объемы растворов индикаторов (V_{ind}) приведены в таблице.

В ходе эксперимента определяли оптическую плотность (D) растворов указанных индикаторов в следующих условиях. К раствору индикатора, взятому в объеме V_{ind} , в пробирках добавляли дистиллированную воду до 5 мл и после перемешивания измеряли оптическую плотность холостой пробы (D_0). К 5 мл полученного раствора добавляли навеску исследуемого вещества массой $m_1 \approx 20$ мг и после установления адсорбционно-десорбционного равновесия (через ~ 1 ч) измеряли оптическую плотность (D_1). При этом учитывали изменение оптической плотности в результате как адсорбции индикатора поверхностью материала, так и взаимодействия исследуемого вещества с водой. Навеску исследуемого вещества массой $m_2 \approx 20$ мг помещали в дистиллированную воду объемом 3 мл и выдерживали в течение 1 ч, давая возможность установиться адсорбционно-десорбционному равновесию между водой и поверхностью материала. После этого воду декантировали в другую пробирку, к ней добавляли раствор индикатора объемом V_{ind} и доливали воду до 5 мл, после чего измеряли оптическую плотность (D_2). При этом учитывали изменение оптической плотности исключительно в результате взаимодействия исследуемого вещества с водой, что позволяло исключить этот фактор при сопоставлении результатов.

Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-46. Непосредственно измеряемым параметром являлся коэффициент пропускания T , определяемый как отношение интенсивности излучения на длине волны, соответствующей максимуму поглощения для данного индикатора при прохождении света через кювету с исследуемым раствором (I), к аналогичному по-

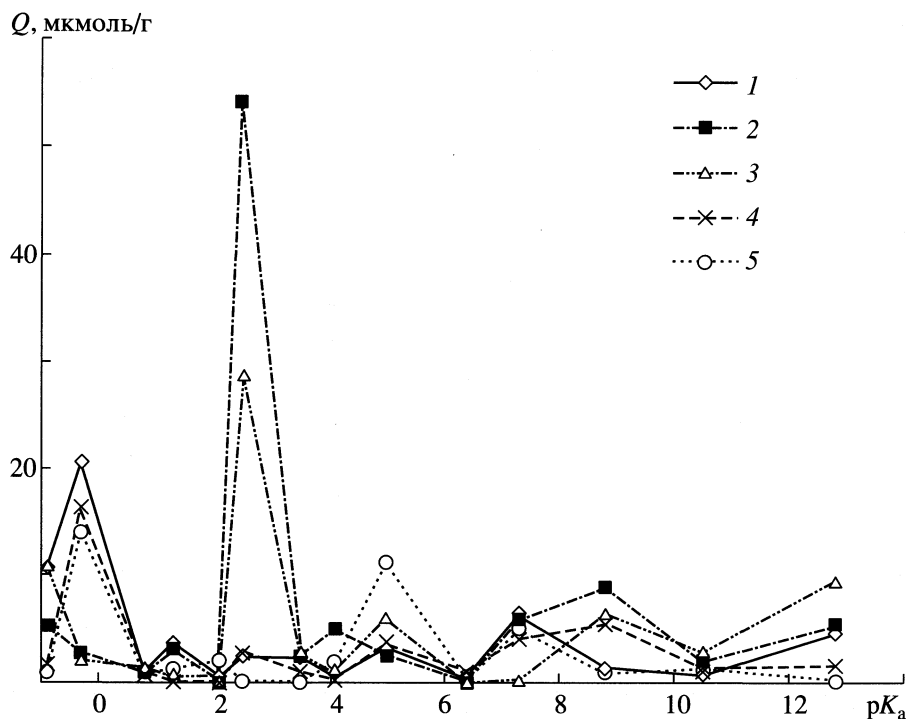


Рис. 1. Распределение центров адсорбции по величине pK_a на поверхности образцов аэросила А-175, подвергнутых электронно-лучевой обработке при различных значениях поглощенной дозы: 1 – 0, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 300 кГр.

казателю при прохождении через кювету канала сравнения с дистиллированной водой (I_0):

$$T = (I/I_0) \times 100\%.$$

Оптическую плотность рассчитывали как

$$D = \lg(100/T).$$

Содержание поверхностных активных центров с данным значением pK_a определяли по формуле

$$q(pK_a) = [|D_0 - D_1|/m_1 \pm |D_0 - D_2|/m_2] c_{\text{ind}} V_{\text{ind}}/D_0,$$

где знак “+” соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , а “–” – однонаправленному. Погрешность измерения массы навески на аналитических весах составляла 0.1 мг, коэффициента пропускания – 0.05% (в данном случае процент – единица измерения, а не показатель относительной величины погрешности).

В соответствии с [9], индикаторы с наиболее низкими (как правило отрицательными) значениями pK_a селективно адсорбируются на активных центрах основного льюисовского типа (содержащих неподеленную электронную пару и способных к захвату протона с диссоциацией молекулы воды). Далее по мере увеличения величины pK_a индикаторов их селективная адсорбция происходит на бренstedовских кислотных ($pK_a = \sim 0-7$, поверхностные ОН-группы с тенденцией к отщеплению протона), бренstedовских основных ($7-14$,

поверхностные ОН-группы с тенденцией к отщеплению всего гидроксила) и льюисовских кислотных (≥ 14 , атомы со свободной орбиталью, способные к захвату гидроксила с диссоциативной адсорбцией воды) центрах.

Образцы BaTiO_3 исследовали также методом фурье-ИК-спектроскопии диффузного отражения [10] с использованием FTIR-спектрометра Perkin-Elmer 1750 с приставкой DRIFT (Diffuse Reflections IR Fourier Transform) фирмы “Spectra Tech”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные адсорбции кислотно-основных индикаторов (таблица, рис. 1, 2) свидетельствуют о том, что на поверхности образцов обоих исследуемых оксидных материалов в исходном состоянии преобладают центры с $pK_a = -0.3$. Представления о том, что поверхность аэросила преимущественно заполнена силоксановыми группами типа $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ [11], были неоднократно подтверждены с использованием различных методов исследований. На основании этого можно сделать вывод о том, что наблюдаемая селективная адсорбция индикатора с $pK_a = -0.3$ на поверхности аэросила происходит на атомах кислорода в этих группах, представляющих собой льюисовские основания. Аналогичный характер распределения активных центров в случае BaTiO_3 позволяет

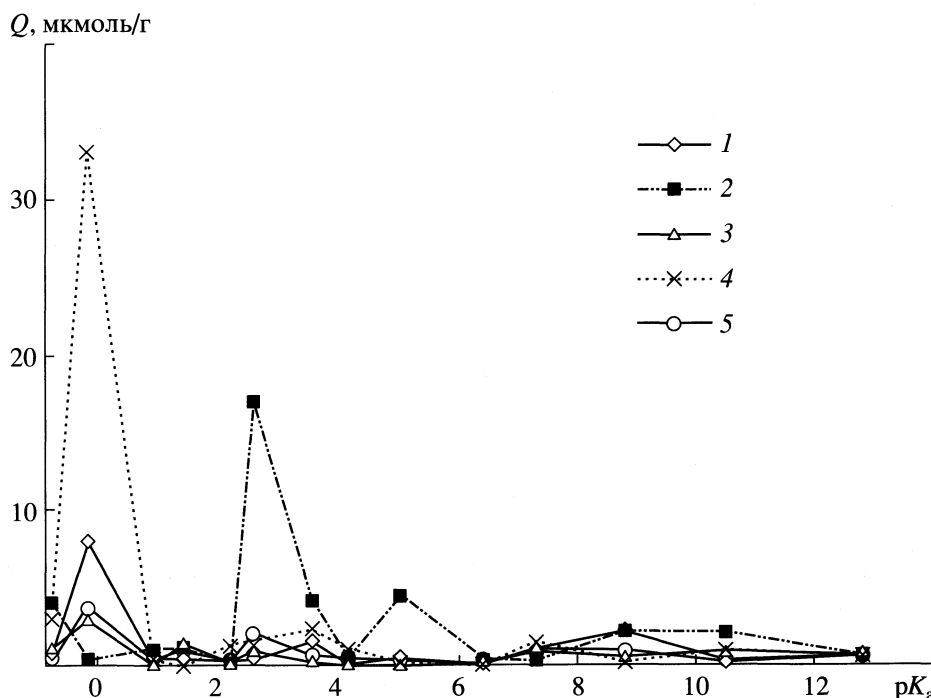
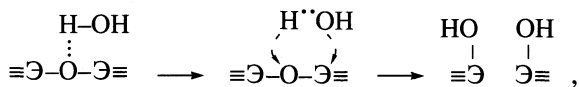


Рис. 2. Распределение центров адсорбции по величине pK_a на поверхности образцов $BaTiO_3$, подвергнутых электронно-лучевой обработке при различных значениях поглощенной дозы: 1 – 0, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 200, 5 – 500 кГр.

предположить, что на поверхности этого материала преимущественно содержатся группы типа $-Ti-O-Ti-$ или $-Ba-O-Ti-$.

Обработка обоих материалов ускоренными электронами при наименьшем значении поглощенной дозы (50 кГр) приводит к практически полному исчезновению центров адсорбции данного типа и появлению центров с $pK_a = 2.5$ и 5.0 . Это, вероятно, свидетельствует о переходе апротонных основных льюисовских центров в бренстедовские кислотные, возможно, в результате вызываемого ускоренными электронами разрыва на радикалы молекул физически сорбированной на поверхности воды с последующим взаимодействием образовавшихся радикалов с силоксановой поверхностью по следующей схеме:



где Э = Si, Ti, Ba.

Увеличение поглощенной дозы ускоренных электронов до 100–200 кГр привело к противоположному результату – резкому снижению содержания центров с $pK_a = 2.5$ и 5.0 и росту содержания центров с $pK_a = -0.3$ (рис. 3, 4). При этом в случае аэросила при 150 кГр практически полностью восстанавливалось исходное содержание рассматриваемых центров адсорбции (рис. 3), а в случае титаната бария при 200 кГр концентрация льюи-

совских центров с $pK_a = -0.3$ более чем в 4 раза превысила их содержание в исходном образце (рис. 4). Дальнейшее повышение дозы до 300 (в случае аэросила) и 500 кГр (в случае титаната бария) вновь привело к обеднению поверхности активными центрами во всем диапазоне значений pK_a .

Вероятно, наблюдаемая экстремальная зависимость функционального состава поверхности исследуемых оксидных материалов от поглощенной дозы ускоренных электронов обусловлена удалением физически сорбированной воды и дегидроксилированием поверхности с образованием силоксановых связей за счет разогрева при высоких дозах облучения.

Согласно [11], энергия, необходимая для полного удаления физически сорбированной воды с поверхности кремнезема, составляет 28–35 кДж/моль, что соответствует поглощенной дозе 470–580 кГр. По-видимому, интенсивная десорбция воды с поверхности начинается при значениях поглощенной дозы более 50 кГр, а обработка при поглощенной дозе 300 кГр приводит к практически полной дегидратации.

Рассматриваемый механизм функциональных превращений на поверхности аэросила по своей сути аналогичен изложенному в [12] для системы силикагель–адсорбированный аммиак, где при безызлучательном переходе образующейся в результате облучения дырки на уровни n -электро-

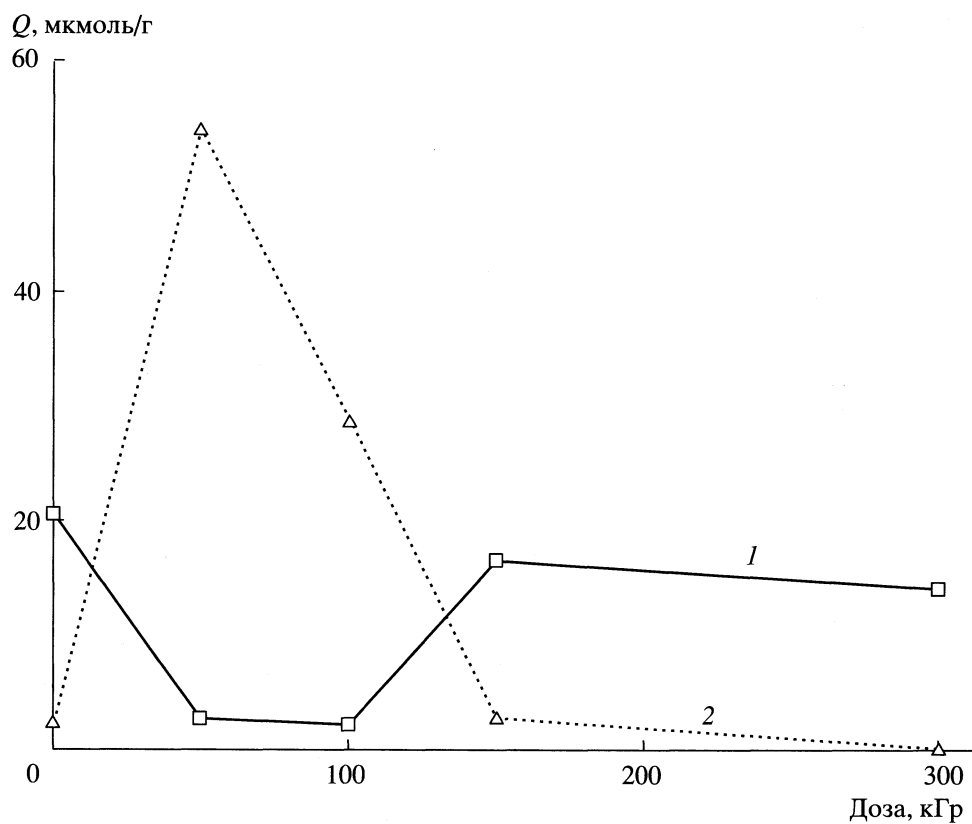


Рис. 3. Зависимости содержания активных центров с $pK_a = -0.3$ (1) и 2.5 (2) на поверхности аэрозоля от поглощенной дозы.

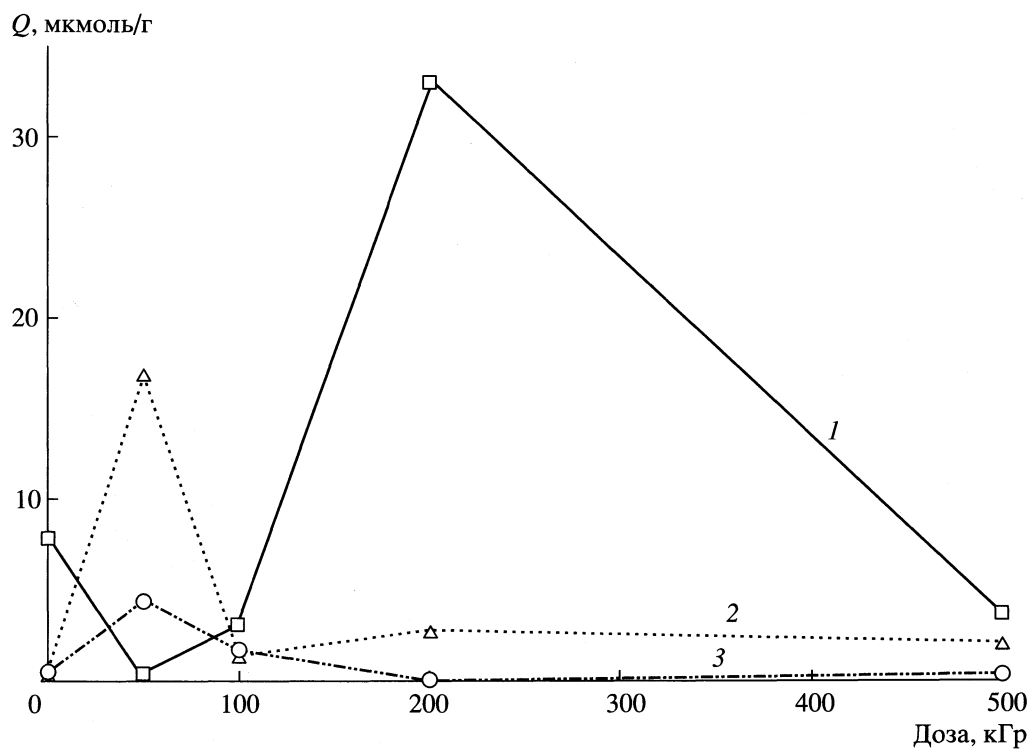


Рис. 4. Зависимости содержания активных центров с $pK_a = -0.3$ (1), 2.5 (2) и 5.0 (3) на поверхности титаната бария от поглощенной дозы.

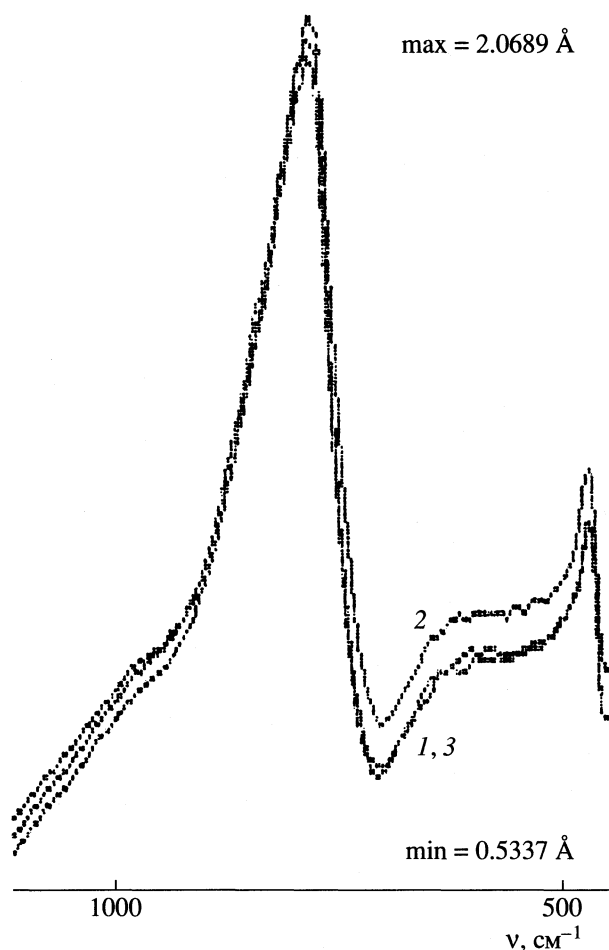


Рис. 5. Фурье-ИК-спектры образцов BaTiO_3 , подвергнутых электронно-лучевой обработке при различных значениях поглощенной дозы: 1 – 50, 2 – 200, 3 – 500 кГр.

нов протекает ионно-молекулярная реакция с образованием гидроксильной группы $\text{O}-\text{H}^+\dots\text{NH}_2$.

В отличие от аэросила, поверхность титаната бария характеризуется двумя типами центров адсорбции, содержание которых изменяется в противофазе по отношению к группам с $pK_a = -0.3$. Значения pK_a этих центров, по всей видимости, образованных различными типами гидроксильных групп, составляют 2.5 и 5.0. Характер изменения содержания рассматриваемых центров в

интервале значений поглощенной дозы 0–100 кГр полностью аналогичен наблюдаемому для аэросила, в то время как при 200 кГр наблюдается резкий максимум содержания центров с $pK_a = -0.3$. Последний результат согласуется с данными фурье-ИК-спектроскопии диффузного отражения (рис. 5), свидетельствующими о том, что обработка титаната бария при поглощенной дозе 200 кГр приводит к наибольшему нарушению кристаллической структуры приповерхностного слоя, на что указывает заметное уменьшение коэффициента отражения в области 500–750 cm^{-1} .

Авторы выражают благодарность С.Я. Хайкину (Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии / I Междунар. конф. Ч. 1–3. С-Пб.: С-ПбГУ, 1996. 596 с.
2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. М.: Наука, 1987. 448 с.
3. Васильева И.В., Ефремов Г.А., Козловский В.В. и др. Радиационные процессы в технологии материалов и изделий электронной техники. М.: Энергоатомиздат, 1997. 84 с.
4. Beloni J., Amblard J., Delcort M.O. // Ann. Reports on the Progress of Chemistry. V. 91. Section C: Physical Chemistry. Cambridge: Thomas Graham House, 1994. P. 351.
5. Auslender V.L. // Sixth Intern. Conf. on Electron Beam Technologies. EBT' 2000. Abstract book. Bulgaria, Varna, 2000. P. 80.
6. Somorjai G. Introduction to surface chemistry and catalysis. N.Y. etc.: Wiley Intersci. Publ., 1994. P. 351.
7. Ghamnia M., Jardine C. // Sixth Intern. Conf. on Electron Beam Technologies. EBT'2000. Abstract book. Bulgaria, Varna, 2000. P. 130.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 190–213.
9. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 183 с.
10. Нечипоренко А.П. // Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии. I Междунар. конф. Ч. 2. С-Пб.: С-ПбГУ, 1996. С. 275.
11. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 1127 с.
12. Котов А.Г., Громов В.В. Радиационная физика и химия гетерогенных систем. М.: Энергоатомиздат, 1988. 232 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ЦИРКОНА

© 2002 г. Н. В. Николенко, А. Д. Грабчук, А. И. Чеберко, В. Г. Верещак

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепрпетровск

Поступила в редакцию 16.10.2000 г.

В результате адсорбционных, потенциометрических и спектроскопических исследований установлено, что состав поверхности циркона при $\text{pH} \leq \text{pH}_0$ не отличается от состава его объемной фазы ($\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 1.4$), однако при $\text{pH} > \text{pH}_0$ происходит увеличение доли поверхностных групп $\equiv \text{ZrOH}$.

Циркон – островной силикат, в котором анионы SiO_4^{4-} входят в состав координационной сферы катиона Zr(IV) . Химия поверхности этого минерала до сих пор мало изучена. Известна, например, избирательная адсорбция на цирконе непредельных карбоновых кислот при $\text{pH} > 6$ [1], которая объясняется их кислотно-основным взаимодействием с гидроксильными группами. Вместе с тем, учитывая координационные свойства Zr(IV) , можно предположить, что адсорбция органических анионов обусловлена преимущественно их донорно-акцепторным взаимодействием с поверхностью минерала. В этом случае кислотно-основное взаимодействие следует рассматривать не как причину, а как следствие процессов адсорбции.

Согласно теории структурно-химического моделирования [2], свойства поверхности циркона должны определяться свойствами составляющих его оксидных соединений циркония и кремния. С этой точки зрения, важной характеристикой поверхности является соотношение количеств групп $\equiv \text{SiOH}$ или $\equiv \text{ZrOH}$. Массовая доля ZrO_2 в цирконе составляет ~60% или (в мольных долях) $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 1.4$. Если это соотношение соблюдается и для поверхностного слоя минерала, то следует ожидать наличия у него достаточно сильных кислотных свойств, подобных свойствам кремнеземов.

В настоящей работе с целью определения состава поверхности циркона проведены потенциометрические, спектроскопические и адсорбционные измерения. Предполагали, что различие в кислотно-основных свойствах ZrO_2 и SiO_2 сохраняется и для поверхностных групп $\equiv \text{ZrOH}$ и $\equiv \text{SiOH}$ циркона. В этом случае адсорбция органических кислот и оснований может быть использована в качестве теста кислотных и основных центров поверхности минерала [2]. Изучены материальные балансы для адсорбируемых соединений и потенциалопределяющих ионов H^+ и OH^- . Полученные данные позволили установить состав ад-

сорбционных комплексов и определить природу адсорбционных связей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбцию органических веществ изучали в статических условиях из растворов с концентрациями 5×10^{-4} – 1×10^{-2} М. К 1.00–2.00 г циркона приливали раствор органического соединения, содержащего в качестве фонового электролита 0.1 М KCl . Кислотность растворов изменяли введением HCl и KOH . Смеси выдерживали при периодическом перемешивании в течение суток и разделяли центрифугированием. Концентрации растворов определяли спектрофотометрически и по их изменению рассчитывали величины адсорбции. Среднее квадратичное отклонение результатов измерений не превышало 0.12 мкмоль/г для величины адсорбции и 12 л/моль для адсорбционных констант уравнения Ленгмюра.

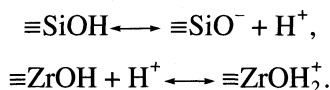
В качестве адсорбента использовали порошок природного циркона Вольногорского месторождения (Украина) со средним размером частиц ~5 мкм. Удельная поверхность порошка циркона, определенная методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, составила 4.9 м²/г.

Электронные спектры адсорбированных соединений изучали на спектрофотометре “Specord M40” в отраженном диффузно-рассеянном свете. Порошки таблетировали и в каждом случае по их поверхности проводили коррекцию оптической нулевой линии для последующего вычитания спектра поглощения подложки. Все измерения выполняли при $18 \pm 2^\circ\text{C}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате потенциометрического титрования циркона в присутствии фоновых электролитов KCl и KNO_3 установлено, что его точка нулевого заряда (pH_0) достигается при pH 5.9. Согласно литературным данным, для кремнеземов $\text{pH}_0 \sim 2$,

а для диоксида циркония $pH_0 = 6.4$ [3]. В литературе также описаны оксиды циркония с $pH = 4.0$. Природа отличия свойств ZrO_2 с $pH_0 = 4$ и 6.4 до сих пор не установлена. Если принять, что для групп $\equiv ZrOH$ на поверхности циркона характерно значение $pH_0 = 6.4$, то величина $pH_0 = 5.9$ может быть рассмотрена как результат одновременного протекания двух процессов:



Можно предположить, что значение pH точки нулевого заряда циркона должно определяться соотношением количеств поверхностных групп $\equiv ZrOH$ и $\equiv SiOH$:

$$pH_0(ZrSiO_4) = \alpha pH_0(SiO_2) + \beta pH_0(ZrO_2),$$

где α и β – мольные доли.

Проведенные расчеты показали, что соотношение мольных долей ZrO_2 и SiO_2 в этом случае составляет 3.3 : 1 и значительно отличается от состава объемной фазы минерала. Объяснить такое несоответствие поляризующим влиянием ионов $Zr(IV)$ на кислотность групп $\equiv SiOH$ [2], по нашему мнению, нельзя. По-видимому, следует учесть различие в степени ионизации групп $\equiv SiOH$ и $\equiv ZrOH$ оксидов и циркона.

Различие в кислотно-основных свойствах групп $\equiv SiOH$ и $\equiv ZrOH$ использовано нами для определения состава поверхности циркона на основании исследований адсорбции органических кислот и оснований. Было установлено, что изотермы адсорбции всех изученных соединений (см. таблицу) имеют L-форму по классификации Джайлса и соотр. и хорошо подчиняются линейной форме изотермы Ленгмюра в координатах $1/\Gamma(1/c)$. В интервале pH 3–5 адсорбция как кислород-, так и азотсодержащих соединений уменьшается в относительно малой степени (на 5–10%) и достигает минимального значения вблизи точки нулевого заряда. Результаты расчетов адсорбционных констант ($B = \Gamma/(\Gamma_m - \Gamma)c_p$) для pH 4.0 представлены в таблице. Там же приведены адсорбционные константы для силикагеля [4] и диоксида циркония [5].

Из данных таблицы следует, что поверхностные свойства циркона в большей степени подобны свойствам кремнезема: на цирконе, как и на SiO_2 лучше адсорбируются азотсодержащие органические основания. Исключением из этого правила является адсорбция бензойной кислоты. Величина ее адсорбции на SiO_2 и ZrO_2 с ростом pH симбатно уменьшается, тогда как для циркона установлена экстремальная зависимость $\Gamma(pH)$ (см. рис. 1). С целью установления природы “ано-

Адсорбционные константы изотерм Ленгмюра (л/моль) органических соединений для силикагеля, диоксида циркония и циркона (pH 4.0, фон – 0.1 М KCl)

Органическое вещество	SiO_2	ZrO_2	$Zr[SiO_4]$
Азотсодержащие			
Анилин	164	25	71
<i>m</i> -Толуидин	178	24	215
α -Нафтиламин	128	13	140
Хинолин	294	25	109
2,8-Диметилхинолин	300	25	87
Пиридин	238	25	246
2-Аминопиридин	108	30	140
γ -Пиколин	270	82	375
Кислородсодержащие			
Пирогаллол	425	814	98
Пирокатехин	0	373	73
Резорцин	0	258	59
Фенол	20	42	20
<i>n</i> -Крезол	20	20	0
α -Нафтол	23	54	25
Бензойная кислота	45	258	390

мального” адсорбционного взаимодействия нами исследованы закономерности изменения pH растворов, вызываемого адсорбцией бензойной кислоты.

Расчеты количества выделяемых при адсорбции H^+ и OH^- ионов проводили по формулам

$$n(OH^-) = \Delta n(OH^-) + \Delta n(H^+) + \Delta n(HAn) - n(H^+)_{\text{адс}},$$

$$n(H^+) = n(H^+)_{\text{адс}} - \Delta n(OH^-) - \Delta n(H^+) - \Delta n(HAn),$$

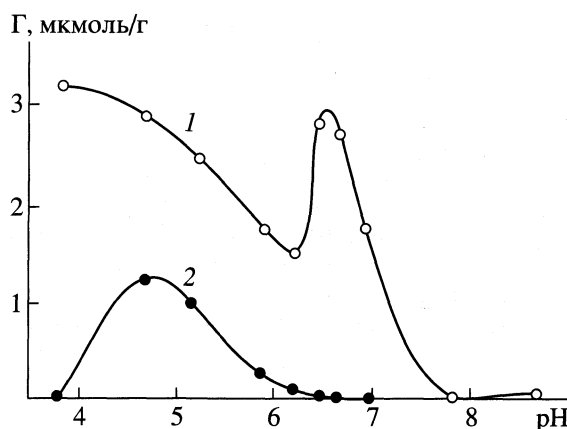


Рис. 1. Зависимости адсорбции бензойной кислоты (1) и количества выделенных ионов OH^- (2) от pH растворов для циркона (исходная концентрация бензойной кислоты 2×10^{-3} М, фоновый электролит – 0.1 М KCl; $V/m = 10$ мл/г).

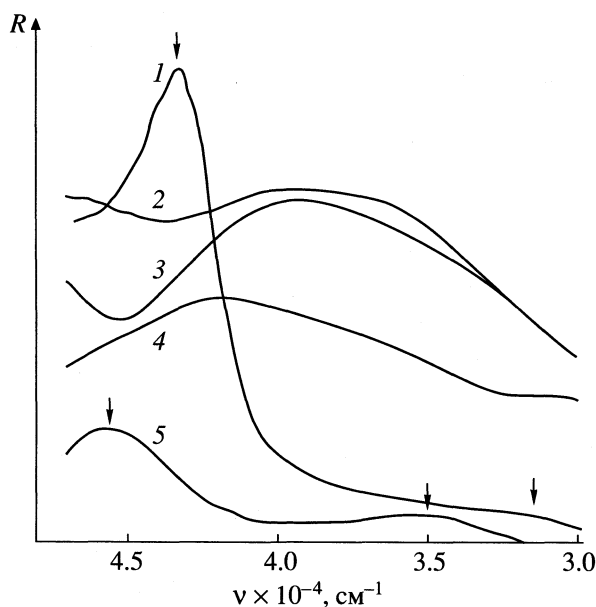


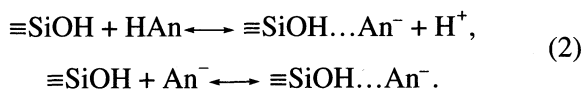
Рис. 2. Электронные спектры в отраженном диффузно-рассеянном свете: 1 – диоксид циркония, 2 – циркон (обработанный раствором КОН), 3 – циркон (до щелочной обработки), 4 – силикагель, 5 – дифференциальный спектр для кривых 2 и 3.

где $\Delta n(\text{OH}^-)$ и $\Delta n(\text{H}^+)$ – изменение количества ионов OH^- и H^+ вследствие реакции нейтрализации; $\Delta n(\text{HAn})$ – изменение их количества вследствие диссоциации молекул органической кислоты; $n(\text{H}^+)_{\text{адс}}$ – уменьшение количества ионов H^+ вследствие адсорбции [6].

В результате исследования материальных балансов установлено, что при $\text{pH} < \text{pH}_0$ бензойная кислота адсорбируется на цирконе с выделением ионов OH^- (рис. 1). Это можно объяснить высокой лабильностью катиона Zr(IV) , способного обменивать OH^- -ионы на лиганды с большим эффективным зарядом на донорном атоме:



Согласно уравнению (1), количество выделенных ионов OH^- должно совпадать с количеством адсорбированных анионов кислоты. Однако по данным рис. 1, величина их адсорбции значительно превышает $n(\text{OH}^-)$. По-нашему мнению, для объяснения наблюдаемой закономерности следует учесть возможность адсорбции бензойной кислоты на силанольных группах посредством водородных связей:

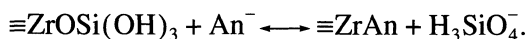


В этом случае экспериментальные данные о количестве выделяемых при адсорбции ионов

OH^- определяются соотношением $n(\text{OH}^-)$ и $n(\text{H}^+)$, выделенных по уравнениям (1) и (2):

$$\Delta n(\text{OH}^-) = n(\text{OH}^-)_1 - n(\text{H}^+)_2.$$

Представив величины адсорбции на цирконе как сумму “парциальных” вкладов адсорбции на группах $\equiv\text{ZrOH}$ и $\equiv\text{SiOH}$ ($\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$) и учитывая соотношение $\Gamma_1/\Gamma_2 = \alpha B_1/\beta B_2$ (где B – адсорбционные константы для ZrO_2 и SiO_2), мы нашли, что в интервале pH от 5 до 6 значение $\alpha/\beta = 1.45$. Полученный результат совпадает с соотношением α и β для объемной фазы минерала. Для $\text{pH} > 6$ соотношение α/β резко уменьшается. На зависимости $\Gamma(\text{pH})$ (рис. 1) наблюдается появление максимума, что обусловлено, по-видимому, увеличением доли адсорбции бензойной кислоты на центрах $\equiv\text{ZrOH}$. Изменение состава поверхности и уменьшение $n(\text{OH}^-)$ до нуля можно объяснить процессом замещения силикат-ионов в координационной сфере Zr(IV) :



Появление силикат-ионов в растворе подтверждено качественной реакцией с молибдатом аммония. Уменьшение адсорбции бензойной кислоты с дальнейшим ростом pH можно объяснить усилением кулоновского отталкивания анионов кислоты от поверхности циркона, поскольку увеличивается доля ионизированных групп $\equiv\text{ZrO}^-$ и $\equiv\text{SiO}^-$.

Преобладание доли силанольных групп на поверхности циркона и изменение ее состава в щелочных растворах подтверждается также спектроскопическими исследованиями. На рис. 2 представлены электронные спектры в отраженном диффузно-рассеянном свете для циркона, силикагеля и диоксида циркония. В спектре ZrO_2 наблюдается интенсивная полоса поглощения при $43\,160\text{ см}^{-1}$, которая обусловлена переносом заряда $\text{O}2p(n) \rightarrow \sigma_{\text{OH}}^*$. В спектре циркона в изученном интервале волновых чисел такая полоса поглощения отсутствует. Полоса поглощения при $39\,500\text{ см}^{-1}$ обусловлена аналогичным электронным переходом для групп $\equiv\text{SiOH}$ циркона. Различие энергий электронных переходов в спектрах силанольных групп циркона и SiO_2 обусловлено различием в электронном строении островных тетраэдров SiO_4^{4-} и кристаллов SiO_2 . Например, экспериментально установлено, что в цирконе эффективный заряд на атоме кремния заметно ниже, чем в кремнеземе (соответственно 1.67 и 1.97) [7]. В дифференциальном спектре циркона до и после обработки его щелочным раствором (рис. 2, кривая 5) наблюдаются полосы поглощения при $46\,000$ и $35\,000\text{ см}^{-1}$. По нашему мнению, коротковолновый сдвиг полос поглощения групп $\equiv\text{ZrOH}$ в цирконе по сравне-

нию со спектром ZrO_2 , как и для силанольных групп, обусловлен изменением эффективного заряда атомов.

Таким образом, адсорбционные и спектроскопические исследования свидетельствуют, что состав поверхности циркона зависит от кислотности растворов и способности адсорбата замещать силикат-ионы в координационной сфере $Zr(IV)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dixit S.G., Biswas A.K. // Trans. Inst. Mining and Met. C. 1973. V. 140. P. 82.
2. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Под ред. Ю.И. Тарасевич. Киев: Наук. думка, 1982. 248 с.
3. Regazzoni A.E., Blesa M.A., Maroto A.I.G. // J. Colloid and Interface Sci. 1983. V. 91. № 2. P. 560.
4. Николенко Н.В., Таран И.Б., Плаксиенко И.Л. и др. // Коллоидн. журн. 1997. Т. 59. № 4. С. 570.
5. Николенко Н.В., Верещак В.Г., Пархоменко Н.В. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 301.
6. Николенко Н.В., Верещак В.Г., Грабчук А.Д. // Там же. 2000. Т. 74. № 11. С. 2084.
7. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры и химическая связь. М.: Химия, 1982. 160 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.5:546.212–13

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

© 2002 г. Н. Ф. Дробот*, К. С. Гавричев*, О. А. Носкова*, Е. В. Баженова*,
В. А. Кренев*, Х. Хене**, В. А. Виноградов**, В. А. Дятлов**

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

**Компания "Проктер энд Гэмбл", Москва

Поступила в редакцию 07.12.2000 г.

Исследован процесс тепловыделения при окислении кислородом воздуха железосодержащих смесей, в состав которых входили активированные угли различных марок. Показано, что количество выделенного тепла, скорость разогрева и продолжительность тепловыделения определяются величиной удельной поверхности и объема микропор угля, а также соотношением динамики сорбции и десорбции воды на поверхности угля.

В литературе имеется описание различных тепловыделяющих составов, выделение тепла в которых основано на процессе окисления железа кислородом воздуха в присутствии воды [1–5]. Известно, что в обычных условиях окисление железа (коррозия) протекает очень медленно с образованием гидроксидов и оксидов железа. Увеличение дисперсности порошкообразного железа приводит к ускорению этого процесса. Кроме того, термохимические свойства оксидов и гидроксидов железа, образующихся при окислении железа, также в значительной степени зависят от его дисперсности [6]. В присутствии активированного угля, входящего в состав большинства тепловыделяющих смесей, этот процесс рассматривается как электрохимическая реакция, движущая сила которой – разность потенциалов между железом и углеродом. В то же время данное взаимодействие является гетерогенным процессом, в котором в результате чрезвычайно развитой реакционной поверхности компонентов достигается необычайно высокая скорость взаимодействия, чем и обусловлено тепловыделение.

Следует отметить, что одно из важных требований к химическим нагревательным устройствам, используемым в медицине, – длительный и равномерный нагрев. При этом температура разогрева смеси во избежание ожога не должна превышать температуру человеческого тела более, чем на 6–10 К. С целью увеличения длительности выделения тепла в состав смесей вводятся различные водоудерживающие агенты, один из них – активированный уголь. Однако механизм участия угля в процессе тепловыделения изучен явно недостаточно.

В [7] нами были рассмотрены процессы сорбции и десорбции паров воды на поверхности акти-

вированных углей различных марок и влияние на них физико-химических характеристик углей. Данная работа посвящена изучению тепловыделения смесей с участием углей различных марок и влияния физико-химических характеристик углей на этот процесс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс тепловыделения железосодержащих смесей с участием активированных углей различных марок исследовали путем измерения температуры в специально сконструированной ячейке. Состав смеси был постоянным: мелкодисперсное железо, активированный уголь, вода, хлорид натрия. Соотношение масс основных компонентов соответствовало рекомендованному в патентах [3–5]: $C : H_2O : Fe = 0.2 : 0.4 : 1$. Масса образцов смесей, использованных в экспериментах, составляла ~3 г.

Поскольку реакция начинается при воздействии на смесь кислорода воздуха, были приняты меры, чтобы изолировать образцы. Приготовление смеси и загрузку в ячейку проводили в боксе в атмосфере осушенного инертного газа. После загрузки порошков в ампулы из хорошо проводящего тепло материала, их размещали в ячейки измерительного блока. Затем устанавливали мембрану из перфорированной полимерной пленки. Конструкция мембраны обеспечивала некоторый избыток воздуха, подводимого к поверхности тепловыделяющего элемента. Благодаря этому удалось более определенно выявить индивидуальные особенности тепловыделения смесей с различными типами углей.

Конструкция блока выполнена так, чтобы свободное пространство над измерительными ячей-

Таблица 1. Физико-химические характеристики активированных углей ($V_{\text{ми}}$ – объем микропор, pH водной суспензии)

№	Марка угля	$s_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{ми}}$, см ³ /г	pH
1	Darco KB-B	1541	0.69	5.1
2	Darco KB-FF (II)	1580	0.90	6.1
3	Nuchar SN (III)	1516	0.71	5.8
4	Nuchar SN (IV)	1559	0.87	6.1
5	Nuchar SN (V)	1471	0.76	6.2
6	АРТ-2	1022	0.34	6.2
7	СКТ	940	0.33	7.3
8	АГ-3	755	0.27	9.0
9	ОУ-А	732	0.31	11.2
10	КАД иодный	698	0.25	8.2
11	АР-В	653	0.23	6.6
12	БАУ	626	0.22	10.1

Таблица 2. Характеристики процесса тепловыделения для углей 1–12 (см. табл. 1) и влияние на него сорбции и десорбции воды

Уголь	ΔT_{max} , К	τ , ч	S , К ч	c_1 , мас. %	c_2 , мас. %
1	8.0	4.8	38.62	90	3.4
2	8.5	6.0	42.75	85	3.5
3	11.1	4.0	40.74	90	4.1
4	13.0	4.4	46.06	94	5.0
5	9.0	3.5	31.90	92	2.7
6	9.4	3.9	30.79	30	4.8
7	7.2	2.9	23.22	29	4.5
8	6.5	2.8	20.24	29	1.2
9	8.3	3.6	30.97	24	8.8
10	8.0	2.9	29.00	24	36.9
11	7.5	3.0	23.55	17	9.1
12	7.0	1.5	14.81	15	38.9

Обозначения: τ – продолжительность тепловыделения при $t > 40^\circ\text{C}$, S – площадь под кривой тепловыделения, c_1 – величина сорбции воды в течение 200 ч, c_2 – десорбция воды при 50°C .

ками было минимальным для уменьшения количества влаги, испарившейся из смеси в процессе тепловыделения. В верхней части блока устанавливали вторую мембрану из газонепроницаемой пленки, которая предохраняла образцы от окисления при переносе измерительного блока из бокса и монтаже блока в установку. После присоединения электрических контактов и подсоединения к ультратермостату проводили выравнивание тепловых условий в блоке, в результате чего разность температур между любыми точками измерительного блока не превышала 0.02 К. Температуру блока (36°C) определяли с помощью кварцевого термометра НР-2801А, температуру образца – с помощью дифференциальной медь-константановой термопары, один из спаев которой был прикреплен к массивному медному измерительному блоку с температурой 36°C , а другой – к медному диску, прижатому к нижней части ампул с образцом. После выравнивания температуры в измерительном блоке (о чем судили по нулевому сигналу дифференциальных термопар) вскрывали верхнюю мембрану для инициации реакции. Сигнал с дифференциальных термопар усиливали фотокомпенсационным усилителем Ф-116/1 и подавали на самопишущий потенциометр. После проведения эксперимента данные вносили в компьютер для дальнейшей математической и графической обработки.

В работе использовали следующие марки отечественных углей: АГ-3, АРТ-2, СКТ, АР-В, БАУ, ОУ-А, КАД иодный, а также угли, производимые в США: Darco KB-FF, KB-B и Nuchar SN. Физико-химические характеристики образцов углей представлены в табл. 1. Методы определения этих характеристик описаны в [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые тепловыделения смесей, полученные в одинаковых условиях (рис. 1), позволяют сравнить тепловыделяющие свойства смесей с различными типами активированных углей. В табл. 2 приведены некоторые характеристики процесса тепловыделения этих смесей.

Максимальная температура разогрева оценивалась по отношению к базовой температуре (36°C) и выражалась как ΔT_{max} . Продолжительность тепловыделения сравнивалась по времени выделения тепла с температурой выше 40°C . Кроме того, в табл. 2 приведена сравнительная оценка значений площадей под кривыми тепловыделения (S) за один и тот же интервал времени (7 ч), условно отражающая тепловую энергию, выделенную смесью и выраженную в условных единицах (К ч).

На рис. 2 показано распределение выделенной энергии по диапазонам температуры, до которой нагревалась смесь. Видно, что максимальные значения температуры разогрева смеси и количества выделенного тепла отвечают активированному углю марки Nuchar SN (IV) (рис. 1). Отличительная черта углей марки Nuchar – быстрый разогрев смесей с их участием. Смесей с участием углей Darco KB-FF и KB-B менее активно разогреваются, но длительность их тепловыделения больше. Кривые тепловыделения с участием углей АГ-3, СКТ, АРТ-2 и ОУ похожи по характеру, но отличаются по температуре и продолжительности разогрева, а кривые АР-В, БАУ и КАД характеризуются очень низкой скоростью разогрева и малой долей тепла, выделенного выше 40°C (рис. 1).

В работе [7] нами было показано, что адсорбционная способность угля по отношению к воде

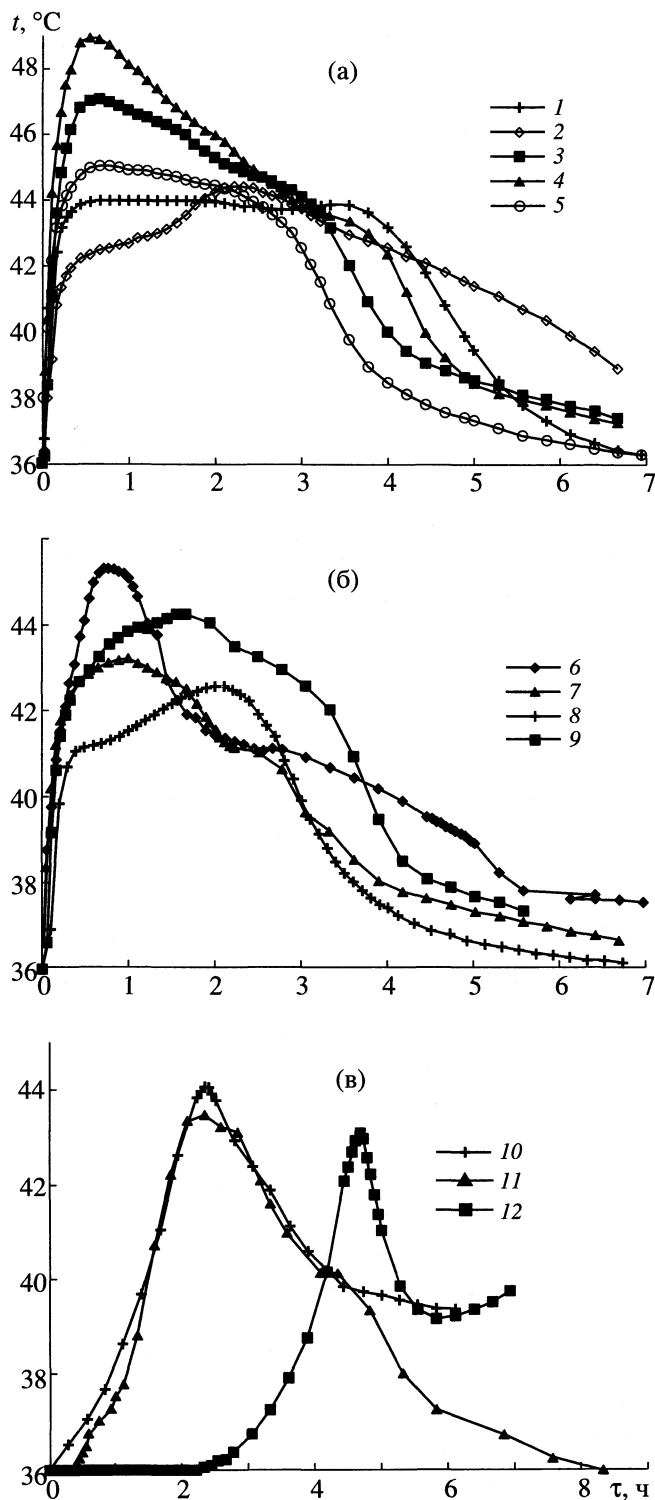


Рис. 1. Кривые тепловыделения смесей с участием активированных углей различных марок (1–12 – см. табл. 1).

определяется величиной удельной поверхности и объемом микропор угля. Угли марок Darco и Nuchar обладают чрезвычайно большой удельной поверхностью за счет большого объема микро-

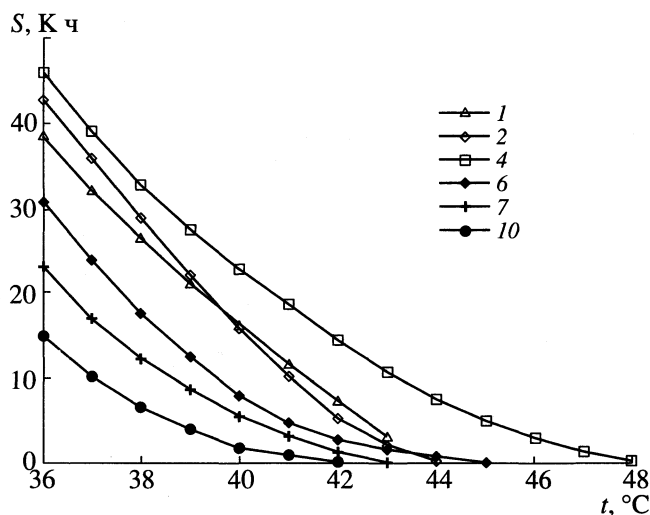


Рис. 2. Распределение количества тепла, выделенного смесями с участием углей различных марок (нумерацию см. в табл. 1), по диапазонам температур.

пор. Это обеспечивает их очень высокую сорбционную способность по отношению к воде. Вододерживающая способность угля определяется объемом микропор. Угли, имеющие объем микропор в пределах $0.7\text{--}0.9\text{ см}^3/\text{г}$, прочно удерживают воду. Десорбция воды при нагревании этих углей до 50°C не превышает 5%. В табл. 2 параметры процесса тепловыделения соотнесены с величинами сорбции и десорбции воды.

Как следует из их сопоставления, прямой зависимости ΔT_{max} и количества выделенного тепла от адсорбционной способности угля не наблюдается, но максимум и минимум выделенного тепла отвечают максимуму и минимуму сорбционной способности. Продолжительность тепловыделения также не обнаруживает четкой зависимости от десорбции воды, однако, очевидно, что максимальная продолжительность характерна для углей, сорбирующих максимальное количество воды и отдающих ее постепенно (KB-B, KB-FF) и немного меньшая – для среднесорбирующих воду и постепенно ее отдающих (APT-2, ОУ-A, СКТ, АГ-3). Угли БАУ, КАД и АР-В отличаются очень медленным разогревом системы, связанным с малой сорбционной способностью, причем БАУ и КАД, легче отдающие воду, отличаются и минимальной продолжительностью процесса.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что тепловыделяющая способность железосодержащих смесей с участием углей растет пропорционально величине их удельной поверхности (табл. 1, 2). Максимальным значениям удельной поверхности углей ($1516\text{--}1580\text{ м}^2/\text{г}$) отвечает максимальное количество выделяемого тепла. Максимальная температура разогрева отвечает тем активированным углям, которые сорбируют мак-

симум воды и легко ее отдают. Продолжительность тепловыделения является одновременно функцией количества сорбированной воды и способности к ее удержанию. Увеличение объема пор в пределах 0.2–0.9 см³/г увеличивает продолжительность тепловыделения. Наибольшая длительность тепловыделения отвечает углю KB-FF, имеющему максимальный объем микропор, хорошо удерживающих воду.

Рассмотренные зависимости указывают на то, что поверхность угля активно участвует в процессе окисления железа, не только обеспечивая максимально благоприятные условия протекания электрохимического процесса, но и дозируя количество воды, вступающей в реакцию. Соотношение процессов сорбции и десорбции воды определяет динамику тепловыделения. Кроме того, при рассмотрении динамики тепловыделения обращает на себя внимание также тот факт, что максимальная температура разогрева смеси (в условиях нашего эксперимента ≥ 8.5 К) отвечает составам с участием активированных углей, значение pH водной суспензии которых 6.0 ± 0.2 (табл. 1). Для смесей с остальными углями в аналогичных условиях температура разогрева составляла 6.5–8.3 К. Известно, что величина pH водной суспензии угля определяется его природой, способом активирования и последующей химической обработкой. В результате pH водной суспензии может меняться в очень широком диапазоне: в нашем эксперименте от 5 до 11. Оптимальная величина, как следует из наших экспериментов, составляет pH 6. По-видимому, она отвечает оптимальной кислотности реакционной среды, при которой скорость окисления железа максимальна.

В соответствии с их физико-химическими характеристиками изученные нами угли могут быть условно разделены на несколько групп, обеспечивающих различный характер тепловыделения.

1. Активированные угли с чрезвычайно развитой удельной поверхностью за счет большого объема микропор, хорошо сорбирующие воду и прочно ее удерживающие, обеспечивающие быстрый разогрев и максимальное тепловыделение (Darco KBB, KBFF и Nuchar); $s_{уд} > 1400$ м²/г, $V_{мир} \geq 0.7$ см³/г, сорбция паров воды за 200 ч составляет 85–94%, десорбция воды при 50°C равна 3–5%.

2. Активированные угли со среднеразвитой поверхностью и небольшим объемом микропор, медленно сорбирующие воду и прочно ее удерживающие, обеспечивающие достаточно сильное, но менее продолжительное тепловыделение (АРТ, СКТ, АГ-3, ОУ-А); $s_{уд} = 700$ –1000 м²/г, $V_{мир} = 0.27$ –0.34 см³/г, максимальная сорбция паров воды за 200 ч не превышает 30%, десорбция при 50°C составляет 1–9%.

3. Активированные угли с плохо развитой поверхностью и минимальным объемом микропор, медленно сорбирующие воду и наиболее легко ее отдающие, характеризующиеся медленным разогревом и быстрым снижением температуры (АР-В, КАД, БАУ); $s_{уд} < 700$ м²/г, $V_{мир} < 0.25$ см³/г, максимальная сорбция воды составляет 15–24%, десорбция (при 50°C) – 9–39%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. UK Patent Appl. GB 2301 433 A. 1996.
2. UK Patent Appl. GB 2297 4990 A. 1996.
3. US Patent 4, 649, 895. 1987.
4. Japanese Patent 58–037075. 1981.
5. US Patent 5, 046, 479. 1991.
6. Diakonov I., Khodakovskiy I., Schott J., Sergeeva E. // Eur. J. Mineral. 1994. V. 6. P. 967.
7. Дробот Н.Ф., Прибылов А.А., Носкова О.А. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 891.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:620.193

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОИНДЕКСНЫХ ГРАНЕЙ МЕТАЛЛОВ С ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ И ЕЕ СВЯЗЬ С ПОТЕНЦИАЛАМИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА Ag, Au И Cu

© 2002 г. Ю. Я. Андреев

Московский государственный институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 15.03.2001 г.

На основе использования вакансионной термодинамической модели поверхностного слоя проведен расчет энергии Гиббса образования $\Delta G_{s(hkl)}$ граней монокристаллов (Ag, Au, Cu) с низкими индексами (hkl). Показано, что величина $\Delta G_{s(hkl)}$ монокристалла металла с гранецентрированной кубической структурой при равновесной концентрации атомных вакансий в 2–4 раза меньше, чем для совершенного кристалла вследствие сильного возрастания энтропии кристалла при образовании в нем вакансий. Термодинамически рассчитанные разности потенциала нулевого заряда граней (100) и (110) относительно (111) удовлетворительно совпадают с экспериментальными.

В данной работе рассмотрены поверхностная энергия Гиббса образования сингулярной (низкоиндексной) грани монокристаллов металлов $\Delta G_s(hkl)$ и ее удельная величина σ . Из рассмотрения исключено влияние изменения площади поверхности A на величину σ в результате упругой деформации [1, 2], определяемое формулой Шатлурта [3]

$$\gamma = \sigma + d\sigma/\ln A. \quad (1)$$

В [4–6] отмечается, что экспериментальные данные указывают на корреляцию между ПНЗ грани и ее кристаллографическим индексом (hkl). Эта связь традиционно трактуется на основе электронной теории металлов, например, в обзоре Ориани и Джонсона [7], и в серии работ Трасатти [5, 8, 9], который дает феноменологическое соотношение для ПНЗ грани относительно потенциала электрода сравнения (const)

$$E_{q=0}(hkl) = \Phi_M(hkl) + \delta E_s - E_{s, \text{dip}} + \text{const}, \quad (2)$$

где $\Phi_M(hkl)$ – работа выхода электрона; δE_s – изменение поверхностного потенциала грани, связанное с ее контактом с раствором; $E_{s, \text{dip}}$ – изменение потенциала грани, связанное с определенной ориентацией диполей растворителя (воды).

Для электрохимии металлов чрезвычайно важна такая характеристика твердого электрода как его поверхностная энергия. Электрокапиллярные кривые для твердого электрода [10, 11] дают ценную информацию о его свойствах, но их интерпретация затруднена. Ланг и Хойслер [11] указывают на то, что в твердом теле может происходить самопроизвольная реконструкция поверхности через диффузию атомов по точечным дефектам. А это, по нашему мнению, приближа-

ет поверхность к равновесному состоянию, которое можно описать.

Такое описание вероятного состояния поверхностного слоя дается автором в виде вакансионной термодинамической модели (ВТМ) для металлов с гранецентрированной кубической структурой [12, 13]. В предлагаемой работе эта модель развивается применительно к поверхностной энергии Гиббса образования сингулярных граней ГЦК-металлов.

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ СИНГУЛЯРНОЙ ГРАНИ МЕТАЛЛА

Согласно ВТМ поверхностного слоя (ПС) ГЦК-металлов [12], избыточная внутренняя поверхностная энергия ΔU_s возникает в результате разрыва атомных связей при переходе атома из объема (12 связей) в кинк-положение (6 связей) и затем в адсорбированное состояние (адатомы) на плоскость террасы, так что

$$\Delta U_s = (12-6)\Delta H_{\text{sub}}^\circ/6r + (z_{\text{ads}}-6)\Delta H_{\text{sub}}^\circ/6r_{\text{Me}}, \quad (3)$$

где H_{sub}° – стандартная теплота сублимации металла, r – коэффициент релаксации энергии атомных связей при образовании вакансии в данном металле, z_{ads} – координационное число адатома.

С учетом соотношения [12, 13] (см. также ниже)

$$r_{\text{Me}} = \Delta H_{\text{sub}}^\circ/\Delta_f H_{v(b)} \quad (4)$$

первый член правой части (3) равен энтальпии образования вакансии в объеме кристалла $\Delta_f H_{v(b)}$, а второй – энтальпии автоадсорбции атома ΔH_{ads}

Результаты расчета энергии Гиббса образования граней (ΔG_s) металлов, ее удельной величины ($\sigma(hkl)$) и разности ПНЗ (ΔE_N) граней (hkl) и (111)

Me (hkl)	ΔG_s , кДж/моль		$\sigma(hkl)$, Дж/м ² , $T = 0$		$-\Delta_{(111)}^{(hkl)} E_N$, В		E_N , В
	$T = 0$	298 К	расчет	[22, 23]	расчет	опыт	опыт
Ag(111)	52.5	49.7	1.21	1.32 [23]	–	–	–0.46 [26]
Ag(100)	70.0	67.2	1.39		0.18	0.15	–0.61 [27]
Ag(110)	87.5	84.7	1.23	1.21 [22]	0.36	0.31	–0.77 [28]
Au(111)	45.3	42.2	1.05	1.54 [23]	–	–	0.58 [29]
Au(100)	60.4	57.5	1.19		0.16	0.23	0.35 [29]
Au(110)	75.5	72.6	1.06	1.24 [22]	0.31	0.39	0.19 [29]
Cu(111)	56.4	53.5	1.66	1.77 [23]	–	–	–0.33 [30]
Cu(100)	75.2	72.3	1.90		0.10	0.13	–0.46 [30]
Cu(110)	93.9	91.1	1.69		0.20	0.30	–0.63 [30]

при его переходе из кинк-положения в положение адатома, так что

$$\Delta H_{\text{ads}} = (z_{\text{ads}} - 6)\Delta_f H_{\text{v(b)}}/6, \quad (5)$$

$$\Delta U_s = \Delta_f H_{\text{v(b)}} + \Delta H_{\text{ads}}. \quad (6)$$

Для расчета ΔU_s удобно использовать уравнения (5) и (6) в виде

$$\Delta U_s = z_{\text{ads}}\Delta_f H_{\text{v(b)}}/6. \quad (7)$$

С учетом энтропийного фактора величина избыточной поверхностной энергии Гиббса образования поверхности ΔG_s определяется формулой

$$\Delta G_s = z_{\text{ads}}\Delta_f H_{\text{v(b)}}/6 - T\Delta S_s, \quad (8)$$

где избыточная поверхностная энтропия ΔS_s вычисляется приближенно из условия $\Delta S_s = \Delta S_m$ (ΔS_m – энтропия плавления металла). Так как $\Delta S_m = L_m/T_m$ (L_m и T_m – соответственно теплота и температура плавления металла), то величина ΔS_s близка к $\Delta S_s \approx R$ (R – газовая постоянная).

В [14] показано, что ΔG_s имеет двойственную функцию:

$$\Delta G_s = -RT \ln N_{\text{v(s)}} = -RT \ln N_{\text{ads}}, \quad (9)$$

где $N_{\text{v(s)}}$ и N_{ads} – соответственно концентрация (мольные доли) вакансий в ПС и адатомов.

С одной стороны, она характеризует ПС, обогащенный вакансиями, с другой – прилегающий монослой адатомов. В последнем аспекте ее можно определить как энергию Гиббса автоадсорбции ΔG_{ads} , но кажется необычным то, что $\Delta G_{\text{ads}} > 0$. Несмотря на положительную величину ΔG_{ads} , автоадсорбция атомов может протекать самопроизвольно: на первой стадии, когда атом переходит из объема в кинк-положение, – за счет роста энтропии смешения в результате образования твердого раствора вакансий в металле [15, 16] (при этом $\Delta_f H_{\text{v(b)}} > 0$), на второй – за счет того, что $\Delta H_{\text{ads}} < 0$. Их суммарная величина будет всегда положительна, что следует из расчета на примере ГЦК-металлов.

Для сингулярных граней (111), (100) и (110) номинальное число связей адсорбированного атома с поверхностью z_{ads} соответственно равно 3, 4 и 5. Используя (5), получим, что отрицательная величина энтальпии ΔH_{ads} для этих граней убывает в ряду:

$$\Delta H_{\text{ads}}(111) > \Delta H_{\text{ads}}(100) > \Delta H_{\text{ads}}(110),$$

тогда как, согласно (8), положительная величина $\Delta G_s = \Delta G_{\text{ads}}$ будет уменьшаться в ряду:

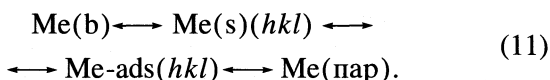
$$\Delta G_s(110) > \Delta G_s(100) > \Delta G_s(111). \quad (10)$$

Расчетные величины $\Delta G_s(hkl)$ для Ag, Au и Cu (таблица) получены с использованием исходных значений $\Delta_f H_{\text{v(b)}}$ для этих металлов, равных соответственно 1.09, 0.94 и 1.17 эВ [17–19] и $L_m = 11.43$, 12.81 и 13.02 кДж/моль [20]. Экспериментальная ошибка в определении $\Delta_f H_{\text{v(b)}}$ составляет 0.09–0.11 эВ [17–19]. С учетом этой ошибки расчетная величина энергии образования вакансии на одну связь $\Delta_f H_{\text{v(b)}}/6$ составляет 17.5 ± 1.5 , 15.1 ± 1.5 и 18.8 ± 1.6 кДж/моль для Ag, Au и Cu соответственно. Влияние ошибки в определении L_m на величину $\Delta G_s(hkl)$ намного меньше и ею можно пренебречь. Зная $\Delta_f H_{\text{v(b)}}/6$ для данного металла, число связей адатома z_{ads} с поверхностью (hkl) и величину L_m , рассчитали величину $\Delta G_s(hkl)$ по уравнению (8) и возможную ошибку (например, для Ag(111) она составляет 4.5 кДж/моль).

Численные значения $\sigma(hkl)$ рассчитывали по формуле $\sigma = \Delta G_s A^{-1}$, где A – величина мольной поверхности грани (hkl). Существуют различные методики расчета величины A , вследствие чего расчетные величины σ могут сильно отличаться для одинаковой величины ΔG_s . В таблице приведены величины $\sigma(hkl)$, рассчитанные с использованием значений плотности упаковки атомов на идеально гладкой грани. Численные значения $A \times 10^{-4}$ (м²/моль) для поверхности (111) Ag, Cu и Au получены из [21] и соответственно равны 4.34, 4.32 и 3.40. Плоскости (100) и (110) относительно (111) имеют существенно менее плотную упаковку атомов, так что величина $\Delta G_s(hkl)$ изменяется

в ряду (10), тогда как в ряду $\sigma(hkl)$ монотонность возрастания этой величины при переходе от грани (111) к (110) пропадает. Следовательно, при сравнительной термодинамической оценке поверхностной энергии этих металлов большую определенность дает использование величины $\Delta G_s(hkl)$, а не $\sigma(hkl)$. Однако в литературе приводятся в основном величины σ (таблица). Для граней с определенным индексом они получены модельным расчетом из первых принципов [22], в то время как данные [23] относятся к величинам σ , полученным экстраполяцией значений при высоких температурах для поликристаллических металлов. С учетом этих замечаний сравнение расчетных значений $\Delta G_s(hkl)$ с литературными данными показывает в целом их удовлетворительную сходимость (несколько выпадает Au вследствие сильной реконструкции поверхности при высоких температурах [12]).

Для последующего анализа важно знать, к какому равновесию относится величина ΔG_s . На основе термодинамического анализа равновесия между ПС (слой Гуггенгейма конечной толщины) и объемом металла показано [14], что избыток поверхностной энергии Гиббса равен избытку химического потенциала вакансий в ПС (адсорбция вакансий), а на межфазной поверхности пар/твердый металл этот избыток уравнивается адсорбцией собственных атомов (автоадсорбция). Для грани (hkl) это выражается равновесием между объемом (b), поверхностным слоем (s) с индексом плоскости (hkl) , разреженным монослоем адатомов на той же поверхности (hkl) и паром металла:



Избыток химического потенциала адатома $\mu_{\text{ads}(hkl)}$ относительно химического потенциала атома $\mu_{\text{A}(b)}$ в объеме есть энергия Гиббса автоадсорбции атома на плоскости (hkl)

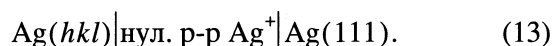
$$\Delta G_{\text{ads}(hkl)} = \mu_{\text{ads}(hkl)} - \mu_{\text{A}(b)}, \quad (12)$$

которая уравнивает энергию Гиббса образования поверхности $\Delta G_{s(hkl)} = \Delta G_{\text{ads}(hkl)}$. Уравнение

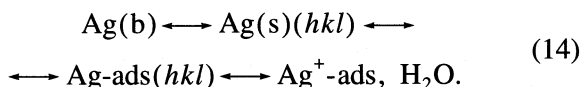
(12) можно вывести из адсорбционного уравнения Гиббса ($\Delta\sigma = -\Gamma\Delta\mu$) применительно к автоадсорбции атомов [12–14].

ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ГРАНИ (hkl) КАК ФУНКЦИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ ЕЕ ПОВЕРХНОСТИ

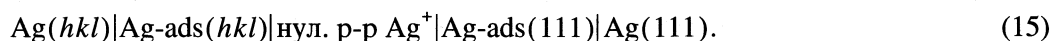
А.Н. Фрумкин предложил адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя, в котором использовал понятие нулевого раствора [4]. Рассмотрим разность ПНЗ двух различных граней, например Ag (111) и Ag (hkl) в нулевом растворе Ag^+



Это – физическая цепь без переноса, ЭДС которой определяется различием в кристаллической структуре граней [10]. Рассматривая поверхность каждой грани Ag в виде ПС конечной толщины, находящейся в равновесии, с одной стороны, с раствором, а с другой, – с объемом металла, и используя (11), заменим пар металла нулевым раствором ионов того же металла. Тогда для левого полуэлемента (13) фазовое равновесие можно представить в виде



Замена пара Ag раствором с Ag^+ вызывает уменьшение величины химического потенциала адатома μ_{ads} в результате его взаимодействия с компонентами раствора, что снижает ΔG_s согласно уравнению (12). Это может быть взаимодействие с образованием гидратированных адидонов [24, 25] или адсорбция диполей молекул H_2O непосредственно на поверхности грани [5, 8, 9]. Однако на первом этапе расчета мы используем приближение, в котором этим взаимодействием пренебрегаем, т.е. принимаем, что величина $\Delta G_{s(hkl)}$ определяется исключительно силами автоадсорбции и может быть рассчитана по уравнению (8). Снова возвращаясь к цепи (13), но теперь с учетом равновесия (14), представим ее в виде



С одной стороны, рассматриваем ее как цепь, в которой ЭДС возникает вследствие различия в концентрации адатомов $N_{\text{ads}(hkl)}$ и $N_{\text{ads}(111)}$. С другой стороны, ЭДС равна разности ПНЗ граней $E_{N(hkl)}$ и $E_{N(111)}$:

$$\varepsilon = \Delta_{(111)}^{(hkl)} E_N = E_{N(hkl)} - E_{N(111)}. \quad (16)$$

Цепь, аналогичную (15), можно представить для любого ГЦК-металла с валентностью n потенци-

алопределяющих ионов. ЭДС такой цепи равна

$$\varepsilon = \Delta_{(111)}^{(hkl)} E_N = \frac{RT}{nF} \ln \frac{N_{\text{ads}(hkl)}}{N_{\text{ads}(111)}}. \quad (17)$$

Далее, используя (9) и (17), получим формулу для расчета разности ПНЗ граней ГЦК-металлов

$$\varepsilon = \Delta_{(111)}^{(hkl)} E_N = -(\Delta G_{s(hkl)} - \Delta G_{s(111)})/nF. \quad (18)$$

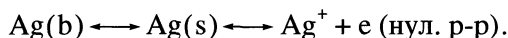
Энтропийный фактор $T\Delta S_s$ для разных граней в рамках ранее принятого допущения $\Delta S_s = L_m/T_m$ одинаков. Поэтому, используя (8) и (18) получим

$$\varepsilon = \Delta_{(111)}^{(hkl)} E_N = -(z_{\text{ads}(hkl)} - z_{\text{ads}(111)}) \Delta_f H_{v(b)} / 6nF. (19)$$

Из (19) следует, что определяющим фактором для ε является величина энергии атомов на одну разорванную связь $\Delta_f H_{v(b)} / 6$.

В свое время делались попытки рассчитать энергию поверхности кристалла, используя модель разорванных атомных связей. Например, Конвей и Бокрис [24] в качестве меры энергии единичной разорванной связи брали $\Delta H_{\text{sub}}^\circ / 6$. При таком подходе, заменяя в (19) величину $\Delta_f H_{v(b)}$ на $\Delta H_{\text{sub}}^\circ$, получим другую величину ЭДС ε' . Теперь с учетом соотношения (4) оказывается, что $\varepsilon'/\varepsilon = r_{\text{Me}}$, т.е. ЭДС цепи увеличивается в несколько раз. Может показаться, что мы пришли к результату, который противоречит закону сохранения энергии. В этой связи можно поставить вопросы, относящиеся к энергетике поверхности металла при ПНЗ. Что является причиной возникновения ПНЗ с позиции модели разорванных связей? Может ли измениться ПНЗ металла, если в прежде совершенном кристалле образуются атомные вакансии?

Для этого анализа выделим из цепи (15) один (левый) полуэлемент с величиной потенциала электрода $E = E_{N(hkl)} + \text{const}$ относительно электрода сравнения ($\text{const} = 0$). Вначале определим энергию, необходимую для отрыва атома от своих соседей с поверхности полукристалла ($z = 6$), имеющего совершенную структуру. Энергия связи атома с его поверхностью есть энтальпия сублимации $\Delta H_{\text{sub}}^\circ$, а величина энергии на одну связь равна $\Delta H_{\text{sub}}^\circ / 6$. Эта энергия может быть преобразована в электрическую в обратимом процессе, в котором происходит поверхностный отрыв–присоединение атома и его окисление–восстановление по схеме



Нулевой раствор отвечает условию равенства химического потенциала катионов Ag^+ в самом кристалле и в растворе, и поэтому потенциал Гальвани не возникает. Единственным источником энергии является энергия связи атома с поверхностью полукристалла, так что его потенциал на одну связь E_h определяется величиной $E = E_h = -\Delta H_{\text{sub}}^\circ / 6F$, а потенциал грани (hkl) – величиной $E = E_{N(hkl)} = -z_{\text{ads}}(\Delta H_{\text{sub}}^\circ) / 6F$.

Определим влияние образования вакансий в полукристалле Ag на его ПНЗ. Пусть внутренняя

энергия образования полукристалла с совершенной структурой будет $\Delta \tilde{U} = \Delta \tilde{G} - T\Delta \tilde{S} - p\Delta \tilde{V}$, а полукристалла с вакансиями: $\Delta U = \Delta G - T\Delta S - p\Delta V$. Вакансии в совершенном кристалле образуются самопроизвольно без подачи энергии извне. Это означает, что внутренняя энергия полукристалла при образовании вакансий не изменяется ($\Delta \tilde{U} = \Delta U$) и, следовательно

$$\Delta \tilde{G} - \Delta G - T(\Delta \tilde{S} - \Delta S) = 0. (20)$$

(Здесь принимается, что изменение объема кристалла $\delta(\Delta V) = \Delta \tilde{V} - \Delta V$ при образовании вакансий пренебрежимо мало.) Движущей силой образования вакансий является рост энтропии смешения $\delta(\Delta S_{\text{mix}})$ при образовании твердого раствора вакансий с мольной долей $N_{v(b)} \ll 1$ в объеме кристалла [15, 16]:

$$\delta(\Delta S_{\text{mix}}) = \Delta \tilde{S} - \Delta S = -R \ln N_{v(b)}.$$

Рост связанной энергии $-RT \ln N_{v(b)}$ приводит к уменьшению энергии Гиббса кристалла вплоть до величины, равной энергии образования вакансий $\Delta_f G_{v(b)}$:

$$\Delta \tilde{G} - \Delta G = \Delta_f G_{v(b)} = -RT \ln N_{v(b)}. (21)$$

В каждом акте превращения энергии химических связей при их разрыве в электрическую энергию используется только энергия Гиббса, а потому величина потенциала полукристалла будет $E = E_h = -\Delta_f G_{v(b)} / 6F$. Другая часть превращенной энергии идет на производство энтропии образования вакансий в кристалле (здесь действует второй закон термодинамики: в изолированной системе энтропия достигает максимума, а энергия Гиббса – минимума). С учетом изложенного величину $r_{\text{Me}}^{-1} = \Delta_f H_{v(b)} / \Delta H_{\text{sub}}^\circ$ можно рассматривать как меру использования внутренней энергии совершенного кристалла в виде обратимой работы (здесь электрической) разрушения кристалла с вакансиями, отсюда и следует $\varepsilon/\varepsilon' = r_{\text{Me}}^{-1}$. Очевидно, если для одной связи атома с поверхностью полукристалла $E_1 = E_h = -\Delta_f G_{v(b)} / 6F$, то для любой грани (hkl) , где действуют связи атома $z_{\text{ads}(hkl)}$, потенциал грани будет равен

$$E = E_{N(hkl)} = -z_{\text{ads}}(\Delta_f G_{v(b)}) / 6F. (22)$$

Величина $\Delta_f G_{v(b)} = \Delta_f H_{v(b)} - T\Delta S_{v(b)}$ включает $\Delta S_{v(b)}$ – изменение колебательной энтропии атомов при образовании вакансии, но вследствие невозможности точного определения ее величины обычно принимают $\Delta_f G_{v(b)} = \Delta_f H_{v(b)}$. При таком допущении

использование (22) для определения разности ПНЗ двух граней дает формулу, совпадающую с (19).

В таблице приведены вычисленные по уравнению (18) величины ϵ для Ag и Au ($n = 1$) и Cu ($n = 2$). Здесь же для сравнения даются величины $\Delta_{(111)}^{(hkl)} E_N = E_{N(hkl)} - E_{N(111)}$, взятые как разность опытных значений E_N [26–30]. Проведенный расчет позволяет связать наблюдаемое уменьшение опытной величины E_N граней в ряду (111), (100) и (110) с ростом их поверхностной энергии Гиббса ΔG_s в том же ряду (таблица). Ранее Трасати [5] показал, что наблюдаемое уменьшение ПНЗ для того же ряда низкоиндексных граней Ag, Au и Cu связано с возрастанием работы выхода электрона для этих граней согласно (2). Очевидно, энергия Гиббса образования грани и работа выхода электрона для той же грани характеризуют в разных методах описания один и тот же термодинамический эффект влияния плотности упаковки атомов на величину ПНЗ грани.

Из таблицы следует, что термодинамически рассчитанные и опытные значения $\Delta_{(111)}^{(hkl)} E_N$ не только хорошо коррелируют с индексом грани, но и довольно близки между собой по абсолютной величине. Их согласие подтверждает правильность использования в качестве меры энергии единичной связи атома с поверхностью ГЦК-металла величины $\Delta_f H_{v(b)}/6$, а не $\Delta H_{sub}^\circ/6$. Использование $\Delta H_{sub}^\circ/6$ при расчете ΔG_s и $\Delta_{(111)}^{(hkl)} E_N$ соответственно по формулам (8) и (18) привело бы к росту этих величин в $r_{Me} = 2-4$ раза, что не совместимо с опытными данными. Заметим, что величина r_{Me} не является подгоночной. Ее физический смысл вытекает из сравнительного анализа энергетики поверхности совершенного и дефектного (с вакансиями) кристаллов (см. выше).

Можно полагать, что в соответствии с (1) опытная величина ПНЗ грани металла включает некоторый вклад потенциала, связанный с энергией Гиббса образования грани (соответствует σ), и вклад, связанный с упругой деформацией ПС ($d\sigma/d\ln A$). Равновесие (14) всех фазовых составляющих системы металл/раствор при ПНЗ позволяет выбрать его в качестве конечного состояния грани металла с определенной термодинамической величиной ПНЗ $E_{N(hkl)}$. Эта величина входит в формулу зависимости концентрации адатомов N_{ads} от электродного потенциала E [13]

$$N_{ads}(E) = N_{ads}(E_N) \exp \left[\frac{(E - E_N)nF}{r_{Me}RT} \right]. \quad (23)$$

Формула (23) – чисто термодинамическая; при ее выводе рассматриваются два состояния поверх-

ности электрода: начальное – при ПНЗ и конечное – при потенциале E . После логарифмирования с учетом (9) она принимает вид

$$\Delta G_s(E) - \Delta G_s(E_N) = -(E - E_N)nF/r_{Me}, \quad (24)$$

а после деления на величину мольной поверхности A металла:

$$\sigma(E) - \sigma(E_N) = -q(E - E_N)/r_{Me}, \quad (25)$$

где q – поверхностная плотность заряда моля металла ($q \leq 0$) связана с адсорбционной емкостью поверхности. Уравнение (25) – аналог первого уравнения Липмана: $d\sigma = -qdE$. Величиной r_{Me} оно учитывает переход от состояния совершенного кристалла к кристаллу с вакансиями ($r_{Ag} = 2.71$, $r_{Cu} = 3.03$ и $r_{Au} = 4.19$ [12]). Уравнения (24), (25) могут быть использованы при анализе электрокапиллярных кривых ГЦК-металлов, а также в расчетах электрокристаллизации этих металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Láng G., Heusler K.E. // J. Electroanal. Chem. 1994. V. 377. P. 1.
2. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976.
2. Shuttleworth R. // Proc. Roy. Soc. (L.). 1950. V. A63. P. 444.
4. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982.
5. Trasatti S. // Electrochim. Acta. 1983. V. 28. P. 1083.
6. Халдеев Г.В. Структурная коррозия металлов. Пермь: ПГУ, 1994.
7. Ориани Р., Джонсон Ч. // Современные проблемы электрохимии. М.: Мир, 1971. С. 98.
8. Trasatti S. // J. Electroanal. Chem. 1971. V. 33. P. 351.
9. Trasatti S. // Ibid. 1982. V. 138. P. 449.
10. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. школа, 1969.
11. Ланг Г., Хойслер К.Е. // Электрохимия. 1995. Т. 31. С. 826.
12. Андреев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 529.
13. Andreev Yu.Ya. // Electrochim. Acta. 1998. V. 43. P. 2627.
14. Андреев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 913.
15. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1966.
16. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978.
17. Simmons R.O., Balluffi R.W. // Phys. Rev. 1960. V. 119. P. 600.
18. Simmons R.O., Balluffi R.W. // Ibid. 1962. V. 125. P. 862.

19. *Simmons R.O., Balluffi R.W.* // Ibid. 1963. V. 129. P. 1533.
20. *Смитлз К.Дж.* Металлы. Справ. изд. М.: Металлургия, 1980.
21. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл-газ. М.: Мир, 1981.
22. *Bohnen K.P., Ho K.M.* // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. P. 129.
23. *Tyson W.R., Miller W.A.* // Surf. Sci. 1977. V. 62. P. 267.
24. *Conway B.E., Bockris J.O.* // Electrochim. Acta. 1961. V. 3. P. 340.
25. *Mott N.F., Watts-Tobin R.S.* // Ibid. 1961. V. 4. P. 79.
26. *Севастьянов Э.С., Витанов Т., Попов А.* // Электрохимия. 1972. Т. 8. С. 412.
27. *Витанов Т., Попов А., Севастьянов Э.С.* // Там же. 1976. Т. 12. С. 582.
28. *Valette G., Hamelin A.* // J. Electroanal. Chem. 1973. V. 145. P. 225.
29. *Hamelin A., Leqoeur J.* // Coll. Czechosl. Chem. Commun. 1971. V. 36. P. 714.
30. *Хойниг Н., Батраков В.В.* // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 1833.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.549.67;542.93

АДСОРБЦИОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АММОНИЙНЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТОВ – МЕЗОЛИТА И ДЕСМИНА

© 2002 г. Т. М. Гулиев*, Д. И. Мирзай**

* Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

** Азербайджанская академия наук, Институт неорганической и физической химии, Баку

Поступила в редакцию 26.06.2001 г.

Отмечено, что по данным химического анализа в Na-Ca-мезолите только незначительная часть Ca^{2+} обменивается на ионы аммония; ионы натрия обмениваются на ионы аммония существенно меньше, чем в натролите. Показано, что степень обмена $\text{Ca}^{2+} \longleftrightarrow 2\text{NH}_4^+$ в Na-Ca-десмине значительно выше по сравнению с Na-Ca-мезолитом. Доказано, что NH_4 -мезолит по характеру своей дегидратации несущественно отличается от термически неустойчивого Na-Ca-мезолита, а в Na-Ca-десмине замещение значительной части катионов Ca^{2+} и NH_4^+ приводит наоборот к более резкому снижению теплоты регидратации и к заметному снижению регидратационной способности по сравнению с исходным Na-Ca-десмином.

При вакуумно-термической обработке аммонийных форм цеолитов, происходит образование дефектных мест в структуре – гидроксильных групп. Влияние этого процесса на характер дегидратации зависит от типа структуры, а также от степени обмена катионов ионами аммония. В некоторых случаях замена ионов натрия, а также ионов натрия и калия в термически устойчивых цеолитах, натролите [1] и филлипсите [2], на ионы NH_4^+ приводит к образованию новых термически неустойчивых фаз. В других случаях, замена ионов натрия и кальция на ионы NH_4^+ в термически неустойчивом мезолите (Мз) не приводит к существенному изменению по сравнению с исходным Na-Ca-Мз [3], а в случае десмина (Дс) приводит к заметному изменению термической стабильности и регидратационной способности в области 300–350°C по сравнению с исходным Na-Ca-Дс [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По парофазной методике [5, 6] получены NH_4^+ -формы мезолита и десмина. Отобранные под микроскопом относительно крупные кристаллы (1 мм) размолотого мезолита и десмина перемешивали с порошком NH_4Cl , помещали в толстостенную стеклянную ампулу и откачивали при 180–200°C (температурный предел обратимой области дегидратации цеолита). Ампулу со смесью в условиях вакуума запаивали и нагревали при температуре возгонки NH_4Cl (200°C) в течение 160 ч. После парофазного катионного обмена цеолиты

тщательно отмывались горячей водой до отрицательной реакции на ион хлора [1].

Исходные образцы и NH_4^+ -формы мезолита и десмина имели следующий состав (мас. %):

Цеолит	Na_2O	CaO	K_2O	Al_2O_3	SiO_2	H_2O
Мезолит	6.22	10.14	0.01	27.01	45.15	12.12
NH_4 -Мз	4.95	9.56	0.01	26.85	46.58	12.92
Десмин	1.38	8.16	0.01	16.88	56.38	17.53
NH_4 -Дс	0.81	5.32	0.16	16.71	58.27	18.99

Соответствующие химические составы на элементарную ячейку, полученные из химического анализа исходных мезолита и десмина: $\text{Ca}_{3.26}\text{Na}_{3.07}(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{28} \cdot 13.8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_{0.66}\text{Ca}_{4.44}(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{28} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (близки к идеальному составу мезолита и десмина [7]). Лишь 20% Na^+ и 5.7% Ca^{2+} в мезолите и 41% Na^+ и 35% Ca^{2+} в десмине обменивались на NH_4 .

Диагностирование NH_4 -Мз и NH_4 -Дс проводилось по совокупности данных химического анализа, ДТА, рентгенографии и ИК-спектроскопии. Адсорбционно-энергетические свойства прокаленных образцов NH_4 -Мз и NH_4 -Дс изучались при помощи микрокалориметра ДАК-1-1 и вакуумных кварцево-пружинных весов. ИК-спектры снимались при помощи спектрофотометра UR-20, снабженного адсорбционно-вакуумной установкой с кюветой до измерения ИК-спектров [8]. Образцы NH_4 -Мз и NH_4 -Дс откачивали при температуре от 25 до 500°C интервалами 30–50°C. После откачки при каждой температуре измеряли теплоты регидратации (теплоты погружения в воду

при 25°C) и величины адсорбции (регидратации) при $p/p_s = 0.5$ и 25°C [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мезолит относится к цеолитам группы 5 по Бреку [7], считается типично кальциевым цеолитом. Полное извлечение катионов кальция и натрия из пор таких систем путем ионного обмена требует преодоления большого энергетического барьера, так как этот процесс может протекать только через существенное разупорядочение алюмосиликатного каркаса (что фактически означает разрушение кристаллической структуры). Путем применения методики парового ионного обмена [5, 6] в парах NH_4Cl при 200°C и 700 Торр удалось достичь замещения лишь небольшой части Na^+ и Ca^{2+} в Na-Ca-Мз (20% Na^+ и 5.7% Ca^{2+}) на NH_4^+ , в то время как, например, степень обмена ионов натрия ионами аммония в натролите [1] в четыре раза выше по сравнению с мезолитом, а степень обмена ионов натрия и калия на ионы аммония в филлипсите [2] еще больше.

В ИК-спектрах NH_4 -мезолита (рис. 1) в области 1400–1700 см^{-1} наряду с полосами деформационных колебаний воды (1630, 1660 и 1680 см^{-1}), наблюдаются и полосы поглощения вошедших в структуру цеолита ионов аммония (1450 и 1480 см^{-1}). Наличие нескольких полос в спектре NH_4 -Мз в области 1400–1700 см^{-1} указывает как на различные места локализации ионов NH_4^+ и молекул воды в структуре цеолита, так и на различную энергию взаимодействия ионов NH_4^+ и молекул воды с каркасом цеолита. В исходном мезолите в области деформационных колебаний наблюдаются три полосы поглощения колебания воды 1600, 1645 и 1665 см^{-1} [8]. Сравнение спектров Na-Ca-Мз и NH_4 -Мз показывает, что при вхождении ионов NH_4^+ в структуру мезолита происходит смещение полос поглощения колебания воды в область более высоких частот [10], что связано с изменением радиуса обменного катиона. В отличие от NH_4 -натролита [1] и исходного мезолита [8] в спектре NH_4 -Мз в области 3000–3700 см^{-1} наблюдается лишь одна интенсивная и широкая полоса поглощения.

В случае NH_4 -натролита [1] уменьшение интенсивности полос поглощения иона NH_4^+ в NH_4 -Мз начинается с 200°C. Уход воды в этой области как и в природном мезолите [3] является обратимым. Откачка при 200°C приводит к сильному изменению спектральной картины: уменьшается интенсивность полос поглощения воды в области деформационных колебаний, а в области валентных

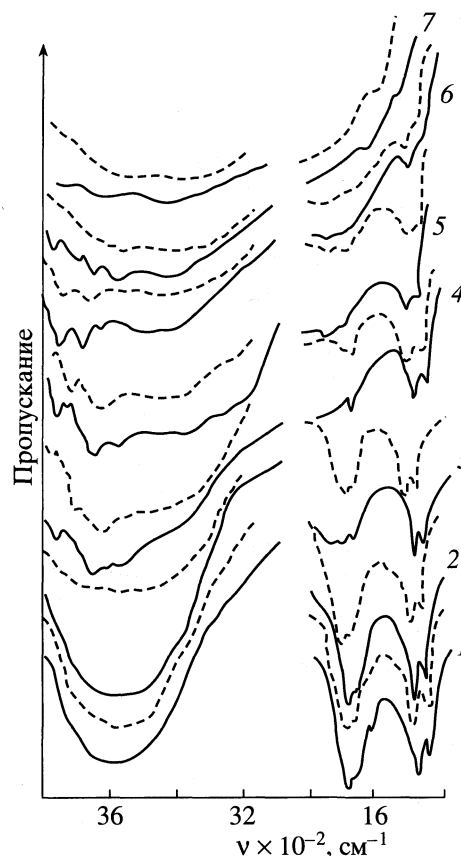


Рис. 1. ИК-спектры поглощения дегидратированного и регидратированного (пунктирная линия) NH_4 -мезолита после откачки при 25 (1), 80 (2), 200 (3), 250 (4), 300 (5), 400 (6), 450°C (7).

ОН-колебаний появляются полосы поглощения структурных ОН-групп при 3660 и 3780 см^{-1} . Судя по степени обмена натрия и кальция на ионы аммония можно предположить, что процесс ухода молекул воды из NH_4 -Мз до 200°C происходит аналогично исходному Na-Ca-Мз [8]. Поэтому именно оставшиеся в цеолите после ионного обмена катионы Ca^{2+} ответственны за образование гидроксильных групп в NH_4 -Мз (3660 см^{-1}) при 200°C. С повышением температуры откачки до 250°C интенсивность полосы поглощения 3660 см^{-1} растет, достигает максимума при 300°C; после чего начинается процесс дегидроксилирования, идущий параллельно с разложением ионов NH_4^+ (250–350°C). Процессы дегидроксилирования и разложения иона аммония взаимно перекрываясь завершаются при 450°C. В спектре снятого после откачки цеолита при 450°C гидроксильные группы характеризуются широкой полосой поглощения.

Данные ИК-спектроскопии согласуются с адсорбционно-энергетическими характеристиками процессов де- и регидратации NH_4 -Мз (рис. 2). До 200°C дегидратация цеолита является обрати-

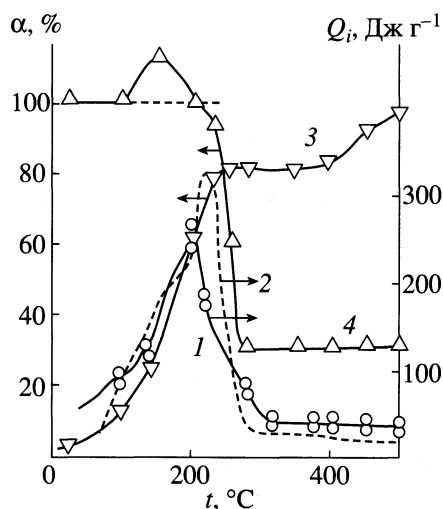


Рис. 2. Зависимости теплот погружения (Q_i) NH_4^- (1) и Na-Ca-мезолита [3] (2) в воду, относительных величин дегидратации (α , % от полных потерь в массе) (3) и регидратации (α , % от полного содержания воды в исходном образце) при $p/p_s = 0.5$ и 25°C (4) от температуры откачки ($\tau = 4$ ч).

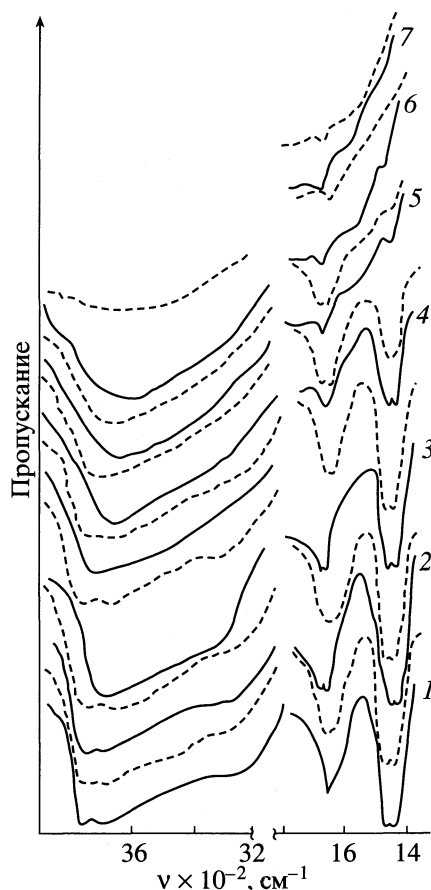


Рис. 3. ИК-спектры поглощения дегидратированного и регидратированного (пунктирная линия NH_4 -десмина после откачки при 25°C (1), 50 – 150°C (2), 200°C (3), 220°C (4), 300°C (5), 320°C (6), 400°C (7).

мой. Этой точке соответствует и максимальное значение теплоты регидратации (255 Дж/г). Кроме того, в интервале 100 – 150°C наблюдается и увеличение регидратационной способности [9]. В весьма узком температурном интервале (200 – 250°C) происходит резкое уменьшение теплоты регидратации, что свидетельствует о протекании необратимых структурных изменений. В интервале 250 – 350°C уменьшается наклон кривой $Q_i = f(T)$. В этой области существенно уменьшается и наклон кривой дегидратации. Это позволяет предположить, что в указанной температурной области в основном происходит гидролиз катионов кальция и этот процесс не должен сопровождаться потерей массы цеолита. Уменьшение массы в интервале 350 – 500°C связано с процессом дегидроксирования. В этой области теплота регидратации незначительна и постоянна, что обусловлено необратимым изменением кристаллической структуры цеолита. Имеющая место при этом небольшая обратимая сорбция воды происходит на внешней поверхности деформированного цеолита [3, 4, 11].

Анализ кривых (рис. 2) в температурном интервале 25 – 500°C показывает, что их можно условно разделить на три участка: 25 – 200 , 200 – 300 , 300 – 500°C . На участке 25 – 200°C происходит резкое увеличение, а на участке 200 – 300°C – резкое уменьшение теплот и величин регидратации. На третьем же участке (300 – 500°C), как и в NH_4 -натролите [1] их значения относительно постоянны.

Таким образом, сравнение полученных данных показывает, что исходный мезолит и NH_4 -Мз по характеру дегидратации несущественно отличаются друг от друга. По-видимому, это связано с тем, что ответственные за необратимый характер дегидратации мезолита катионы кальция незначительно обмениваются на NH_4^+ . Несмотря на это имеется определенное различие в значениях регидратации и теплот регидратации NH_4 -Мз. Например максимальные значения теплот регидратации в мезолите и NH_4 -Мз соответственно равны 310 и 255 Дж/г [3, 9]. С другой стороны после 500°C в исходном мезолите регидратационная способность сохраняется лишь на 6% , а в NH_4 -Мз на 30% .

Полученные ИК-спектры поглощения для NH_4 -Дс представлены на рис. 3. В NH_4 -Дс имеет место высокочастотное смещение полосы поглощения воды по сравнению с исходной формой цеолита [11]. Полосы поглощения деформационного колебания иона NH_4^+ исчезают из спектра после откачки при 300°C . При этом наблюдается определенное увеличение интегральной интенсивности сложной и широкой полосы поглощения в области 3000 – 3700 см^{-1} . Это обусловлено образованием гидроксильных групп в результате

разложения ионов NH_4^+ в интервале 220–300°C. В интервале 300–400°C в NH_4 -Дс имеют место следующие процессы: завершение разложения иона аммония, твердофазный гидролиз оставшихся в цеолите катионов кальция и дегидроксилирование. Эти процессы завершаются при 500°C и сопровождаются фактической потерей регидратационной способности цеолита.

Адсорбционно-гравиметрические данные по дегидратации и регидратации NH_4 -Дс (рис. 4) хорошо согласуются с ИК-спектральными и калориметрическими. Кривая дегидратации также может быть разделена на три части: 20–150, 150–300, 300–600°C. В первой происходит постепенное удаление небольшого количества воды и цеолит практически сохраняет свою регидратационную способность. До 150°C наблюдается даже небольшое увеличение регидратационной способности. Такое явление наблюдалось и в случае исследования монокристаллов других природных цеолитов [11] и оно связано с увеличением внешней поверхности агрегатов монокристаллов цеолита при термической обработке. В области 150–300°C кривая дегидратации NH_4 -Дс характеризуется таким же темпом удаления воды, как и в первой части, а кривая регидратации плавно уменьшается. В этом интервале температур наряду с дегидратацией происходит и постепенное удаление аммиака из цеолита с образованием мест в структуре (гидроксильных групп) сопровождающееся уменьшением регидратационной способности.

Теплоты регидратации имеют максимальное значение при 210–220°C, что наглядно указывает на температурный порог устойчивости цеолита. Это явление может быть интерпретировано следующим образом. Поскольку около 65% Ca^{2+} от общего количества катионов исходной формы десмина присутствует в NH_4 -Дс, то дегидратация до 220°C соответствует преимущественно температурному интервалу образования в цеолитной структуре гидратов кальция [11–13], с наименее возможным для него координационным числом в стабильной структуре равном шести. По этой причине несмотря на частичное удаление аммиака NH_4 -Дс не претерпевает существенных необратимых структурных изменений в интервале 150–220°C. В интервале же 220–300°C изменение теплот регидратации NH_4 -Дс в зависимости от температуры предварительной обработки отличается от аналогичной зависимости для самого десмина [4] (рис. 4). Для десмина после 220°C наблюдается плавное падение теплот регидратации с ростом температуры. Для NH_4 -Дс область на кривой теплот регидратации при 220–300°C может быть выделена как отдельный участок. Именно в этом температурном интервале происходит исчезновение полосы поглощения иона аммония в ИК-спектрах NH_4 -Дс (рис. 3). Другими словами,

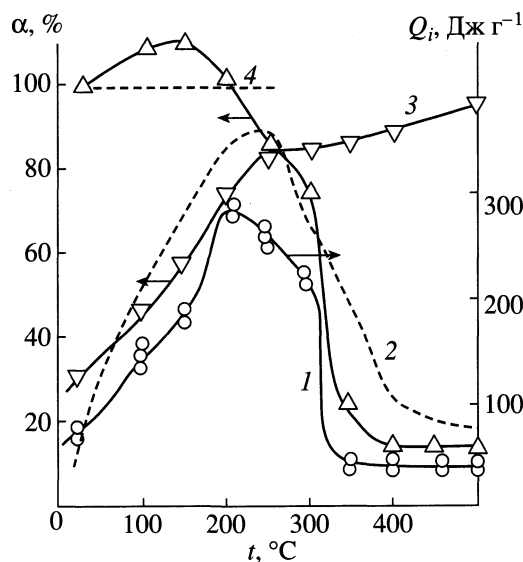


Рис. 4. Зависимости теплот погружения NH_4 - (1) и Na-Ca -десмина [4] (2) в воду, относительных величин дегидратации (3) и регидратации (4) от температуры отточки. Обозначения и условия проведения эксперимента см. рис. 2.

постепенное удаление аммиака из NH_4 -Дс в интервале 220–300°C приводит к появлению отдельного участка на кривой теплот регидратации, что не имеет места в случае самого природного Na-Ca -Дс.

Выше 300°C характер кривых теплот регидратации, десмина и NH_4 -Дс в зависимости от температуры предварительной обработки не меняется. В интервале 300–400°C кривые регидратации и теплот регидратации NH_4 -Дс резко падают. Кривая же дегидратации практически выходит на горизонтальную линию. В этом температурном интервале как и в случае природного десмина происходит образование необратимо деформированной цеолитной структуры с гидроксильными группами, на что указывают и соответствующие рентгеновские дифрактограммы. Образовавшаяся структура с гидроксильными дегидратируется в интервале 400–600°C с образованием аморфной фазы.

Сравнение кривых $Q_i = f(T)$ для NH_4 -Дс и исходного десмина [4] с аналогичными кривыми для исследованных нами цеолитов группы 5 [7] показывает, что в случае NH_4 -Дс после точки максимума наблюдается относительно пологий спад теплоты погружения в воду. Цеолиты группы 5 [7] характеризуются резким спадом теплоты после максимума. Это означает, что переход NH_4 -Дс после частичной дегидратации в гидроксилсодержащее соединение (в результате процессов разложения ионов аммония и диссоциации части молекул воды под действием координационно ненасыщенных катионов кальция) не сопровождается такой резкой деформацией структуры как это имеет ме-

сто в случае NH_4 -натролита [1], NH_4^+ -филлипсита [2] и NH_4 -мезолита. В десмине (а также и в других представителях цеолитов группы 7 [7]) катионная подрешетка не является столь строгой, как например, в цеолитах группы 5 [7]. Эта особенность предопределяет возможность ионообменного извлечения из пор алюмосиликатной решетки цеолитов группы 7 [7] значительного количества кальция, на что указывают и результаты химического анализа. Таким образом проведенные исследования показывают, что несмотря на идентичность катионного состава исследованных цеолитов они по отношению к ионам NH_4^+ ведут себя по разному.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мирзаи Д.И., Гулиев Т.М., Ахмедов В.Н., Исирикян А.А. // Изв АН РФ. Сер. хим. 1998. № 2. С. 359.
2. Гулиев Т.М., Мирзаи Д.И., Исирикян А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 6.
3. Гулиев Т.М., Мирзаи Д.И., Исирикян А.А., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1683.
4. Гулиев Т.М., Исирикян А.А., Мирзаи Д.И., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 12. С. 1256.
5. Barrer R.M. // J. Chem. Soc., 1950. P. 2342.
6. Belitski I.A., Gabuda S.P. // Chem. der Erde. 1968. V. 27. Hf. 1.
7. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976.
8. Мирзаи Д.И. // Журн. физ. химии. 1987. № 5. С. 1246.
9. Guliev T.M., Akhmedov V.N., Mirzai J.I. // Inter. Simpos. and Exhibition on Natural Zeolite. Abstracts. Sofia, Bulgaria. Jun. 18–25. 1995. P. 46.
10. Jule A. Rabo // Zeolite Chemistry and Catalysis, American Chemical Society Washington D.C. 1976.
11. Гулиев Т.М., Исирикян А.А., Мирзаи Д.И., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 9. С. 2121.
12. Мирзаи Д.И. // ДАН СССР. 1985. 283. № 2. С. 420.
13. Мирзаи Д.И., Серпинский В.В., Мамедов Х.С., и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 2. С. 254.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ХРОМАТОГРАФИИ МЕДЛЕННО ДИФФУНДИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

© 2001 г. Ю. Я. Лебедев

Государственный научно-исследовательский институт особо чистых биопрепаратов, Санкт-Петербург

E-mail: uimod@hpb.spb.ru

Поступила в редакцию 11.04.2001 г.

Рассчитаны универсальные кривые селективности для хроматографических систем – “простых” (принадлежащих к группам I–V) и “инверсионных” (принадлежащих к группам I ∨ V и II ∨ IV). По кривым выявлены нетрадиционные особенности селективности у хроматографических систем: конкретная селективность достигается различиями коэффициентов распределения (традиционная точка зрения) и внутренней диффузии разделяемых компонентов, а также адекватным набором гидроструктурных параметров – скорости элюции, размера гранул, длины колонки; свойства селективности различны в системах, относящихся к той или иной группе; в системах IV, V возможно селективное разделение веществ с близкими коэффициентами распределения, а в системах I ∨ V, II ∨ IV – с реализацией хроматограмм “убывающего типа”.

Цель работы – выявление особенностей селективности хроматографической системы в рамках реализации внутридиффузионного механизма кинетики межфазного массообмена и линейной изотермы массораспределения.

В качестве характеристики селективности хроматографической системы (СХС) выбран номенклатурный параметр – фактор разделения $\alpha_{1,2}$ [1]:

$$\alpha_{1,2} \equiv (V_2^* - V_{св}) / (V_1^* - V_{св}) \equiv (t_2^* - t_{св}) / (t_1^* - t_{св}),$$

где t_i^* (V_i^*) – время (объем) удерживания компонента i ($i = 1, 2$) в колонке; $V_{св}$ – свободный объем [1] $t_{св} = V_{св}/v$. С учетом “правила индексации”¹ компонентов имеем: $1 \leq \alpha_{1,2} \leq \infty$; т.е. хроматографическая система не селективна при $\alpha_{1,2} = 1$ ($V_2^* = V_1^*$) и наиболее селективна при $\alpha_{1,2} \rightarrow \infty$ ($V_2^* \gg V_1^*$ или $V_1^* \rightarrow V_{св}$).

В традиционной хроматографии (гауссовы зоны) решение вопроса селективности тривиально: $\alpha_{1,2} = K_{d,2}/K_{d,1}$, т.е. система селективна при различии коэффициентов равновесного межфазного массораспределения компонентов ($K_{d,i}$) и не селективна при близости их по величине; вариация же таких параметров, как скорость элюции, длина колонки, размер гранул никак не сказывается на СХС. Такие простые свойства – следствие того, что объемы удерживания компонентов за-

висят только от параметров $K_{d,i}$ и длины колонки, причем эти зависимости – линейны. В неравновесной же хроматографии объемы удерживания зависят от всех параметров хроматографической системы, причем сложным образом [3–5]. Поэтому для решения вопроса СХС требуется специальное исследование.

Хроматографическую систему из колонки с дисперсной фазой, элюента и разделяемых компонентов охарактеризуем следующими параметрами:

$$K_{d,i}, D_i, u(\text{или } v), R, h(\text{или } V_{ст}), \beta, (i = 1, 2);$$

$$\text{и } v_K, v_D, k, \lambda_i, \lambda_{1,2}$$

– соответственно первичными и вторичными [2]. Подразумевается, что

$$v_K \equiv K_{d,2}/K_{d,1}, \quad v_D \equiv D_2/D_1,$$

$$k \equiv \beta u R^2 / h = v R^2 / V_{ст};$$

$$\lambda_i \equiv 3 K_{d,i} D_i / k,$$

$$\lambda_{1,2} \equiv (\lambda_1 \lambda_2)^{1/2} = 3 k^{-1} (K_{d,1} K_{d,2} D_1 D_2)^{1/2};$$

$K_{d,i}, D_i, v_K, v_D$ – физико-химические параметры, соответственно эффективные коэффициенты равновесного массораспределения ($K_{d,i}$) и внутренней диффузии (D_i) компонента i , коэффициенты равновесной (v_K) и кинетической (v_D) различности компонентов 1 и 2; $u(v), R, h(V_{ст}), \beta, k$ – гидроструктурные параметры, соответственно линейная (объемная) скорость элюции, радиус пористых гранул (R), длина (объем всех гранул) колонки, фазовое отношение ($\beta \equiv V_{св}/V_{ст}$, [1]), обобщенный гидроструктурный параметр k , см²/с; λ_i и $\lambda_{1,2}$ – безразмерные координаты, характеризую-

¹ Суть правила индексации в следующем [2]: на хроматограмме индекс “1” приписывается пику компонента, выходящему из колонки первым, индекс “2” – пику компонента, выходящему за первым, и т.д., поэтому всегда $V_1^* < V_2^* < V_3^* < \dots$.

щие состояния системы по индивидуальному (λ_1 , λ_2) и по двум одновременно ($\lambda_{1,2}$) компонентам.

В рассматриваемой системе движение каждого индивидуального компонента возможно в одном из трех режимов [5] – квазиравновесном (К, $\lambda \geq 8$), неравновесном (Н, $\lambda \leq 0.22$), переходном (П, $0.22 < \lambda < 8$), а хроматография каждой пары компонентов возможна в одном из девяти режимов [2]:

К–К, К–П, К–Н, П–К, П–П,
П–Н, Н–К, Н–П, Н–Н,

где первая буква в обозначении любого режима относится к компоненту 1, а вторая – к компоненту 2. Установлено также существование пяти групп (I, II, III, IV, V) из “простых” [6] и восьми групп (зашифрованных двумя символами: I ∨ V и II ∨ IV) из “инверсионных” [7] хроматографических систем

I	$(v_K v_D \leq 0.0275, v_K = 36.4, v_K^2 v_D \geq 1)$	К–К, К–П, К–Н, П–Н, Н–Н
II	$(0.0275 < v_K v_D < 1, v_K > 1, v_K^2 v_D \geq 1)$	К–К, К–П, П–П, П–Н, Н–Н
III	$(v_K v_D = 1, v_K \geq 1)$	К–К, П–П, Н–Н
IV	$(1 < v_K v_D < 36.4, v_K \geq 1)$	К–К, П–К, П–П, Н–П, Н–Н
V	$(v_K v_D \geq 36.4, v_K \geq 1)$	К–К, П–К, Н–К, Н–П, Н–Н
I ∨ V $\left(\begin{array}{l} v_K v_D \leq 0.0275, v_K > 1, v_K^2 v_D < 1, k < k_{инв} \\ v_K v_D \geq 36.4, v_K < 1, v_K^2 v_D > 1, k > k_{инв} \end{array} \right)$		$\left\{ \begin{array}{l} \text{К–К, К–К, П–К, Н–К, Н–П, Н–Н} \\ \text{К–К, К–П, П–К, Н–К, Н–П, Н–Н} \\ \text{К–К, К–П, К–Н, Н–К, Н–П, Н–Н} \\ \text{К–К, К–П, К–Н, П–Н, Н–П, Н–Н} \end{array} \right.$
II ∨ IV $\left(\begin{array}{l} 0.0275 < v_K v_D < 1, v_K > 1, v_K^2 v_D < 1, k < k_{инв} \\ 1 < v_K v_D < 36.4, v_K < 1, v_K^2 v_D > 1, k > k_{инв} \end{array} \right)$		$\left\{ \begin{array}{l} \text{К–К, К–К, П–К, П–П, Н–П, Н–Н} \\ \text{К–К, К–П, П–К, П–П, Н–П, Н–Н} \\ \text{К–К, К–П, П–П, П–П, Н–П, Н–Н} \\ \text{К–К, К–П, П–П, П–Н, Н–П, Н–Н} \end{array} \right.$

Хроматографические системы каждой группы характеризуются строго своим набором параметров v_K , v_D (удовлетворяющим неравенствам в круглых скобках) и строго своим порядком чередования режимов хроматографии при непрерывном изменении параметра k ($k_{К-К} < k_{Н-Н}$) [6, 7].

Воспользуемся результатами [3–5], в которых впервые приведена общая графическая зависимость характеристики зоны “ $(V^* - V_{св})/(K_d V_{ст})$ ” от координаты λ и впервые установлены аналитические выражения этой зависимости для К-, П- и Н-режимов движения хроматографической зоны. После математических операций с (1), (2), (5), (6), с формулами из [3–5] и последующих расчетов приходим к кривым на рис. 1–3 и соотношениям:

$$\alpha_{1,2}^{К-К} = v_K(1 - 0.152k/K_{d,2}D_2)/(1 - 0.152k/K_{d,1}D_1), \quad \lambda_i \geq 8; \quad (1)$$

$$\alpha_{1,2}^{К-П} = 1.5v_K(K_{d,2}D_2/k + 0.152v_Kv_D), \quad \lambda_1 \geq 8, \quad 0.22 < \lambda_2 < 0.95; \quad (2)$$

$$\alpha_{1,2}^{К-Н} = 1.5v_K(K_{d,2}D_2/k + 0.152v_Kv_D), \quad \lambda_1 \geq 8, \quad \lambda_2 \leq 0.22; \quad (3)$$

$$\alpha_{1,2}^{П-К} = (2v_Kk/3K_{d,1}D_1)(1 - 0.456/\lambda_2), \quad 0.22 < \lambda_1 < 0.95, \quad \lambda_2 \geq 8; \quad (4)$$

$$\alpha_{1,2}^{Н-К} = (2v_Kk/3K_{d,1}D_1)(1 - 0.456/\lambda_2), \quad \lambda_1 < 0.22, \quad \lambda_2 \geq 8; \quad (5)$$

$$\alpha_{1,2}^{П-П} = v_K^2v_D, \quad 0.22 < \lambda_i < 0.95; \quad (6)$$

$$\alpha_{1,2}^{П-Н} = v_K^2v_D, \quad 0.22 < \lambda_1 < 0.95, \quad \lambda_2 \leq 0.22; \quad (7)$$

$$\alpha_{1,2}^{Н-П} = v_K^2v_D, \quad \lambda_1 \leq 0.22, \quad 0.22 < \lambda_{2i} < 0.95; \quad (8)$$

$$\alpha_{1,2}^{Н-Н} = v_K^2v_D, \quad \lambda_i \leq 0.22. \quad (9)$$

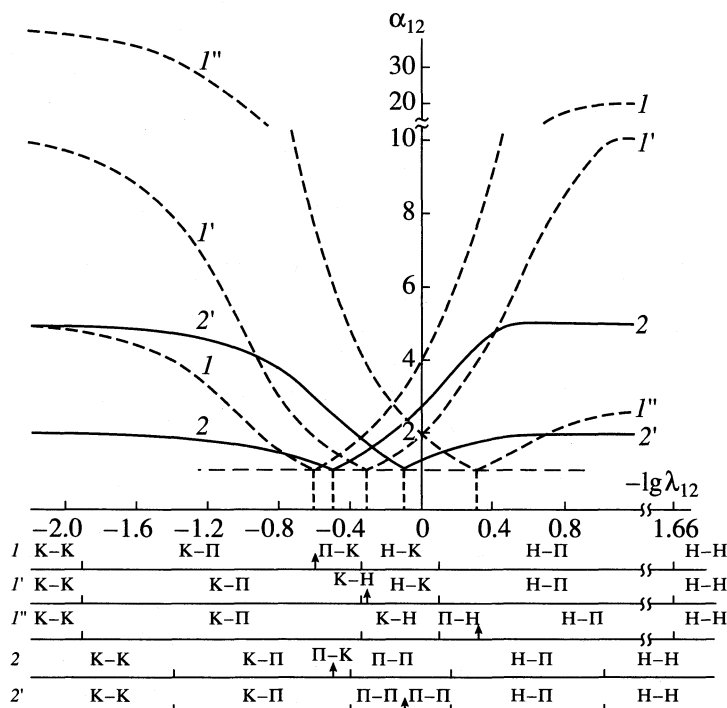


Рис. 3. Универсальные кривые селективности, адекватные хроматографическим системам $I \vee V$ (I, I', I'') и $II \vee IV$ ($2, 2'$) групп; $v_K, v_D, r_{K,D}, m_{K,D}$ (до точки инверсии): соответственно 5, 0.002, 0.01, 0.25 (I); 10, 0.001, 0.01, 0.11 (I'); 40, 2.5×10^{-4} , 0.01, 0.026 (I''); 2, 0.05, 0.1, 0.95 (2); 5, 0.02, 0.1, 0.245 ($2'$); $v_K, v_D, r_{K,D}, m_{K,D}$ (после точки инверсии): соответственно 0.2, 500, 100, 624 (I); 0.1, 1000, 100, 1110 (I'); 0.025, 4000, 100, 4102 (I''); 0.5, 20, 10, 38 (2); 0.2, 50, 10, 61 ($2'$); “↑” – точки инверсии.

весность (η_R) достигается при строго конкретном значении координаты λ : чем меньше величина λ , тем больше величина $|\eta_R|$, и наоборот. Режимы движения зон из компонентов 1 и 2 – неразличимы в терминах неравновесности ($\lambda_1 = \lambda_2$) в случае $r_{K,D} = 1$ (системы III); различимы ($\lambda_1 > \lambda_2$) в случае $r_{K,D} < 1$ (системы I, II, а также $I \vee V$, $II \vee IV$ (при $k < k_{\text{инв}}$)), причем неравновесность всегда существеннее у зоны с компонентом 2; различимы ($\lambda_1 < \lambda_2$) в случае $r_{K,D} > 1$ (системы IV, V, а также $I \vee V$, $II \vee IV$ (при $k > k_{\text{инв}}$)), причем неравновесность всегда значительнее у зоны с компонентом 1. Параметр

$$m_{K,D} = |(v_D - 1)/(v_K - 1)|, \quad 0 \leq m_{K,D} \leq \infty \quad (11)$$

– “фактор механизма селективности”. По его величине можно распознать механизм СХС – “равновесный” или “кинетический”. В случае $m_{K,D} = 1$ вклад равновесного и кинетического механизмов разделения равноценен, так как $v_K = v_D$; в случае $m_{K,D} < 1$ равновесный механизм СХС превалирует над кинетическим и только при $m_{K,D} \rightarrow 0$ механизм полностью равновесный (так как $v_D \rightarrow 1$, $v_K \neq 1$); в случае же $m_{K,D} > 1$ кинетический механизм СХС превалирует над равновесным и только при $m_{K,D} \rightarrow \infty$ механизм полностью кинетический ($v_K \rightarrow 1$, $v_D \neq 1$).

Рассмотрим основные особенности селективности у хроматографических систем, не находящихся в равновесии. Влияние вариаций скорости элюции, размера гранул и длины колонки на СХС при различных значениях физико-химических параметров v_K, v_D прослеживается по универсальным кривым селективности (рис. 1–3). Универсальность кривых обеспечивается широким интервалом варьирования координаты $\lambda_{1,2}$ (в пределах $10^{-1.2}$ – $10^{2.2}$), охватывающим все режимы системы от К–К до Н–Н включительно, и общностью самой координаты, так как $-\lg \lambda_{1,2} = \text{const} \times \lg k$ ($K_i, D_i = \text{const}$), или $-\lg \lambda_{1,2} = \text{const} \times \lg u$ ($K_i, D_i, R, h = \text{const}$), или $-\lg \lambda_{1,2} = \text{const} \times \lg R$ ($K_i, D_i, u, h = \text{const}$), или $-\lg \lambda_{1,2} = \text{const} \times \lg h^{-1}$ ($K_i, D_i, u, R = \text{const}$).

Влияние вариаций параметров u, R, h на СХС различно в системах, принадлежащих той или иной группе (рис. 1–3). Различие нивелируется лишь при переходе к предельным режимам: к установившемуся ($\lambda_i \geq 25$) К–К и Н–Н. В этих случаях влияния гидроструктурных параметров на СХС нет, так как в любой хроматографической системе из набора I–IV и $I \vee V$, $II \vee IV$ селектив-

ность определяется только коэффициентами различимости согласно соотношениям

$$\alpha_{1,2} = v_K, \quad (12)$$

в установившемся К–К режиме ((12) следует из (1) при $\lambda_i \geq 25$) и $\alpha_{1,2} = v_K^2 v_D$ – в неравновесном Н–Н режиме хроматографии (9).

Простыми свойствами селективности, похожими на рассмотренные выше, характеризуются хроматографические системы III группы: СХС не зависит от гидроструктурных параметров и определяется по (12) только коэффициентом различимости v_K , как в К–К, так и в П–П и Н–Н режимах (рис. 1, прямые 5, 5', 5''); СХС “исчезает” при $v_K = 1$ ($\alpha_{1,2} = 1, m_{K,D} = 1$). Распространение (12) на К–К, П–П, Н–Н режимы следует не только из рис. 1, но и из (1), (6), (9) при $v_K v_D = 1$. Из соотношений (11), $v_K v_D = 1, v_K > 1$ следует, что $|m_{K,D}| < 1$, т.е. в системах III равновесный механизм селективности превалирует над кинетическим – в любом из режимов К–К, П–П, Н–Н. Существование систем с такими простыми свойствами селективности на разных стадиях неравновесности – исключение из общего правила.

В общем случае СХС зависит как от физико-химических (v_K, v_D), так и от гидроструктурных параметров u, R, h, β (или в общем случае k). Селективность хроматографических систем групп I и II (рис. 1) монотонно снижается при переводе процесса из К–К-режима в любой промежуточный и далее в Н–Н-режим путем увеличения параметров u, R, h^{-1} . Селективные свойства более выражены на длинных колонках при малых скоростях элюции и мелких гранулах. Влияние же вариаций физико-химических параметров таково: при фиксированных $r_{K,D}$ и k селективнее будут системы с большими коэффициентами v_K (и, следовательно, с меньшими коэффициентами v_D , так как $r_{K,D} = v_K v_D$); при фиксированных же v_K и k селективность выше в тех системах, которые характеризуются более высокой кинетической различимостью v_D компонентов и, следовательно, более высокими параметрами $r_{K,D}$ (кривые 1', 2', 3', 4' на рис. 1). В системах I и в большинстве (точнее при $v_K \geq 1.63$) систем II равновесный механизм селективности всегда превалирует над кинетическим и только в системах группы II с “близкими” $K_{d,i}$ (точнее при $1 < v_K < 1.63$) возможны различные механизмы селективности. Ход кривых на рис. 1 согласуется с (1)–(3), (7), (9) – для систем I и с формулами (1), (2), (6), (7), (9) – для систем II.

Селективность хроматографических систем групп IV и V (рис. 2) монотонно повышается при переводе хроматографии из К–К-режима в любой промежуточный и далее в Н–Н-режим путем увеличения гидроструктурных параметров u, R, h^{-1} .

Селективность ярче выражена на коротких колонках при высокой скорости элюции и крупных гранулах. Влияние вариаций физико-химических параметров на СХС в системах IV, V и I, II в общих чертах аналогично; так, при фиксированных v_K и k селективность выше в системах V, а не IV группы. Однако есть существенные отличия: в системах IV и V селективность проявляется к компонентам с близкими коэффициентами $K_{d,i}$ ($v_K = 1$) – кривые 1', 2' на рис. 2, при этом она обеспечивается различием в коэффициентах диффузии D_i компонентов [8]; системы IV и V характеризуются различными механизмами селективности – полностью кинетическим ($m_{K,D} = \infty$, кривые 1', 2'), с превалированием кинетического над равновесным ($m_{K,D} > 1$, кривая 2''), с равноценным вкладом кинетического и равновесного механизмов ($m_{K,D} = 1$, кривые 1, 2), с превалированием равновесного механизма над кинетическим ($m_{K,D} < 1$, кривые 1'', 1''', 2'''). Ход расчетных кривых на рис. 2 согласуется с (1), (4), (6), (8), (9) – для систем IV и с формулами (1), (4), (5), (8), (9) – для систем V.

Еще более необычны по проявлению селективности хроматографические системы групп I $\vee$ V и II $\vee$ IV (рис. 3). Их необычность выражается в том, что при варьировании гидроструктурных параметров u, R, h (в общем случае “ k ”) наблюдается инверсия свойств [7] и, как правило, механизма селективности. Системы с параметрами, отвечающими точке инверсии ($k = k_{\text{инв}}, \lambda_{1,2} = \lambda_{1,2}^{\text{инв}}$), селективностью не характеризуются ($\alpha_{1,2} = 1$). В системах с параметрами $k < k_{\text{инв}}, (\lambda_{1,2} > \lambda_{1,2}^{\text{инв}})$ равновесный механизм селективности, как правило, превалирует над кинетическим ($m_{K,D} < 1$) и только в случае “близких” $K_{d,i}$ (точнее при $1 < v_K < 2$) возможны другие механизмы селективности; в этих системах реализуются хроматограммы “возрастающего” типа ($v_K > 1$) [9, 10], причем неравновесность в движении зон ярче выражена у компонента 2, позже выходящего из колонки.

В системах с параметрами $k > k_{\text{инв}}, (\lambda_{1,2} < \lambda_{1,2}^{\text{инв}})$ кинетический механизм селективности всегда превалирует над равновесным ($m_{K,D} > 1$); хроматограммы относятся к “убывающему” типу ($v_K < 1$) [9–10], причем неравновесность в движении зон ярче выражена у компонента 1, раньше выходящего из колонки. Некоторые особенности поведения селективности до и после точки инверсии похожи на особенности поведения в системах I, II, и IV, V соответственно: с увеличением параметра k СХС монотонно снижается в интервале $k < k_{\text{инв}}$ и монотонно повышается в интервале $k > k_{\text{инв}}$; на кривых (рис. 3) по обе стороны от точек инверсии существуют интервалы k , в пределах которых се-

лентивность тем выше, чем больше величина v_K (при фиксированных $r_{K,D}$, k) или величина $r_{K,D}$ (при фиксированных v_K , k). Точки инверсии ($k_{\text{инв}}$) могут находиться в границах реализации любого режима хроматографии, кроме Н–Н и установившегося К–К ($\lambda_i \geq 25$) [7, 9, 10]:

$$\left. \begin{aligned} k_{\text{инв}}^{K-K} &= 6.6 K_{d,1} D_1 (v_K - 1 / (v_D^{-1} - 1)) \Big|_{1 < v_K < 1.06} = \\ &= 6.6 K_{d,1} D_1 (1 - v_K) / (1 - v_D^{-1}) \Big|_{0.94 < v_K < 1}, \\ (\lambda_{1,2}^{K-K})_{\text{инв}} &= 0.45 (v_K v_D)^{1/2} (v_D^{-1} - 1) \Big|_{1 < v_K < 1.06}; \end{aligned} \right\} (13)$$

$$\left. \begin{aligned} k_{\text{инв}}^{K-\Pi} &= 1.5 K_{d,2} D_2 v_K, \quad (\lambda_{1,2}^{K-\Pi})_{\text{инв}} = 2 v_K^{-3/2} v_D^{-1/2}, \\ (2.1 \leq v_K \leq 9), \\ k_{\text{инв}}^{\Pi-K} &= 1.5 K_{d,1} D_1 v_K^{-1}, \quad (\lambda_{1,2}^{\Pi-K})_{\text{инв}} = 2 v_K^{3/2} v_D^{1/2}, \\ (0.11 \leq v_K \leq 0.48); \end{aligned} \right\} (14)$$

$$\left. \begin{aligned} k_{\text{инв}}^{K-H} &= 1.5 K_{d,2} D_2 v_K, \quad (\lambda_{1,2}^{K-H})_{\text{инв}} = 2 v_K^{-3/2} v_D^{-1/2}, \\ (9 \leq v_K \leq 25), \\ k_{\text{инв}}^{H-K} &= 1.5 K_{d,1} D_1 v_K^{-1}, \quad (\lambda_{1,2}^{H-K})_{\text{инв}} = 2 v_K^{3/2} v_D^{1/2}, \\ (0.04 \leq v_K \leq 0.11). \end{aligned} \right\} (15)$$

Некоторые формулы из перечня (13)–(15) приводились в [7, 9, 10]. В (13)–(15) выражения, распространяющиеся на $v_K > 1$, численно равны выражениям, распространяющимся на $v_K < 1$, например, $k_{\text{инв}}^{K-H} = k_{\text{инв}}^{H-K}$; это утверждение обосновано в [7].

В заключение вернемся к вопросу о типах хроматограмм, впервые поставленному в [9, 10]. Ранее установлено [9, 10], что в терминах коэффициентов K_d хроматограммы можно классифицировать как “возрастающие” ($K_{d,2} > K_{d,1}$, $v_K > 1$), “убывающие” ($K_{d,2} < K_{d,1}$, $v_K < 1$) и хроматограммы с близкими коэффициентами $K_{d,i}$ ($K_{d,2} = K_{d,1}$, $v_K = 1$). Результаты настоящей работы позволяют уточнить группы систем, в которых реализуются традиционные ($v_K > 1$) и нетрадиционные ($v_K = 1$, $v_K < 1$) хроматограммы: возрастающие хроматограммы ($v_K > 1$) – во всех простых (т.е. в группах I–V) и частично в инверсионных (т.е. в группах I ∨ V и II ∨ IV при $k < k_{\text{инв}}$) системах; убывающие хроматограммы ($v_K < 1$) – только в инверсионных системах (т.е. в группах I ∨ V и II ∨ IV при $k > k_{\text{инв}}$); хроматограммы с $v_K = 1$ – только в системах III–V, причем в системах III – без проявления селективности.

Проиллюстрируем возможности теории по прогнозированию СХС. Воспользуемся для этого экспериментальными данными по равновесию, кинетике и хроматографии биологически активных веществ. 1) Система из сульфокатионита и антибиотиков окситетрациклина (ОТЦ), хлортетрацик-

лина (ХТЦ); $K_{d,\text{ОТЦ}} = 111$, $D_{\text{ОТЦ}} = 16 \times 10^{-10}$ см²/с, $K_{d,\text{ХТЦ}} = 415$, $D_{\text{ХТЦ}} = 2.2 \times 10^{-10}$ см²/с [2, 11], следовательно $v_K = 3.74$, $v_D = 0.14$, $r_{K,D} = 0.51$, $v_K^2 v_D = 1.9$, $|m_{K,D}| = 0.32$, т.е. система относится ко II группе, характеризующейся спадом селективности с увеличением параметра k , что и подтверждается хроматограммами в [2, 11]. 2) Система из пористого стекла, сывороточного альбумина (СА) и витамина B₁₂; $K_{d,\text{СА}} = 0.42$, $D_{\text{СА}} = 4.3 \times 10^{-8}$ см²/с, $K_{d,\text{B}_{12}} = 0.60$, $D_{\text{B}_{12}} = 91 \times 10^{-8}$ см²/с [12], следовательно $v_K = 1.43$, $v_D = 21.16$, $r_{K,D} = 30.3$, $v_K^2 v_D = 43.3$, $|m_{K,D}| = 47$. 3) Система из пористого стекла, вируса (ВР) и СА; $K_{d,\text{ВР}} = K_{d,\text{СА}} = 1$, $D_{\text{ВР}} = 1.8 \times 10^{-9}$ см²/с, $D_{\text{СА}} = 6.6 \times 10^{-9}$ см²/с [8], следовательно $v_K = 1$, $v_D = 3.67$, $r_{K,D} = 3.67$, $v_K^2 v_D = 3.67$, $|m_{K,D}| = \infty$. 4) Система из сульфокатионита и ферментов РНК-азы, ДНК-азы; $K_{d,\text{РНК-аза}} = 147$, $D_{\text{РНК-аза}} = 0.7 \times 10^{-9}$ см²/с, $K_{d,\text{ДНК-аза}} = 182$, $D_{\text{ДНК-аза}} = 1.8 \times 10^{-9}$ см²/с [13], следовательно $v_K = 1.24$, $v_D = 2.57$, $r_{K,D} = 3.18$, $v_K^2 v_D = 3.94$, $|m_{K,D}| = 6.5$. Системы 2, 3, 4 относятся к IV группе, характеризующейся ростом селективности с увеличением скорости элюции, что и подтверждается гель-хроматограммами [8, 12] и экспериментом в [13]. 5) Система из карбоксильного катионита и компонентов пчелиного яда – полипептида мелиттина (МТ) и фосфолипазы A₂ (ФЛА); $K_{d,\text{МТ}} = 112$, $D_{\text{МТ}} = 3.6 \times 10^{-7}$ см²/с, $K_{d,\text{ФЛА}} = 142$, $D_{\text{ФЛА}} = 3.9 \times 10^{-9}$ см²/с [13], следовательно $v_K = 1.27$, $v_D = 0.011$, $r_{K,D} = 0.014$, $v_K^2 v_D = 0.018$, $|m_{K,D}| = 3.7$, или $v_K = 0.78$, $v_D = 90.9$, $r_{K,D} = 71$, $v_K^2 v_D = 55$, $|m_{K,D}| = 409$, т.е. система – инверсионная (с точкой инверсии в К–П режиме: $(\lambda_{\text{МТ}})_{\text{инв}} = 165$, $(\lambda_{\text{ФЛА}})_{\text{инв}} = 2.3$, $\lambda_{1,2}^{\text{инв}} = 19.5$, $k_{\text{инв}} = 7.3 \times 10^{-7}$ см²/с), адекватная группе I ∨ V, а потому с увеличением скорости элюции СХС сначала падает (при $v < v_{\text{инв}}$), а потом растет (при $v > v_{\text{инв}}$), что и подтверждается экспериментом [13], причем механизм селективности (до- и после точки инверсии) преимущественно кинетический; при этом в случае $R = 0.05$ см, $V_{\text{ст}} = 1.9$ см³ расчет дает – $v_{\text{инв}} = V_{\text{ст}} k_{\text{инв}} R^{-2} = 0.55 \times 10^{-3}$ мл/с, что близко к экспериментальному значению.

Таким образом, развиваемая теория разделения позволяет по заданным физико-химическим $K_{d,i}$, D_i и гидроструктурным u , R , h , β параметрам системы установить ее группу, рассчитать универсальную кривую селективности, а в случае инверсионной кривой – и ее точку инверсии и, тем самым, предсказать все особенности поведения СХС в любом из режимов хроматографии. Перечень кривых селективности, адекватных всем группам, составляет полную систему универсаль-

ных кривых селективности, которые в предельном случае “гауссовых зон” (традиционная хроматография) трансформируются в прямые линии, что означает независимость СХС от гидроструктурных параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хроматография. Основные понятия. Терминология / Отв. ред. В.А. Даванков. М.: Сб. научно-нормативной терминологии. 1997. Вып. 114. С. 23.
2. Лебедев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 1080.
3. Лебедев Ю.Я., Елькин Г.Э., Самсонов Г.В. // Кинетика и динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973. С. 218.
4. Елькин Г.Э., Лебедев Ю.Я., Самсонов Г.В. // Высокомоляр. соединения. 1975. Т. А17. № 8. С. 1970.
5. Лебедев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 10. С. 1733.
6. Лебедев Ю.Я. // Там же. 1995. Т. 69. № 4. С. 757.
7. Лебедев Ю.Я. // Там же. 1997. Т. 71. № 6. С. 1117.
8. Коликов В.М., Мchedlishvili Б.В., Лебедев Ю.Я., Красильников И.В. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 3. С. 562.
9. Лебедев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1877.
10. Лебедев Ю.Я. // Всероссийский Симпозиум по теории и практике хроматографии и электрофореза, посвященный 95-летию открытия хроматографии М.С. Цветом. Самара; Изд-во “Самарский университет.” 1999. С. 94.
11. Лебедев Ю.Я., Самсонов Г.В. // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. № 6. С. 1109.
12. Лебедев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 62. № 9. С. 2387.
13. Писарев О.А., Кручина-Богданов И.В., Глазова Н.В., Быченкова О.В. // Там же. 1999. Т. 73. № 9. С. 1634.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 535.37

О МЕХАНИЗМЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ ЭНЕРГИИ ЗВУКОВОГО ПОЛЯ В ВОДЕ ПРИ ОДНОПУЗЫРЬКОВОЙ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

© 2002 г. А. Г. Липсон, В. А. Кузнецов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 24.10.2000 г.

Предложена феноменологическая модель концентрирования энергии звукового поля и его трансформации в излучение в процессе однопузырьковой сонолюминесценции (ОСЛ) с учетом реальных свойств жидкой воды в силовых полях. С помощью развитого подхода количественно оценены основные параметры ОСЛ (световойход, светоакустический к.п.д. и температура излучения), которые по порядку величины соответствуют экспериментально наблюдаемым.

В работах [1–3] подробно рассмотрен механизм концентрирования энергии в ультрадисперсных кристаллических частицах в рамках представлений о неравномерном поглощении в них потока упругой энергии при импульсном механическом нагружении. В частности, в [2, 3] показано, что процесс концентрирования энергии в дисперсных частицах заключается в возбуждении в них оптических фононных мод с дебаевской частотой ω_D и последующем умножении частоты и амплитуды нормальных колебаний на фронте движущейся со скоростью звука сферической упругой волны. В общем случае предполагается что в данном процессе упругая (звуковая) энергия, передаваемая частице, может фокусироваться к центру симметрии частицы в виде сходящейся звуковой волны. Одновременно на фронте сходящейся упругой волны осуществляется возбуждение неравновесных оптических фононных мод, что эквивалентно рождению виртуальных фотонов. Распространяясь через объем кристаллической частицы малого размера, такой фотон передает энергию симметрично расположенному участку фронта сферической волны, что приводит к соответствующему увеличению частоты рожденного на нем оптического фона, который в свою очередь испустит новый виртуальный фотон уже с большей частотой и т.д.

В результате подобного когерентного процесса, описываемого в рамках квантово-электродинамического (КЭД) подхода, в конечном счете происходит “скачок” энергии системы (за счет концентрирования) на 7–8 порядков величины (от долей до 10^7 эВ). С другой стороны, представляет интерес приложение модели когерентного концентрирования энергии к процессу так называемой однопузырьковой сонолюминесценции (ОСЛ) в жидкости, приводящему к увеличению энергии

системы на 10–12 порядков величины при преобразовании энергии звукового поля в видимое или УФ-излучение [4–9].

Явление ОСЛ было обнаружено сравнительно недавно [4, 5] и заключается в следующем. В небольшой резонатор (как правило, радиусом несколько сантиметров) вводится стабильный газовый пузырек радиусом r_0 (от единиц до десятков микрон). При действии на пузырек звукового поля с частотой 10–100 кГц наблюдается видимое невооруженным глазом фиолетовое свечение с интенсивностью 10^3 – 10^5 фотонов/вспышку. Как показали детальные исследования динамики ОСЛ, на начальной стадии движения пузырька наблюдается его раздувание (до размеров ~ 10 – $20 r_0$), сопровождающееся затем быстрым сжатием (“коллапсом”) до минимального размера $r_{\min}$, ограниченного обычно значением $r_{\min} \sim 0.5$ – $0.9 r_0$ [5–7]. На стадии “коллапса” при $r < r_0$ наблюдается также и высвечивание квантов ОСЛ. При этом длительность вспышки очень мала ($\tau \sim 1.0$ – 3.0×10^{-10} с [5]), что на 1–2 порядка величины меньше длительности многопузырьковой (кавитационной) сонолюминесценции (СЛ). Спектры ОСЛ имеют также и другие отличия от спектров СЛ кавитационного поля. Главное из них – это высокая температура вспышки, достигающая по различным оценкам 10^5 – 10^8 К [5–9]. Спектры ОСЛ не содержат характеристических линий атомов газов и рекомбинационных полос молекул воды и удовлетворительно описываются спектрами излучения черного тела.

Несмотря на очевидный прогресс в экспериментальном изучении ОСЛ, достигнутый за десятилетие, прошедшее со времени ее открытия, до сих пор отсутствуют количественные модели, позволяющие удовлетворительно объяснить процессы концентрирования, усиления и трансформации энергии звукового поля, приводящие, по

сути, к энергетическому скачку, который покрывает переход от звука к свету [10]. Отметим, что за последнее время было предпринято несколько попыток описания эффекта ОСЛ как в рамках классической гидродинамики [8, 9], так и в рамках КЭД, на основе эффекта Казимира [10, 11], не увенчавшиеся, впрочем, успехом. На наш взгляд, негативный результат этих попыток свидетельствует об односторонности подходов авторов [10, 11] к проблеме ОСЛ, без учета реальных свойств жидкой воды в силовых (акустических) полях. Между тем, к настоящему времени установлено, что вода представляет собой глубоко ассоциированную квазиполимерную систему.

Другими словами, при комнатной температуре в воде непрерывно образуются и диссоциируют “соединенные” посредством водородных связей комплексы (ассоциаты) вида $(\text{H}_2\text{O})_n$ с временем жизни, не превышающим $t \sim 10^{-14} - 10^{-13}$ с. Под действием силовых полей, включая звуковые, время жизни ассоциатов t может быть значительно увеличено. При этом жидкая вода начинает демонстрировать свойства жидкого кристалла или полимера, что выражается в увеличении характерных времен релаксации [12], повышении ее вязкости, появлении дальнего порядка [13] и т.д. В частности, о проявлении полимерных свойств воды при кавитационных воздействиях свидетельствует генерация в ней пероксидных радикалов при иницировании многопузырьковой СЛ [14].

В работе [15] на базе накопленного экспериментального материала и квантово-химических расчетов была предложена гипотеза о возможности формирования в силовых полях долгоживущих ассоциатов воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n > 6$), стабилизированных неорганическими примесями. Было показано, что такая жидкость должна обладать свойствами капиллярно-конденсированной воды, исследованной в работах Б.В. Дерягина с сотр. [13], и может быть источником дополнительной энергии при высвобождении энергии множественных водородных связей [15].

В настоящей работе мы продемонстрируем, что учет реальных свойств ассоциатов воды в звуковых полях позволяет предложить гипотезу концентрации звуковой энергии и ее трансформации в энергию квантов оптического диапазона в процессе ОСЛ по аналогии с механизмом [1–3] концентрации упругой энергии в дисперсных кристаллических частицах. С использованием ряда известных экспериментальных параметров будут оценены световой выход, светоакустический к.п.д. и температура ОСЛ, которые, как показано ниже, являются функцией степени структурирования воды, т.е. числа водородных связей n в ассоциатах $(\text{H}_2\text{O})_n$, образующихся на фронте звуковой волны.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЛАНС ПРОЦЕССОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ ОДНОПУЗЫРЬКОВОЙ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Рассмотрим в качестве опорного примера типичный эксперимент по наблюдению ОСЛ, в котором реализуются одновременно следующие параметры пузырька и звукового поля [8]:

- 1) равновесный размер пузырька $r_0 = 2 \times 10^{-4}$ см,
- 2) амплитуда звукового давления в воде $p_m = 1.0$ атм,
- 3) частота звуковой волны $\omega_s/2\pi = f_s = 2.6 \times 10^4$ Гц,
- 4) характерное среднее время соновспышки $\tau_1 = 3 \times 10^{-10}$ с,
- 5) максимальная скорость движения стенки пузырька $v_s = 1.3 \times 10^5$ см/с.

Предполагается, что процесс ОСЛ осуществляется в воде, не содержащей иных газовых примесей, кроме растворенного в ней воздуха.

Рассмотрим физическую сущность процесса концентрации звуковой энергии в пузырьке, отвечающем приведенным выше параметрам эксперимента. При достижении порога звукового давления ($p > 0.5$ атм), отвечающего возникновению эффекта ОСЛ на фронте звуковой волны, согласно гипотезе [15], должно происходить структурирование молекул воды, т.е. создание между ними сетки водородных связей или ассоциатов $(\text{H}_2\text{O})_n$. Эффективность данного процесса в определенных пределах будет пропорциональна p и концентрации структурообразующих примесей в воде (в том числе газовых включений [16]). По мере движения сходящейся звуковой волны на ее фронте будут возбуждаться нормальные (связанные) колебания сетки водородных связей в ассоциатах с частотным спектром в интервале $0 < \omega \leq \omega_H$, где ω_H – некоторая характеристическая частота нормальных колебаний водородных связей, имеющая смысл дебаевской частоты ω_D в твердом теле.

Энергия звуковой волны (E_s) на поверхности пузырька радиусом r_0 будет переноситься с вероятностью K в монослой структурированной жидкости, примыкающий к шаровой поверхности радиусом $r_{\min}$, преобразуясь в энергию водородных связей W_H . Вероятность $K = \alpha_1 \alpha_2 \approx \alpha^2$, где α_1 – вероятность наведения водородных связей в шаровом слое объемом $V_r = (4/3)\pi(r_0^3 - r_{\min}^3)$, а α_2 – вероятность концентрации энергии нормальных мод водородных связей в этом слое или по сути, вероятность возбуждения нормальных мод с частотой ω_H . По аналогии с процессами в твердых телах [3], мы полагаем $\alpha_1 \approx \alpha_2$, поскольку в условиях сферически симметричного концентрации энергии в пузырьке наведение водородных связей в шаровом слое V_r с необходимостью вызывает возбуждение нормальных колебаний в

нем при непрерывном действии звукового поля. В этом случае баланс процесса трансформации звуковой энергии E_s в энергию водородных связей W_H можно выразить как

$$E_s = \alpha^2 W_H. \quad (1)$$

В свою очередь, энергия W_H , запасаемая под действием звукового поля E_s в монослое, примыкающем к шаровой поверхности с радиусом $r_{\min}$, представляет собой, по сути, суммарную максимальную энергию, высвобождаемую в процессе колебания водородных связей (энергия одной Н-связи $E_H = 0.1$ эВ [15]), которая может быть сконцентрирована при сборке энергии нормальных мод $W_H(\omega)$ в слое V_r , т.е. $W_H = W_H(\omega)$. Далее обозначим конечную плотность электромагнитной энергии, в которую преобразуется энергия звукового поля как W'_f и отметим, что эту величину, являющуюся гигантской флуктуацией плотности электромагнитной энергии звукового поля, можно рассматривать [2] как “сгусток” энергии электромагнитного поля нормальных колебаний водородных связей в центре симметрии пузырька. Тогда, величина световых выходов E_1 будет равна значению W'_f , в слое V_r , поскольку формирование гигантской флуктуации уже учитывает потери на концентрирование энергии [3]:

$$E_1 = W'_f V_r. \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2), отражающие в общем случае эффект концентрирования звуковой энергии и ее трансформации в световую, аналогичны по виду условиям “мягкого” концентрирования энергии оптических фононов в дисперсных кристаллических частицах. Поэтому механизм концентрирования энергии нормальных колебаний в молекулах $(H_2O)_n$ можно рассматривать следующим образом [3]. Будем предполагать, что при достижении пузырьком размера $r_{\text{crit}} = r_0$ в процессе движения его стенки (т.е. когда полностью реализуются условия для сферически симметричного сжатия пузыря в поле звуковой волны) переданная пузырьку звуковая энергия начинает преобразовываться в энергию нормальных колебаний водородных связей с частотой ω_H . Каждое такое колебание, возбужденное на фронте звуковой волны, испускает виртуальный фотон (γ) с частотой и амплитудой, отвечающими аналогичным параметрам данного колебания. Испущенный виртуальный фотон отражается от противоположного участка фронта сферической звуковой волны и взаимодействует с новыми колебаниями, зародившимися на ее поверхности за время перемещения фотона. В результате происходит умножение амплитуды и частоты фотонов отвечающих им нормальных колебаний.

В этой связи описываемый процесс можно рассматривать как размножение испускаемых связанными колебаниями виртуальных фотонов в резонаторе, объем которого уменьшается непрерывно от V_r до $V_{\min}$ со скоростью звука. Этот эффект реализуется лишь тогда, когда пузырек перестает быть прозрачным для фотонов γ , с частотой ω_H , т.е. при достижении пузырьком размера $r_0 \leq r_{\text{crit}}$, отвечающего условию параметрического резонанса системы с собственной частотой $\omega = \omega_H$. Из приведенной модели следует, что максимальная энергия (температура) ОСЛ, набираемая в процессе концентрирования энергии нормальных колебаний, будет ограничена минимальным размером пузырька $r_{\min}$.

Таким образом, процессы концентрирования и трансформации энергии звукового поля ОСЛ в их временной последовательности можно схематично записать в виде

$$E_s \longrightarrow E_H \longrightarrow E_{\text{vib}} \longrightarrow E_{KT} \longrightarrow E_{hv} = E_1, \quad (3)$$

где E_s – энергия звукового поля; E_H – энергия наведенных водородных связей в ассоциатах $(H_2O)_n$; E_{vib} – энергия нормальных колебаний наведенных водородных связей, ограниченная характеристической частотой ω_H ; E_{KT} – энергия разогрева (в общем случае неравновесного) газа в пузырьке, E_{hv} – энергия фотонного излучения ОСЛ, соответствующая световых выходов E_1 . Из (3) следует, что по сути разогрев пузырька в ОСЛ и, таким образом, эмиссия световых квантов являются результатом трансформации энергии нормальных колебаний водородных связей в ассоциатах $(H_2O)_n$, образованных под действием интенсивного сферически симметричного звукового поля.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ ЗВУКОВОГО ПОЛЯ В ЭНЕРГИЮ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Согласно представлениям о сферической упругой волне [9], ее энергия равна

$$E_s = 8\pi^3 \rho_0 v_s a_s^2 r_0^2 f_s^2 \tau_1, \quad (4)$$

где $a_s = p_m / v_s f_s \rho_0$ – амплитуда звуковой волны (здесь $p_m = 1.0$ атм – амплитуда звукового давления, ρ_0 – плотность воды, f_s – частота звукового поля); r_0 – равновесный радиус пузырька; $\tau_1 = 3.0 \times 10^{-10}$ с – характерное время вспышки ОСЛ, равное в первом приближении времени прохождения звуковой волной расстояния $r_0 - r_{\min}$ (рис. 1), т.е. $\tau_1 = (r_0 - r_{\min}) / v_s$.

С другой стороны, с учетом гипотезы об образовании на фронте сходящейся сферической звуковой волны ассоциатов $(H_2O)_n$, соединенных n водородными связями, оценим максимальную энергию, которая может быть “снята” с них в шаровом слое $V_r = (4/3)\pi(r_0^3 - r_{\min}^3)$. Будем рассматривать

процесс концентрирования нормальных колебаний в этом слое как перенос энергии и ее накопление в последнем монослое, образованном ассоциатами $(\text{H}_2\text{O})_n$, примыкающем к шаровой поверхности $r_{\min}$ (рис. 1). Такое накопление эквивалентно высвобождению палонной энергии всех связей W_H в данном монослое. При этом величина W_H выразится просто как $W_H = NnE_H$, где N – число ассоциатов в монослое, прилегающем к шаровой поверхности радиуса $r_{\min}$. С учетом того, что $N = 4\pi r_{\min}^2 L/V_a$, где $L = dn^{1/3}$ – средний диаметр ассоциата, $d = 5 \times 10^{-8}$ см (кинетический диаметр молекулы воды), $V_a = (4/3)\pi(d/2)^3 n$ – объем ассоциата $(\text{H}_2\text{O})_n$, получим окончательно

$$W_H = 16r_{\min}^2 E_H n^{1/3} / d^2. \quad (5)$$

Соотношения (4) и (5) с учетом уравнения баланса (1) позволяют получить выражение для эффективности преобразования энергии звукового поля в энергию водородных связей в ассоциатах $(\text{H}_2\text{O})_n$:

$$\alpha^2 = (\pi \rho_0 v_s a_s^2 r_0^2 \omega_s^2 \tau_1 d^2) / 8 E_H r_{\min}^2 n^{1/3}. \quad (6)$$

Из (6) следует, что в общем случае эффективность преобразования энергии звукового поля в электромагнитную энергию водородных связей, а следовательно, и вероятность концентрирования энергии их нормальных мод зависит только от параметров звукового поля (амплитуды, частоты, скорости звука) и степени структурирования воды n . Отметим, в свою очередь, что в заданном диапазоне параметров звукового поля выше порога кавитации степень структурирования воды, а значит, и α^2 будет зависеть только от наличия структурообразующих примесей (газовых включений) в пузырьке. Следует обратить внимание на то, что амплитуда звуковой волны $a_s = 4 \times 10^{-5}$ см в (6) с большой точностью равна величине $r_0 - r_{\min}$ (рис. 1). Этот факт свидетельствует об амплитудно-резонансном характере ОСЛ и указывает на соответствие выбранной модели реальным экспериментальным параметрам ОСЛ [8].

ЭНЕРГИЯ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И СВЕТОВОХОД ОСЛ

Полная энергия оптической моды нормальных колебаний $W_H(\omega)$, которая может быть “снята” со всех водородных связей в шаровом слое $V_r = (4/3)\pi(r_0^3 - r_{\min}^3)$ выражается по аналогии с [3] как

$$W_H(\omega) = [12\pi(n-1)\hbar/V_a] \int_{r_{\min}}^{r_0} \int_0^{\omega_H} r^2 dr d\omega, \quad (7)$$

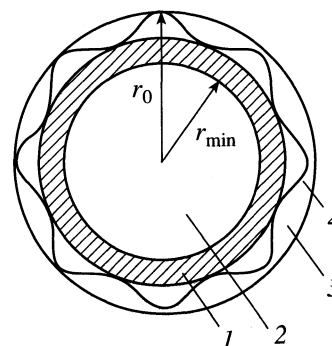


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая процесс концентрирования энергии звукового поля в пузырьке (пояснения в тексте): 1 – монослой структурированной воды, состоящий из ассоциатов $(\text{H}_2\text{O})_n$; 2 – газ, заполняющий пузырек; 3 – обычная вода, $n = 0$; 4 – звуковая волна с амплитудой равной $a_s = r_0 - r_{\min}$.

где по аналогии с энергией оптических фононов [3] коэффициент $E(\omega) = 12\pi\omega_H(n-1)\hbar/V_a$ представляет собой плотность энергии нормальных оптических мод водородных связей (здесь $\hbar$ – постоянная Планка) с учетом всех степеней свободы колебаний в ассоциате $(\text{H}_2\text{O})_n$ объемом V_a . Интегрируя (7) и приравнявая результат этого интегрирования выражению (5), с учетом того факта, что $W_H(\omega) = W_H$, получим формулу для определения характеристической частоты нормальных колебаний водородных связей ω_H в шаровом слое пузырька V_r

$$\omega_H = (3r_{\min}^2 E_H dn^{1/3}) / 10\pi^2 \hbar (r_0^3 - r_{\min}^3). \quad (8)$$

С другой стороны, величину электромагнитной энергии W_f , определяющей световыход E_1 согласно (2), можно выразить через амплитуду и частоту нормальных колебаний водородных связей в шаровом слое V_r :

$$W_f = 16\pi\rho_0 v_s \Delta\tau_H \int_0^{\omega_H} \int_0^{a_H} \int_{r_{\min}}^{r_0} \omega a r dr d\omega da, \quad (9)$$

где a_H – длина водородной связи в молекуле $(\text{H}_2\text{O})_n$, которая может быть максимальной амплитудой нормальных колебаний, реализуемой в последнем слое $(\text{H}_2\text{O})_n$, примыкающем к $r_{\min} = (r_0 - v_s \tau_1)$; ω и a – соответственно частота и амплитуда нормальных колебаний водородных связей; $\Delta\tau_H = a_H/v_s$ – время максимального смещения водородной связи.

Полученные выражения для коэффициента α (6), характеристической частоты ω_H (8) и полной электромагнитной энергии нормальных мод водородных связей W_f (9) позволяют рассчитать све-

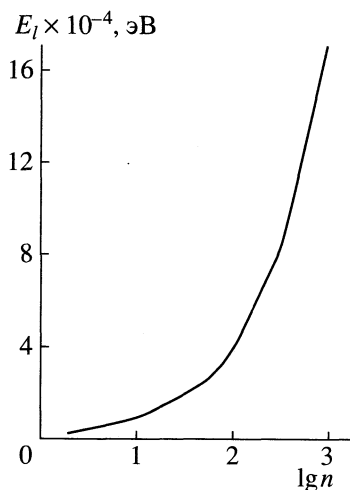


Рис. 2. Зависимость световыхода ОСЛ от степени структурирования (n) ассоциатов воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ в слое $r_0 - r_{\min}$.

товывод E_l в соответствии с балансирующим уравнением (2):

$$E_l = A(\pi r_0 a_H^3 E_H^2 d^2 / \hbar^2) n^{2/3}, \quad (10)$$

где величина A представляет собой постоянную, близкую к единице, зависящую от равновесного и минимального радиусов пузырька: $A = 0.9 r_{\min}^4 (r_0^2 - r_{\min}^2) / (r_0^3 - r_{\min}^3)^2$. Как следует из (10), световывод ОСЛ в общем случае определяется только параметрами пузырька и степенью структурирования ассоциатов воды (n). Расчетная зависимость световыхода ОСЛ от степени структурирования воды представлена на рис. 2. Как следует из (10), в отсутствие структурирования при $n = 0$ выход ОСЛ равен нулю. В области значений n от 10 до 100, предположительно отвечающей структурированию ассоциатов воды в капиллярах [15], величина E_l изменяется от 7.9×10^3 до 3.7×10^4 эВ вспышку, что согласуется со световыходом ОСЛ в воздушных пузырьках, не содержащих иных, специально вводимых, газовых включений [7].

При высокой степени структурирования ($n \sim 10^3$) величина световыхода $E_l = 1.7 \times 10^5$ эВ/вспышку отвечает максимальным значениям, наблюдаемым экспериментально при близких к использованным в наших расчетах параметрах звукового поля, в условиях введения в пузырек малых ($\sim 1\%$) добавок благородных газов (неон, аргон, ксенон) [7]. Поэтому, исходя из приведенной на рис. 2 зависимости, можно предположить, что малые добавки инертных газов (с замкнутой валентной оболочкой) способствуют увеличению степени структурирования молекул воды на фронте сходящейся сферически симметричной звуковой волны.

Полученные значения световыхода E_l позволяют оценить светоакустический к.п.д. процесса ОСЛ (η) с использованием параметров резонатора, использованного в эксперименте [8]. Согласно известным представлениям, $\eta = E_l/E_s$, где E_s — энергия звукового поля в резонаторе, подводимая к пузырьку: $E_s = P s_r / \omega_s$ (здесь $P = 0.5$ Вт/см² — плотностью мощности звукового поля, соответствующая $p_m = 1.0$ атм, $s_r = 114$ см² [8] — площадь резонатора радиусом $R = 3.0$ см). Отсюда $E_s = 2.0 \times 10^{15}$ эВ, и тогда для степеней структурирования воды $10 < n < 10^3$ значения светоакустического к.п.д. ОСЛ будут изменяться в интервале $4.0 \times 10^{-12} < \eta < 8.5 \times 10^{-11}$, что по порядку величины согласуется с типичными значениями η , наблюдающимися в эксперименте ($\langle \eta \rangle = 4.4 \times 10^{-11}$) [8].

РАЗОГРЕВ ПУЗЫРЬКА И ТЕМПЕРАТУРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

В рамках предложенной модели концентрирования энергии нормальных колебаний водородных связей на фронте сходящейся сферически симметричной звуковой волны рассмотрим возможный механизм разогрева пузырька в процессе ОСЛ и отвечающее такому разогреву температурное излучение. Будем полагать, что с момента начала концентрирования нормальных мод (т.е. при достижении звуковой волной сферы радиуса r_0) часть полной энергии электромагнитного поля нормальных колебаний W_f , локализованного во всем объеме пузырька (уменьшающегося со скоростью звука), переходит в тепловую энергию ϵ с эффективностью α (с учетом вероятности возбуждения нормальных мод). В этом случае средняя эффективная энергия разогрева пузырька при концентрировании энергии электромагнитного поля нормальных колебаний равна

$$\langle \epsilon \rangle = \alpha W_f. \quad (11)$$

Здесь коэффициент α по сути выражает потери энергии электромагнитного поля внутри сходящейся звуковой волны (полости с газом) в результате неполного внутреннего (отражения) электромагнитного излучения в полости (по аналогии с излучением черного тела), поскольку вероятность такого процесса на фронте движущейся звуковой волны определяется возбуждением водородных связей на стенке пузырька. По мере движения сходящейся звуковой волны и приближения ее фронта к сфере радиуса $r_{\min}$ интенсивность (“яркость”) свечения будет непрерывно нарастать в результате процессов умножения амплитуды и частоты нормальных колебаний, описанных выше. Максимальная интенсивность вспышки будет достигнута, таким образом, за время $\tau_1 = (r_0 - r_{\min})/v_s$, которое как было показано, определяется прохождением звуковой волной расстояния $\Delta r = r_0 - r_{\min}$.

Из соотношений (2) и (11) следует, что максимальный неравновесный разогрев всего пузырька (включая содержащийся в нем газ и пристеночную область жидкости) в сущности можно определить как часть энергии световыход, сконцентрированного, в свою очередь, в центре симметрии пузырька, т.е. $\langle \epsilon \rangle = \alpha E_1$. Это выражение позволяет оценить область температур, зависящих от степени структурирования молекул воды n , в которой будет заключаться энергия теплового излучения ОСЛ:

$$\langle \epsilon \rangle = B a_s r_0 \omega_s \tau_1^{1/2} [r_{\min}^3 (r_0^2 - r_{\min}^2) / (r_0^3 - r_{\min}^3)^2] n^{1/2}, \quad (12)$$

где $B = (9/16)\pi[(\rho_0 E_H)^{3/2} v_s^{1/2} d^3 a_H] / \hbar^2$. Согласно (12), область неравновесных температур вспышки с энергией $\langle \epsilon \rangle = k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана), отвечающих степеням структурирования воды $10 < n < 10^3$, составит $2.9 \times 10^5 < T < 2.9 \times 10^6$ К, что удовлетворяет температурам, определяемым экспериментальным путем из непрерывных спектров ОСЛ, по аналогии с температурой излучения черного тела [5–7]. Нетрудно убедиться, что основной вклад в излучение ОСЛ даже при $T \sim 10^6$ К вносит излучение черного тела, а не тормозное излучение газовой плазмы в пузырьке [17]. Отметим также, что близкие к определяемым с помощью (12) значения температуры могут быть получены непосредственно из уравнения состояния паров H_2O в предположении о наличии в коллапсирующем пузырьке давлений $p \sim 400$ – 1000 атм [8, 9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами предложена и обоснована феноменологическая модель концентрирования энергии звукового поля и его трансформации в излучение ОСЛ с учетом реальных свойств жидкой воды в силовых полях. Разработанный подход позволил количественно оценить основные параметры ОСЛ, включая ее световыход, светоакустический к.п.д. и температуру излучения, которые по порядку величины соответствуют экспериментально наблюдаемым значениям. Необходимо подчеркнуть, что основная составляющая представленной модели концентрирования энергии в процессе ОСЛ – гипотеза [15] о структурировании жидкой воды в сфокусированных гармонических звуковых волнах, следствием которой является образование динамических ассоциатов $(H_2O)_n$ с временем жизни $t \sim 10^{-6}$ на многие порядки величины превышающем аналогичное время для свободной воды при $T = 300$ К. Наличие таких ассоциатов на фронте коллапсирующего пузырька, а также обеспечение его устойчивой сферической формы [8] позволяют применить к описанию механизма концентрирования нормальных мод колеблющихся водородных связей аппарат [2, 3], разработанный для описания эф-

фектов трансформации упругой энергии в периодических конденсированных структурах.

Особо остановимся на важном вопросе о потенциальной возможности достижения реакций термоядерного синтеза ($D + D$ и/или $D + T$ -типов) в коллапсирующем кавитационном пузырьке в ОСЛ [8]. Как показано выше, неравновесная температура пузырька в реальных случаях не может превышать $\sim 10^6$ К. Поэтому вопрос о практическом использовании ОСЛ для достижения термояда в настоящее время не стоит. Вместе с тем представляет интерес оценить принципиальную возможность наблюдения продуктов DD(DT)-реакций (например нейтронов), исходя из имеющихся экспериментальных данных, относящихся к параметрам соновспышек.

Будем предполагать, что процесс ОСЛ происходит в чистой D_2O , а в пузырьке находится чистый дейтерий или DT-смесь. Допустим также, что при этих параметрах реализуется максимальная энергия соновспышки $E_1 = 1.3 \times 10^5$ эВ с максимальной же частотой $N_1 = 2.5 \times 10^5$ с $^{-1}$ [8]. Отметим, что заведомо приведенные значения E_1 и N_1 характерны для ОСЛ в присутствии инертных газов [7] и не факт, что они будут сохраняться для процессов с участием дейтерия (третия). Поэтому результаты о скорости DD (DT)-реакции в процессе ОСЛ с указанными параметрами можно рассматривать как возможный верхний предел характеристик термоядерной реакции.

Как следует из рис. 2, значению $E_1 = 13 \times 10^5$ эВ отвечает величина $n = 6.7 \times 10^2$, тогда, согласно (12), средняя энергия газа в пузырьке $\langle \epsilon \rangle \sim 200$ эВ. Данному значению $\langle \epsilon \rangle$ для случая максвелловского распределения дейтеронов в плазме отвечает усредненная величина произведения $\langle \sigma(\epsilon) v_d \rangle \approx 1.0 \times 10^{-30}$ см 3 /с [17], где $\sigma(\epsilon)$ – эффективное сечение DD-реакции, v_d – скорость дейтерона с энергией $\langle \epsilon \rangle$. Для случая DT: $\langle \sigma(\epsilon) v_d \rangle \approx 2.8 \times 10^{-29}$ см 3 /с. Отметим, что в отсутствие максвелловского распределения дейтерия в пузырьке величины произведения $\langle \sigma(\epsilon) v_d \rangle$ на много порядков ниже используемых нами [17]. Учет параметра $\langle \sigma(\epsilon) v_d \rangle$ позволяет оценить максимальную интенсивность эмиссии DD(DT)-нейтронов в результате разогрева газа в пузырьке при ОСЛ [17]: I_n , нейтрон/с = $1/4 n_D^2 \times \langle \sigma(\epsilon) v_d \rangle V_{\min} N_1 \tau_1$, где $n_D = 2.7 \times 10^{19}$ см $^{-3}$ – концентрация дейтерия в пузырьке, принимаемая равной ее максимальному (начальному) значению при $p = 1.0$ атм, $V_{\min} = (4/3)\pi r_{\min}^3$ – объем пузырька, соответствующий $r_{\min}$.

Для случая DD-реакции интенсивность эмиссии нейтронов, с учетом максимальных параметров ОСЛ составит $I_n = 2.0 \times 10^{-7}$ нейтрон/с; ей отвечает значение выхода DD-реакции $\lambda_{DD} \sim I_n / n_D = 9.0 \times 10^{-16}$ с $^{-1}$ /DD-пару. В случае DT-реакции:

$I_n = 1.0 \times 10^{-5}$ нейтрон/с и $\lambda_{DT} \sim 5.0 \times 10^{-14}$ с⁻¹/DT-пару. Как следует из полученных оценок максимальная возможная интенсивность эмиссии нейтронов (в DT-случае) находится по меньшей мере на 1–2 порядка величины ниже предела чувствительности современных детекторов нейтронов и не может быть обнаружена даже в специальных низкофоновых условиях.

Таким образом, наблюдение продуктов термоядерных реакций в процессе ОСЛ маловероятно. Из приведенных расчетов выходов DD- и DT-реакций ясно, что для уверенного детектирования ядерных излучений при ОСЛ необходимо увеличить ее световыход и/или частоту вспышек либо эффективность преобразования энергии звукового поля по меньшей мере на 3–4 порядка величины. Для этой цели перспективным, по-видимому, может оказаться использование излучения импульсного лазера, синхронизированного со вспышкой ОСЛ. Тем не менее, нейтроны от DD-реакции все-таки наблюдаются в процессах многопузырьковой кавитации в D₂O с использованием титанового вибратора [18]. Однако термоядерная реакция протекает не в пузырьках, а в образующемся на поверхности вибратора при кавитации дейтериде титана, т.е. в данном случае кавитационные пузырьки служат лишь эффективными инжекторами дейтерия в металл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В.А., Липсон А.Г., Саков Д.М. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 782.
2. Липсон А.Г., Кузнецов В.А. // Докл. АН. 1993. Т. 333. № 2. С. 172.
3. Кузнецов В.А., Липсон А.Г., Саунин Е.И., Иванова Т.С. // ЖТФ. 1996. Т. 66. № 3. С. 75.
4. Gaitin D.F., Crum L.A. // J. Accust. Amer. 1990. Suppl. V. 87. P. 141.
5. Barber B.P., Putterman S.J. // Nature. 1991. V. 352. P. 31.
6. Hiller R., Patterman S.J., Barber B.P. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 1182.
7. Hiller R., Weninger K., Putterman S.J., Barber B.P. // Sci. 1994. V. 266. P. 248.
8. Маргулис М.А. // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 263.
9. Маргулис И.М., Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 566.
10. Schwinger J. // Proc. Natr. Acad. Sci. 1992. V. 89. P. 4091.
11. Eberlien C. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 3842.
12. Базарон Ю.Б., Дерягин Б.В., Булгадаев А.В. // ЖЭТФ. 1966. Т. 51. № 6. С. 969.
13. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Новые свойства жидкостей. М.: Наука, 1971.
14. Домрачев Г.А., Родыгин Ю.И., Селивановский Д.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 851.
15. Липсон А.Г., Кузнецов В.А. // Там же. 1996. Т. 70. № 9. С. 1718.
16. Бункин Н.Ф., Виноградова О.И., Куклин А.И. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. С. 660.
17. Арцимович Л.А. Управляемые термоядерные реакции. М.: Изд-во Физматлит., 1961.
18. Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саунин Е.И. и др. // ЖТФ. 1993. Т. 63. № 7. С. 187.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 537.226:541.10+546+547+577.1

ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРСИИ МОДУЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛЯРНОЙ ЖИДКОСТИ

© 2002 г. В. А. Городынский

Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

Поступила в редакцию 04.12.2000 г.

Установлено, что модуль комплексной диэлектрической проницаемости, как и квадрат модуля комплексного показателя преломления представляет собой самостоятельный физический параметр – кинетическую диэлектрическую проницаемость ϵ_v диэлектрика. Показано, что дисперсия ϵ_v при различных температурах для жидких полярных изотропных гомогенных материалов включает в себя области с нормальной, аномальной температурной зависимостью и зоны с экстремальной температурой зависимостью. Отмечено, что физические и химические гетеролитические процессы, время элементарного акта которых соответствует частотам этих зон, должны обладать возможностью температурной саморегуляции своей скорости. Сформулирована гипотеза об использовании в механизмах гомеостаза особых экстремальных температурных свойств ϵ_v воды и водных растворов в области ~ 10 ГГц.

Жидкие гомогенные полярные диэлектрики (в частности растворители) как материалы обладают уникальными, еще во многом не используемыми свойствами, позволяющими оптимизировать происходящие в них разнообразные физические и химические процессы. Эти новые возможности могут быть реализованы в случае протекания элементарного акта происходящего в них процесса в условиях неравновесной поляризации ближайшего окружения частицы-реагента (центра физических, химических и биохимических превращений). Имеются в виду микропревращения, в которых характеристическое время элементарного акта (τ_α) не соответствует условию $\tau_\alpha \gg \tau_{rel}$, где τ_{rel} – время релаксации инерционного процесса поляризации или деполяризации среды.

Неравновесная поляризация и связанная с ней проблема неравновесной сольватации подробно рассматривались при исследовании межмолекулярных взаимодействий спектральными методами [1], когда неравновесная сольватация сольвата в возбужденном (или основном) состоянии обусловлена выполнимостью принципа Франка–Кондона. В основу подхода была положена усовершенствованная модель поляризации диэлектриков Онсагера, позволяющая оценивать диполь-дипольные межмолекулярные взаимодействия в условиях сохранения неизменными координат и импульсов ядер молекул за время оптического перехода.

Необходимость учета эффектов неравновесной сольватации в химических процессах была теоретически сформулирована еще в 1940 г. [2]. Развитый обобщенный континуальный подход к этой проблеме [3–13], основанный на статистиче-

ской физике диэлектриков, дал единое сольватационное соотношение [10], описывающее как адиабатические, так и неадиабатические процессы. Этот подход позволил впервые на основе сопоставления и анализа сольватохромной и сольватокинетической информации обнаружить неравновесную поляризацию сольватной оболочки частиц-реагентов в переходном состоянии в гетеролитических реакциях [3]. Следует отметить, что указанная проблема – одна из актуальных в современной кинетике химических реакций [14].

Однако, по-видимому, наиболее существенную роль неравновесная поляризация сольватной оболочки частицы, центра структурных превращений, играет в механизмах саморегуляции биологических объектов [15–17]. Действительно, возможность неравновесной поляризации ближайшего окружения частицы, находящейся в процессе химического или биохимического превращения, позволяет реализовать отрицательную обратную связь. При этих условиях не только макроскорость реакции зависит от свойств среды, но и свойства среды в свою очередь зависят от скорости протекания ее элементарного акта [12].

Отмеченные выше уникальные возможности полярных жидких гомогенных диэлектриков влиять на физико-химические гетеролитические процессы, протекающие в условиях неравновесной поляризации ближайшего окружения частицы-реагента, могут быть выявлены и проанализированы на основе данных методов физики диэлектриков в переменных электрических полях. Действительно, при воздействии на диэлектрик гармонического переменного поля различной частоты предостав-

ляется возможность систематически изучать явление неравновесной поляризации в диэлектрике, вызванное запаздывающей реакцией среды на внешнее возмущение. Недавно [18] предложен новый подход к рассматриваемому явлению, базирующийся на использовании модуля комплексной диэлектрической проницаемости, как обобщенного параметра, позволяющего наиболее полно выявить скрытые возможности полярных диэлектриков.

СУЩНОСТЬ МЕТОДА

В классическом случае [19–23] неравновесная поляризация диэлектрика, находящегося под воздействием переменного гармонического электрического поля, описывается путем введения двух взаимосвязанных функций диэлектрических проницаемостей $\epsilon_{1\nu}$ и $\epsilon_{2\nu}$. Однако для расчета энергии Гельмгольца неравновесного электростатического взаимодействия частицы-реагента с окружающей средой возможно и необходимо использовать абсолютную величину (модуль) комплексной диэлектрической проницаемости, учитывающую как синхронную, так и асинхронную поляризацию. Модуль комплексной диэлектрической проницаемости фактически представляет собой самостоятельный диэлектрический параметр вещества. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Подойдем к диэлектрику внешним переменным гармоническим электрическим полем с напряженностью E и частотой ν :

$$E = E_0 \cos(\omega t), \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi\nu$. Возникшая электрическая индукция D_ν имеет сдвиг фаз, равный ϕ_ν :

$$D_\nu = D_{0\nu} \cos(\omega t - \phi_\nu).$$

Обычно D_ν представляют в виде суммы

$$D_\nu = D_{1\nu} \cos(\omega t) + D_{2\nu} \sin(\omega t), \quad (2)$$

где первый член описывает синхронную, второй – асинхронную составляющие индукции. При этом от частоты зависят не только $\cos(\omega t)$ и $\sin(\omega t)$, но и амплитуда $D_{0\nu}$, а также сомножители $D_{1\nu}$ и $D_{2\nu}$. Очевидно, что

$$\begin{aligned} D_{1\nu} &= D_{0\nu} \cos \phi_\nu, & D_{2\nu} &= D_{0\nu} \sin \phi_\nu, \\ D_{1\nu}^2 + D_{2\nu}^2 &= D_{0\nu}^2. \end{aligned} \quad (3)$$

Следовательно, полную индукцию диэлектрика на частоте ν учитывает только $D_{0\nu}$, а не отдельные ее составляющие. Естественно, при $D_{2\nu} = 0$ допустимо равенство $D_{0\nu} = D_{1\nu}$. В соответствии с теорией диэлектриков,

$$D_{1\nu} = \epsilon_{1\nu} E_0, \quad D_{2\nu} = \epsilon_{2\nu} E_0. \quad (4)$$

Полученные значения диэлектрических проницаемостей $\epsilon_{1\nu}$ и $\epsilon_{2\nu}$ обычно записывают в комплексном виде: $\epsilon_\nu^* = \epsilon_{1\nu} + i\epsilon_{2\nu}$.

Важно отметить, что возможна и другая форма компактной записи, имеющая непосредственный физический смысл. Так, из (2)–(4) получим

$$(\epsilon_{1\nu}^2 + \epsilon_{2\nu}^2)^{1/2} = D_{0\nu}/E_0. \quad (5)$$

Величина $(\epsilon_{1\nu}^2 + \epsilon_{2\nu}^2)^{1/2}$ является модулем комплексного числа. Учитывая, что $D_s/E_0 = \epsilon_s$ (где D_s – значение индукции $D_{0\nu}$, при $\nu \rightarrow 0$ и $\cos(\omega t) \rightarrow 1$), можно прийти к выводу, что величина $D_{0\nu}/E_0$ представляет собой также диэлектрическую проницаемость вещества. Обозначим ее символом ϵ_ν , и назовем *кинетической диэлектрической проницаемостью*:

$$\epsilon_\nu \equiv (\epsilon_{1\nu}^2 + \epsilon_{2\nu}^2)^{1/2}. \quad (6)$$

Следовательно для случая переменного поля известное соотношение между величинами напряженностей индукции и внешнего действующего на диэлектрик поля имеет вид

$$\epsilon_\nu = D_{0\nu}/E_0 \text{ (CGSE)}$$

или

$$\epsilon_\nu = \epsilon_0 \mathcal{D}_{0\nu}/E_0 \text{ (СИ)},$$

где $D_{0\nu}$ и $\mathcal{D}_{0\nu}$ – амплитуды индукции и смещения.

В связи с тем, что в диэлектрическом спектре обычно можно разделить области, связанные с движением электронов и ядер, будет рассматривать только последнюю, в которой происходит инерционная поляризация диэлектрика за счет ориентационных или квазихимических процессов, перестройки ядерного остова молекул или ассоциатов. Этот диапазон частот простирается от нуля до фоновой области, лежащей между колебательными и электронными спектрами. Из изложенного выше следует, что только величина ϵ_ν может характеризовать амплитуду инерционной стационарной (но не равновесной) поляризации диэлектрика на частоте ν во всем рассматриваемом диапазоне (от $\epsilon_\nu \approx \epsilon_s$ и до высокочастотной области, когда $\epsilon_\nu = \epsilon_f = n_f^2$ (n_f – показатель преломления, соответствующий фоновой области частот, обычно $n_f \approx n_D$). Следовательно, величина только ϵ_ν может быть использована в качестве характеристической термодинамической функции при расчете энергии Гельмгольца анизотропной неравновесной инерционной сольватации на частоте ν . При действии на диэлектрик оптического излучения с частотой ν [21] соотношение (6) приобретает вид

$$\epsilon_\nu = n_\nu^2 + K_\nu^2, \quad (7)$$

где n_v – показатель преломления, K_v – главный показатель поглощения на той же частоте. Между диэлектрическими и оптическими характеристиками диэлектрика легко получить новые простые соотношения с разделенными переменными:

$$n_v^2 = (\epsilon_v + \epsilon_{lv})/2, \quad K_v^2 = (\epsilon_v - \epsilon_{lv})/2. \quad (8)$$

Ранее Дебаем [19] были получены соотношения, связывающие вещественную и мнимую части диэлектрической проницаемости с параметром времени (τ) единственного механизма процесса инерционной поляризации:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + \omega^2 \tau^2), \\ \epsilon_2 &= (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau/(1 + \omega^2 \tau^2). \end{aligned} \quad (9)$$

Объединяя (9) с соотношением (6), запишем

$$\epsilon_v = (\epsilon_s^2 + \epsilon_\infty^2 \omega^2 \tau^2)^{1/2} / (1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}. \quad (10)$$

Учитывая, что в качестве предельного высокочастотного значения в развиваемом подходе [3, 20] используется не ϵ_∞ , а ϵ_f , получим окончательно

$$\epsilon_v = (\epsilon_s^2 + \epsilon_f^2 \omega^2 \tau^2)^{1/2} / (1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}. \quad (11)$$

Однако для многих полярных жидкостей характерно наличие несколько механизмов инерционной поляризации диэлектрика за счет переориентации молекул и различного рода ассоциатов, а также вклада разнообразных квазихимических процессов. С учетом принципа суперпозиции в линейном приближении соотношение (11) можно преобразовать к виду

$$\epsilon_v = \epsilon_{v1} + \epsilon_{v2} + \dots + \epsilon_{vm}, \quad (12)$$

где ϵ_{v1} , ϵ_{v2} , ϵ_{vm} – последовательные поступенчатые вклады в ϵ_v , составляющих, обусловленных различными механизмами поляризации (где m обозначает их общее число), начиная с наиболее высоких частот до наиболее низких. Этот вопрос подробнее рассмотрен в [24].

Перейдем к результатам анализа хода дисперсии ϵ_v в жидких полярных гомогенных диэлектриках. Предварительно на основе фундаментальных термодинамических соображений можно записать неравенство:

$$d\epsilon_v/d\nu \leq 0. \quad (13)$$

Действительно, так как значение ϵ_v пропорционально плотности заряда (σ) на обкладках конденсатора, содержащего диэлектрик, то можно ожидать при условии слабого поля, заметно не нарушающего термодинамического равновесия и не изменяющего природу диэлектрика, что максимальное значение σ будет иметь место в статическом поле и постепенно убывать по мере роста его частоты. Из (13) в частности следует, что для $K_{\max}$ и максимального коэффициента экстинкции

($A_{\max}$) любой полосы поглощения в электронной области спектра должны выполняться неравенства:

$$K_{\max} \leq n_D, \quad A_{\max} \leq 5.46 \times 10^{-3} M n_D \tilde{\nu}_{\max} / \rho,$$

где M , $\tilde{\nu}_{\max}$ и ρ – молекулярная масса, частота максимума избранного электронного перехода (см^{-1}) и плотность вещества.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

В качестве объектов исследования были выбраны различные ассоциированные и неассоциированные жидкости, для которых имелись необходимые данные [25–30]. В табл. 1, 2 представлены экспериментально найденные по (6) и (7) значения ϵ_v . Обращает на себя внимание, что несмотря на разные способы определения величины ϵ_v на основе как ϵ^* , так и n^* , при этом различными авторами, ее значения удовлетворительно согласуются между собой, образуя во всем диапазоне плавную, без явных экстремумов частотную зависимость. Плавная спадающая с ростом ν зависимость наблюдается и в области максимумов $\epsilon_{2\nu}$, как например, в воде. Однако в области частот от 400 до 250 см^{-1} , для которой характерно существенное отклонение от круговой диаграммы Коула–Коула, возможны небольшие систематические отклонения от неравенства (13) в пределах 0.1 ϵ_v (см. табл. 1). В случае малополярных диэлектриков (хлорбензол) имеет место небольшое плечо на дисперсии ϵ_v также в области максимума $\epsilon_{2\nu}$ (см. табл. 2). Следует отметить, что большинство отклонений от (13) имеет случайный характер, находится в пределах экспериментальной погрешности определения диэлектрических спектров и, по-видимому, этим и объясняются.

Особый интерес имеют температурные зависимости дисперсии ϵ_v . Так, полученные и рассчитанные в [24] зависимости ϵ_v при различных температурах имеют явно инверсионный характер (см. табл. 3). При низких и сверхвысоких частотах имеет место обычное уменьшение ϵ_v с ростом температуры, но в промежуточной области ход температурной зависимости обратной. В итоге две изотермы диэлектрической дисперсии имеют две точки инверсии (высоко- и низкочастотную), между которыми лежит данная область аномальной температурной зависимости ϵ_v , в дальнейшем кратко называемая областью *аномальной дисперсии*. Отметим, что наличия общих, единых для различных температур точек инверсии не наблюдается. Последовательное повышение температуры приводит к симбатному высокочастотному смещению точки инверсии. Явление обратного, аномального температурного хода ϵ_v объясняется влиянием на процесс установления стационарной, но неравновесной поляризации двух противодей-

Таблица 1. Диэлектрическая дисперсия воды при 20°C

$-\lg \bar{\nu}$	ϵ_{1v}	ϵ_{2v}	ϵ_v	$-\lg \bar{\nu}$	ϵ_{1v}	ϵ_{2v}	ϵ_v	$\lg \bar{\nu}$	ϵ_{1v}	ϵ_{2v}	ϵ_v	$\lg \bar{\nu}$	ϵ_{1v}	ϵ_{2v}	ϵ_v
$[\text{см}^{-1}]$	n_v^2	K_v^2		$[\text{см}^{-1}]$	n_v^2	K_v^2		$[\text{см}^{-1}]$	n_v^2	K_v^2		$[\text{см}^{-1}]$	n_v^2	K_v^2	
1.716	80.3	2.75	80.35	0.5062	62.25	32.56	70.25	-0.0619	28.6	35.7	45.74	1.903	3.66	1.64	4.011
1.236	81	8.1	81.4	0.505	61.8	32	69.59	-0.0003	26.2	33.4	42.45	2.00	3.725	0.192	3.917
1.00	77.97	0.55	78.52	0.3974	52.6	36.7	64.14	0.5085	8.5	12	14.71	2.23	2.68	1.81	3.234
0.9149	76.3	15.6	77.88	0.1758	35.3	38.3	52.09	1.00	5.5	3.5	6.519	2.389	2.22	1.05	2.456
0.8112	74	18.8	76.35	0.1344	32.6	37.6	49.76	1.062	5.19	4.76	7.042	2.431	2.25	0.94	2.438
0.7779	72.8	21.3	75.85	0.104	39.06	8.18	47.24	1.187	4.9	3.72	6.152	2.462	2.29	0.887	2.456
0.601	70.1	24.6	74.29	0.1035	30.88	35.75	47.24	1.284	4.65	3.23	5.662	2.491	2.36	0.872	2.516
0.5737	66.2	28.5	72.07	0.1024	31	35	46.75	1.363	4.53	2.88	5.368	2.544	2.38	0.92	2.552
0.55	67.1	27.1	72.37	0.1001	31	35.7	47.28	1.459	4.27	2.52	4.958	2.568	2.37	0.972	2.562
0.5158	63	31.5	70.44	0.0966	30.6	36.4	47.55	1.699	3.9	1.91	4.343	2.633	2.24	1.1	2.496
0.507	65.29	3.88	69.17	0.093	37.82	8.18	46	1.845	3.7	1.66	4.055	4.23	1.78	0	1.78

Примечание. Расчет ϵ_v проводился на основе диэлектрических констант по формуле (6) или (полужирный шрифт) оптических – по формуле (7); курсив – экспериментальные данные при $\sim 19^\circ\text{C}$.

Таблица 2. Диэлектрическая дисперсия метанола, *n*-пропанола и хлорбензола при 20 °C ($\bar{\nu}$, см^{-1})

$-\lg \bar{\nu}$	ϵ_{1v}	ϵ_{2v}	ϵ_v	$-\lg \bar{\nu}$	ϵ_{1v}	ϵ_{2v}	ϵ_v	$-\lg \bar{\nu}$	ϵ_{1v}	ϵ_{2v}	ϵ
метанол				<i>n</i> -пропанол				хлорбензол			
2.39	34.6	1.55	34.63	5.48	21.1	0	21.1	3.875	5.69	0.0	5.69
1.98	33.2	6.27	33.8	3.48	21.0	0.56	21.0	1.778	5.60	0.16	5.60
1.71	31.8	5.39	32.3	3.08	21.0	1.14	21.0	1.097	5.57	0.57	5.60
1.44	27.0	14.0	30.4	2.78	20.8	2.21	20.9	1.00	5.62	0.43	5.64
1.24	25.8	11.6	28.29	2.60	20.5	3.20	20.75	0.872	5.31	0.95	5.39
1.00	18.7	14.0	23.26	2.48	20.5	4.20	20.4	0.778	5.42	0.82	5.48
0.60	9.72	10.2	14.1	2.38	19.5	5.07	20.15	0.574	4.83	1.42	5.03
0.55	8.68	9.14	12.6	2.30	18.8	5.83	19.7	0.477	4.34	1.59	4.62
0.507	8.33	8.15	11.65	2.33	18.1	6.53	19.2	0.398	4.28	1.62	4.58
0.506	1.664	9.986	11.65	2.18	17.4	7.27	18.9	0.331	4.26	1.52	4.53
0.50	8.06	8.05	11.39	2.12	16.5	7.86	18.3	0.273	4.24	1.53	4.51
0.25	6.42	5.26	8.3	2.08	15.7	8.42	17.8	0.222	4.18	1.53	4.45
0.097	5.98	4.48	7.47	1.00	4.35	2.70	5.12	0.176	4.13	1.48	4.39
0.093	0.740	7.62	8.36	0.51	3.53	1.16	3.72	0.134	3.78	1.39	4.03
0.072	5.72	3.97	6.96	0.097	3.20	0.72	3.28	0.097	3.43	1.25	3.65
-0.044	5.26	3.88	6.54	-0.658	2.48	0.57	2.545	0.062	3.26	1.05	3.42
-0.087	5.35	3.2	6.23	-4.23	1.92	0.00	1.92	0.030	3.24	0.97	3.38
-0.096	5.68	3.23	6.53					-0.072	2.98	0.64	3.05
-0.366	4.55	2.38	5.13					-0.095	2.94	1.05	3.12
-0.389	4.49	2.23	5.01					-0.509	2.56	0.55	2.62
-0.509	4.15	1.88	4.56					-0.668	2.51	0.42	2.54
-4.23	0.00	1.765	1.765					-4.23	2.325	0.00	2.325

Таблица 3. Экспериментальная (I) и рассчитанная (II) диэлектрическая дисперсия (ϵ_v) воды при 0, 20 и 50 °C

$-\lg \bar{\nu}$ [см ⁻¹]	0 °C		20 °C		50 °C		$\lg \bar{\nu}$ [см ⁻¹]	0 °C		20 °C		50 °C	
	I	II	I	II	I	II		I	II	I	II	I	II
1.716	88.3	88.1	80.3	80.4	69.9	70	-0.1	32.0	32.4	46.4	46.8	56.9	57.5
1.716	—	88.1	79.6	80.4	—	70	-0.09	30.2	32	46	46.3	57.8	57.2
1.236	—	86.7	79.6	80	—	69.9	-0.06	—	30.1	45.7	44.2	—	55.8
1.235	86.9	86.7	79.6	80	69.8	69.9	0.07	24.4	23.6	35.9	35.7	48.5	49.1
1.222	—	86.6	79.7	79.9	—	69.9	0.1	—	22.3	36.5	33.8	—	47.4
1	83.7	83.9	78.8	79.2	70	69.7	0.21	16.1	18.1	26.4	27.5	39.7	40.8
0.964	84.3	83.1	79	78.9	70	69.7	0.51	—	10.9	14.7	15.9	—	25.3
0.915	—	82	77.9	78.6	—	69.6	0.76	—	7.51	11.2	10.6	—	15.6
0.811	78.8	78.7	76.4	77.5	69.1	69.4	0.89	—	6.43	8.66	8.81	—	12.7
0.601	—	68.1	74.3	73.4	—	68.4	0.98	—	5.81	7.68	7.72	—	11
0.574	—	66.4	72.1	72.6	—	68.2	1.00	5.8	5.72	6.52	7.56	8.79	10.7
0.55	—	64.8	72.4	71.9	—	67.9	1.06	—	5.72	7.67	7.55	—	10.7
0.516	61.6	62.4	70.4	70.7	67.5	67.6	1.18	5.09	5.02	—	6.16	6.83	8.44
0.513	—	62.2	71.1	70.6	67.5	67.6	1.28	—	4.75	5.66	5.58	—	7.37
0.507	59.3	61.7	69.8	70.4	67.3	67.5	1.30	4.74	4.71	—	5.51	5.85	7.22
0.506	59.3	61.7	69.2	70.3	67.3	67.5	1.36	4.48	4.6	5.37	5.26	—	6.72
0.505	60.4	61.6	69.8	70.3	66.7	67.5	1.54	4.04	4.3	—	4.75	4.74	5.62
0.500	60	61.6	69.1	70.3	66.8	67.5	1.60	4.00	4.21	—	4.63	4.58	5.37
0.477	—	59.6	68.7	69.2	—	67.2	1.65	3.92	4.12	—	4.53	4.35	5.19
0.397	—	53.6	64.1	65.5	—	66	1.78	3.95	3.88	4.19	4.28	—	4.83
0.331	—	48.5	61.1	61.9	—	64.8	1.85	3.96	3.73	4.06	4.15	—	4.68
0.273	—	44.1	57.5	58.5	—	63.4	1.95	4.04	3.46	3.93	3.9	—	4.47
0.222	—	40.4	55.1	55.1	—	61.9	2.08	3.76	3.15	—	3.58	—	4.25
0.176	—	37.2	52.1	52.1	—	60.4	2.20	3.22	2.86	3.23	3.25	—	4.0
0.134	—	34.5	49.2	49.2	—	58.9	2.32	2.42	2.63	2.70	2.96	—	3.72
0.104	32.6	32.6	47.2	47.1	57.2	57.6	4.23	1.78	1.78	1.78	1.78	1.77	1.77

Примечание. Жирным шрифтом выделены частоты, для которых расчет ϵ_v проводился на основе оптических измерений. Курсивом выделены экспериментальные данные для 4 и 19 °C.

Таблица 4. Температурная зависимость ϵ_v в низкочастотной области аномальной дисперсии для воды и солей

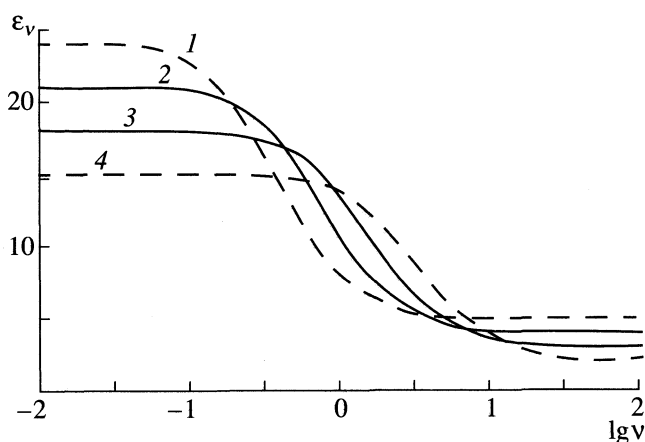
$-\lg \bar{\nu}$ [см ⁻¹]	λ , см	$(2\pi\nu)^{-1} \times 10^{11}$, с	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C	60 °C
H₂O											
0.513	3.26	1.73	–	71.1	71.6	71.1	71.2	70.0	69.1	67.5	64.6
0.506	3.21	1.70	66.8	69.8	–	70.5	–	69.2	–	67.3	–
0.506	3.21	1.70	65.7	69.2	–	68.2	–	68.9	–	67.3	64.6
0.104	1.27	0.67	39.3	47.2	–	52.7	–	54.8	–	57.2	56.8
D₂O											
0.507	3.21	1.71	59.5	67.6	–	67.1	–	65.8	–	65.2	65.1
0.125 M раствор NaCl в воде											
0.508	3.22	1.71	52.05	–	69.42	–	–	67.2	–	–	–

ствующих факторов: спонтанной деполяризацией и уменьшением характеристического времени процесса поляризации с ростом температуры.

Для более наглядного рассмотрения особенностей дисперсии ϵ_v представим ее в виде схематичной зависимости при четырех температурах ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$). Как видно из рисунка, на краях области аномальной дисперсии наблюдаются характерные подобласти (зоны) с экстремальной температурной зависимостью ϵ_v : низкочастотная – с максимумом и высокочастотная – с температурным минимумом. При частоте, соответствующей $\lg \nu = -0.5$, максимум наблюдается при T_2 . При повышении температуры до T_3 или понижении до T_1 происходит существенное падение величины ϵ_v . Для частоты, соответствующей $\lg \nu = -0.2$, максимум наблюдается уже при температуре, близкой T_3 , следовательно, с ростом частоты увеличивается и температура максимума. В высокочастотной зоне, напротив, температурная зависимость имеет минимум, однако, наблюдать его эксперимен-

тально значительно сложнее, так как он менее выражен и находится в области наложения различных механизмов поляризации. Учитывая универсальный характер рассматриваемого явления, следует отметить, что для любого физического, химического или биохимического процесса, гетеролитического по своему характеру со временем протекания элементарного акта реакции (за счет внутренних причин или внешнего воздействия), соответствующим низкочастотной зоне аномальной температурной зависимости, должен иметь место неаррениусовский характер его кинетической зависимости. Другими словами, при температурах выше и ниже оптимальной (соответствующей максимуму на зависимости ϵ_v от температуры) его скорость должна падать. Эту зависимость можно рассматривать как температурную саморегуляцию.

Важно отметить, что особая, чрезвычайно высокая степень саморегуляция биохимических процессов не исключает, а предполагает наличие скрытых пока механизмов саморегуляции химических процессов в конденсированных средах и в частности в растворах. Прежде всего, эти латентные возможности должны обнаруживаться у воды. Рассмотрим данные приведенные в табл. 4 для воды и водных растворов солей [25, 27, 30] для частот, соответствующих низкочастотной зоне экстремальной температурной зависимости ϵ_v . Как видно из табл. 4, зависимость ϵ_v от температуры имеет явный максимум для температур, близких к 35°C. Эта температура соответствует температуре активной жизнедеятельности белковых тел. Важно также отметить, что частота 9 ГГц по порядку величины близка частотам конформационных перестроек в макромолекулах, белках и ДНК, обусловленных относительным поворотам их фрагментов. Однако в случае тяжелой воды положение максимума смещается в сторону 20°C, что делает ее смертельно опасной при введении в организм. Как и ожидалось, повышение частоты



Зависимости дисперсии ϵ_v от $\lg \nu$ в полярном диэлектрике при $T_1(1)$, $T_2(2)$, $T_3(3)$ и $T_4(4)$; $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$.

до 23.6 ГГц приводит к смещению максимума в область более высоких температур, близких к 50°C. Для раствора хлористого натрия с концентрацией, близкой к таковой в физиологическом растворе, в данной области частот также наблюдается характерное возрастание ϵ_v при 25°C. Однако оценить точное положение максимума не представляется возможным, так как измерения проведены через интервалы температур в 15 К, при этом не производился учет влияния тока проводимости, но экстремальный характер зависимости подтверждается, как и для большинства водных растворов солей [30].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., 1972. 263 с.
2. Kramers H.A. // Physica. 1940. V. 77. P. 284.
3. Городыцкий В.А., Бахшиев Н.Г. // Теорет. и эксперим. химия, 1971. Т. 7. № 5. С. 631.
4. Городыцкий В.А., Морачевский А.А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. С. 855.
5. Городыцкий В.А., Козел С.П. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. С. 134.
6. Городыцкий В.А. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 1166; 1983. Т. 24. С. 295.
7. Городыцкий В.А. // Вестн. СПбГУ. Сер. 4. Физика, химия. 1985. Вып. 11. С. 64.
8. Городыцкий В.А., Крайнюкова Н.Ю. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 8. С. 1895.
9. Степанова Н.А., Городыцкий В.А. // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 60. № 3. С. 511.
10. Сольватохромия. Проблемы и методы / Под ред. Н.Г. Бахшиева. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 278–290, 294–303.
11. Городыцкий В.А. // Вестн. СПбГУ. Сер. 4. Физика, химия. 1995. Вып. 4. (№ 25). С. 81.
12. Городыцкий В.А. // Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий / Под ред. Н.Г. Бахшиева. СПб., 1995. Вып. 6. С. 149–163.
13. Городыцкий В.А. // Вестн. СПбГУ. Сер. 4. Физика, химия. 1997. Вып. 1. (№ 4). С. 86.
14. Базилевский М.В., Фаустов В.И. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 7. С. 1185.
15. Павлов А.Н. Электромагнитные поля и жизнедеятельность. М.: Изд. МНЭПУ, 1998. 148 с.
16. Кузнецов А.Н. Биофизика электромагнитных воздействий. М.: Энергоатомиздат, 1994. 254 с.
17. Волькенштейн М.В. Биофизика. М.: Наука, 1988. 590 с.
18. Городыцкий В.А. // Докл. РАН. 1999. Т. 365, № 1. С. 78.
19. Debye P. // Polar Molecules. Chemical catalog Co., N.Y., 1929. 246 p.
20. Эйхенвальд А.А. Электричество. М.; Л.: ГТТИ, 1933. 782 с.
21. Frohlich H. // Theory of Dielectrics. Oxford University Press, London. 1958. 251 p.
22. Böttcher C.J.P. Theoty of Electric Polarisation. V. 1. Amsterdam: Oxford: N.Y.: Elsevier Siens Publishing, 1973. 377 p.
23. Böttcher C.J.P., Borbdewijk P. Theoty of Electric Polarisation. V. 2. Amsterdam: Oxford: N.Y.: Elsevier Siens Publishing, 1978. 560 p.
24. Городыцкий В.А. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. № 7. С. 1071.
25. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972. 412 с.
26. Hasted J.B. Liquid water. Dielectric properties water. A comprehensive treatise. V. 1 / Ed. by F. Franks. N.Y.; L., 1972. 596 p.
27. Валенкевич В.А., Любавина О.И., Сокова В.В. Хлорбензол, ацетон, вода. М.: Изд-во стандартов, 1982. 6 с.
28. Afsar M.N., Hasted J.B. // Infrared. Phys. 1978. V. 18. № 6. P. 835.
29. Afsar M.N., Hasted J.B. // J. Opt. Soc. Amer. 1977. V. 67. № 7. P. 902.
30. Ахадов Ю.Я. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. 400 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ИНКРЕМЕНТЫ МЕТИЛЕНОВЫХ ГРУПП ЭНЕРГИИ ГИББСА
РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2002 г. Ю. А. Миргород

Курский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 22.12.2000 г.

Представлены инкременты метиленовых групп различных процессов, происходящих в водных растворах поверхностно-активных веществ: ассоциации органического иона и неорганического противоиона, двух органических противоионов, димеризации одноименных органических ионов, мицеллообразования, солюбилизации, кристаллообразования, коацервации, гидротропии, переходов углеводородов между двумя фазами. Обсуждена природа межчастичных взаимодействий.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяются в различных технологиях [1]. Для прогнозирования их поведения необходима хотя бы ориентировочная оценка величины взаимодействия ПАВ с другими веществами. Предложены корреляционные уравнения, которые с помощью дескрипторов (молярной рефракции, характеристического объема и др.) позволяют определить константы солюбилизации [2]. Однако ПАВ используются для экстракции ионов металлов, красителей, в ионной флотации, как бактерицидные препараты, для добычи нефти, в качестве веществ, предотвращающих гидратообразование природных газов, препаратов для ионселективных электродов. В этих процессах для эффективного применения ПАВ необходимо оценить интенсивность взаимодействия неорганического иона с органическим, двух органических ионов, перенос углеводов между водой и неполярной фазой.

Мерой интенсивности межчастичного взаимодействия в водных растворах ПАВ могут служить инкременты метиленовых групп энергии Гиббса различных переходов из одного состояния в другое ($\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ$). Цель данной работы – обобщить свои и литературные данные об изменении этой функции состояния термодинамической системы. Величина $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ$ не зависит от выбора концентрационной шкалы в стандартном состоянии (гипотетический 1 М раствор или чистое ПАВ). Значение имеет только откуда и куда переходит метиленовая группа при 25°C (таблица). Там, где это не указано, имеется ввиду бесконечно разбавленный раствор и соответствующая структура: ионная пара, коацерват, кристалл, мицелла, солюбилизат. По нашим оценкам, погрешность в определении $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ$ не превышает ± 0.2 кДж/моль.

Наименьшая величина $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ$ получена при ассоциации неорганического и органического противоионов (таблица, № 1), например, при ассоциации иона брома с катионом *s*-алкилизотиурония $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = 0.12 \pm 0.02$ кДж/моль. Такая же погрешность у $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ$ димеризации (№ 4). Малая погрешность определения $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ$ в этих случаях обусловлена более точным методом определения (электропроводность) константы равновесия по сравнению с другими процессами, где константа равновесия определялась методом растворимости. При малых концентрациях, т.е. до явного образования димеров, ПАВ подвержены гидрофобной гидратации [19]. Увеличение неполярного радикала и концентрации приводит к обезвоживанию, т.е. упрочнению Н-связей во вторичной гидратной сфере гидрофильной группы. По этой причине постепенное обезвоживание изотиурониевой группы блокирует реакцию гидролиза *s*-алкилизотиуроний бромида [20]. Такое действие алкильной группы уменьшает эффективную диэлектрическую проницаемость воды вблизи ионов, способствует ассоциации за счет электростатического взаимодействия. Наибольший вклад в гидрофобную гидратацию равен $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = 0.7$ кДж/моль. Об этом можно судить по переносу газообразных углеводов из газа в воду (№ 25).

Максимальное “чистое” гидрофобное взаимодействие (вклад растворителя воды) без ван-дер-ваальсового взаимодействия достигается при $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = -0.7$ кДж/моль, так как вклады в $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ$ максимального гидрофобного взаимодействия и максимальной гидрофобной гидратации противоположны. По максимальному проявлению гидрофобного взаимодействия можно определить, вхо-

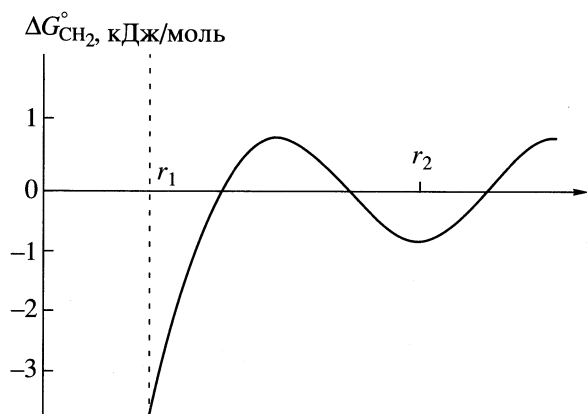
Инкременты метиленовых групп энергии Гиббса в водных растворах ПАВ, кДж/моль

№	Структура или процесс	$-\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ$	Источник
Ионные пары			
1	Брома и <i>s</i> -алкилизотиуриониев	0.1	[3]
2	Хромоглюката и алкилбензолдиметиламмониев	1.8	[4]
3	Децилтриметиламмония и карбоксилатов	1.6	[5]
Димеры			
4	Алкилсульфатов	1.0	[6]
Коацерваты			
5	Хромоглюката и алкилбензолдиметиламмониев	3.1	[7]
6	Трифенилбензилфосфония и алкилсульфатов	2.8	[8]
Кристаллы			
7	Алкиламмоний алкилсульфатов	2.5	[9]
8	<i>s</i> -Алкилизотиурионий алкилсульфатов	2.8	[10]
Мицеллы			
9	Алкилсульфатов натрия	2.8	[11]
10	Алкилбетаинов	3.2	[11]
11	Алкилтриметиламмониев	3.3	[11]
12	Алкилгексилэтиленгликолей	3.2	[11]
Солюбилизаты			
13	Нафталин в карбоксилатах	0.7	[12]
14	Азобензол в карбоксилатах		[12]
15	Оранж ОТ в карбоксилатах	0.9	[12]
16	Оранж ОТ в алкилбетаинах		[12]
Переходы			
17	Пропан из газового состояния в мицеллы алкилсульфатов	0.7	[13]
18	Углеводороды из газового состояния в мицеллы додецилсульфатов	0.3	[14]
19	Пропан из воды в мицеллы алкилсульфатов	1.4	[13]
20	Углеводороды из воды в мицеллы додецилсульфата	3.7	[15]
21	Спирты из воды в мицеллы додецилсульфата	2.0	[15, 10]
22	Алкиароматические углеводороды из воды в мицеллы додецилсульфата	1.5	[15]
23	Алкилметилкетоны из воды в мицеллы додецилсульфата	1.5	[17]
24	Жидкие углеводороды из воды в углеводороды	3.7	[13]
25	Углеводороды из газа в воду	-0.7	[13]
26	Углеводороды из жидкого состояния в воду	-3.7	[13]
27	Углеводороды из жидкого состояния в газ	-3.0	[13]
28	Углеводороды из газа в растворы тетраалкиламмоний бромидов	0.4	[14]
29	<i>n</i> -Алкилфенолы в растворы бензолсульфоната	2.8	[18]
30	<i>n</i> -Алкилфенолы в растворы толуолсульфоната	2.7	[18]
31	<i>n</i> -Алкилфенолы в растворы валерата	1.6	[18]

дят метиленовые группы в контакт друг с другом или нет. Так, при растворении газообразных углеводородов в растворах R_4NBr величина $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = -0.4$ кДж/моль, а при димеризации алкилсульфатов $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = 1.0$ кДж/моль. Следовательно, углеводороды ассоциируют с R_4NBr только посред-

ством гидрофобного взаимодействия, а алкилсульфаты димеризуются посредством гидрофобного взаимодействия на 70%.

Максимальный выигрыш $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = -3.7$ кДж/моль можно получить при переносе углеводородов из воды в свое жидкое состояние (№ 20, 24). Он обусловлен водой



Зависимость $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$ от расстояния между молекулами ПАВ.

(-0.7 кДж/моль) и конденсацией углеводородов (-3.0 кДж/моль); противоположный эффект дает их испарение (3.0 кДж/моль). Перенос газообразных углеводородов из газовой фазы в мицеллы додецилсульфата натрия (-3.0 кДж/моль) соответствует их конденсации. Максимальный выигрыш в $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$ за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия не может быть больше -3.0 кДж/моль. Гидроксильная, ароматическая, кетонные группы (№ 21–23 в таблице) при проникновении в мицеллы ослабляют ван-дер-ваальсовое взаимодействие метиленовых групп вследствие значительной гидратации по сравнению с нормальными углеводородами.

Обращает на себя внимание различные значения $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$ мицеллообразования алкилсульфатов натрия с одной стороны, и амфотерных (№ 10), катионоактивных (№ 11), неионогенных (№ 12) ПАВ, с другой. То, что амфотерные и неионогенные ПАВ дают больший вклад в $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$, объясняется меньшим отталкиванием гидрофильных групп в мицеллах по сравнению с ионогенными ПАВ. Различие значений $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$ мицеллообразования анионных и катионных ПАВ может быть вызвано одинаковой ориентацией молекул воды у гидрофильных групп с положительным зарядом и углеводородных групп ПАВ. Для гидрофильных групп с отрицательным зарядом оно противоположно [21].

Солюбилизация п-алкилфенолов в растворах гидротропов (№ 29, 30) дает такие же значения $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$, что и солюбилизация в мицеллах ПАВ (№№ 21–23), возможно, вследствие насыщения растворов гидротропов дихлорэтаном. В серии гидротропов (№ 29–31) отчетливо видно, что взаимодействие бензольное кольцо – бензольное

кольцо (№№ 29, 30) значительно интенсивнее, чем бензольное кольцо – алкильная группа (№ 31).

Как видно из таблицы (№ 19), величина $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$ солюбилизации в системах пропан – алкилсульфаты натрия (1.4 кДж/моль) значительно отличается от приведенной для систем углеводородные газы – додецилсульфат натрия (№ 20). Аналогично различие между № 17 и № 18. Сравнение этих инкрементов приводит к противоречию [14]. Для разрешения этого противоречия привлечем результаты компьютерных экспериментов [22], выполненные методом молекулярной динамики и Монте-Карло в системе $[(CH_4)]_{H_2O}$ как функции расстояния r между растворенными в воде молекулами метана. Потенциальные функции для H_2O-H_2O , CH_4-H_2O и CH_4-CH_4 берут из квантово-механических расчетов соответствующих межмолекулярных взаимодействий. Рассчитывают потенциал средней силы $W(r)$ (работа сближения пары углеводородов на расстояние r из бесконечного удаления в воде). Теория жидкого состояния связывает потенциал $W(r)$ с радиальной функцией распределения $g(r)$, которую получают из исследований жидкой воды рентгеновским излучением:

$$W(r) = -kT \ln g(r), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура. Расчеты показывают, что потенциал $W(r)$ на контактном расстоянии $(CH_4)_2$ в водном растворе не обнаруживает существенных отличий от такового в растворителе, состоящем из твердых сфер. Необычайные свойства воды связаны с поведением $W(r)$ на расстояниях далее первого минимума. Функция $W(r)$ имеет осциллирующий характер подобный показанному на рисунке. Найдено, что $W(r)$ имеет два минимума: один, более глубокий, соответствует контакту r_1 , т.е. диаметру молекул метана. Другой минимум r_2 локализован при $d_{CH_4} + 2r_w$, где $r_w = 0.135$ нм – радиус молекул воды. Глубина минимумов зависит от величины принятых потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

Согласно этой теории, в дополнение к той концепции, которая была представлена ранее [13], получаем следующий механизм мицеллообразования и солюбилизации (рисунок). Метиленовая группа, а значит, и ПАВ в мицелле могут быть в двух состояниях: в контактном (-3.0 кДж/моль) и разделенном (-0.7 кДж/моль) одной или несколькими молекулами воды. Для перехода метиленовой группы из одной структуры в другую, ей прежде необходимо оказаться в воде (0.7 кДж/моль). Потенциальный барьер перехода контактного ассоциата в разделенный водой ассоциат составляет 3.7 кДж/моль, а наоборот – 1.4 кДж/моль. Поэтому время жизни мицеллы без воды должно быть больше, чем время жизни мицелл с водой. Данный вывод подтверждается [23] двумя време-

нами релаксации мицелл ПАВ (10^{-3} и 10^{-5} с). При солубилизации пропана, нафталина, азобензола, метилоранжа ОТ, т.е. с увеличением размера проникающих в мицеллу с водой молекул, значение $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ$ остается постоянным ~ -0.7 кДж/моль (№ 13–17). Следовательно, гидрофобное взаимодействие является дальнедействующим и не зависит от расстояния между молекулами ПАВ в мицелле с водой, по крайней мере, в пределах размеров перечисленных солубилизированных молекул.

Предлагаемый механизм межчастичных взаимодействий можно распространить и на образование димеров, ионных пар, гидротропию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поверхностно-активные вещества. Спр. под ред. А.А. Абрамзона. Л.: Химия, 1979.
2. Бельский В.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 2. С. 248.
3. Миргород Ю.А. // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. С. 206.
4. Tomlinson E., Davis S.S. // J. Coll. Int. Sci. 1980. V. 74. P. 349.
5. Oakenfull D.G., Fenwick D.E. // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 1759.
6. Маркина З.Н., Паничева Л.П., Задымова Н.М. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 2. С. 101.
7. Tomlinson E., Davis S.S. // J. Coll. Int. Sci. 1980. V. 76. P. 563.
8. Mukhayer C.I., Davis S.S. // J. Coll. Int. Sci. 1977. V. 51. P. 350.
9. Миргород Ю.А., Чепенко А.И. // Коллоидн. журн. 1980. Т. 42. С. 1186.
10. Миргород Ю.А., Чепенко А.И. // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46. С. 886.
11. Tanford C. The Hydrophobic Effect. N.Y.: Wiley, 1973.
12. Birdi K.S., Magnusson T. // Coll. Polym. Sci. 1976. V. 254. С. 1059.
13. Миргород Ю.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С.
14. Миргород Ю.А. // Коллоидн. журн. В печати.
15. Vitha M.H., Chadha H.S., Carr R.W. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 5050.
16. Суслов Д.А., Соломонов Б.И. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 72. № 4. С. 757.
17. Abraham M.H., Chadha H.S., Dixon J.P., Rafols C., Treiner C. // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1995. 2. P. 887.
18. Миргород Ю.А., Кулибаба Н.С. // Коллоидн. журн. 1979. Т. 41. С. 461.
19. Новиков А.Г., Родникова М.Н., Савостин В.В., Соболев О.В. // Журн. неорганич. химии. 1997. Т. 42. С. 1563.
20. Миргород Ю.А. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 1427.
21. Миргород Ю.А. // Коллоидн. журн. 1981. Т. 43. С. 870.
22. Кесслер Ю.М., Зайцев А.А. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1983.
23. Langevin D. // Rev. Phys. Chem. 1992. V. 43. P. 341.

ДИССОЦИАЦИЯ КАРБОНАТ-ИОНОВ
В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

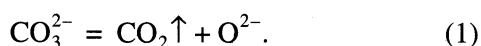
© 2002 г. В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва

*Национальная академия наук Украины**Институт монокристаллов, Харьков*

Поступила в редакцию 09.01.2001 г.

Потенциометрическим методом определены константы диссоциации карбонат-ионов в расплавах KCl ($pK = 3.2$ при 800°C), KCl–NaCl ($pK = 5.1$ при 700°C и 3.6 при 800°C), CsCl–KCl–NaCl ($pK = 4.12$ при 600°C , 3.31 при 700°C и 2.87 при 800°C). Показано, что в отсутствие CO_2 в атмосфере над расплавом полной диссоциации CO_3^{2-} с образованием O^{2-} не наблюдается. Установлено, что изменение констант диссоциации карбоната в указанных расплавах согласуется с давлениями диссоциации соответствующих карбонатов щелочных металлов.

Карбонаты щелочных металлов используются в качестве оснований для исследования кислотно-основных процессов по Луксу–Флуду и обратимости работы кислородных электродов в ионных расплавах, поскольку ионы CO_3^{2-} в расплавах являются донорами оксид-ионов:



Однако иногда карбонат используют в неравновесных условиях – без атмосферы CO_2 [1]. В этом случае возникает вопрос о полноте диссоциации основания [2], или о пропорциональности начальной концентрации карбоната равновесной концентрации оксид-ионов.

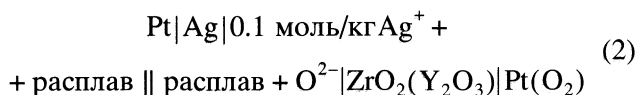
В литературе описаны исследования диссоциации CO_3^{2-} в расплаве эквимольной смеси KCl–NaCl [3, 4]. На основании полученных значений pK реакции (1) авторы [3] сделали заключение, что при ~ 1000 К в отсутствие CO_2 ионы CO_3^{2-} должны полностью разлагаться по уравнению (1). Однако на практике это проверено не было.

Другой предпосылкой данной работы были результаты исследований в расплавах CsI [5] и NaI [6]. Анализируя полученные шкалы кислотности, можно отметить, что при одинаковом соотношении концентраций $[\text{CO}_3^{2-}] : [\text{OH}^-] = 2$ (в пересчете на O^{2-}) взаимное расположение указанных оснований на шкалах кислотности в расплавах CsI и NaI существенно отличается – возникает впечатление, что устойчивость CO_3^{2-} в расплаве CsI значительно ниже, чем в NaI. Эти данные опровергают предположение о том, что устойчивость карбонат-ионов связана только с кислотностью катио-

нов расплава, так как стабильность CO_3^{2-} повышается с усилением кислотности ионного расплава ($\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$). Однако делать подобные заключения на основании только одной экспериментальной точки, а именно таким образом производились эксперименты в [5, 6] нельзя.

Цель настоящей работы – исследование диссоциации карбонат-ионов в хлоридных расплавах с различным катионным составом: эвтектике CsCl–KCl–NaCl (0.455 : 0.245 : 0.30) при 600, 700, 800°C , эквимольной смеси KCl–NaCl при 700, 800°C и хлориде калия при 800°C . Температуры экспериментов обусловлены температурами плавления указанных смесей и хлорида калия (~ 480 , 658 и 772°C соответственно). Расплав CsCl–KCl–NaCl был исследован при 600°C , поскольку при этой температуре он остается в жидком состоянии (в отличие от KCl–NaCl) и может быть использован в качестве стандарта для построения шкалы относительной кислотности расплавов при указанной температуре (в аналогичном исследовании [7] показано, что кислотные свойства стандартного расплава KCl–NaCl и CsCl–KCl–NaCl при 700°C практически одинаковы). В настоящее время при $\sim 600^\circ\text{C}$ исследован ряд хлоридных расплавов, содержащих катионы с высокой кислотностью (BaCl_2 – CaCl_2 –KCl [8], CaCl_2 –NaCl [1], KCl–LiCl [9]), в то время как соответствующих данных для расплавов с низкой кислотностью (потенциальных стандартов) нет.

Определение константы равновесия (1) производилось следующим образом. Вначале в потенциометрическую ячейку



добавляли $\text{KOH}(\equiv(1/2)\text{O}^{2-})$ в атмосфере аргона для получения градуировочной зависимости E - $p\text{O}$ ($-\lg m_{\text{O}^{2-}}$). Затем в расплав подавали CO_2 и продолжали градуировку. В этих условиях происходило связывание оксид-ионов в карбонат, равновесную моляльность O^{2-} определяли по полученным градуировочным данным. Методика эксперимента более подробно описана в [10].

Типичная диаграмма E - $(-\lg m_{\text{O}^{2-}}^0)$ представлена на рис. 1, здесь же приведены данные по градуировке цепи (3) добавками K_2CO_3 в атмосфере аргона (без CO_2). Можно видеть, что возрастание начальной моляльности оксид-ионов приводит к типичной для мембранного кислородного электрода градуировочной зависимости с изломом и двумя тангенсами наклона $-1.15RT/F$ при высоких $p\text{O}$ и $2.3RT/F$ — при низких [10, 11]. Зависимость 2 на рис. 1 относится к “градуировке” в атмосфере CO_2 . Следует отметить, что пропускание углекислого газа в расплав, содержащий оксид-ионы, приводит к значительному снижению их концентрации. Это вызывает изменение потенциалоопределяющего процесса на мембранном кислородном электроде, так как ЭДС цепи (2) смещается в область обратимости с тангенсом $1.15RT/F$.

Поскольку равновесная моляльность оксид-ионов в расплаве, насыщенном CO_2 пренебрежимо мала по сравнению с их начальной моляльностью, расчет константы равновесия может быть упрощен до уравнения, показанного на рис. 1 (здесь 0.109 — тангенс градуировочной зависимости при высоких значениях $p\text{O}$). Зависимость 3 на рис. 1 показывает, что предположение о полной диссоциации карбоната в инертной атмосфере при $T > 1000$ К безосновательно. К тому же очевидно, что степень диссоциации снижается по мере возрастания начальной моляльности CO_3^{2-} . Это ставит под сомнение корректность полученной в [2] “формальной” константы равновесия (1).

Таким образом, использование карбоната для градуировки электродных систем в расплавах хлоридов щелочных металлов представляется нецелесообразным, поскольку в этом случае нет соответствия между начальной добавкой и равновесной моляльностью оксид-ионов. Градуировочная зависимость 2 (рис. 1), напротив, может служить свидетельством удовлетворительной работы кислородного электрода при высоких значениях $p\text{O}$, поскольку

$$m_{\text{O}^{2-}} = K p_{\text{CO}_2}^{-1} m_{\text{CO}_3^{2-}} = \text{const} m_{\text{CO}_3^{2-}}, \quad (3)$$

т.е. в атмосфере CO_2 моляльность O^{2-} прямо пропорциональна добавкам карбоната.

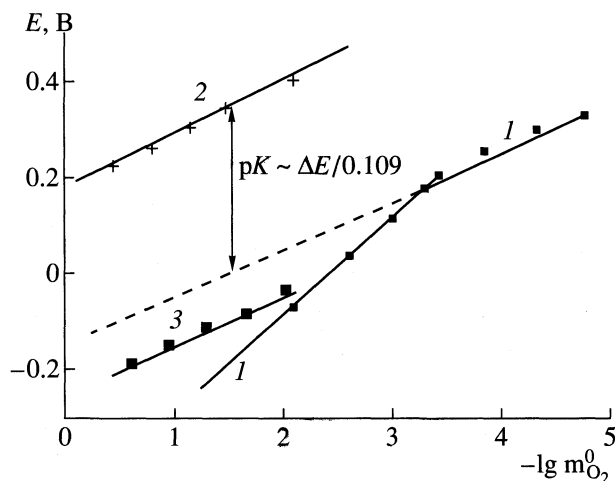


Рис. 1. Зависимости ЭДС цепи (2) от начальной моляльности оксид-ионов в расплаве KCl при 800°C ; 1 — основание KOH , аргон; 2 — основание KOH , CO_2 ; 3 — основание K_2CO_3 , аргон.

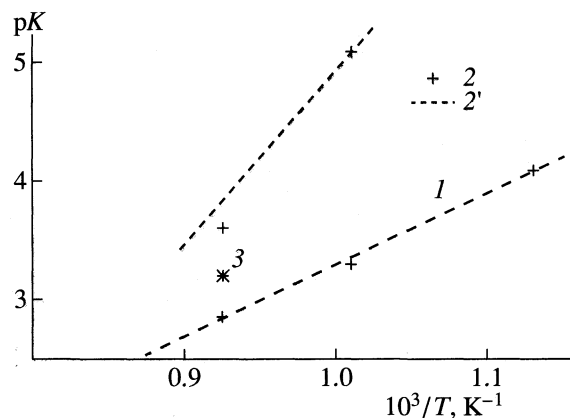


Рис. 2. Зависимости pK (1) от обратной температуры T для расплавов: 1 — CsCl-KCl-NaCl (толстые крестики, прерывистая линия), 2 — KCl-NaCl , 2' — KCl-NaCl [3], 3 — KCl (800°C).

Полученные данные по константам равновесия (1) представлены в виде температурной зависимости на рис. 2. Следует отметить, что значения pK для эквимольной смеси KCl-NaCl при 700 (5.1) и 800°C (3.6) хорошо согласуются с литературными данными (5.17 и 3.90 [3], 4.91 и 3.51 [4]). Зависимость pK от T^{-1} для эвтектики CsCl-KCl-NaCl линейная (1) и может быть аппроксимирована уравнением: $pK = 3.07 \times 10^3 T^{-1} - 1$, она идет более полого, чем для расплава KCl-NaCl (2) [3]. Стабильность карбонат-ионов в расплаве CsCl-KCl-NaCl ниже, чем в расплавах KCl-NaCl и KCl . В [12] отмечается, что давление диссоциации карбоната цезия при ~ 1000 К значительно превышает таковое для Na_2CO_3 , наибольшей стабильностью обладает карбонат калия. Интересной осо-

бенностью является и то, что карбонат-ионы в расплаве KCl–NaCl при 800°C более устойчивы, чем в чистом хлориде калия при той же температуре.

Полученные данные представляют интерес и для исследований относительных кислотных свойств ионных расплавов. Для этого необходимо сравнить константы эталонных кислотно-основных равновесий в стандартном и исследуемом расплавах [7]. Выбор эталонного равновесия производится таким образом, чтобы его смещение в различных расплавах обуславливалось только различием их кислотных свойств. Так, для галогенидных расплавов с одинаковым анионным составом в качестве эталонных могут быть использованы данные по растворимости оксидов, поскольку она определяется, главным образом, степенью связывания оксид-ионов катионами расплава [13–15]. Прочность галогенокомплексов катиона, входящего в состав оксида, можно считать приблизительно одинаковой для расплавов с общим анионом, а оксид представляет собой твердую фазу, термодинамические свойства которой определяются только температурой. На основании данных о растворимости было показано, что кислотные свойства расплавов CsCl–KCl–NaCl и KCl–NaCl практически одинаковы [7].

Исследования диссоциации карбонат-ионов в расплавах галогенидов щелочных металлов достаточно просты и нетрудоемки, поскольку они сводятся к градуировке (последовательно) в атмосфере аргона и углекислого газа; их интерпретация не представляет трудности. Однако, как свидетельствует изложенное выше, изменение константы равновесия при переходе от одного расплава к другому в значительной степени зависит и от устойчивости индивидуальных карбонатов. Так, значения pK реакции (1) для указанных выше хлоридных расплавов отличаются на 1.5. Из этого следует, что использование реакции (1) для исследования кислотных свойств расплавов с различающимся катионным составом может привести к неправильным выводам.

Таким образом, нами определены константы диссоциации карбонат-ионов в расплавах KCl, KCl–NaCl, CsCl–KCl–NaCl. Установлено, что устойчивость карбоната в расплаве CsCl–KCl–NaCl ниже, чем в расплавах KCl–NaCl и KCl, в которых

при ~1000 K полного разложения CO_3^{2-} не происходит. Градуировка электродной системы в атмосфере CO_2 позволяет получить данные по обратимости кислородных электродов при высоких значениях $p\text{O}$. Показано, что устойчивость карбоната в расплавах галогенидов щелочных металлов зависит, главным образом, от устойчивости наименее стабильного карбоната, образуемого катионами расплава, поэтому сравнение констант равновесия (1) в расплавах с различным катионным составом не может однозначно характеризовать их относительные кислотные свойства.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (код проекта 03.07/00138).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Castrillejo Y., Martinez A.M., Haarberg G.M. et al. // *Electrochim. Acta*. 1997. V. 42. № 9. P. 1489.
2. Делимарский Ю.К., Шановал В.И., Циклаури О.Г., Василенко В.А. // *Укр. хим. журн.* 1974. Т. 40. № 1. С. 8.
3. Combes R., Feys R., Tremillon B. // *J. Electroanal. Chem.* 1977. V. 83. № 3. P. 383.
4. Барбин Н.М., Пекарь А.П., Некрасов В.Н., Ивановский Л.Е. // *Расплавы*. 1994. № 4. С. 48.
5. Рыбкин Ю.Ф., Середенко А.В. // *Укр. хим. журн.* 1974. Т. 40. № 2. С. 137.
6. Рыбкин Ю.Ф., Баник В.В. // *Сб. науч. тр. ВНИИ монокристаллов*. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1979. № 3. С. 118.
7. Cherginets V.L., Rebrova T.P. // *Phys. Chem. Liquids*. 2000. V. 39. № 3. P. 367.
8. Bocage P., Ferry D., Picard G. // *Electrochim. Acta*. 1991. V. 36. №. P. 155.
9. Picard G. // *Molten salts forum*. 1993/1994. V. 1. P. 25.
10. Чергинец В.Л. // *Расплавы*. 1991. № 1. С. 62.
11. Cherginets V.L. // *Electrochim. Acta*. 1997. V. 42. № 10. P. 1507.
12. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 220.
13. Cherginets V.L., Rebrova T.P. // *Electrochim. Acta*. 1999. V. 45. № 3. P. 469.
14. Cherginets V.L., Rebrova T.P. // *Electrochem. Comm.* 1999. V. 1. № 12. P. 590.
15. Cherginets V.L., Rebrova T.P. // *Ibid.* 2000. V. 2. № 2. P. 97.

КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ РАССЛАИВАНИИ
В СИСТЕМАХ С НЕСКОЛЬКИМИ КРИТИЧЕСКИМИ ТОЧКАМИ

© 2002 г. С. В. Казаков, Н. И. Чернова

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

Поступила в редакцию 15.03.2001 г.

В рамках развиваемого нами термодинамического подхода к количественному описанию фазовых диаграмм расслаивания бинарных жидких смесей, расширенной модели регулярного смешения, получена связь энтальпийных и энтропийных изменений при равновесии жидкость–жидкость. Получено аналитическое представление компенсационного эффекта в случае кривых сосуществования сложной топологии, т.е. для систем с несколькими критическими точками смешения. Определены коэффициент пропорциональности (температура компенсации) и его связь со всеми критическими температурами. Обсуждена роль этого коэффициента при задании обобщенной приведенной температуры, характеризующей удаленность системы от критического состояния, в случае кривых сосуществования с несколькими критическими точками.

Компенсационный эффект (КЭФ) – линейная зависимость между изменениями энтальпии ΔH и изменениями энтропии ΔS . КЭФ характерен для многих физико-химических процессов (см. обзор [1]), включающих сольватацию ионов и неэлектролитов, гидролиз, окислительно-восстановительные реакции, ионизацию слабых электролитов, гашение флуоресценции, реакции малых молекул. Согласно [2], КЭФ играет существенную роль в механизмах ферментативного катализа и связан как с конформацией белков, так и с оболочкой растворителя (воды), в которой может запасаться энергия промежуточных стадий ферментативного процесса, чтобы затем высвободиться для активации соответствующего каталитического цикла. При общем рассмотрении [3, 4] КЭФ оказывает термодинамически связанным с процессами образования и разрушения структуры жидкости или раствора, представления о которых часто привлекаются, например, для обсуждения структуры воды.

Во всех этих процессах имеется некоторый коэффициент пропорциональности, который эмпирически находится по наклону линейной зависимости изменений стандартной энтальпии от изменений стандартной энтропии или активационной энтальпии от изменений активационной энтропии. Так как он имеет размерность абсолютной температуры, то его часто называют “изоравновесной” или “изокинетической” температурой. Мы же как и в [1] будем называть ее “температурой компенсации” T_0 . Параметр T_0 является единственным параметром, пригодным для классификации и сравнении КЭФ для различных процессов.

Часто компенсационную температуру пытаются связать с другими характерными температурами изучаемого процесса. Так, в [5] при изучении термодинамических свойств жидких бинарных сплавов коэффициент пропорциональности связывался с температурами кипения компонентов, а работе [6] – с температурами плавления. Еще раз подчеркнем, что этот параметр до сих пор определялся только эмпирически.

В настоящей работе мы обращаем внимание на тот факт, что для явлений расслаивания систем жидкость–жидкость с любым числом критических точек тоже характерен КЭФ. При этом впервые получено аналитическое соотношение между температурой компенсации T_0 и критическими температурами T_{ci} .

Развиваемый нами термодинамический подход, расширенная модель регулярного смешения [7], дает более простую интерпретацию кривых сосуществования (КС) сложной топологии (с любым числом критических точек).

Напомним, что в работе [7] было получено уравнение бинодали для системы с несколькими критическими точками расслаивания (КТР):

$$X_s = \exp\left(\frac{X_s - 1}{X_s + 1} \frac{W_G}{RT}\right), \quad (1)$$

где $W_G = W_H - TW_S$ – обобщенный параметр энергии взаимодействия, $X_s = x_s/(1 - x_s)$ – мольное отношение симметризованных компонентов, следующим образом связанное с концентрациями исходных компонентов [8, 9]: $X_s = (X - X_0)/(X_c - X_0)$, $X = x/(1 - x)$, $X_c = x_c/(1 - x_c)$, $X_0 = x_0/(1 - x_0)$, x – мольная доля компонента А, x_0 – предельная мольная доля компонента А в изотропном растворе, x_s –

симметризованная мольная доля растворителя (компонент А).

Полагая, что $W_S = \sum_{i=1}^n W_{Si} T^{i-1}$, и используя понятие текущей критической температуры $T^* = f(T, \{T_{ci}\})$, которая является функцией критических (T_{ci}) и абсолютной (T) температуры, обобщенный параметр энергии взаимодействия W_G можно выразить в единообразной форме для любого числа критических точек:

$$W_G = 2RT^* + W_{S1}(T^* - T). \quad (2)$$

Критические концентрации T_{ci} определяются как действительные положительные корни полиномиального уравнения

$$W_G(T, T_{ci}) = W_H - T_{ci}W_{S1} - T_{ci}^2W_{S2} - \dots - T_{ci}^nW_{Sn} = 2RT_{ci}, \quad (3)$$

свойства коэффициентов которого задают свойства мультикритической кривой расслаивания.

Одним из этих свойств является линейная зависимость между изменениями энтальпии ΔH и изменениями энтропии ΔS в процессе расслаивания:

$$W_H = T_0(W_{S1} + 2R) \longrightarrow \longrightarrow \Delta H = T_0[\Delta S_1 + 2Rx_s(1 - x_s)]. \quad (4)$$

Параметр T_0 связан с критическими температурами расслаивания T_{ci} :

$$T_0^{-1} = T_{c1}^{-1} + T_{c2}^{-1} + \dots + T_{cm}^{-1} = \text{const}. \quad (5)$$

С другой стороны, разность $(T^* - T)$ оказывается пропорциональна произведению приведенных температур $\tau_i = (T - T_{ci})/T_{ci}$, а коэффициентом пропорциональности опять оказывается температура компенсации T_0 :

$$T^* - T = T_0\tau_1\tau_2\dots\tau_n.$$

Это последнее соотношение является основой для выбора полевой переменной в случае КС с несколькими КТР и определением обобщенной приведенной температуры

$$\tau = (T^* - T)/T_0,$$

с помощью которой задается непрерывный переход от одной критической точки к другим и наоборот. Таким образом, идеи масштабной теории могут быть распространены на системы с несколькими критическими точками [10, 11].

Таким образом, расширенная модель регулярного смешения является обобщением КЭФ на процессы расслаивания в бинарных жидких смесях. Более того, эти представления распространяются и на системы, имеющие несколько критических точек расслаивания. Примечательно, что температура компенсации T_0 оказалась тем масштабным множителем, который связывает не только относительные изменения энтальпии при расслаивании, но и относительное расстояние системы с несколькими критическими точками от ее критического состояния с обобщенной приведенной температурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lumry R., Rajender S. // Biopolymers. 1976. V. 9. P. 1125.
2. Лихтенштейн Г.И. // Биофизика. 1966. Т. 11. № 1. С. 24.
3. Lee B. // Biophys. Chem. 1994. V. 51. P. 271.
4. Boots H.M.J., de Bokx P.K. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 8240.
5. Kubaschewski O. Phase stability in metals and alloys / Ed. by P.S. Rudman, J. Stringer, R.J. Jaffee. N.Y.: McGraw-Hill, 1963. P. 63.
6. Tanaka T., Gokcen N.A., Morita Z. // Z. Met. Sci. Lett. 1990. B. 81. H. 1. S. 49.
7. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 2014.
8. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Там же. 1995. Т. 69. С. 1113.
9. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Там же. 1997. Т. 71. С. 292.
10. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Там же. 1998. Т. 72. С. 1574.
11. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Там же. 1999. Т. 73. С. 1983.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2002 г. М. Н. Магомедов

Российская академия наук,

Институт проблем геометрии Дагестанского научного центра, Махачкала

Поступила в редакцию 21.03.2001 г.

Получены выражения для расчета термодинамического потенциала, энтальпии, энтропии (s_v) и объема образования вакансий в кристалле простого вещества при температурах близких к 0 К. Обнаружено, что концентрация вакансий (Φ), как функция температуры (T), имеет минимум при определенном значении T_0 ; при $T < T_0$ функция $\Phi(T)$ возрастает с уменьшением T , поэтому при T_0 функция $s_v(T)$ меняет знак, а при $T < T_0$ величина s_v становится отрицательной. Показано, что наличие “нулевых вакансий” не нарушает третьего начала термодинамики. Сделано предположение о трех новых эффектах и обсуждены перспективы их экспериментального обнаружения.

Возможность существования вакансий при $T = 0$ К предсказана еще в [1]. Однако свойства “нулевых вакансий” практически мало изучены. В частности, до сих пор неясна температурная и барическая зависимости параметров образования вакансий в кристалле в области температур от нуля до температуры Дебая (Θ_D). Поэтому в данной работе изучены не только вероятности образования “нулевых вакансий”, но и зависимости энтропии (s_v) и объема (v_v) образования вакансий в области низких температур ($0 \text{ К} \leq T \ll \Theta_D$).

В [2–4], исходя из статистических закономерностей было получено выражение для термодинамического потенциала (энергии Гиббса) образования вакансии в виде

$$g_v = -k_B T \ln \Phi, \quad \Phi = (2/\pi^{1/2}) \int_0^\infty \exp(-t^2) dt, \quad (1)$$

$$(E_v/k_B T)^{1/2}$$

где k_B – постоянная Больцмана, Φ – вероятность обнаружить вакансию, E_v – энергетический барьер для выхода атома из узла решетки. Исходя из модели кристалла Эйнштейна, для E_v было получено [2–4]

$$E_v = m(k_B c \Theta)^2 f(y)/4k_n \hbar^2, \quad (2)$$

где m – масса атома, c – расстояние между центрами ближайших атомов, Θ – температура Эйнштейна, k_n – координационное число, $\hbar$ – постоянная Планка,

$$f(y) = [1 - \exp(-y)]/\{y[1 + \exp(-y)]\}, \quad (3)$$

$$y = \Theta/T.$$

Для энтальпии, энтропии и объема образования вакансии используем общепринятые определения [5]

$$h_v = -(d \ln \Phi / d(1/k_B T))_p = k_B T (\Phi_T + \alpha_p T \Phi_v),$$

$$s_v = -(d g_v / d T)_p = h_v / T + k_B \ln \Phi, \quad (4)$$

$$v_v = (d g_v / d p)_T = \Phi_v k_B T / B_T,$$

где $\alpha_p = V^{-1}(dV/dT)_p$ – изобарический коэффициент теплового расширения, $B_T = -V(dp/dV)_T$ – изотермический модуль всестороннего сжатия,

$$\Phi_T = (d \ln \Phi / d \ln T)_v = 1 - (d \ln E_v / d \ln T)_v,$$

$$\Phi_v = (d \ln \Phi / d \ln T)_T = -(d \ln E_v / d \ln V)_T.$$

Как показано в [2–5], вплоть до температуры плавления (T_m) для большинства веществ выполняется условие: $E_v \gg k_B T_m$. Поэтому для Φ можно с хорошей точностью использовать разложение

$$\Phi \cong (k_B T / \pi E_v)^{1/2} \exp(-E_v / k_B T). \quad (5)$$

Тогда можно получить

$$\Phi_T = (E_v / k_B T) [1 - t(1 + \eta) + 2\eta],$$

$$\Phi_v = (E_v / k_B T) [\gamma(2 - t) - 2/3], \quad (6)$$

где $\gamma = -(d \ln \Theta / d \ln V)_T$ – изотермический параметр Грюнайзена,

$$t = -d \ln f / d \ln y = 1 - 2y \exp(-y) / [1 - \exp(-2y)],$$

$$\eta = -(d \ln \Theta / d \ln T)_v. \quad (7)$$

При высоких температурах ($T \gg \Theta$) величина f близка к единице, а функции t и η исчезающе малы. В этом случае функция E_v не зависит от T и (5) переходит в известное выражение Аррениуса [5]. Причем, т.к. величина $\alpha_p T_m$ на порядок меньше единицы, то значение E_v практически совпадает с

энтальпией образования вакансий. Случай высоких температур был подробно изучен как для простых веществ [2–4], так и для бинарных кубических кристаллов [6–9]. Рассчитанные в этих работах величины h_v , s_v , v_v хорошо совпали с экспериментальными оценками как для вакансий, так и для дефектов Шоттки в бинарных кристаллах. Здесь же данная методика будет использована для изучения образования вакансий при низких температурах.

При $T < \Theta$ функции f и t сильно меняются с температурой, причем

$$\lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (f) = \lim(T/\Theta) = 0, \quad (8)$$

$$\lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (t) = 1 - 2\lim[(\Theta/T)\exp(-\Theta/T)] = 1.$$

Случай низких температур сложен еще и тем, что здесь функции $\Theta(T)$ и $\gamma(T)$ обнаруживают зависимости вида [10, 11]

$$\Theta(T) \approx \Theta(0)(1 - \chi T^2), \quad \chi = 3[\pi/2\Theta(0)]^2, \quad (9)$$

$$\gamma(T) \approx \gamma(0)(1 + \chi T^2)/(1 - \chi T^2),$$

где $\Theta(0)$ и $\gamma(0)$ – температура Эйнштейна и параметр Грюнрайзена при 0 К. Учитывая, что $\alpha_p(0) = 0$ [5], из (1)–(9) можно получить

$$\Phi(0) = \lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (\Phi) = (\pi M)^{1/2} \exp(-M),$$

$$\lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (g_v/k_B T) = M + 0.5 \ln(\pi M),$$

$$\lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (h_v/k_B T) = 0, \quad (10)$$

$$s_v(0)/k_B = - \lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (g_v/k_B T) = -M - 0.5 \ln(\pi M);$$

$$\lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (v_v B_T/k_B T) = M[\gamma(0) - 2/3],$$

где введен параметр M , представляющий отношение энергетического барьера создания вакансии к энергии “нулевых колебаний”, приходящуюся на одну степень свободы

$$M = \lim_{T/\Theta \rightarrow 0} (E_v/k_B T) = 2E_{v0}/k_B \Theta(0), \quad (11)$$

$$E_{v0} = m[k_B c(0)\Theta(0)]^2/4k_n \hbar^2. \quad (12)$$

Здесь $c(0)$ и $\Theta(0)$ – значения расстояния между центрами ближайших атомов и температуры Эйнштейна при $T = 0$ К: $\Theta(0) = 3\Theta_D(0)/4$ [5].

Исходя из значений $c(0)$ и $\Theta_D(0)$, приведенных в [12–18], можно получить следующие оценки для объемноцентрированной кубической (ОЦК) и гексагональной плотноупакованной структуры (ГПУ)

$$M = 0.6\text{--}0.9, \quad \Phi(0) = 0.4\text{--}0.2$$

для ОЦК или ГПУ ^3He и ^4He ;

$$M = 1.4\text{--}4.0, \quad \Phi(0) = 0.1\text{--}5 \times 10^{-3} \text{ для ГПУ } n\text{-H}_2;$$

$$M = 2.3\text{--}5.5, \quad \Phi(0) = 0.04\text{--}9 \times 10^{-4} \text{ для ГПУ } o\text{-D}_2;$$

$$M = 6.1\text{--}7.3, \quad \Phi(0) = (5\text{--}1.4) \times 10^{-4} \text{ для ГЦК Ne};$$

$$M = 23\text{--}25, \quad \Phi(0) = 10^{-11}\text{--}10^{-12} \text{ для ГЦК Ar}.$$

Таким образом величина M возрастает, а $\Phi(0)$ уменьшается по мере роста массы атома. Отметим также, что рассчитанная по формуле (12) величина E_{v0} отлично совпала для вышеуказанных кристаллов с экспериментально оцененной (при $T \ll \Theta_D$) энергией создания моновакансии в кристалле.

Отрицательное значение энтропии образования вакансии при низких температурах экспериментально обнаружено у ОЦК- и ГПУ-модификаций кристаллов ^3He и ^4He [14–18]. Причем, в [19] показано, что значение $s_v < 0$ не противоречит термодинамическим условиям образования вакансии. Исходя из вышеприведенных результатов, видно, что концентрация вакансий, как функции температуры имеет минимум при определенном значении T_0 . С уменьшением T ниже T_0 функция $\Phi(T)$ возрастает от значения $\Phi(T_0)$ до величины $\Phi(0)$, определенной в (10). Возрастание функции $\Phi(T)$ с уменьшением T в области $0 < T < T_0$, обусловлено наличием у атомов кристалла “нулевых колебаний”. Именно из-за этого в области $0 < T < T_0$ энтропия образования вакансии имеет отрицательные значения. Переход функции $s_v(T)$ в отрицательную область обусловлен только термодинамическими причинами, но никак не “ферромагнитной поляризацией ядерных спинов вокруг вакансии”, как это предполагалось в [15, 16].

Отметим, что наличие “нулевых вакансий” никоим образом не нарушает третьего начала термодинамики. Это легко понять, если учесть, что энтропия (на атом) системы определяется выражением [5]

$$s = -(dg/dT)_p =$$

$$= -(dg/dT)_{p,\Phi} - (dg/d\Phi)_{p,T} (d\Phi/dT)_{p,T}, \quad (13)$$

где g – термодинамический потенциал (на атом) кристалла. Первое слагаемое представляет собой энтропию (на атом) кристалла, возникающую за счет изменения термодинамических параметров. В случае модели Эйнштейна первое слагаемое в (13) убывает при $T \rightarrow 0$ К пропорционально зависимости: $\exp(-\Theta/T)$ [5]. Второе слагаемое в (13) представляет собой энтропию (на атом), возникающую только за счет изменения концентрации вакансий. С учетом того, что $g_v = (dg/d\Phi)_{p,T}$ [5], второе слагаемое в (13) можно преобразовать к виду: $(g_v/k_B T)\Phi(h_v/T)$. Данная функция, согласно (10), исчезает при $T = 0$ К. Поэтому наличие “нулевых вакансий” не противоречит третьему началу термодинамики в формулировке Планка: $s(0) = 0$ [20].

Таким образом, исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о наличии при низких температурах трех эффектов:

1) концентрация вакансий, как функция температуры имеет минимум в определенной температурной точке T_0 ;

2) в области $0 < T < T_0$ функция $s_v(T)$ имеет отрицательное значение. Это ведет к тому, что при изобарическом образовании в кристалле вакансии (при $T < T_0$) происходит выделение тепла равного Ts_v ;

3) при $T = 0$ К объем образования вакансии равен нулю: $v_v(0) = (dg_v/dp)_{T=0} = 0$.

По поводу наличия минимума у функции $\Phi(T)$ можно отметить, что его легко обнаружить, если последовательно соединить экспериментальные точки зависимости $\Delta a/a_0$ от T , приведенные в [14] для ОЦК ^3He (здесь $\Delta a = a - a_0$ – изменение параметра решетки за счет образования вакансий). К сожалению, авторы [14] подгоняли вышеуказанные точки под экспоненциальную (аррениусовскую) зависимость концентрации вакансий и минимум (из-за этого) не обнаружили.

По поводу второго эффекта отметим, что выделение тепла при образовании вакансии при $T < T_0$ согласуется с выводом полученным еще в [1]: при $T = 0$ К кристаллу энергетически выгоднее перейти в состояние, в котором часть узлов решетки вакантна. Отметим, что свойство это присуще всем веществам, но наиболее заметно оно проявляется у кристаллов ^3He и ^4He , ввиду относительно большой амплитуды “нулевых колебаний” у атомов данных веществ. Поэтому и искать подтверждение данного эффекта перспективнее всего для гелия, тем более, что для него давно обнаружено, что $s_v < 0$ [14–18].

Относительно третьего эффекта ($v_v(0) = 0$) можно сказать, что он является следствием того, что, согласно (1), функция g_v при $T = 0$ К становится независимой от давления: $g_v = 0$, но $g_v/k_B T$ при $T \rightarrow 0$ К стремится к постоянной величине, определяемой в (10). Результат $v_v(0) = 0$ говорит о том, что конечное число “нулевых вакансий” не вносит вклада в общий объем системы. Т.е. образование “нулевой вакансии” должно приводить к такой релаксации параметров решетки, при которой общий объем системы совпадал бы с объемом идеального безвакансионного кристалла при $T = 0$ К. Таким образом, при образовании “нулевой вакансии” среднее расстояние между атомами должно уменьшаться. Именно из-за этого сжатия и происходит выделение тепла Ts_v . Можно полагать, что из-за данного сжатия и получаются отрицательные значения коэффициента теплового расширения, которые обнаружены для ОЦК ^3He при $T < 0.2$ К [12].

В заключение отметим, что переход от использованной здесь модели Эйнштейна к более

сложной модели Дебая не изменит физической сути вышеописанных эффектов, т.к. “нулевые колебания” в обоих моделях имеют одну и ту же квантовую природу и обусловлены соотношением неопределенностей Гейзенберга.

Автор благодарит профессора К.М. Магомедова, а также К.Н. Магомедова и З.М. Сурхаеву за всестороннюю помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев А.Ф., Лифшиц И.М. // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. № 6. С. 2057.
2. Магомедов М.Н. // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27. № 2. С. 279.
3. Магомедов М.Н. // Металлофизика. 1991. Т. 13. № 5. С. 106.
4. Магомедов М.Н. // Известия РАН. Металлы. 1992. № 5. С. 73.
5. Girifalco L.A. Statistical physics of materials. N.Y.: Wiley, 1973. 382 p.
6. Магомедов М.Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 12. С. 3718.
7. Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 661.
8. Магомедов М.Н. // Там же. 1994. Т. 68. № 4. С. 589.
9. Магомедов М.Н. // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 32. № 5. С. 686.
10. Problems in solid state physics / Ed. by H.J. Goldsmid. N.Y.: Acad. Press, 1968. 430 p.
11. Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 1003.
12. Trickey S.B., Kirk Q.P., Adams E.D. // Rev. Mod. Phys. 1972. V. 44. № 4. P. 668.
13. Криокристаллы / Под ред. Б.И. Веркина, А.Ф. Приходько. Киев: Наукова Думка, 1983. 526 с.
14. Heald S.M., Baer D.R., Simmons R.O. // Phys. Rev. 1984. V. B30. № 5. P. 2531.
15. Iwasa I., Suzuki H. // J. Low Temp. Phys. 1986. V. 62. № 1/2. P. 1.
16. Iwasa I. // J. Phys. Soc. Japan. 1987. V. 56. № 5. P. 1635.
17. Granfors P.R., Fraass B.A., Simmons R.O. // J. Low Temp. Phys. 1987. V. 67. № 5/6. P. 353.
18. Bernier M.E.R., Hetherington J.H. // Phys. Rev. 1989. V. B39. № 16. P. 11285.
19. Varotsos P., Alexopoulos K. // J. Phys. C. 1979. V. 12. № 19. P. L761.
20. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.

ДИСКУССИИ

УДК 541.128

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ И НАПРАВЛЕНИЕ ЕСТЕСТВЕННОГО ОТБОРА И ЭВОЛЮЦИИ ПРЕБИОТИЧЕСКИХ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2002 г. В. Н. Пармон

*Российская академия наук, Сибирское отделение
Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск
Новосибирский государственный университет*

Поступила в редакцию 30.11.2000 г.

Проведен совместный кинетико-термодинамический анализ систем с набором невзаимодействующих молекул – автокатализаторов, являющихся продуктом химических превращений одного и того же исходного субстрата – “пищи”. Показано, что при уменьшении скорости подачи “пищи” в систему, т.е. при уменьшении объема общей “пищевой ниши” возможно возникновение феномена естественного отбора, заключающегося в последовательном “вымирании” автокатализаторов с наименьшими стационарными значениями химического потенциала. Вывод о том, что естественному отбору в рассматриваемых системах способствует замедлению “метаболических” и “ассимиляционных” процессов в ходе трансформации исходного субстрата, получен безотносительно к предположению о степени удаленности состояния автокаталитической системы от термодинамического равновесия. Этим подтверждена справедливость известной и косвенно опирающейся на теорему И. Пригожина о минимуме скорости производства энтропии (справедливой лишь в условиях близости стационарной системы к термодинамическому равновесию) гипотезы о том, что эволюция живых систем в ходе их естественного отбора приводит к замедлению метаболических процессов.

Существует множество гипотез о природе движущих сил естественного отбора, включая гипотезы о спонтанном стремлении структурно эволюционирующих биологических систем к стационарному состоянию с минимальной диссипацией энергии в метаболических циклах (см., например, [1–3]) и даже гипотезу об определяющей для биологической эволюции роли информационных процессов (см., например, [3]). К сожалению, рассмотрение упомянутых движущих сил не способствует пониманию феномена естественного отбора, по крайней мере, в примитивных пребиотических системах, не обладавших специальными системами на основе дезоксирибонуклеиновых кислот для закрепления приобретенной наследственной биологической информации. Действительно, в соответствии с фундаментальными представлениями классической физической химии, единственной движущей силой для осуществления химической эволюции в простых химических системах может быть только сродство осуществляющихся химических превращений. Для закрытой системы это соответствует возможности понижения потенциала Гиббса.

Естественный отбор в примитивных пребиотических химически реакционноспособных системах мог быть и, вероятно, был единственной причиной естественного зарождения Жизни на Земле. Лишь длительная эволюция таких преби-

отических систем могла привести к созданию известных ныне способов закрепления и передачи наследственной информации, которые на более поздних этапах эволюции стали уже неотъемлемым элементом современных биологических систем и живых объектов. Поэтому даже в случае справедливости гипотезы о направлении эволюции в сторону понижения скорости диссипации энергии в метаболических циклах (что косвенно следует из теоремы И. Пригожина о направлении спонтанных превращений в системе, эволюционирующей к своему стационарному состоянию вблизи термодинамического равновесия [1–5]) должна быть понятна физико-химическая движущая сила, обеспечивающая возможность перехода от одного состояния системы к другому, качественно отличному, с меньшей скоростью диссипации энергии в установившемся стационарном метаболическом цикле.

Со времен Ч. Дарвина хорошо известно, что к естественному отбору наиболее жизнеспособных популяций живых организмов приводит конкуренция за пищу. В литературе неоднократно рассматривались системы с такой конкуренцией среди модельных популяций разнообразных объектов, прежде всего микроорганизмов, и объектов, способных к автокаталитическому размножению [4, 6–18]. Для физической химии, безусловно, наиболее интересна возможность возникновения

конкуренции и, как следствие, естественного отбора в простых абиогенных автокаталитических системах.

В [19] нами показана неизбежность возникновения конкуренции даже в простейшей химической реакционноспособной системе с набором не взаимодействующих между собой “популяций” автокатализаторов (т.е. с их некоторой совокупности, характеризующейся концентрацией и, следовательно, химическим потенциалом) в условиях ужесточения конкуренции при уменьшении объема “пищевой ниши” [10–17]. При этом в качестве естественных количественных критериев такого отбора в автокаталитических системах выступают не понятия типа селективного преимущества [6–9] или кинетического (биологического) совершенства [9], обсуждаемые для биологических систем, а намного более естественное для физической химии понятие стационарного значения химического потенциала популяции автокатализаторов. Напомним, что введенная М. Эйгеном величина селективного преимущества характеризует (при прочих равных условиях) приращение численности (особей, молекул) данного вида, в то время как введенная С.Э. Шнолем величина кинетического совершенства – скорость возрастания массы вещества данного вида. Упомянутые критерии отбора достаточно условны с точки зрения как кинетики, так и термодинамики, что не свойственно строгому физико-химическому анализу явлений.

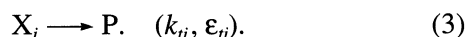
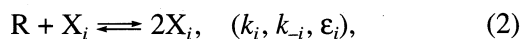
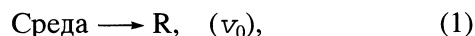
В настоящей работе мы рассмотрим автокаталитические системы, характеризующиеся более сложными, чем в работе [19], циклами “метаболизма” и “ассимиляции” исходного субстрата для химических превращений. Уровень организации обсуждаемых ниже систем не предполагает возникновения “гиперциклов” М. Эйгена [6–8], требующих наличия специальной организации системы для передачи и репликации информации, и поэтому происходящие в рассматриваемых системах процессы описываются простыми кинетическими моделями.

МОДЕЛЬ

В работе [19] нами показано, что наиболее яркие проявления естественного отбора в конкурирующих автокаталитических системах наблюдаются при ужесточении конкуренции в условиях уменьшения объема общей “пищевой ниши”. Это легко моделируется уменьшением скорости подвода “пищи” в систему. Поэтому, как и в [19], рассмотрим гомогенную и изотермическую проточную систему с реактором идеального смешения, в которой находится некоторый набор не взаимодействующих друг с другом “популяций” автокатализаторов X_i ($i = 1, \dots, I$) и в которую с опреде-

ленной скоростью вводится субстрат для синтеза автокатализаторов – “пища” R .

Простейшая автокаталитическая система, в которой “пища” R реагирует с X_i , приводя к “размножению” X_i , описывается последовательностью элементарных химических превращений:



Здесь v_0 – удельная объемная скорость подачи “пищи” в реактор, P – некий конечный продукт превращения X_i , получающийся при необратимом выводе X_i из реактора, k_i , k_{-i} и k_{-i} – константы скорости прямых и обратных реакций на стадиях “размножения” и “гибели” автокатализатора X_i , а ϵ_i и ϵ_{ii} – “редуцированные” значения этих констант скорости (см. ниже).

Существенно, что автокаталитическая стадия (2) рассматривается с учетом обратимости, необходимой из соображений выполнения фундаментальных законов детального равновесия и поэтому обязательно учитываемой при последовательном термодинамическом рассмотрении процессов. В то же время стадии подвода “пищи” и спонтанной “гибели” объектов популяции в данной модели рассматриваются как принципиально кинетически необратимые и, следовательно, находящиеся вдали от термодинамического равновесия. В терминах термодинамики неравновесных процессов это означает, что упомянутый поток “пищи” и бесконечно малый химический потенциал конечного продукта P по сравнению с химическим потенциалом X_i (бесконечно малая концентрация P) являются “внешними” к рассматриваемой системе параметрами, в то время как концентрации (химические потенциалы) соединений R и X_i – “внутренними параметрами” [5, 20, 21]. Иными словами, предполагается, что за счет действия внешних процессов существенного накопления продукта P в количествах, нарушающих сделанное предположение, не происходит.

Введение в рассмотрение принципиально важной, как было показано в [19], обратимости реакции (2) соответствует отсутствию априорного предположения о кинетической необратимости данной стадии, принимаемого в теориях конкурентной эволюции микробных и иных модельных популяций (см., например, [6–17]). При рассмотрении конкуренции живых организмов возможность формальной обратимости стадии (2) обычно не учитывается.

Ниже для упрощения совместного кинетико-термодинамического анализа мы будем пользоваться “термодинамической” формой записи кинетических уравнений (см. [5, 20–22]). Для этого вместо концентрации $[A_\alpha]$ некоторого компонента

A_α (индекс $\alpha = 1, \dots$ позволяет перечислить все взаимодействующие компоненты в системе) далее будем использовать безразмерный параметр “термодинамического напора” (“абсолютной активности” [23]) этого компонента $\tilde{A}_\alpha \equiv \exp(\mu_{A_\alpha}/RT)$, а вместо традиционной константы скорости k некоторой элементарной реакции ij

$$\sum_{\alpha} v_{i\alpha} A_{\alpha} \longrightarrow \sum_{\alpha} v_{j\alpha} A_{\alpha}$$

со стехиометрическими коэффициентами $v_{i\alpha}$ или $v_{j\alpha}$, в которой компоненты A_{α} выступают в качестве исходного реагента, – “редуцированные” (“усеченные”) константы скорости

$$\varepsilon_{ij} \equiv \left(k_{ij} / \prod_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{v_{i\alpha}} \right) \exp \left(- \sum_{\alpha} v_{i\alpha} \mu_{\alpha}^{\circ} / RT \right).$$

Здесь $\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{\circ} + RT \ln(\gamma_{\alpha} [A_{\alpha}])$ и μ_{α}° – текущий и стандартный химические потенциалы компонента A_{α} , γ_{α} – его коэффициент активности.

При использовании термодинамической формы записи полная (т.е. с учетом прямого и обратного каналов реакции) скорость v_{ij} превращения группы реагентов i в группу реагентов j описывается простой зависимостью:

$$v_{ij} = \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j),$$

где

$$\tilde{n}_i \equiv \exp(\mu_i/RT) \equiv \exp \left(\sum_{\alpha} v_{i\alpha} \mu_{A_{\alpha}} / RT \right) = \prod_{\alpha} \tilde{n}_{\alpha}^{v_{i\alpha}}$$

– термодинамический напор группы реагентов i , равный произведению напоров отдельных реагентов этой группы (см. [5, 20–22]).

Поэтому из системы уравнений (1)–(3) следует, что в условиях стационарного состояния по интермедиатам X_i , способным к автокаталитическому размножению, выполняется соотношение

$$d[X_i]/dt = \varepsilon_i (\tilde{R} \tilde{X}_i - \tilde{X}_i^2) - \varepsilon_{ii} (\tilde{X}_i - \tilde{P}) = 0, \quad (4)$$

где $\tilde{P} = 0$ (точнее, $\tilde{P} \ll \tilde{X}_i$) в связи со сделанным предположением о кинетической необратимости “смерти”. Выполнение этого условия стационарности достигается при двух значениях $\tilde{X}_i$: либо при

$$\tilde{X}_i = \tilde{R} - \varepsilon_{ii}/\varepsilon_i \quad (5)$$

(в случае неотрицательности этого значения $\tilde{X}_i$), либо при

$$\tilde{X}_i = 0. \quad (6)$$

При достижении стационарного состояния всей системы в целом и значениях $\tilde{X}_i$, выражаемых соотношением (5), будет выполняться также условие стационарности по “пище” R , т.е.

$$\begin{aligned} \frac{d[R]}{dt} &= v_0 - \sum_{i=1}^I \varepsilon_i (\tilde{R} \tilde{X}_i - \tilde{X}_i^2) = \\ &= v_0 - \sum_{i=1}^I \varepsilon_i \left\{ \frac{\varepsilon_{ii}}{\varepsilon_i} \tilde{R} - \left(\frac{\varepsilon_{ii}}{\varepsilon_i} \right)^2 \right\} = 0. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\tilde{R} = \left(v_0 + \sum_{i=1}^I \frac{(\varepsilon_{ii})^2}{\varepsilon_i} \right) / \sum_{i=1}^I \varepsilon_{ii}. \quad (7)$$

Таким образом, увеличение скорости подачи “пищи” R естественным образом повышает ее стационарную концентрацию (химический потенциал) в системе. При $v_0 \rightarrow 0$ стационарное значение $\tilde{R}$ (и, таким образом, стационарная концентрация R) стремится к некоторому пределу. Точка $v_0 = 0$ – с необходимостью особая точка, соответствующая неустойчивости стационарного решения по $\tilde{R}$: $\tilde{R} = 0$ при $v_0 = 0$ и $\tilde{R} = \text{const} > 0$ при $v_0 \rightarrow 0$.

В [19] было показано, что при $v_0 \rightarrow 0$ и достижении стационарного состояния в системе начинается “естественный отбор”, заключающийся в полном исчезновении “популяций” некоторых автокатализаторов, не выдерживающих конкуренции при уменьшении “объема пищевой ниши”. Действительно, физический смысл имеют лишь решения (5)–(6) с неотрицательной величиной $\tilde{X}_i$. Поэтому при $v_0 \rightarrow 0$ и наличии в системе нескольких автокаталитических систем ($I \geq 2$) для популяций с наибольшими значениями $\varepsilon_{ii}/\varepsilon_i$ и, таким образом, наименьшими значениями стационарных химических потенциалов популяций стационарное значение напора становится равным нулю: $\tilde{X}_i = 0$. Это соответствует равной нулю концентрации компонента X_i . Иными словами, при $v_0 \rightarrow 0$ популяции с наименьшими стационарными значениями химических потенциалов последовательно “вымирают”. В конце концов сохраняется только одна популяция с наименьшим значением $\varepsilon_{ii}/\varepsilon_i$ и, следовательно, наибольшим стационарным значением химического потенциала.

Продemonстрируем изложенное на примере $I = 2$, полагая для определенности $\varepsilon_{i1}/\varepsilon_1 < \varepsilon_{i2}/\varepsilon_2$. В соответствии с (5) и (7), имеем

$$\begin{aligned}\tilde{X}_1 &= \left(v_0 + \frac{\varepsilon_{i1}^2}{\varepsilon_1} + \frac{\varepsilon_{i2}^2}{\varepsilon_2} \right) / (\varepsilon_{i1} + \varepsilon_{i2}) - \frac{\varepsilon_{i1}}{\varepsilon_1} = \\ &= \frac{v_0}{\varepsilon_{i1} + \varepsilon_{i2}} + \frac{\varepsilon_{i2}}{(\varepsilon_{i1} + \varepsilon_{i2})} \left(\frac{\varepsilon_{i2}}{\varepsilon_2} - \frac{\varepsilon_{i1}}{\varepsilon_1} \right), \\ \tilde{X}_2 &= \left(v_0 + \frac{\varepsilon_{i1}^2}{\varepsilon_1} + \frac{\varepsilon_{i2}^2}{\varepsilon_2} \right) / (\varepsilon_{i1} + \varepsilon_{i2}) - \frac{\varepsilon_{i2}}{\varepsilon_2} = \\ &= \frac{v_0}{\varepsilon_{i1} + \varepsilon_{i2}} + \frac{\varepsilon_{i1}}{(\varepsilon_{i1} + \varepsilon_{i2})} \left(\frac{\varepsilon_{i1}}{\varepsilon_1} - \frac{\varepsilon_{i2}}{\varepsilon_2} \right).\end{aligned}\quad (8)$$

Очевидно, что при достаточно большом значении v_0 обе величины $\tilde{X}_1$ и $\tilde{X}_2$ положительны. Однако при уменьшении скорости v_0 подачи “пищи” и возникновении, таким образом, конкуренции за “пищу” между популяциями значение $\tilde{X}_2$ может стать отрицательным. Действительно, при $v_0 \rightarrow 0$

$$\tilde{X}_2 = \frac{\varepsilon_{i1}}{\varepsilon_{i1} + \varepsilon_{i2}} \left(\frac{\varepsilon_{i1}}{\varepsilon_1} - \frac{\varepsilon_{i2}}{\varepsilon_2} \right) < 0.$$

Таким образом, при $\varepsilon_{i2}/\varepsilon_2 > \varepsilon_{i1}/\varepsilon_1$ и $v_0 < v_{\text{кр}} \equiv \varepsilon_{i1}(\varepsilon_{i2}/\varepsilon_2 - \varepsilon_{i1}/\varepsilon_1)$ решению (5) соответствует значение $\tilde{X}_2 < 0$. Иными словами, в этом случае стационарное состояние системы должно описываться вторым решением для $\tilde{X}_2$, выражаемым соотношением (6), т.е. $\tilde{X}_2 = 0$. При этом точка $v_0 = v_{\text{кр}}$ является точкой бифуркации для популяции X_2 и соответствует ситуации, когда популяция X_2 в ходе конкуренции с популяцией X_1 полностью “вымирает”. Действительно, даже в случае возможности последующего увеличения v_0 до уровня, когда выражение (8) становится положительным, популяция X_2 не сможет возникнуть вновь без наличия привнесенной извне затравки компонента X_2 (хотя бы в виде одной молекулы). Интересно, что оставшаяся при этом популяция X_1 не “вымирает” вплоть до достижения предельного значения $v_0 = 0$, так как в случае $I = 1$ даже при очень малых, но все же отличных от нуля значениях v_0 существуют решения $\tilde{X}_1 > 0$.

Важным фактором является устойчивость найденных стационарных решений. Несложно показать, что для $I = 1$ и при любых $v_0 = \text{const}$ стационарные состояния одновременно по X_1 и R являются устойчивыми. При этом, когда стационарное значение $\tilde{X}_1 > \varepsilon_{i1}/\varepsilon_1$, стационарное состояние соответствует по А.М. Ляпунову ситуации “устойчи-

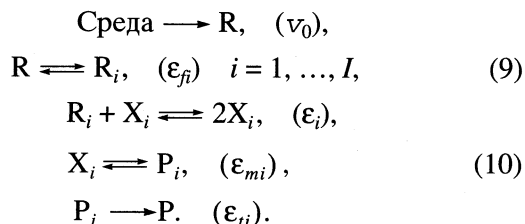
вый центр”, а при $0 < \tilde{X}_1 < \varepsilon_{i1}/\varepsilon_1$ – ситуации “устойчивый фокус”.

В ситуации $I = 2$ при $\varepsilon_{i2}/\varepsilon_2 > \varepsilon_{i1}/\varepsilon_1$ и $0 < v_0 < v_{\text{кр}}$ устойчиво стационарное состояние с $\tilde{X}_1 > 0$, $\tilde{X}_2 = 0$. Состояние с $\tilde{X}_1 = \tilde{X}_2 = 0$ является неустойчивым, и любая бесконечно малая затравка автокатализатора X_1 приведет к развитию популяции этого автокатализатора до положительного стационарного значения $\tilde{X}_1$. При $v_0 > v_{\text{кр}}$ устойчиво стационарное состояние с двумя положительными решениями относительно $\tilde{X}_1$ и $\tilde{X}_2$, описываемыми выражениями (8), в то время как при $\varepsilon_{i2}/\varepsilon_2 > \varepsilon_{i1}/\varepsilon_1$ стационарное состояние с $\tilde{X}_1 = 0$ и $\tilde{X}_2 > 0$ является неустойчивым (неустойчивость типа “седло” по А.М. Ляпунову). Иными словами, появление в последнем случае даже бесконечно малой затравки автокатализатора $\tilde{X}_1$ также обязательно приведет к развитию этой популяции до положительного стационарного значения $\tilde{X}_1$.

В ситуации $I > 2$ при некоторых соотношениях параметров v_0 , ε_i и ε_{ii} , вероятно, возможны хорошо известные (см., например, [4, 6–8]) решения с устойчивыми осцилляциями концентраций X_i и, следовательно, величин $\tilde{X}_i$.

Обсуждаемый естественный отбор с полным “вымиранием” некоторым компонентам системы возможен только для нелинейных и, в частности, автокаталитических систем. Для систем с превращениями, линейными по реакционным интермедиатам, “вымирания” этих интермедиатов при $v_0 \rightarrow 0$ не происходит, поскольку при любом неотрицательном значении v_0 величины термодинамических напоров всех интермедиатов (и, следовательно, их концентрации) химических превращений обязательно также неотрицательны.

Несложно проверить, что способностью к “естественному отбору” обладают и более сложные по сравнению со схемой (1)–(3) системы, включающие автокаталитические стадии лишь как элемент более сложной цепи “метаболических” превращений. Этот вывод вытекает из рассмотрения, например, схемы



Здесь в дополнение к редуцированным константам скорости ε_i и ε_{ii} , имеющим тот же смысл, что и ранее, введены также редуцированные константы скорости ε_{fi} и ε_{mi} , соответствующие “ассимиля-

ции пищи” до момента размножения автокатализатора (стадия (9)) и процессам “метаболизма” с участием автокатализатора до момент появления необратимо удаляемого продукта P_i (стадия (10)).

В условиях стационарности концентраций компонентов X_i , R_i и P_i имеем

$$d[X_i]/dt = \varepsilon_i(\tilde{R}_i\tilde{X}_i - \tilde{X}_i^2) - \varepsilon_{mi}(\tilde{X}_i - \tilde{P}_i) = 0,$$

$$d[R_i]/dt = \varepsilon_{fi}(\tilde{R} - \tilde{R}_i) - \varepsilon_i(\tilde{R}_i\tilde{X}_i - \tilde{X}_i^2) = 0,$$

$$d[P_i]/dt = \varepsilon_{mi}(\tilde{X}_i - \tilde{P}_i) - \varepsilon_{ti}\tilde{P}_i = 0.$$

Отсюда получим

$$\varepsilon_{fi}(\tilde{R} - \tilde{R}_i) = \varepsilon_{ti}\tilde{P}_i,$$

$$\tilde{P}_i = \varepsilon_{mi}\tilde{X}_i/(\varepsilon_{mi} + \varepsilon_{ti}),$$

$$\tilde{R}_i = \tilde{R} - \frac{\varepsilon_{ti}\tilde{P}_i}{\varepsilon_{fi}} = \tilde{R} - \frac{\varepsilon_{ti}}{\varepsilon_{fi}(\varepsilon_{mi} + \varepsilon_{ti})}\tilde{X}_i,$$

и, следовательно,

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \varepsilon_i\left[\tilde{R} - \frac{\varepsilon_{ti}}{\varepsilon_{fi}(\varepsilon_{mi} + \varepsilon_{ti})}\tilde{X}_i\right]\tilde{X}_i - \tilde{X}_i^2 -$$

$$- \varepsilon_{mi}\left(1 - \frac{\varepsilon_{mi}}{(\varepsilon_{mi} + \varepsilon_{ti})}\right)\tilde{X}_i = \varepsilon_i(\tilde{R}\tilde{X}_i - \alpha_i\tilde{X}_i^2) - \varepsilon'_{ti}\tilde{X}_i = 0,$$

где

$$\varepsilon'_{ti} \equiv \frac{\varepsilon_{mi}\varepsilon_{ti}}{\varepsilon_{mi} + \varepsilon_{ti}}, \quad \alpha_i \equiv \frac{\varepsilon_{ti}}{\varepsilon_{fi}(\varepsilon_{mi} + \varepsilon_{ti})} + 1 = \frac{\varepsilon'_{ti}}{\varepsilon_{fi}} + 1.$$

Как и для простейшей ситуации (1)–(3), полученная система уравнений (11) допускает два решения: либо $\tilde{X}_i = 0$, либо $\tilde{X}_i = (1/\alpha_i)(\tilde{R} - \varepsilon'_{ti}/\varepsilon_i)$. При этом в случае действия второго решения по $\tilde{X}_i$ имеем

$$\begin{aligned} \tilde{R}_i &= \tilde{R} - \frac{\varepsilon'_{ti}\tilde{X}_i}{\varepsilon_{fi}} = \tilde{R}\left\{1 - \frac{\varepsilon'_{ti}}{\varepsilon_{fi}\alpha_i}\right\} + \frac{(\varepsilon'_{ti})^2}{\varepsilon_i\alpha_i\varepsilon_{fi}} = \\ &= \tilde{R}\frac{\varepsilon_{fi}}{\varepsilon'_{ti} + \varepsilon_{fi}} + \frac{(\varepsilon'_{ti})^2}{\alpha_i\varepsilon_i\varepsilon_{fi}}. \end{aligned}$$

При установлении стационарной концентрации R получим

$$\begin{aligned} \frac{d[R]}{dt} &= v_0 - \sum_i \varepsilon_{fi}(\tilde{R} - \tilde{R}_i) = v_0 - \sum_i \frac{\varepsilon_{fi}\varepsilon'_{ti}}{\varepsilon'_{ti} + \varepsilon_{fi}} + \\ &+ \sum_i \frac{(\varepsilon'_{ti})^2}{\alpha_i\varepsilon_i} \equiv v_0 - \sum_i \beta_i\tilde{R} + \sum_i \frac{\beta_i\varepsilon'_{ti}}{\varepsilon_i} = 0, \end{aligned}$$

где $\beta_i \equiv \varepsilon_{fi}\varepsilon'_{ti}/(\varepsilon'_{ti} + \varepsilon_{fi}) \equiv \varepsilon'_{ti}/\alpha_i$. Отсюда стационарное значение $\tilde{R}$ равно

$$\tilde{R} = \left(v_0 + \sum_i \frac{\beta_i\varepsilon'_{ti}}{\varepsilon_i}\right) / \sum_i \beta_i,$$

и, следовательно,

$$\tilde{X}_i = \frac{1}{\alpha_i}\left(\tilde{R} - \frac{\varepsilon'_{ti}}{\varepsilon_i}\right) = \frac{1}{\alpha_i}\left(\left(v_0 + \sum_i \frac{\beta_i\varepsilon'_{ti}}{\varepsilon_i}\right) / \sum_i \beta_i - \frac{\varepsilon'_{ti}}{\varepsilon_i}\right).$$

Видно, что в условиях сокращения “объема пищевой ниши” ($v_0 \rightarrow 0$) в такой более сложной системе также возможно выбывание популяций некоторых автокатализаторов, при этом “естественный отбор” сохраняющихся популяций также идет лишь в сторону уменьшения отношения $\varepsilon'_{ti}/\varepsilon_i$, где параметр ε'_{ti} является алгебраические комбинацией параметров ε_{ti} и ε_{mi} .

Таким образом, уменьшение ε_{mi} и, следовательно, увеличение времени осуществления “метаболического цикла” с участием автокатализаторов, так же как и уменьшение ε_{ti} , способствует выживанию популяции. Интересно, что уменьшение фактора β_i , т.е. замедление процессов “ассимиляции” “пищи”, которые осуществляются до стадии “размножения”, действует более опосредованно, но в основном также способствует “выживанию” популяций, поскольку может увеличивать стационарное значение $\tilde{R}$.

Полученный вывод о в целом благоприятных последствиях замедления ассимиляционных и метаболических процессов для эволюции систем в ходе их естественного отбора полностью соответствует аналогичной, но не имевшей строгого доказательства гипотезе, основанной на приложении принципа минимума скорости производства энтропии И. Пригожина к стационарным биологическим циклам вблизи термодинамического равновесия, когда выполняются соотношения взаимности Онсагера (см., например, [1–3]).

Специально отметим, что в нашем случае справедливость утверждения о благоприятных последствиях замедления метаболических и ассимиляционных циклов для эволюции рассматриваемого типа систем получена в общем случае без каких-либо предположений о близости (или, напротив, удаленности) состояния системы к термодинамически равновесному. Движущей силой эволюции является возможность полного вымирания популяций с наименьшими значениями стационарного химического потенциала автокатализатора при ужесточении конкуренции за “пищевую нишу” выше некоторого предела.

В работах [5, 21, 22] по термодинамике неравновесных процессов в химически реакционноспособных системах показано, что описание стационарного протекания брутто-процессов, являющихся произвольной совокупностью элементарных химических превращений, линейных по интермедиатам этих превращений, может быть заменено рассмотрением одного формально-элементарного процесса с реагентами, соответствующими исходным и конечным реагентам брутто-превращения в целом с некоторым эффективным значением редуцированной константы скорости ϵ . Поэтому сделанные выше выводы о свойствах рассматриваемых автокаталитических систем полностью распространяются и на стационарные системы, включающие вместо рассмотренных мономолекулярных процессов (9) и (10) *произвольную совокупность* элементарных процессов, линейных по интермедиатам типа R_i и P_i .

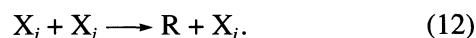
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенный выше несложный совместный кинетико-термодинамический анализ стационарного сосуществования независимых “популяций” автокатализаторов, характеризующихся собственными циклами “метаболизма” и “ассимиляции” “пищи” и конкурирующих за один и тот же источник “пищи”, однозначно свидетельствует о возможности появления в абиогенных химически реакционноспособных системах свойств, которые могут быть ответственны за “естественный отбор” среди “популяций” автокатализаторов. Этот отбор осуществляется по величине не просто концентрации автокатализаторов (т.е. их численности) или их массе, а по величине стационарного химического потенциала популяции. Такой критерий естественного отбора делает его однозначным с точки зрения физической химии, что существенно отличает вытекающий из приведенного анализа критерий от достаточно условных и поэтому не вполне однозначных критериев типа селективного преимущества или кинетического совершенства (см. выше и [6–9]).

Приведенный анализ показывает также, что при достаточно большом значении скорости v_0 поступления “пищи” в стационарном режиме могут одновременно *сосуществовать* сразу несколько популяций автокатализаторов. Однако при $v_0 \rightarrow 0$ неизбежен отбор популяций, который в пределе может привести к полному “вымиранию” всех популяций, кроме одной, которая не исчезнет (т.е. не “умрет”) при наличии хотя бы какого-либо положительного потока “пищи”.

Существенно, что традиционное рассмотрение конкуренции популяций размножающихся объектов [4, 6–17] обычно проводилось в условиях кинетической необратимости стадии (2), т.е. пу-

тем пренебрежения в уравнениях типа (4) возможностью протекания процесса



На языке термодинамики это соответствует существенной удаленности стадии (2) от термодинамического равновесия (см. [5, 21, 22]). В то же время установление стационарного состояния с положительным значением $\tilde{X}_i$ в схемах типа (1)–(3) возможно лишь именно при условии введения в рассмотрение этой обратной реакции (12). Иначе условию стационарности соответствовало бы, как следует из (4), только неустойчивое решение $\tilde{X}_i = 0$, и при наличии исходной “затравки” для X_i наблюдались бы либо монотонное исчезновение X_i (при $\epsilon_i \tilde{R} < \epsilon'_{ii}$), либо рост популяции (при $\epsilon_i \tilde{R} > \epsilon'_{ii}$).

В случае зависимости $\tilde{R}$ от $\tilde{X}_i$ в конечном итоге это может приводить к хорошо известным [1, 2, 4, 6–17] осцилляциям концентраций автокатализаторов, но не к установлению стационарного состояния.

В настоящее время доминирует мнение о том, что существование жизни эквивалентно существованию диссипативных структур, возникающих лишь в ситуации, когда химические процессы внутри этой структуры протекают в условиях сильного удаления от термодинамического равновесия (см., например, [1–4, 18]). В то же время приведенный анализ показывает, что на самом деле появление естественного отбора среди автокатализаторов, способного в конце концов привести к появлению жизни, обусловлено отбором популяций при условиях, когда химические процессы *внутри* популяции протекают вблизи термодинамического равновесия. Действительно, при $v_0 \rightarrow 0$ для сохранившейся популяции X_i выполняется условие $(\tilde{R} - \tilde{X}_i) \rightarrow 0$, эквивалентное выполнению условия $(\mu_R - \mu_{X_i}) \rightarrow 0$ и соответствующее приближению к парциальному химическому равновесию между “пищей” R и автокатализатором X_i . Иными словами, для инициации естественного отбора пребиотический “протобульон”, в котором могла зародиться жизнь, на самых ранних стадиях существования Земли должен был быть по исходным химически активным компонентам весьма разбавленным, т.е. “тощим”, а не “жирным”, как это обычно предполагается (см., например, [24]). Тем не менее необходимым условием возникновения феномена отбора является кинетическая необратимость (т.е. сильное отклонение от термодинамического равновесия) стадий гибели автокатализатора и, возможно, подачи пищи в систему. Все упомянутые условия, по-видимому, достаточно естественны для ранних стадий существования Земли с практически термодинамически равновесным состоянием химического состава

поверхностных вод и возможностью необратимого удаления из этих вод некоторых компонентов химически активного “бульона”, напротив, за счет выноса этих компонентов из водоема либо в атмосферу, либо, наоборот, их захоронение в твердых породах. Существенно также, что условие кинетической необратимости подачи “пищи” в систему всегда выполняется для природных фотосинтезирующих систем, включая абиогенные [25].

Из уравнения (4) видно, что для схемы (1)–(3) рост популяции X_i , т.е. увеличение значения $\tilde{X}_i$ во времени происходит всегда при $(\tilde{R} - \tilde{X}_i) > \varepsilon_{ii}/\varepsilon_i$, что при $\varepsilon_{ii}/\varepsilon_i < 1$ соответствует сохранению возможности роста и при слабом отклонении от равновесия для стадии (2). Аналогичный вывод следует из уравнения (11) для схемы (1)–(3), (9), (10).

Самый существенный результат приведенного анализа – вывод об однонаправленности и поэтому *необратимости* естественной эволюции автокатализаторов. Действительно, в условиях периодического повторения ситуаций $v_0 \rightarrow 0$ с временным понижением скорости подачи “пищи” в систему и сохранения при этом ненулевого, пусть даже очень маленького значения $v_0 > 0$, возникает *возможность эволюции* выжившей популяции за счет “мутаций” автокатализаторов X_i , т.е. возникновения некоторых изменений в уже существующих автокатализаторах X_i с сохранением их способности к репликации, т.е. к автокаталитическому размножению. При этом данная эволюция может происходить *только в одном направлении* (для рассмотренной схемы превращений – только в сторону уменьшения фактора $\varepsilon'_{ii}/\varepsilon_i$ во вновь возникших популяциях по сравнению с популяциями, выжившими в ходе предыдущего отбора). Другими словами, эволюция автокаталитических систем с естественным отбором *необратима*. Несомненно, что данное утверждение эквивалентно утверждению о *закреплении* приобретенных признаков в ходе естественного отбора.

“Целью” и конечным результатом эволюции простейших автокаталитических систем типа (1)–(3) является стремление к нулю фактора

$$F_{ev} = \frac{\varepsilon_{ii}}{\varepsilon_i} \equiv \frac{k_{ii}}{k_i \gamma_R} \exp\left(\frac{\mu_R^\circ}{RT}\right) \equiv \frac{k_{ii}}{k_i \gamma_{X_i}} \exp\left(\frac{\mu_{X_i}^\circ}{RT}\right),$$

т.е. стремление к нулю отношения констант скорости “смерти” к константам скорости “размножения”. Сходный смысл имеет и фактор эволюции $F_{ev} = \varepsilon'_{ii}/\varepsilon_i$ более сложных систем, включающих дополнительно стадии типа (9) и (10). Интересно, что по физическому смыслу параметр F_{ev} эквивалентен критической концентрации “пищи”, необходимой для существования ненулевой стационарной концентрации конкретного автокатализатора

ра (см. [26–28]). При этом конкуренция за “пищу” приводит к естественному отбору популяций автокатализаторов с сохранением и обеспечением возможностей к дальнейшей эволюции только тех популяций, которые при заданном потоке “пищи” характеризуются наибольшими значениями стационарного химического потенциала. Качественно это соответствует отбору по критериям кинетического совершенства и имеет определенное экспериментальное подтверждение в известных опытах Спигелмана по возникновению естественного отбора на молекулярном уровне в растворе макромолекул, способных к матричной репликации [29] (см. также [9, стр. 63]).

Очень существенно, что специфика устойчивости рассматриваемых автокаталитических систем приводит к выводу о возникновении и развитии популяции автокатализатора с благоприятными значениями фактора F_{ev} при появлении лишь *одной* молекулы затравки такого автокатализатора. В частности, это позволяет делать заключение о случайном характере возникновения определенной хиральности (т.е. оптической активности) окружающего нас мира из одной оптически активной молекулы автокатализатора, выигравшего конкуренцию.

В системах с возможностью периодического уменьшения v_0 фактором отбора является F_{ev} . При этом очевидно, что в силу указанной выше специфики устойчивости стационарного состояния рассматриваемых систем понижение потока пищи до $v_0 \rightarrow 0$ не является необходимым для вымирания предыдущего типа автокатализаторов при появлении в системе их более совершенного мутанта с меньшим значением F_{ev} , поскольку развитие из этого мутанта новой популяции с более высоким уровнем стационарного химического потенциала может привести к вымиранию предыдущей популяции. Данный вывод очень существен для построения возможных сценариев зарождения жизни на Земле. Действительно, становится очевидным, что возможные “сильные” воздействия на систему (например, типа использованного в классических экспериментах Миллера [17, 24, 30] воздействия ионизирующего или УФ-излучения, электрического разряда и т.п. на модель протоатмосферы) могли приводить к существованию, но лишь кратковременному отклонению системы от термодинамического равновесия и поэтому являлись факторами, инициировавшими не сам процесс естественного отбора, а в основном лишь “мутации” (например, путем присоединения к молекулам уже существующего автокатализатора новых заместителей), обеспечивающие возможность появления новых объектов для такого отбора. Существенно, что поскольку наибольшими шансами на выживание обладают лишь мутанты с уменьшением фактора F_{ev} , то ма-

ловоятно, что выживали (т.е. развивались до стационарного состояния) объекты, получающиеся в результате двух или более последовательных мутаций, первые из которых происходит с увеличением упомянутого фактора и лишь последующие – с его уменьшением.

Это соответствует тому, что на молекулярном уровне естественный отбор возможен лишь в случае “одномоментного” благоприобретения дополнительных свойств, способствующих уменьшению “фактора эволюции” $F_{ев}$. В частности, это, например, означает, что многие из ферментов, адаптированных эволюционирующими автокаталитическими системами, должны были иметь абиогенные, но уже функционирующие аналоги многих простетических центров ныне известных ферментов. Данный вывод в последние годы находит все большее подтверждение при попытках искусственного синтеза функционирующих аналогов таких сложных редокс-ферментов, как кислород-выделяющие центры “фотосистемы II” природного фотосинтеза [31] и негемовые оксигеназы [32, 33].

Можно полагать, что результаты приведенного физико-химического анализа могут оказаться полезными для рассмотрения возможных сценариев и даже моделирования возникновения феномена жизни на Земле в полностью абиогенных системах. При этом наиболее интересен вопрос о том, какая именно из возможных абиогенных автокаталитических систем могла функционировать в природных условиях и тем самым дать старт для пребиотического естественного отбора. Вполне подходящей для моделирования естественного отбора в первичном “пробульоне” является хорошо известная реакция А.М. Бутлерова – синтез широкого набора моно- и олигосахаридных структур в водных растворах бывшего широко доступным на Протоземле формальдегида [30, 34–36]. В присутствии ионов кальция, бария и других широко распространенных в природе неорганических оснований эти реакции имеют черты автокаталитического матричного синтеза [34–36] и происходят в водных растворах в условиях, характерных для поверхности Земли. Более того, известно [36], что снижение (до 10^{-2} моль/л и ниже) концентрации формальдегида благоприятствует более селективному образованию сахаров-гексоз. Это наблюдалось экспериментально в присутствии некоторых гетерогенных катализаторов (например, Al_2O_3) и может служить экспериментальным аргументом в пользу возникновения феномена естественного отбора при уменьшении “объема пищевой ниши”. Более того, экспериментально полученные в [37, 38] (см. также [36]) формальные кинетические зависимости образования мо-

носахаридов C_3 – C_6 удовлетворительно описываются автокаталитическим уравнением

$$dx/dt = k(c_0 - x)(x_0 + x), \quad (13)$$

где c_0 и x_0 – соответственно начальные концентрации формальдегида и конкретного моносахарида (т.е. “затравка” для автокаталитического процесса), x – текущая концентрация продукта реакции, а k – эффективная константа скорости. Очевидно, что эмпирическое уравнение (13) полностью тождественно используемому нами уравнению (4), приводящему при уменьшении параметра c_0 , т.е. “объема пищевой ниши”, к последовательному “вымиранию” некоторых типов автокатализаторов.

В реакционной среде с присутствием кроме формальдегида также аммиака и других химически активных соединений легко происходят “мутации” сахаров-автокатализаторов. Несомненно, что наиболее вероятные пути этих мутаций можно легко установить с помощью экспериментальных приемов бурно развивающейся комбинаторной химии.

То, что синтез сахаров из формальдегида происходит без образования молекул воды (последнее свойственно синтезу белков из аминокислот и, естественно, не способствует по термодинамическим причинам синтезу таких биополимеров в очень разбавленных водных растворах) свидетельствует о возможности рассмотрения реакции Бутлерова в качестве исходной для естественного отбора в природных водах древней Земли. Интересно, что небольшие количества формальдегида, необходимые для автокаталитического синтеза сахаров с последующим естественным отбором автокатализаторов, могли образовываться не только вследствие “сильного физического воздействия” на протоатмосферу Земли электрическими разрядами или УФ-излучением, но и в результате намного более вероятных термокаталитических превращений газов влажной восстановительной и содержавшей большое количество метана протоатмосферы при их контакте с нагретым до $\geq 700^\circ C$ веществом лавы. Действительно, вещество лавы с большим содержанием никеля и железа в восстановительной среде имеет ярко выраженные каталитические свойства для термокаталитического осуществления паровой конверсии метана до синтез-газа и/или формальдегида (последнее – при условии быстрой заделки реагирующей среды влажной реакционной смесью или водой). Продуктами сходных термокаталитических превращений могли быть и иные реакционноспособные “строительные кирпичики” [24, 30, 39] для постепенно эволюционирующих и усложняющихся автокаталитических систем, например, синильная кислота, получаемая в ходе термокаталитической реакции метана и аммиака, и т.п. При этом вызывающая наибольшее количество споров перво-

причина включения в процессы естественного отбора нуклеиновых кислот, являющихся непременным компонентом-переносчиком биологической информации современных живых объектов, могла быть естественным следствием эволюционной "достройки" азотсодержащими фрагментами уже функционировавших в "протобульоне" простейших автокаталитических олигосахаридных систем, возможно, прошедших первичные стадии своей эволюции при достаточно высоких температурах, неприемлемых для белков и нуклеиновых кислот.

Автор искренне признателен А.Г. Дегерменджи и Н.С. Печуркину, плодотворные дискуссии с которыми позволили сформулировать рассматриваемую физико-химическую задачу, В.А. Лихолобову – за указание на реакцию Бутлерова как реальный автокаталитический процесс, имеющий прямое отношение к исследуемой проблеме, а также В.Н. Снытникову – за активное обсуждение вопросов устойчивости рассматриваемых систем.

Работа выполнена при поддержке программ "Ведущие научные школы России" (№ 00-15-97446), "Университеты России" (№ 991065) и NASA (№ WU-NT-99-50).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рубин А.Б. Биофизика, М.: Высшая школа, 1987. Т. 1. 319 с.
2. Термодинамика биологических процессов. Общие положения, конститутивные процессы, диссипативные структуры, некоторые проблемы эволюции / Под ред. А.И. Зотина. М.: Наука, 1976. 278 с.
3. Хазен Ф.М. // Биофизика. 1992. Т. 37. С. 105; 1993. Т. 38. С. 531.
4. Пригожин И. От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985. С. 133.
5. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. М.: Химия, 2000.
6. Эйген М. Самоорганизация материи и эволюция биологических макромолекул. М.: Мир, 1973.
7. Эйген М., Шустер М. Гиперцикл: Принципы самоорганизации молекул. М.: Мир, 1982. 270 с.
8. Эйген М., Винклер Р. Игра жизни. М.: Мир, 1979.
9. Шноль С.Э. Физико-химические факторы биологической эволюции. М.: Наука, 1979. 262 с.
10. Печуркин Н.С., Терсков И.А. Анализ кинетики роста и эволюции микробных популяций (в управляемых условиях). Новосибирск: Наука, 1975. 215 с.
11. Паников Н.С. Кинетика роста микроорганизмов. М.: Наука, 1991.
12. Смешанные проточные культуры микроорганизмов / Под ред. Н.С. Печуркина. Новосибирск: Наука, 1981.
13. Дегерменджи А.Г., Терсков И.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. С. 746.
14. Адамович В.А., Терсков И.А., Дегерменджи А.Г. // Там же. 1987. Т. 295. С. 1236.
15. Адамович В.А., Терсков И.А., Дегерменджи А.Г. // Там же. 1987. Т. 344. С. 830.
16. Адамович В.А., Терсков И.А., Дегерменджи А.Г. // Докл. АН. 1998. Т. 362. С. 134.
17. Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 553.
18. Печуркин Н.С. Энергия и жизнь. Новосибирск: Наука, 1988. 189 с.
19. Пармон В.Н. // Докл. АН. 2000. Т. 377. № 4. С. 510.
20. Пармон В.Н., Окунев А. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. С. 544.
21. Пармон В.Н. Введение в термодинамику неравновесных процессов. Ч. 1 и 2. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1998. 210 с.
22. Parmon V.N. // Catalysis Today. 1999. V. 51. P. 435.
23. Mills I., Cvitas N., Homann K., Kallay N. et al. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry. Oxford: Blackwell, 1993. P. 40.
24. Дикерсон Р.К. // Эволюция. М.: Мир, 1981. С. 67.
25. Parmon V.N. // Colloids Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects. 1999. V. 151. P. 351.
26. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. С. 122.
27. McNeil K.J., Walls D.F. // J. Statist. Phys. 1974. V. 10. P. 439.
28. Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990.
29. Spiegelman S. // Quard. Revs. Biophys. 1971. V. 4. P. 213.
30. Поннамперума С. Происхождение жизни. М.: Мир, 1977. 176 с.
31. Elizarova G.L., Zhidomirov G.V., Parmon V.N. // Catalysis Today. 2000. V. 58. P. 71.
32. Kuzmin A.O., Elizarova G.L., Matvienko L.G. et al. // Mendeleev Comm. 1998. № 6. P. 210.
33. Кузьмин А.О., Елизарова Г.Л., Матвиенко Л.Г. и др. // Докл. АН. 1999. Т. 367. С. 640.
34. Weiss A.H., LaPierre R.B., Shapira J. // J. Catal. 1970. V. 16. P. 332.
35. Likhobolov V.A., Weiss A.H., Sakharov M.M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1978. V. 8. P. 155.
36. Хоменко Т.И., Сахаров М.М., Головина О.А. // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 1079.
37. Крылов О.В., Сияк Ю.Е., Успенская В.А., Шульгина И.Л. // Космическая биология и медицина. 1970. № 1. С. 6.
38. Успенская В.А., Крылов О.В., Сияк Ю.Е. // Там же. 1971. № 4. С. 9.
39. Gabel N.W., Ponnampertuma C. // Nature. 1967. V. 261. P. 453.

ПРИМЕЧАНИЕ ОТ РЕДКОЛЛЕГИИ

Формально рассматриваемая автором модель представляет механизм разветвленной радикально-цепной реакции с линейной гибелью радикалов. Существование таких реакций без участия радикалов маловероятно. Следует отметить, что аналогичные автокаталитические модели с размножением катализатора широко используются в работах И. Пригожина. Однако экспериментальных подтверждений существования таких химических процессов в литературе нет.

В.Н. Пармон указывает, что образование гексоз наблюдалось в присутствии некоторых гетерогенных катализаторов (например, Al_2O_3) и может служить экспериментальным аргументом в пользу возникновения естественного отбора. Это суждение неверно, так как в природе из всех оксидов алюминия встречается только корунд, каталитическая активность которого в реакциях, обсуждаемых в статье В.Н. Пармона, не наблюдалась.

В последнее десятилетие широкое применение компьютеров для моделирования динамики открытых нелинейных диссипативных систем позволило установить (Peter Bak. *How Nature works. The science of self-organized criticality*. Oxford: Oxford University Press. 1997, 212 p.), что эволюция таких систем реализуется через проявление эффектов

интермиттанса (intermittency) – резких нерегулярностей (всплесков, скачков, разрывов производных) на всех пространственно-временных уровнях организации системы, обусловленных (помимо нелинейности и диссипативности) инерционностью фрагментов рассматриваемых систем. Что же касается природных систем, то их эволюция, происходящая в условиях, далеких от термодинамического равновесия, в дополнение к отмеченному “недарвиновскому” характеру еще заведомо нестационарна (в статистическом смысле, когда соответствующие автокорреляторы зависят не только от разности аргументов, но и от интервала усреднения). Исходя из общих соображений, такие заключения могут относиться и к пребиотическим стадиям эволюции, обсуждаемым в статье В.Н. Пармона. Поэтому использование В.Н. Пармоном для моделирования биологических процессов квазиравновесных представлений с введением значений стационарных химических потенциалов участвующих в химических превращениях частиц выглядит ограниченным и, возможно, неадекватным. В то же время в статье содержится ряд идей об особенностях эволюции автокаталитических систем в условиях, близких к равновесным, которые могут быть интересны читателям ЖФХ.

УДК 541.8

СУЩЕСТВУЮТ ЛИ БИНАРНЫЕ РАСТВОРЫ С ДВУМЯ ОБЛАСТЯМИ РАССЛОЕНИЯ?

© 2002 г. А. И. Левинский

Поступила в редакцию 20.02.2001 г.

В работе [1] выведено уравнение, связывающее константы Генри и вторые вириальные коэффициенты бинарного раствора двух жидкостей с зависимостями парциальных давлений паров компонентов от состава раствора:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_1^\circ x \exp\left(\sum_{i=0}^5 a_i x^i\right), \\ p_2 &= p_2^\circ y \exp\left(\sum_{i=0}^5 b_i y^i\right), \end{aligned} \quad (1)$$

где p_1 и p_2 – давления паров компонентов над раствором, p_1° и p_2° – давления паров чистых компонентов, x и y – мольные доли компонентов в растворе, a_i и b_i – коэффициенты полинома, связанные с константами Генри K_1 и K_2 и вторыми вириальными коэффициентами A_1 и A_2 . Если ввести обозначения:

$$\begin{aligned} A &= \ln(K_1/p_1^\circ), \quad B = \ln(K_2/p_2^\circ), \\ \alpha &= A_1/V_1^\circ, \quad \beta = A_2/V_2^\circ, \end{aligned} \quad (2)$$

V_1° и V_2° – мольные объемы чистых компонентов, то для a_i и b_i получим

$$\begin{aligned} a_0 &= A, \\ a_1 &= -2\beta, \\ a_2 &= 12B - 18A + 10\beta - 3\alpha, \\ a_3 &= 44A - 36B + 10\alpha - 18\beta, \\ a_4 &= 36B - 39A + 14\beta - 11\alpha, \\ a_5 &= 12(A - B) + 4(\alpha - \beta), \\ b_0 &= B, \\ b_1 &= -2\alpha, \\ b_2 &= 12A - 18B + 10\alpha - 3\beta, \\ b_3 &= 44B - 36A + 10\beta - 18\alpha, \\ b_4 &= 36A - 39B + 14\alpha - 11\beta, \\ b_5 &= 12(B - A) + 4(\beta - \alpha). \end{aligned} \quad (3)$$

Было показано, что уравнения (1)–(3) хорошо описывают экспериментальные данные, включая

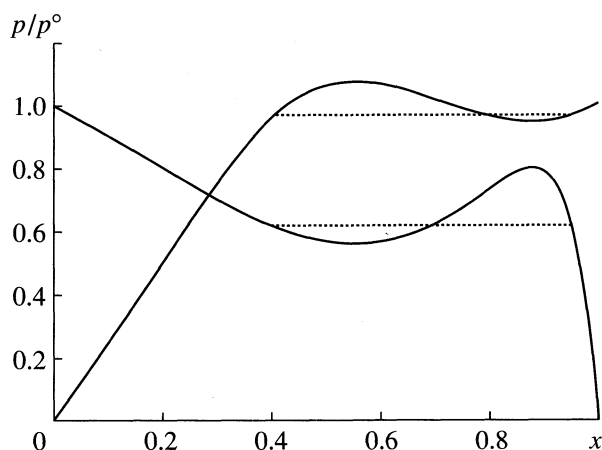


Рис. 1. Экстремальная зависимость $p(x)$, означающая расслоение раствора. Значения параметров: $A = 1$, $B = 3$, $\alpha = 5$, $\beta = 1$; интервал расслоения: $40.68\% < x < 95.09\%$.

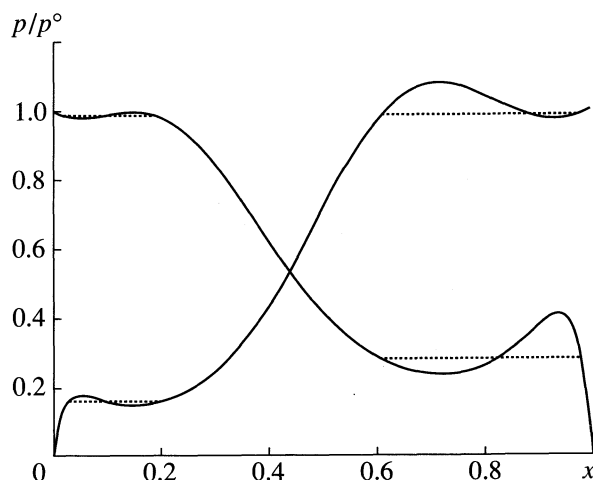


Рис. 2. Две области расслоения. Значения параметров: $A = 2.5$, $B = 3$, $\alpha = 10$, $\beta = 15$; интервалы расслоения: 1) $2.66\% < x < 19.82\%$, 2) $61.21\% < x < 97.97\%$.

расслаивающиеся системы. При некоторых значениях параметров A , B , α и β уравнения предсказывают расслоение. В этом случае зависимость $p(x)$ имеет экстремальный характер (см. рис. 1). Уравнения позволяют также вычислить область расслоения, исходя из следующих соображений: давление пара каждого компонента на левой границе интервала расслоения равно его значению на правой границе (пунктирные линии на рис. 1).

При исследовании параметрической чувствительности уравнений (1)–(3) неожиданно оказалось, что при некоторых значениях параметров

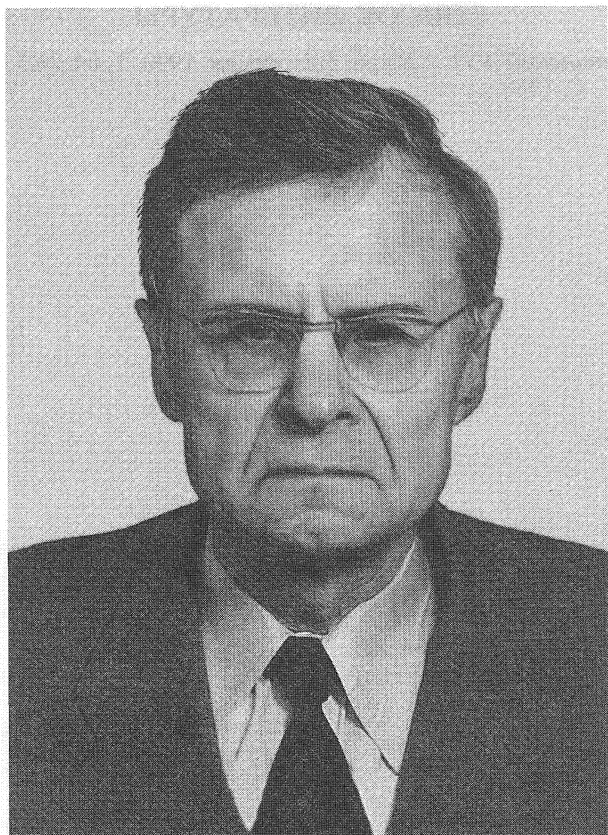
кривые $p(x)$ имеют два локальных максимума (см. рис. 2), свидетельствующих о наличии двух областей расслоения. Мне не приходилось слышать о существовании бинарных систем с двумя областями расслоения. Если бы такие системы удалось наблюдать на практике, это было бы подтверждением справедливости уравнений (1)–(3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Левинский А.И. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1388.

ПЕТР ПАВЛОВИЧ ШОРЫГИН

(к 90-летию со дня рождения)



Петр Павлович Шорыгин родился в Москве 16 августа 1911 г. в семье известного русского химика-органика, профессора Павла Полуктovichа Шорыгина.

П.П. Шорыгин окончил школу в 1928 г., а 1934 г. закончил курс обучения в Военно-химической академии. Интерес к физической химии и оптическим методам исследования молекул привел его в 1938 г. в лабораторию строения молекул Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова. В этой лаборатории совместно с группой молодых химиков – М.В. Волькенштейном, В.М. Татевским, Н.Д. Соколовым и др., он вел активную исследовательскую работу, результаты которой дали немаловажный вклад в физическую химию. Именно здесь П.П. Шорыгин начал свои исследования в области спектроскопии комбинационного рассеяния света, первые результаты которых были обобщены в его кандидатской диссертации в 1942 г. Особое внимание

в этой работе было обращено на интенсивность линий комбинационного рассеяния света, ее связь со строением молекулы и зависимость от частоты возбуждающего света. Дальнейшая более углубленная разработка этой тематики и полученные новые результаты позволили П.П. Шорыгину защитить в 1949 г. докторскую диссертацию под названием “Распределение энергии в спектрах комбинационного рассеяния света”.

Еще в 1945 г. П.П. Шорыгин разработал полуклассическую теорию комбинационного рассеяния света, предсказавшую ряд новых эффектов. Так, были сформулированы условия появления вторичного излучения молекулами, сочетающего признаки рассеяния света и резонансной флуоресценции. Эти результаты были подтверждены прямыми экспериментами. Установлены взаимосвязи между фундаментальными молекулярно-оптическими явлениями поглощения света, рассеяния света и резонансной флуоресценцией.

В 1947 г. П.П. Шорыгиным было открыто явление резонансного комбинационного рассеяния света. Это открытие относится к числу наиболее значительных достижений отечественной науки, оно внесено в Государственный реестр открытий СССР. В 1976 г. лауреат Нобелевской премии профессор Г. Герцберг, оценивал вклад П.П. Шорыгина в современную молекулярную спектроскопию, отметил, что “Шорыгин не только открыл эффект, но он также предложил первое теоретическое осмысление этого эффекта на базе квантовой механики”. Исследования эффекта резонансного комбинационного рассеяния света после его открытия стали на несколько десятилетий вперед ведущими темами многочисленных международных конференций по строению молекул и молекулярной спектроскопии, в которых П.П. Шорыгин участвовал в качестве лектора на пленарных заседаниях.

Работа в НИФХИ им. Л.Я. Карпова продолжалась до 1960 г. Однако еще в 1952 г. президент Академии наук предложил П.П. Шорыгину организовать оптическую лабораторию в новом Институте органической химии Академии наук, которой он руководит и поныне.

Упомянутые выше работы П.П. Шорыгина отмечены Государственной премией СССР, именными премиями Академии наук (премии имени А.Н. Баха и Д.И. Менделеева), орденами и меда-

лями, международными научными грантами и грантами Российского фонда фундаментальных исследований. В 1981 г. П.П. Шорыгин избран членом-корреспондентом Академии наук, а в 1991 г. – почетным членом Российской академии естественных наук.

Значительную часть последних достижений П.П. Шорыгина и его коллег представляют приложения спектроскопии и квантово-химических методов к исследованию строения молекул различных классов органических соединений. При этом были установлены механизмы ряда важных органических реакций. Особое место занимают исследования по проблемам трансформации света мо-

лекулами, которые решаются с использованием как классической, так и квантово-механической теорий. В настоящее время профессор П.П. Шорыгин и его сотрудники способны успешно решать сложные задачи молекулярной спектроскопии. Наиболее важные результаты работ П.П. Шорыгина на протяжении более 60 лет публиковались в “Журнале физической химии”.

Редакционная коллегия “Журнала физической химии” от имени научной общественности поздравляет юбиляра, выдающегося физикохимика нашей страны, и желает ему доброго здоровья, счастья и новых творческих достижений.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 75, 2001 г.

- Абаренков И.В. 1628–1637 (1485–1493)
Абаржи И.И. 102–106 (94–98)
Абдулагатов И.М. 263–266 (208–211)
Абраменков А.В. 467–473, 1454–1460, 1642–1650, 1968–1971, 1992–1996 (401–407, 1325–1331, 1498–1505, 1804–1807, 1827–1831)
Абукаис А. 238–244 (183–189)
Аввакумов Е.Г. 1115–1117 (1007–1009)
Авзянова Е.В. 1225–1231 (1107–1112)
Аксельрод Б.М. 1821–1824 (1667–1670)
Алапишвили М.Г. 1771–1774 (1619–1621)
Александров Ю.А. 2099–2100 (1930–1931)
Алексеева А.Н. 648–651 (568–571)
Алексеева М.В. 1095–1098 (988–991)
Алешин В.А. 1374–1377 (1246–1249)
Алиев А.Р. 485–488 (418–421)
Алимжанов М.И. 1190–1195 (1073–1078)
Аллахвердов Г.Р. 1138–1139, 1843–1845 (1029–1030, 1688–1690)
Алуна Р. 1952–1955, 2101–2103 (1788–1791, 1932–1934)
Алфимов М.В. 1856–1860 (1701–1705)
Алымова А.Т. 1072–1076 (965–969)
Альпер Г.А. 870–872, 1022–1024 (775–777, 917–919)
Альтшулер Г.Н. 695–699, 2097–2098, 2237–2241 (615–619, 1928–1929, 2057–2061)
Альтшулер О.Г. 2237–2241 (2057–2061)
Амелин А.Н. 810–814 (720–723)
Амелькин С.В. 1721–1722 (1574–1575)
Андреев Ю.Я. 689–694 (609–614)
Аникеев В.И. 1387–1393, 1394–1402 (1259–1265, 1266–1273)
Антипин А.В. 763–767 (681–685)
Антипин В.А. 763–767 (681–685)
Антонова Н.А. 425–429 (360–364)
Аристов Ю.И. 902–906 (806–810)
Артюхов В.Я. 1143–1150 (1034–1040)
Астапов А.В. 810–814 (720–723)
Атякшева Л.Ф. 369–371, 2256–2259 (310–312, 2076–2078)
Ахалбедашвили Л.Г. 1771–1774 (1619–1621)
Ахметова Ж.Т. 1750–1754 (1598–1602)

Бабин Ю.В. 661–664 (581–584)
Багинский А.В. 831–833 (739–741)
Бадмаева И.А. 924–929, 2249–2255 (828–833, 2069–2075)
Баев А.К. 67–69, 1182–1184 (59–61, 1065–1067)
Бажан Л.В. 1782–1786 (1628–1632)
Баженова Е.В. 891–896 (796–800)

Бажина А.М. 1569–1572 (1429–1432)
Базаев А.Р. 263–266 (208–211)
Базаев Э.А. 263–266 (208–211)
Базанов М.И. 2294–2295, 2296–2297 (2112–2113, 2114–2115)
Базаров И.П. 598–603 (520–524)
Байдаков В.Г. 27–32, 33–37, 1597–1600 (21–26, 27–31, 1455–1458)
Балынский А.В. 700–702 (620–622)
Барабанов В.П. 1049–1052 (943–945)
Барабанов И.Р. 1068–1071 (961–964)
Барбов А.В. 1674–1678 (1528–1532)
Бардина И.А. 510–513, 1461–1464 (442–445, 1332–1335)
Батаев В.А. 1454–1460 (1325–1331)
Батищева Е.К. 1684–1690 (1538–1543)
Батыршин Н.Н. 1378–1382 (1250–1254)
Бацанов С.С. 754–756 (672–674)
Башлыков Д.С. 840–842 (747–749)
Безруков Е.В. 234–237 (179–182)
Бейгул Н.А. 1465–1468 (1336–1339)
Бейлерян Н.М. 1077–1081 (970–974)
Бейлина Д.С. 1292–1295, 2025–2029 (1172–1175, 1860–1863)
Беккер Е.Г. 57–62 (49–54)
Белаш В.П. 110–115 (103–108)
Белашенко Д.К. 89–96, 453–460, 885–890 (81–88, 387–394, 790–795)
Белова В.В. 2093–2096 (1924–1927)
Бельский В.К. 538–544 (467–472)
Беляев В.В. 937–944, 1088–1094 (841–848, 981–987)
Белякова Л.А. 1296–1301 (1176–1181)
Бенько Е.М. 57–62, 2081–2085, 2086–2092 (49–54, 1912–1916, 1917–1923)
Бердоносков С.С. 1723–1724 (1576–1577)
Березин Г.И. 1742–1745 (1590–1593)
Березин Д.Б. 1370–1373 (1242–1245)
Березин М.Б. 1370–1373 (1242–1245)
Березина Н.П. 1697–1701 (1550–1554)
Благоволин П.П. 1531–1532 (1397–1398)
Богатырев В.Л. 1306–1309 (1185–1187)
Болдырев В.В. 1283–1291, 1880–1885, 2071–2080, 2174–2179 (1163–1171, 1723–1727, 1903–1911, 1997–2001)
Болотов В.Н. 735–741 (653–659)
Болталин А.И. 238–244 (183–189)
Болталиня О.В. 5–18 (1–13)
Болтачев Г.Ш. 27–32, 33–37, 1597–1600 (21–26, 27–31, 1455–1458)
Бондарев Н.В. 2142–2149 (1966–1972)
Бондаренко В.Е. 2063–2067 (1896–1899)

- Бондаренко Н.Ф. 1221–1224 (1966–1972)
 Бондарь Л.А. 1679–1683 (1533–1537)
 Бордонский Г.С. 930–932 (834–836)
 Борисов И.М. 815–824 (724–732)
 Борисов С.М. 2057–2062 (1890–1895)
 Бородулина М.В. 1333–1334 (1210–1211)
 Боронин А.И. 1759–1765 (1607–1613)
 Борщенская Т.И. 2222–2225 (2042–2045)
 Бохонов Б.Б. 1880–1885 (1723–1727)
 Бочкарев А.В. 1713–1716, 1850–1855 (1566–1569)
 Брандт Н.Н. 1033–1038 (928–932)
 Братчикова И.Г. 717–720, 914–918 (636–639, 818–822)
 Брежнева Т.А. 2217–2221 (2037–2041)
 Бродская Е.Н. 703–709, 1846–1849 (623–628, 1691–1694)
 Брун-Цеховой А.Р. 1891–1894 (1733–1736)
 Брыкина Г.Д. 107–109 (99–102)
 Брюхова Е.В. 1978–1982 (1814–1817)
 Буданова Е.М. 1310–1313, 1837–1842 (1188–1191, 1682–1687)
 Булавченко А.И. 1684–1690 (1538–1543)
 Буравцев В.Н. 1832–1836 (1677–1681)
 Бурылев Б.П. 945–947, 1125–1128 (849–851, 1016–1019)
 Бучаченко А.А. 400–406, 1409–1415 (336–342, 1280–1287)
 Бушкова О.В. 594–597 (516–519)
 Быкова Т.А. 604–607 (525–528)
 Бычкова В.А. 919–923, 2212–2216 (823–827, 2032–2036)
 Бычковский П.М. 312–317, 1702–1707 (255–260, 1555–1560)
 Бяков В.М. 1662–1666 (1517–1521)
- Вакштейн М.С. 342–347 (284–288)
 Валинурова Э.Р. 1465–1468 (1336–1339)
 Валув А.А. 665–669 (585–589)
 Валяшко В.М. 996–1006, 1269–1277 (892–901, 1149–1157)
 Варварин А.М. 1296–1301 (1176–1181)
 Варущенко Р.М. 1351–1359 (1223–1231)
 Васильев В.В. 2057–2062 (1890–1895)
 Васильев В.П. 590–593, 1007–1011, 2068–2070, 2180–2183 (512–515, 902–906, 1900–1902, 2002–2005)
 Васильева В.И. 139–144 (131–136)
 Ватолин Н.А. 1169–1177, 2150–2158, 2159–2164 (1052–1060, 1973–1981, 1982–1987)
 Ватутина И.В. 1072–1076 (965–969)
 Ваховская З.С. 1935–1937 (1771–1773)
 Ведмидь Л.Б. 1122–1124 (1014–1015)
 Вейцман Э.В. 348–351 (289–292)
 Венката Надх Р. 229–233 (174–178)
 Веридусова В.В. 1560–1565 (1420–1425)
 Веселков А.Н. 879–884, 2184–2188 (784–789, 2006–2010)
 Веселков Д.А. 879–884, 2184–2188 (784–789, 2006–2010)
 Виленский А.И. 2278–2282 (2096–2100)
- Виноградов В.А. 891–896 (796–800)
 Витинг Л.М. 1115–1117 (1007–1009)
 Власенко Е.В. 685–688 (605–608)
 Власова И.В. 761–762 (679–680)
 Власова Н.Н. 1296–1301 (1176–1181)
 Водопьянова Л.А. 919–923, 2212–2216 (823–827, 2032–2036)
 Водянкина О.В. 75–78, 234–237, 974–977, 1759–1765 (67–70, 179–182, 872–874, 1607–1613)
 Воейков В.Л. 1584–1590 (1443–1448)
 Волков А.В. 590–593, 752–753, 2294–2295, 2296–2297 (512–515, 670–671, 2112–2113, 2114–2115)
 Воробьев П.Н. 608–611 (529–532)
 Ворожейкин И.А. 2099–2100 (1930–1931)
 Воронова Г.А. 75–78, 234–237 (179–182)
 Воронова М.И. 2202–2205 (2023–2026)
 Воронцова И.К. 318–322 (261–265)
 Воротынцев В.М. 129–133 (121–125)
 Восель С.В. 1956–1962 (1792–1798)
 Вотяков Е.В. 721–726 (640–645)
 Встовский Г.В. 1895–1899, 1963–1967 (1737–1741, 1799–1803)
 Вусихис А.С. 1914–1916 (1755–1757)
 Вьюгин А.И. 1140–1142 (1031–1033)
- Габриелян Л.С. 1792–1794 (1638–1640)
 Гавриленко М.А. 1120–1121, 1132–1134, 1864–1866 (1012–1013, 1023–1025, 1709–1711)
 Гавриленко Н.А. 1132–1134, 1135–1137 (1023–1025, 1026–1028)
 Гаврилов Л.Е. 2260–2265 (2079–2083)
 Гавричев К.С. 1012–1016, 1017–1021 (907–911, 912–916)
 Гагарин С.Г. 675–678, 2196–2201 (595–598, 2017–2022)
 Гайдук В.И. 1425–1429 (1297–1302)
 Гайнутдинов И.И. 1283–1291 (1163–1171)
 Гайнутдинов Р.В. 2278–2282 (2096–2100)
 Галанов С.И. 1766–1770 (1614–1618)
 Гальперин Л.Н. 1335–1339 (1212–1216)
 Галямов Б.Ш. 1525–1527 (1391–1393)
 Гарбер Н.Г. 1132–1134, 1135–1137 (1023–1025, 1026–1028)
 Гасанов Д.Р. 1314–1319 (1192–1196)
 Гафуров М.М. 485–488 (418–421)
 Гелис В.М. 1068–1071 (961–964)
 Герасимов Г.Н. 366–368, 538–544 (307–309, 467–472)
 Гинзбург А.С. 885–890 (790–795)
 Гиричев Г.В. 2202–2205 (2023–2026)
 Глазов В.М. 644–647, 1246–1253, 1735–1741 (564–567, 1127–1133, 1583–1589)
 Гнусин Н.П. 1697–1701 (1550–1554)
 Годовиков И.А. 2030–2036 (1864–1870)
 Годунов И.А. 467–473, 1454–1460, 1642–1650, 1992–1996 (401–407, 1325–1331, 1498–1505, 1827–1831)
 Голиков Ю.В. 1122–1124 (1014–1015)
 Головкин А.В. 622–629 (543–550)
 Головкова Л.П. 1296–1301 (1176–1181)

- Голубков В.В. 1821–1824 (1667–1670)
Голубчиков О.А. 757–758 (675–676)
Голушина Л.Н. 1012–1016, 1017–1021 (907–911, 912–916)
Гольева В.Е. 1383–1386 (1255–1258)
Гончаров В.Б. 854–859 (760–765)
Горбаткина Ю.А. 2206–2211 (2027–2031)
Горбацевич О.Б. 604–607 (525–528)
Горбенко О.Ю. 731–734 (650–652)
Горболетова Г.Г. 590–593, 1007–1011, 2180–2183 (512–515, 902–906, 1900–1902, 2002–2005)
Горболетова Г.Г. 2068–2070 (?)
Горбунов В.Е. 1012–1016, 1017–1021 (907–911, 912–916)
Горшенев В.Н. 1058–1062 (951–955)
Горшков В.С. 568–572 (496–500)
Горячева Т.В. 761–762 (679–680)
Гостикин В.П. 70–74, 1573–1578 (62–66, 1433–1437)
Грапп Г. 2242–2248 (2062–2068)
Грановский А.А. 1409–1415 (1280–1287)
Графутин В.И. 1662–1666 (1517–1521)
Грибов Л.А. 83–88, 290–293, 573–576, 679–684, 1403–1408, 1638–1641, 1775–1781 (75–80, 234–236, 501–504, 599–604, 1274–1279, 1494–1497, 1622–1627)
Григоренко Б.Л. 400–406 (336–342)
Григорчук О.В. 139–144 (131–136)
Григорьев Г.А. 1138–1139, 1843–1845 (1029–1030, 1688–1690)
Григорьев Ю.М. 834–839 (742–746)
Григорьева Г.А. 2008–2010, 2290–2291, 2292–2293 (1843–1845, 2108–2109, 2110–2111)
Григорьева О.Б. 2048–2052 (1881–1885)
Гридчин С.Н. 2294–2295 (2112–2113)
Гришина Е.П. 648–651 (568–571)
Громов В.В. 742–745, 840–842 (660–663, 747–749)
Грязнов В.М. 380–384, 1723–1724 (321–325, 1576–1577)
Гуменецкий В.В. 1782–1786 (1628–1632)
Гуревич В.М. 1012–1016, 1017–1021 (907–911, 912–916)
Гуревич К.Б. 521–530 (452–460)
Гуренцов В.И. 1068–1071 (961–964)
Гуриков Ю.В. 1221–1224 (1103–1106)
Гусев А.И. 1553–1559 (1413–1419)
Гусманов А.А. 815–824 (724–732)

Давитулиани И.П. 1771–1774 (1619–1621)
Давлятшин Д.И. 294–302, 1440–1447 (237–245, 1312–1318)
Давыдов А.А. 1766–1770 (1614–1618)
Давыдов Р.М. 1077–1081 (970–974)
Дакар Г.М. 271–276, 656–660 (215–220, 576–580)
Данилин В.Н. 24–26 (18–20)
Даутов А.С. 492–496 (425–429)
Де Марэ Ж.Р. 1968–1971 (1804–1807)
Деев М.М. 356–360 (297–301)
Дейнека Г.Б. 1025–1032 (920–927)
Демин А.А. 145–148 (137–140)
Демин В.Н. 1717–1718 (1570–1571)

Демина О.А. 1697–1701 (1550–1554)
Денисов Н.Т. 421–424 (356–359)
Диденкулов И.Н. 374–379 (315–320)
Димова Л.М. 1719–1720 (1572–1573)
Дмитриев А.В. 1872–1875 (1716–1719)
Дмитриев А.Н. 1914–1916 (1755–1757)
Дмитриева Л.Н. 2016–2020 (1851–1855)
Дмитриева Н.Г. 608–611 (529–532)
Долгов Е.К. 1992–1996 (1827–183)
Долгоносков А.М. 391–399, 1813–1820, 2002–2007 (327–335, 1659–1666, 1837–1842)
Долин С.П. 978–984 (875–880)
Доманов М.М. 372–373 (313–314)
Домрачев Г.А. 374–379 (315–320)
Донкпеган С.К. 149–152, 897–901 (141–144, 801–805)
Дорожкин С.В. 1948–1951 (1784–1787)
Досумов К. 425–429 (360–364)
Досумов К.Д. 44–49 (37–42)
Доценко С.П. 24–26 (18–20)
Дрибинский В.Л. 630–635 (551–556)
Дричко Н.В. 2037–2042 (1871–1875)
Дробот Н.Ф. 891–896 (796–800)
Дрозд С.Н. 933–936 (837–840)
Дружинина А.И. 1351–1359 (1223–1231)
Дружков Н.О. 1063–1067 (956–960)
Дудоров А.Г. 991–995 (887–891)
Дуров В.А. 1618–1627, 1927–1934 (1476–1484, 1763–1770)
Дымант Л.Н. 879–884 (784–789)
Дышин А.А. 870–872 (775–777)
Дэвис Д.Б. 879–884, 2184–2188 (784–789, 2006–2010)
Дятлов В.А. 891–896 (796–800)

Евстигнеев М.П. 879–884 (784–789)
Егоров Е.Н. 1333–1334 (1210–1211)
Егорова Г.Д. 1239–1245 (1120–1126)
Егорова Е.М. 149–152 (141–144)
Едильбаева С.Т. 759–760 (677–678)
Елисеева Т.В. 545–548 (473–476)
Емельяненко В.Н. 204–210, 1543–1546 (150–155, 1403–1406)
Емельянов В.А. 1082–1087 (975–980)
Еремина Н.С. 1135–1137 (1026–1028)
Ермакова А. 1387–1393, 1394–1402 (1259–1265, 1266–1273)
Ершов Б.Г. 1430–1434 (1303–1306)
Ефремов П.В. 250–256 (195–201)

Жексембаева З.Т. 44–49 (37–42)
Железная Т.А. 735–741 (653–659)
Железной С.А. 735–741 (653–659)
Железняков В.В. 1972–1977 (1808–1813)
Жиганов А.Н. 991–995 (887–891)
Жидкова Л.К. 497–504 (430–436)
Жизневский В.М. 1782–1786 (1628–1632)
Жилинская Е.А. 238–244 (183–189)

- Жорин В.А. 1825–1831 (1671–1676)
 Жуковский В.М. 594–597 (516–519)
 Журавлев В.И. 1258–1262, 1263–1268 (1138–1142, 1143–1148)
 Журавлева Т.С. 356–360, 2063–2067 (297–301, 1896–1899)
 Жуховицкий Д.И. 1159–1168 (1043–1051)
- Забродин В.А. 1335–1339 (1212–1216)
 Завьялов С.А. 1525–1527 (1391–1393)
 Загладько Е.А. 2283–2287 (2101–2105)
 Зайков Ю.П. 1759–1765 (1607–1613)
 Зайцев А.И. 1746–1749 (1594–1597)
 Зайцева Е.А. 549–552 (1966–1972)
 Зайцева И.С. 2142–2149 (1966–1972)
 Закамская Н.Л. 1972–1977 (1808–1813)
 Закиров Д.Р. 752–753, 2294–2295, 2296–2297 (670–671, 2112–2113, 2114–2115)
 Замуруев О.В. 2226–2232 (2046–2052)
 Занина А.С. 2249–2255 (2069–2075)
 Зарцын И.Д. 727–730, 1500–1503 (646–649, 1368–1371)
 Захаров А.Г. 2202–2205 (2023–2026)
 Захаров М.А. 2189–2195 (2011–2016)
 Захаров Н.А. 481–484, 948–950, 2093–2096 (415–417, 852–854, 1924–1927)
 Захарова Т.В. 481–484 (415–417)
 Захарченко Н.И. 985–990, 1755–1758 (881–886, 1603–1606)
 Зашквара О.В. 1750–1754 (1598–1602)
 Зеленин О.Ю. 583–585, 794–799 (505–507, 705–710)
 Земцова М.Н. 2048–2052 (1881–1885)
 Зи-Ченг-Тан 1351–1359 (1223–1231)
 Зибарев П.В. 124–128, 1482–1485 (117–120, 1351–1354)
 Зломанов В.П. 1717–1718 (1570–1571)
 Зникина О.В. 1861–1863 (1706–1708)
 Золкина Н.К. 1843–1845 (1688–1690)
 Зяблов А.Н. 545–548 (473–476)
- Иванов А.А. 907–913 (811–817)
 Иванов А.В. 342–347 (284–288)
 Иванов А.И. 2242–2248 (2062–2068)
 Иванов Е.Ю. 1880–1885 (1723–1727)
 Иванова-Мумжиева В.Г. 2206–2211 (2027–2031)
 Ивановская К.Е. 2099–2100 (1930–1931)
 Ивлев Д.В. 79–82 (71–74)
 Игнатов А.В. 1374–1377 (1246–1249)
 Идиатуллин З.Ш. 352–355 (293–296)
 Имшенник В.К. 505–509, 1832–1836 (437–441, 1677–1681)
 Исаев П.П. 1872–1875 (1716–1719)
 Исаева Г.А. 1872–1875 (1716–1719)
- Кабакова Е.Н. 2142–2149 (1966–1972)
 Кабанов А.А. 361–363, 746–748 (302–304, 664–666)
 Кабанов И.А. 1723–1724 (1576–1577)
 Казаков В.П. 763–767 (533–537)
 Казаков С.В. 612–616 (533–537)
- Казакова С.А. 665–669 (585–589)
 Казначеев А.В. 120–123, 727–730, 1500–1503, 1861–1863 (113–116, 646–649, 1368–1371, 1706–1708)
 Калинин Ю.К. 1963–1967 (1799–1803)
 Калинина А.П. 283–289 (227–233)
 Калининчев А.И. 333–341, 1492–1499, 2016–2020 (276–283, 1361–1367, 1851–1855)
 Камелова Г.П. 1566–1568 (1426–1428)
 Каплун А.Б. 2135–2141 (1959–1965)
 Капуцкий Ф.Н. 312–317, 1702–1707 (255–260, 1555–1560)
 Каранкевич Е.Г. 2212–2216 (2032–2036)
 Карасев В.Е. 1808–1812 (1654–1658)
 Карелина В.В. 568–572 (496–500)
 Карпенко Л.В. 1697–1701 (1550–1554)
 Карпов И.Н. 1856–1860 (1701–1705)
 Карпов С.И. 323–328, 2016–2020 (266–271, 1851–1855)
 Карякин Н.В. 1190–1195, 1566–1568 (1073–1078, 1426–1428)
 Касенов Б.К. 759–760 (677–678)
 Кауль А.Р. 731–734 (650–652)
 Кашаев Р.С. 352–355 (293–296)
 Кедрина Н.Ф. 1963–1967, 2206–2211 (1799–1803, 2027–2031)
 Кекелидзе Н.П. 1771–1774 (1619–1621)
 Келлерман Д.Г. 568–572 (496–500)
 Кемнитц Э. 1232–1238 (1113–1119)
 Кировская И.А. 1310–1313, 1837–1842 (1188–1191, 1682–1687)
 Кирсанов М.П. 1912–1913 (1753–1754)
 Кирьянова Т.В. 538–544 (467–472)
 Киселев М.Г. 79–82, 446–452 (71–74, 380–386)
 Киселев М.Р. 481–484 (415–417)
 Китаев Л.Е. 521–530 (452–460)
 Климова И.Н. 110–115 (103–108)
 Ключев В.А. 481–484, 948–950 (852–854)
 Князев А.А. 1856–1860 (1701–1705)
 Князев А.С. 234–237 (179–182)
 Князева А.А. 974–977 (872–874)
 Князева Е.Е. 238–244 (183–189)
 Ковалева В.В. 57–62 (49–54)
 Ковалева Н.В. 510–513, 1461–1464 (442–445, 1332–1335)
 Коваленко Ю.А. 1983–1987 (1818–1822)
 Коваль Л.М. 1569–1572 (1429–1432)
 Ковба М.Л. 1935–1937 (1771–1773)
 Кодинцев В.В. 879–884 (784–789)
 Кожевникова Н.М. 116–119, 2104–2106 (109–112, 1935–1937)
 Козлов И.Л. 1254–1257 (1134–1137)
 Козлов Ю.Н. 630–635, 865–869, 1533–1535 (551–556, 770–774, 1399–1401)
 Козлова Н.В. 366–368, 538–544 (307–309, 467–472)
 Козыркин Б.И. 1566–1568 (1426–1428)
 Кокорин А.И. 907–913 (811–817)
 Колдунов В.В. 1584–1590 (1443–1448)
 Колесов Ю.Р. 1335–1339 (1212–1216)

- Колкер А.М. 446–452 (380–386)
Колосницын В.С. 430–434 (365–369)
Колосова Е.А. 2233–2236 (2053–2056)
Колотинская Е.В. 333–341, 1492–1499 (276–283, 1361–1367)
Колтунов К.Ю. 2249–2255 (2069–2075)
Колядина О.А. 1320–1323 (1197–1200)
Комаров В.Н. 497–504, 562–567 (430–436, 490–495)
Комиссаров В.Д. 245–249 (190–194)
Кононов Д.С. 1584–1590 (1443–1448)
Констанчук И.Г. 1880–1885 (1723–1727)
Копылов В.Б. 1045–1048 (939–942)
Копылова В.Д. 810–814 (720–723)
Коренман Я.И. 1072–1076, 2021–2024 (965–969, 1856–1859)
Кормилец В.И. 110–115 (103–108)
Корноухов В.Н. 1068–1071 (961–964)
Коробко А.П. 933–936 (837–840)
Кортаева З.А. 283–289 (227–233)
Космамбетова Г.Р. 44–49 (37–42)
Костенко Н.Б. 945–947, 1125–1128 (849–851, 1016–1019)
Костровский В.Г. 2071–2080 (1903–1911)
Котов В.В. 1867–1871 (1712–1715)
Котова Д.Л. 1292–1295, 2025–2029 (1172–1175, 1860–1863)
Кочергина Л.А. 583–585, 590–593, 794–799, 1007–1011, 2068–2070, 2180–2183 (505–507, 512–515, 705–710, 902–906, 1900–1902, 2002–2005)
Кочкин И.В. 461–466, 1988–1991 (395–400, 1823–1826)
Кошечев С.В. 1759–1765 (1607–1613)
Кравченко Т.А. 134–138 (126–130)
Краснова Т.А. 1912–1913 (1753–1754)
Крашенинников С.В. 933–936 (837–840)
Кренев В.А. 891–896 (796–800)
Крицкая Е.Б. 945–947, 1125–1128 (849–851, 1016–1019)
Кропачева Т.Н. 2081–2085, 2086–2092 (1912–1916, 1917–1923)
Кручинин В.Н. 924–929 (828–833)
Крылов С.Д. 930–932 (834–836)
Крылова И.В. 731–734 (650–652)
Крысанов В.А. 134–138 (126–130)
Крысанова Т.А. 2025–2029 (1860–1863)
Крюченкова Н.Г. 1333–1334 (1210–1211)
Куваева З.И. 919–923, 2212–2216 (823–827, 2032–2036)
Кудашева Ф.Х. 1465–1468 (1336–1339)
Кудин В.Г. 1178–1181 (1061–1064)
Кудин Л.С. 825–830, 967–973, 1547–1552 (733–738, 865–871, 1407–1412)
Кудряшов И.А. 1232–1238 (1113–1119)
Кузина С.И. 1486–1491 (1355–1360)
Кузнецов Б.В. 1039–1044 (933–938)
Кузнецова Л.В. 2011–2015 (1846–1850)
Кузнецова Т.А. 1333–1334, 2030–2036 (1210–1211, 1864–1870)
Кузьмин М.Г. 474–480 (408–414)
Кулагина Т.Г. 1201–1205, 1560–1565, 2165–2173 (1084–1088, 1420–1425, 1988–1996)
Куликов Б.А. 267–270, 1591–1596 (212–214, 1449–1454)
Куликова Н.В. 267–270, 1591–1596 (212–214, 1449–1454)
Куликова Т.И. 1063–1067 (956–960)
Куприянов Л.Ю. 1525–1527 (1391–1393)
Купряжкин А.Я. 991–995 (887–891)
Курамшина Г.М. 461–466, 1667–1673, 1988–1991 (395–400, 1522–1527, 1823–1826)
Курбатова С.В. 2048–2052, 2233–2236 (1881–1885, 2053–2056)
Курдюмов С.С. 1891–1894 (1733–1736)
Курина Л.Н. 75–78, 234–237, 974–977, 1759–1765, 1766–1770 (67–70, 179–182, 872–874, 1607–1613, 1614–1618)
Курко Д. 238–244 (183–189)
Кустов А.В. 277–282 (221–226)
Кустов Л.М. 1679–1683 (1533–1537)
Кутырев А.Е. 689–694 (609–614)
Куценко Н.П. 897–901 (801–805)
Кучин А.В. 2242–2248 (2062–2068)
Кушнер Т.М. 1196–1200, 1324–1330, 1515–1521 (1079–1083, 1201–1207, 1382–1387)
Кырбасова Т.В. 700–702 (620–622)
Лаврушина Ю.А. 907–913 (811–817)
Лагунов А.С. 1082–1087 (975–980)
Ланин С.Н. 685–688 (605–608)
Лантушенко А.О. 2184–2188 (2006–2010)
Ланшина Л.В. 271–276 (215–220)
Ларионов О.Г. 2278–2282 (2096–2100)
Лебедев Б.В. 604–607, 775–793, 1201–1205, 1560–1565, 2165–2173 (525–528, 687–704, 1084–1088, 1420–1425, 1988–1996)
Лебедев С.А. 538–544 (467–472)
Лебедева Н.Ш. 1140–1142 (1031–1033)
Левакова И.В. 933–936 (837–840)
Левин М.Н. 1886–1890 (1728–1732)
Леденкова М.Ю. 685–688 (605–608)
Лейкин Ю.А. 700–702 (620–622)
Леканова Т.Л. 1365–1369 (1237–1241)
Леонидов И.А. 568–572 (496–500)
Леонтьев Л.И. 1914–1916 (1755–1757)
Лермонтов А.С. 63–66 (55–58)
Летникова А.Ф. 1895–1899 (1737–1741)
Лефедова О.В. 70–74, 1573–1578 (62–66, 1433–1437)
Лещев С.М. 1802–1807 (1648–1653)
Лилеев А.С. 250–256, 257–262 (195–201, 202–207)
Лирова Б.И. 594–597 (516–519)
Лифанова Н.В. 1258–1262, 1263–1268 (1138–1142, 1143–1148)
Лобода А.А. 1278–1282 (1158–1162)
Логутенко Л.С. 661–664 (581–584)
Ломакин Л.А. 1335–1339 (1212–1216)
Лопаткин А.А. 1053–1057 (946–950)
Лось Е.Б. 267–270, 1591–1596 (212–214, 1449–1454)

- Лукин М.В. 1674–1678 (1528–1532)
 Лукьянчикова И.А. 870–872 (775–777)
 Лунд А. 710–716 (629–635)
 Лунин В.В. 57–62, 63–66, 1579–1583 (49–54, 55–58, 1438–1442)
 Лунина Е.В. 514–520 (446–451)
 Лускина С.Л. 234–237 (179–182)
 Луцки В.И. 850–853 (757–759)
 Лыгин В.И. 2107–2110 (1938–1941)
 Львова Н.Ю. 2233–2236 (2053–2056)
 Любимов Ю.А. 1340–1342 (1217–1219)
 Ляпунов К.М. 831–833 (739–741)
 Ляшенко Д.Ю. 1296–1301 (1176–1181)
 Лященко А.К. 250–256, 257–262 (195–201, 202–207)
- Магомедбеков Э.П. 1850–1855 (1695–1700)
 Магомедов К.М. 263–266 (208–211)
 Мазо Г.Н. 1232–1238 (1113–1119)
 Майер Г.В. 1143–1150 (1034–1040)
 Майкова С.В. 1782–1786 (1628–1632)
 Майстренко В.Н. 1465–1468 (1336–1339)
 Мак-Каллум Р.В. 199–203 (145–149)
 Макаренко Н.П. 1063–1067 (956–960)
 Макаров А.В. 1190–1195 (1073–1078)
 Макеева И.В. 38–43 (32–36)
 Макитра Р.Г. 2283–2287 (2101–2105)
 Максимов Ю.В. 1832–1836 (1677–1681)
 Малкова А.С. 1717–1718 (1570–1571)
 Малышев В.М. 129–133 (121–125)
 Мальцева Э.С. 407–413 (343–348)
 Мамаев В.М. 661–664 (581–584)
 Мамедов Т.Н. 1662–1666 (1517–1521)
 Мамедов Э.М. 50–56 (43–48)
 Мамлеева Н.А. 57–62, 2081–2085, 2086–2092 (49–54, 1912–1916, 1917–1923)
 Мамонтов М.Н. 800–806 (711–716)
 Мансуров З.А. 1750–1754 (1598–1602)
 Мансурова Р.М. 1750–1754 (1598–1602)
 Мануковская А.Н. 2043–2047 (1876–1880)
 Манько Л.Ю. 1049–1052 (943–945)
 Маргулис И.М. 553–561, 1917–2120 (481–489, 1758–1761)
 Маргулис М.А. 553–561, 1917–2120 (481–489, 1758–1761)
 Маркарян Ш.А. 1792–1794 (1638–1640)
 Марков В.Ю. 5–18 (1–13)
 Марцинковский А.В. 24–26 (18–20)
 Матвеев В.К. 1258–1262, 1263–1268 (1138–1142, 1143–1148)
 Матвеев Н.Н. 1886–1890 (1728–1732)
 Матвеева М.В. 323–328, 2016–2020 (266–271, 1851–1855)
 Матковская Т.А. 1138–1139 (1029–1030)
 Матюшин В.М. 1302–1305 (1182–1184)
 Матюшин М.В. 1302–1305 (1182–1184)
 Мацкевич Н.И. 199–203 (145–149)
 Медведев А.В. 1409–1415 (1280–1287)
 Мессов У. 1095–1098 (988–991)
 Мехдиев И.Г. 749–751 (667–669)
 Мечковский С.А. 2222–2225 (2042–2045)
- Мешалкин А.Б. 2135–2141 (1959–1965)
 Мидяна Г.Г. 2283–2287 (2101–2105)
 Минаев Б.Ф. 1278–1282 (1158–1162)
 Минакова Т.С. 1569–1572 (1429–1432)
 Минеев С.Д. 1012–1016, 1017–1021 (907–911, 912–916)
 Миргород Ю.А. 417–420 (352–355)
 Миронова С.А. 421–424 (356–359)
 Мирочник А.Г. 1808–1812 (1654–1658)
 Мисуркин И.А. 356–360, 2063–2067 (297–301, 1896–1899)
 Митрофанова А.Н. 57–62, 2081–2085, 2086–2092 (49–54, 1912–1916, 1917–1923)
 Митыпов Б.Б. 116–119, 2104–2106 (109–112, 1935–1937)
 Михайленко О.И. 1320–1323 (636–639, 818–822, 1788–1791, 1932–1934)
 Михайлов А.И. 1486–1491 (1355–1360)
 Михайлов Д.А. 815–824 (724–732)
 Михайловский К.В. 1140–1142 (1031–1033)
 Михалев О.И. 1856–1860 (1701–1705)
 Михаленко И.И. 717–720, 914–918, 1952–1955, 2101–2103 (636–639, 818–822, 1788–1791, 1932–1934)
 Михейкин И.Д. 318–322 (261–265)
 Михина И.А. 2217–2221 (2037–2041)
 Мишустин А.И. 435–438 (370–373)
 Мозговой А.Г. 2288–2289 (2106–2107)
 Моисеев Г.К. 1169–1177, 2150–2158, 2159–2164 (1052–1060, 1973–1981, 1982–1987)
 Моисеева С.А. 1504–1510 (1372–1378)
 Мойсов Л.П. 945–947, 1125–1128 (849–851, 1016–1019)
 Мокроусов Г.М. 1132–1134, 1135–1137 (1023–1025, 1026–1028)
 Мокрушина Л.В. 1095–1098 (988–991)
 Мокшина Н.Я. 2043–2047 (1876–1880)
 Монаенкова А.С. 1374–1377 (1246–1249)
 Мороз Э.М. 710–716 (629–635)
 Морозов В.А. 303–311 (246–254)
 Мосиенко Б.А. 364–365 (305–306)
 Москвин Л.Н. 329–332 (272–275)
 Моталов В.Б. 967–973, 1547–1552 (865–871, 1407–1412)
 Мошинский А.И. 1416–1424 (1288–1296)
 Музафаров А.М. 604–607 (525–528)
 Муйдинов М.Р. 1486–1491 (1355–1360)
 Мурзахметов К.Т. 1759–1765 (1607–1613)
 Муринов Ю.И. 1320–1323, 1601–1604 (1197–1200, 1459–1462)
 Мурыгин Г.И. 1759–1765 (1607–1613)
 Мустафин Е.С. 759–760 (677–678)
 Мчедlishvili Б.В. 2278–2282 (2096–2100)
 Мэнион Д. 1387–1393 (1259–1265)
 Мясищева Г.Г. 1662–1666 (1517–1521)
- Нагиев Т.М. 50–56 (43–48)
 Назаров А.М. 245–249 (190–194)
 Наумов В.Н. 199–203 (145–149)
 Нейман А.Я. 2119–2134 (1945–1958)
 Некрасов В.В. 1314–1319 (1192–1196)
 Некрасов К.А. 991–995 (887–891)
 Немухин А.В. 400–406 (336–342)
 Немцева М.П. 70–74 (62–66)

- Нестеренко П.Н. 342–347, 617–621 (284–288, 538–542)
Низова Г.В. 865–869 (770–774)
Никитин Ю.С. 510–513, 685–688, 1461–1464 (442–445, 605–608, 1332–1335)
Никитина Г.Е. 757–758 (675–676)
Никитина М.В. 951–952 (855–856)
Никитский А.В. 1515–1521 (1382–1387)
Никифоров М.Ю. 870–872, 1022–1024 (775–777, 917–919)
Никифорова Е.С. 145–148 (137–140)
Николаев П.Н. 598–603 (520–524)
Ничипоров Ф.Г. 1662–1666 (1517–1521)
Новик Н.П. 1802–1807 (1648–1653)
Новиков С.С. 1766–1770 (1614–1618)
Новиков Ю.Н. 1058–1062 (951–955)
Новичихин С.В. 1832–1836 (1677–1681)
Новожилов А.А. 1258–1262 (1138–1142)
Новосадов Б.К. 1988–1991 (1823–1826)
Новоселов Н.П. 1254–1257 (1134–1137)
Ногтева В.В. 199–203 (145–149)
Норман Г.Э. 665–669 (585–589)
Носков С.Ю. 446–452 (380–386)
Носкова О.А. 891–896 (796–800)
Нугманов А.М. 1983–1987 (1818–1822)

Овчаренко Е.О. 139–144 (131–136)
Овчинников А.А. 1058–1062 (951–955)
Овчинникова Н.А. 891–896 (796–800)
Огден Дж.С. 294–302, 1440–1447 (237–245, 1312–1318)
Онищук В.И. 1802–1807 (1648–1653)
Опарин Р.Д. 873–878 (778–783)
Опейда И.А. 843–849 (750–756)
Оранская Е.И. 505–509 (437–441)
Орловский В.П. 948–950 (852–854)
Орос Г.Ю. 735–741, 2043–2047 (653–659, 1876–1880)
Осин С.Б. 294–302, 1440–1447 (237–245, 1312–1318)
Осипов А.И. 1909–1911 (1750–1752)
Остапова Е.В. 695–699 (615–619)
Остроушко А.А. 257–262 (202–207)

Павлова Л.М. 644–647, 1246–1253, 1735–1741 (564–567, 1127–1133, 1583–1589)
Павлюхин Ю.Т. 1283–1291 (1163–1171)
Палицкая Т.А. 257–262 (202–207)
Панкина Г.В. 63–66 (55–58)
Панкратьев Ю.Д. 902–906 (806–810)
Панченко Ю.Н. 1968–1971 (1804–1807)
Папукова К.П. 145–148 (137–140)
Паренаго О.П. 1891–1894 (1733–1736)
Парфенюк Е.В. 1615–1617 (1473–1475)
Патракеев М.В. 568–572 (496–500)
Пашанова Н.А. 1370–1373 (1242–1245)
Пашин С.Ф. 1944–1947 (1780–1783)
Пашина С.В. 1938–1943 (1774–1779)
Пашинкин А.С. 1717–1718 (1570–1571)
Пашенко К.П. 2107–2110 (1938–1941)
Пелипец О.В. 2202–2205 (2023–2026)

Пентин Ю.А. 461–466, 1667–1673, 1988–1991 (395–400, 1522–1527, 1823–1826)
Пергушов В.И. 860–864, 907–913 (766–769, 811–817)
Перегончая О.В. 1867–1871 (1712–1715)
Перегудов Ю.С. 810–814 (720–723)
Перепелкова Т.И. 489–491 (422–424)
Петвиашвили Д.Г. 1771–1774 (1619–1621)
Петров Л.А. 1759–1765 (1607–1613)
Петрова Е.И. 2048–2052 (1881–1885)
Петроченкова Н.В. 1808–1812 (1654–1658)
Пилипенко О.С. 2256–2259 (2076–2078)
Пиотровская Е.М. 703–709, 1846–1849 (623–628, 1691–1694)
Пирумян Г.П. 1077–1081 (970–974)
Пискарев И.М. 1997–2001 (1832–1836)
Погребной А.М. 825–830, 967–973, 1547–1552 (733–738, 865–871, 1407–1412)
Подзорова Л.И. 840–842 (747–749)
Подлипская Т.Ю. 1684–1690 (1538–1543)
Подосенова Н.Г. 2037–2042 (1871–1875)
Полиотов А.А. 2071–2080 (1903–1911)
Полторах О.М. 369–371, 549–552, 2256–2259 (310–312, 477–480, 2076–2078)
Полубояров В.А. 283–289 (227–233)
Поляков В.Б. 1012–1016, 1017–1021 (907–911, 912–916)
Полякова М.В. 622–629 (543–550)
Полянский Н.Б. 1723–1724 (1576–1577)
Пономарев Г.В. 1787–1791 (1633–1637)
Попов Ю.А. 439–445, 1099–1104, 1105–1114, 2266–2272, 2273–2277 (374–379, 992–997, 998–1006, 2084–2090, 2091–2095)
Попова А.А. 1374–1377 (1246–1249)
Попова Е.Л. 366–368 (307–309)
Попова Н.М. 44–49, 425–429 (37–42, 360–364)
Попова Т.Л. 199–203 (145–149)
Попович М.П. 1579–1583 (1438–1442)
Постникова Г.Б. 1504–1510 (1372–1378)
Постнова И.В. 1795–1801 (1641–1647)
Поташников Ю.М. 850–853 (757–759)
Потешонкова Т.А. 608–611 (529–532)
Прибылов А.А. 891–896, 1742–1745 (796–800, 1590–1593)
Прибылов Ал.А. 1469–1475 (1340–1345)
Прибылов Ан.А. 1469–1475 (1340–1345)
Присяжнюк А.В. 661–664 (581–584)
Проскурина О.В. 218–224, 407–413 (163–169, 343–348)
Процайло Л.В. 2283–2287 (2101–2105)
Прусов А.Н. 2202–2205 (2023–2026)
Пряхин А.Н. 57–62, 2081–2085, 2086–2092 (49–54, 1912–1916, 1917–1923)
Псху З.В. 1952–1955, 2101–2103 (1788–1791, 1932–1934)
Пурмаль А.П. 1533–1536 (1399–1401)
Пуртов П.А. 1956–1962 (1792–1798)
Пучков Л.В. 218–224, 407–413 (163–169, 343–348)
Пыщев А.И. 1383–1386 (1255–1258)

- Рахакришнамурти П.С. 229–233 (174–178)
 Разумовский С.Д. 225–228 (170–173)
 Раков К.В. 825–830 (733–738)
 Раменская Л.М. 648–651 (568–571)
 Расулов С.Н. 1511–1514 (1379–1381)
 Рахманова Т.А. 1039–1044 (933–938)
 Рахманько Е.М. 2222–2225 (2042–2045)
 Ревина А.А. 149–152 (141–144)
 Редченко А.А. 1719–1720 (1572–1573)
 Резницкий Л.А. 414–416, 1129–1131, 1331–1332, 1360–1364, 2111–2112, 2298–2299 (49–351, 1020–1022, 1208–1209, 1232–1236, 1942–1943, 2116–2117)
 Ремизов А.Б. 1378–1382 (1250–1254)
 Ремпель С.В. 1553–1559 (1413–1419)
 Репинский С.М. 924–929, 2249–2255 (828–833, 2069–2075)
 Роганов Г.Н. 204–210, 1543–1546 (150–155, 1403–1406)
 Родина А.Е. 1717–1718 (1570–1571)
 Родинков О.В. 329–332 (272–275)
 Родыгин Ю.Л. 374–379 (315–320)
 Рожкова Н.Н. 1963–1967 (1799–1803)
 Рожнова О.И. 1292–1295 (1172–1175)
 Розанов И.Г. 1759–1765 (1607–1613)
 Романко Т.В. 1601–1604 (1459–1462)
 Романовский Б.В. 238–244 (183–189)
 Ромм И.П. 489–491 (422–424)
 Рошина Т.М. 521–530 (452–460)
 Рудаков А.М. 1435–1439, 1610–1614 (1307–1311, 1468–1472)
 Рудаков О.Б. 735–741 (653–659)
 Румянцев А.В. 218–224, 407–413, 1206–1211 (163–169, 343–348, 1089–1093)
 Рябикин Ю.А. 1750–1754 (1598–1602)
 Рябков М.В. 604–607, 2165–2173 (525–528, 1988–1996)
 Рябков Ю.И. 1365–1369 (1237–1241)
- Саакян А.С. 461–466 (395–400)
 Сабиров А. 271–276 (215–220)
 Савельев Г.И. 1662–1666 (1517–1521)
 Савин В.В. 1302–1305 (1182–1184)
 Саденова М.А. 425–429 (360–364)
 Сазонов А.Б. 1850–1855 (1695–1700)
 Сакиев С.Н. 1511–1514 (1379–1381)
 Сакодынская И.К. 1033–1038 (928–932)
 Саланов А.Н. 1759–1765 (1607–1613)
 Самойленко В.Н. 1759–1765 (1607–1613)
 Самойлов С.А. 1850–1855 (1695–1700)
 Самойлова Н.Н. 545–548 (473–476)
 Самойлова Р.И. 710–716 (629–635)
 Сапата О.-Л. 717–720, 914–918 (818–822)
 Сапожникова Л.А. 695–699 (615–619)
 Сапунов В.В. 1239–1245 (1120–1126)
 Саришвили Ц.Г. 1771–1774 (1619–1621)
 Саркисов Г.Н. 1185–1189 (1068–1072)
 Саркисян А.Р. 1077–1081 (970–974)
 Сасс А.С. 425–429 (360–364)
 Саунин Е.И. 742–745 (660–663)
 Сафонова Е.Ф. 735–741, 2217–2221 (653–659, 2037–2041)
 Сафронова С.С. 1569–1572 (1429–1432)
 Саха С. 1105–1114 (998–1006)
- Сашина Е.С. 1254–1257 (1134–1137)
 Свешникова Л.Л. 924–929, 2249–2255 (828–833, 2069–2075)
 Свиташева С.Н. 924–929 (828–833)
 Седов В.М. 2037–2042 (1871–1875)
 Селеменев В.Ф. 120–123, 323–328, 545–548, 652–655, 727–730, 735–741, 1292–1295, 1500–1503, 1605–1609, 1861–1863, 1867–1871, 2008–2010, 2011–2015, 2016–2020, 2025–2029, 2043–2047, 2217–2221, 2290–2291, 2292–2293 (113–116, 266–271, 473–476, 572–575, 646–649, 653–659, 1172–1175, 1368–1371, 1463–1467, 1706–1708, 1712–1715, 1843–1845, 1846–1850, 1851–1855, 1860–1863, 1876–1880, 2037–2041, 2108–2109, 2110–2111)
 Селивановский Д.А. 374–379 (315–320)
 Семейкин А.С. 757–758, 1370–1373, 2296–2297 (675–676, 1242–1245, 2114–2115)
 Семин А.Г. 535–537 (464–466)
 Семин Г.К. 535–537, 1978–1982 (464–466, 1814–1817)
 Серафимов Л.А. 1196–1200 (1079–1083)
 Сергиевский В.В. 1435–1439, 1610–1614 (1307–1311, 1468–1472)
 Серебренников Л.В. 622–629 (543–550)
 Середенко В.В. 1755–1758 (1603–1606)
 Серов Ю.М. 1723–1724 (1576–1577)
 Сиам Сундар Б. 229–233 (174–178)
 Сивожелезов В.С. 1504–1510 (1372–1378)
 Сидоров Л.Н. 5–18 (1–13)
 Синькевич А.В. 1802–1807 (1648–1653)
 Сковородько С.Н. 2288–2289 (2106–2107)
 Сколис Ю.Я. 1938–1943, 1944–1947 (1774–1779, 1780–1783)
 Скочиллов Р.А. 1378–1382 (1250–1254)
 Скрипов В.П. 670–674 (590–594)
 Славинская Г.В. 652–655, 1605–1609 (572–575, 1463–1467)
 Сливкин А.М. 2217–2221 (2037–2041)
 Слижов Ю.Г. 1120–1121, 1864–1866 (1012–1013, 1709–1711)
 Слободчикова Н.В. 430–434 (365–369)
 Смирнов Г.И. 1719–1720 (1572–1573)
 Смирнова Н.А. 1095–1098, 1448–1453 (988–991, 1319–1324)
 Соболев А.Е. 850–853 (757–759)
 Соболева И.В. 474–480 (408–414)
 Сойка В. 2174–2179 (1997–2001)
 Соколова Е.П. 1448–1453 (1319–1324)
 Соколова Л.А. 44–49 (37–42)
 Солдатов В.С. 919–923, 2212–2216 (823–827, 2032–2036)
 Солиев Л. 1212–1216 (1094–1098)
 Соловьев С.Н. 761–762, 951–952 (679–680, 855–856)
 Соловьева А.Б. 1787–1791, 1963–1967, 2206–2211 (1633–1637, 1799–1803, 2027–2031)
 Сорокин Н.И. 1118–1119, 1528–1530 (1010–1011, 1394–1396)
 Соцкая Н.В. 134–138 (126–130)
 Спиридонов В.П. 461–466, 1988–1991 (395–400, 1823–1826)
 Споршева Т.М. 1365–1369 (1237–1241)
 Ставинская О.Н. 505–509 (437–441)
 Ставицкая С.С. 1691–1696 (1544–1549)

- Станкус С.В. 831–833 (739–741)
Старобинец Г.Л. 312–317, 1702–1707, 2222–2225 (255–260, 1555–1560, 2042–2045)
Стахеев А.Ю. 1679–1683 (1533–1537)
Сташ А.И. 538–544 (467–472)
Степанов Н.Ф. 400–406, 1409–1415 (336–342, 1280–1287)
Стерхов Н.В. 531–534, 1708–1712, 2053–2056 (461–463, 1561–1565, 1886–1889)
Стефен А. 2273–2277 (2091–2095)
Столяров Ю.Ю. 1138–1139, 1843–1845 (1029–1030, 1688–1690)
Стоянова О.Ф. 2008–2010, 2290–2291, 2292–2293 (1843–1845, 2108–2109, 2110–2111)
Страшила Н.Ю. 2021–2024 (1856–1859)
Стукалина Н.Г. 1296–1301 (1176–1181)
Стунжас П.А. 374–379 (315–320)
Суворин В.А. 1591–1596 (1449–1454)
Суворова И.А. 1378–1382 (1250–1254)
Судавцова В.С. 1178–1181 (1061–1064)
Судакова Н.Н. 75–78 (67–70)
Суздалев И.П. 1832–1836 (1677–1681)
Сулейман Б. 757–758 (675–676)
Сулейманов Е.В. 1190–1195 (1073–1078)
Супрун В.Я. 843–849 (750–756)
Суслов И.А. 1656–1661 (1511–1516)
Суханов Л.П. 1972–1977 (1808–1813)
Сухов Н.Л. 1430–1434 (1303–1306)
- Такач Л. 2174–2179 (1997–2001)
Талицких С.К. 38–43 (32–36)
Тарабузов П.Г. 129–133 (121–125)
Тарасов Ю.И. 461–466, 1988–1991 (395–400, 1823–1826)
Тарасова Т.И. 700–702 (620–622)
Тарковская И.А. 1691–1696 (1544–1549)
Телешов Э.Н. 366–368 (307–309)
Терешин О.Г. 1618–1627, 1927–1934 (1476–1484, 1763–1770)
Терещенко О.Е. 924–929 (828–833)
Тессман А.Б. 342–347 (284–288)
Тимашев С.Ф. 840–842, 1787–1791, 1895–1899, 1900–1908 (747–749, 1633–1637, 1737–1741, 1742–1749)
Тимофеева В.А. 1963–1967, 2206–2211 (1799–1803, 2027–2031)
Типикин Д.С. 1876–1879 (1720–1722)
Титов А.А. 199–203 (145–149)
Титов С.В. 356–360, 2063–2067 (297–301, 1896–1899)
Титова С.Г. 1122–1124 (1014–1015)
Тифлова Л.А. 1374–1377 (1246–1249)
Тихомирова Т.И. 617–621 (538–542)
Тихонов М.Б. 1206–1211 (1089–1093)
Тихонов Н.А. 492–496 (425–429)
Товбин Ю.К. 497–504, 562–567, 721–726 (430–436, 490–495, 640–645)
Токарев М.М. 902–906 (806–810)
Токмачев А.М. 1656–1661 (1511–1516)
Толкачев Н.Н. 1679–1683 (1533–1537)
Толмачев А.М. 1333–1334, 2030–2036 (1210–1211, 1864–1870)
- Топоров Ю.П. 481–484, 948–950 (415–417, 852–854)
Торгов В.Г. 1684–1690 (1538–1543)
Тотчасов Е.Д. 870–872, 1022–1024 (775–777, 917–919)
Тохадзе И.К. 1448–1453 (1319–1324)
Трахтенберг Л.И. 366–368, 538–544, 978–984 (307–309, 467–472, 875–880)
Тростин В.Л. 1190–1195 (1073–1078)
Тростин В.Н. 873–878 (778–783)
Троценко А.В. 586–589 (508–511)
Трубицин В.Ю. 110–115 (103–108)
Тупицын И.И. 1628–1637 (1485–1493)
Тютюнник А.П. 594–597 (516–519)
- Уваров А.В. 1909–1911 (1750–1752)
Уварова М.И. 107–109 (99–102)
Улитин М.В. 1573–1578, 1674–1678 (1433–1437, 1528–1532)
Уракаев Ф.Х. 2174–2179 (1997–2001)
Урусова М.А. 996–1006, 1269–1277 (892–901, 1149–1157)
Усачева Т.М. 1258–1262, 1263–1268 (1138–1142, 1143–1148)
Успенская И.А. 1935–1937 (1771–1773)
Ушакова О.И. 1912–1913 (1753–1754)
- Фадеев С.И. 1394–1402 (1266–1273)
Фадеева В.И. 617–621 (538–542)
Файзуллин М.З. 670–674, 807–809 (590–594, 717–719)
Фараджев Э.Г. 50–56 (43–48)
Федотова М.В. 873–878 (778–783)
Федяева О.Н. 695–699, 2097–2098 (615–619, 1928–1929)
Фиалко Е.Ф. 854–859 (760–765)
Филимонов В.Н. 2226–2232 (2046–2052)
Финкельштейн Л.Д. 110–115 (103–108)
Фионов А.В. 514–520 (446–451)
Фирсов В.Г. 1662–1666 (1517–1521)
Фирсов Г.И. 1082–1087 (975–980)
Фирсова Л.А. 1068–1071 (961–964)
Фирсова Л.Ю. 1983–1987 (1818–1822)
Фокеев А.А. 978–984 (875–880)
Фомин В.А. 2288–2289 (2106–2107)
Фролова Г.И. 199–203 (145–149)
Фунтиков Ю.В. 1662–1666 (1517–1521)
- Халатур П.Г. 38–43 (32–36)
Хализов А.Ф. 1225–1231 (1107–1112)
Хамизов Р.Х. 492–496 (425–429)
Ханефт А.В. 19–23 (14–17)
Хапов Ю.И. 924–929 (828–833)
Харлампиди Х.Э. 1378–1382 (1250–1254)
Харланов А.Н. 514–520 (446–451)
Харькин В.С. 250–256 (195–201)
Хасаншин И.В. 967–973 (865–871)
Хёне Х. 891–896 (796–800)
Ходяков А.А. 742–745 (660–663)
Холькин А.И. 2093–2096 (1924–1927)
Хоменко Е.М. 1278–1282 (1158–1162)

- Хохлов В.Ю. 120–123, 727–730, 1500–1503, 1861–1863, 2011–2015 (113–116, 646–649, 1368–1371, 1706–1708, 1846–1850)
- Хохлов С.Л. 1759–1765 (1607–1613)
- Хохлова О.Н. 2011–2015 (1846–1850)
- Храмов Д.А. 1012–1016, 1017–1021 (907–911, 912–916)
- Хрящевский А.В. 617–621 (538–542)
- Хурсан С.Л. 245–249, 815–824, 1225–1231 (190–194, 724–732, 1107–1112)
- Цветков В.В. 149–152, 897–901 (141–144, 801–805)
- Цветков Е.Н. 1978–1982 (1814–1817)
- Цветков Ю.Д. 710–716 (629–635)
- Цейтлин Б.М. 1425–1429 (1297–1302)
- Цыганков В.С. 1522–1524 (1388–1390)
- Чайникова Е.М. 245–249 (190–194)
- Чарыков Н.А. 1206–1211, 1821–1824 (1089–1093, 1667–1670)
- Челюскина Т.В. 1324–1330 (1201–1207)
- Череменская О.В. 1787–1791 (1633–1637)
- Черепанов А.Н. 283–289 (227–233)
- Черкасов В.К. 1063–1067 (956–960)
- Чернавский П.А. 63–66 (55–58)
- Черников В.В. 583–585 (505–507)
- Чернова Н.И. 612–616 (533–537)
- Чернова О.М. 1370–1373 (1242–1245)
- Черновьянц М.С. 1383–1386 (1255–1258)
- Черноруков Н.Г. 1190–1195 (1073–1078)
- Чишков В.П. 531–534, 1708–1712, 2053–2056 (461–463, 1561–1565, 1886–1889)
- Чижов П.Е. 834–839 (742–746)
- Чикишев А.Ю. 1033–1038 (928–932)
- Чувелева Э.А. 1068–1071 (961–964)
- Чувылкин Н.Д. 1656–1661 (1511–1516)
- Чуканов Н.В. 834–839 (742–746)
- Чуркина А.Ю. 1351–1359 (1223–1231)
- Чухрай Е.С. 369–371, 549–552 (310–312, 477–480)
- Шабалина С.Г. 24–26 (18–20)
- Шабловский Я.О. 1217–1220 (1099–1102)
- Шаврин С.В. 1914–1916 (1755–1757)
- Шапошник В.А. 139–144 (131–136)
- Шарапов В.М. 2260–2265 (2079–2083)
- Шаркина Н.О. 1178–1181 (1061–1064)
- Шаронова Л.В. 2037–2042 (1871–1875)
- Шахматкин Б.А. 1821–1824 (1667–1670)
- Шварцберг М.С. 2249–2255 (2069–2075)
- Шевельков В.Ф. 622–629 (543–550)
- Шевченко А.П. 1651–1655 (1506–1510)
- Шевченко В.С. 2174–2179 (1997–2001)
- Шейна Л.В. 430–434 (365–369)
- Шейман В.М. 1566–1568 (1426–1428)
- Шепеленко Т.С. 124–128, 1482–1485 (117–120, 1351–1354)
- Шергина С.И. 2249–2255 (2069–2075)
- Шерешовец В.В. 1225–1231 (1107–1112)
- Шестаков А.С. 735–741 (653–659)
- Шестаков А.Ф. 421–424 (356–359)
- Шибанова М.А. 1832–1836 (1677–1681)
- Шилов И.Ю. 1618–1627, 1927–1934 (1476–1484, 1763–1770)
- Шкилев В.П. 1476–1481 (1346–1350)
- Шкутина И.В. 2008–2010, 2290–2291, 2292–2293 (1843–1845, 2108–2109, 2110–2111)
- Шленский О.Ф. 636–643 (557–563)
- Шлёнский О.Ф. 211–217 (156–162)
- Шония Н.К. 521–530 (452–460)
- Шорунов С.В. 1263–1268 (1143–1148)
- Шпигун О.А. 107–109, 907–913 (99–102, 811–817)
- Шпильрайн Э.Э. 2288–2289 (2106–2107)
- Шульпин Г.Б. 865–869 (770–774)
- Шутова Г.В. 1196–1200 (1079–1083)
- Щипунов Ю.А. 1795–1801 (1641–1647)
- Эльтеков Ю.А. 97–101 (89–93)
- Эльтекова Н.А. 97–101 (89–93)
- Юркштович Т.Л. 312–317, 1702–1707 (255–260, 1555–1560)
- Ягодковский В.Д. 149–152, 897–901, 914–918, 1952–1955, 2101–2103 (141–144, 801–805, 818–822, 1788–1791, 1932–1934)
- Яковлев Н.Н. 467–473, 1642–1650, 1992–1996 (401–407, 1498–1505, 1827–1831)
- Якупов М.З. 1225–1231 (1107–1112)
- Якушко В.Т. 1759–1765 (1607–1613)
- Янович Е.А. 1068–1071 (961–964)
- Яновский Ю.А. 924–929 (828–833)
- Янусова Л.Г. 2249–2255 (2069–2075)
- Яшин Я.И. 1063–1067 (956–960)
- Яшкин С.Н. 2233–2236 (2053–2056)
- Авторский указатель к тому 74 за 2000 г. 153
- Содержание к тому 74 за 2000 г. 164
- Виктор Григорьевич Березкин (к 70-летию со дня рождения) 768 (686)
- Памяти Николая Николаевича Семенова (1896–1986) 953 (857)
- К сведению читателей и авторов 955 (859)
- Владимир Всеволодович Громов (к 70-летию со дня рождения) 1151 (1041)
- Юрий Андреевич Пентин (К 75-летию со дня рождения) 1343 (1220)
- Академик Виталий Иосифович Гольданский (1923–2001) 1725 (1578)
- Памяти Виталия Иосифовича Гольданского 1727 (1580)
- Василий Михайлович Глазов (1931–2000) 1728 (1581)
- Владимир Михайлович Грязнов (1922–2001) 2300 (2118)
- Памяти профессора Льва Александровича Николаева 2302 (2120)
- К сведению читателей и авторов 2304 (859)

СОДЕРЖАНИЕ к ТОМУ 75 за 2001 г.

Номер 1

Давление насыщенного пара и энтальпия сублимации фуллеренов

В. Ю. Марков, О. В. Болтали, Л. Н. Сидоров

5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Оценка нормальной составляющей скорости роста ядер свинца при термическом разложении азидов свинца

А. В. Ханефти

19

Фазовые диаграммы бинарных систем насыщенных жирных кислот

В. Н. Данилин, С. П. Доценко, А. В. Марцинковский, С. Г. Шабалина

24

Свойства плоской межфазной границы жидкость–пар газонасыщенных растворов

В. Г. Байдаков, Г. Ш. Болтачев

27

Свойства искривленной межфазной границы жидкость–пар газонасыщенных растворов

В. Г. Байдаков, Г. Ш. Болтачев

33

Расчет критических параметров *n*-алканов

с использованием уравнения Орнштейна–Цернике в PRISM-приближении

И. В. Макеева, С. К. Талицких, П. Г. Халатур

38

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Исследование Mn/Al_2O_3 -катализаторов методами

температурно-программированного восстановления и термодесорбции кислорода

Н. М. Попова, Г. Р. Космамбетова, Л. А. Соколова, Э. Т. Жексембаева, К. Д. Досумов

44

Окисление метана в метанол пероксидом водорода под давлением

Т. М. Нагиев, Э. Г. Фараджев, Э. М. Мамедов

50

Окисление озоном лигносульфоната натрия в водных растворах

В. В. Ковалева, Н. А. Мамлеева, Е. М. Бенько, Е. Г. Беккер,

А. Н. Митрофанова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин

57

Исследование восстановления метаном оксида никеля

на различных носителях методом температурно-программируемой реакции

П. А. Чернавский, А. С. Лермонтов, Г. В. Панкина, В. В. Лунин

63

Кинетика термораспада тетраэтилолова

А. К. Баев

67

Влияние растворителя на кинетику каталитической гидрогенизации

замещенных нитро- и азобензолов на скелетном никеле

О. В. Лефедова, В. П. Гостикин, М. П. Немцева

70

Взаимодействие кислорода и этиленгликоля с поверхностью серебряных катализаторов

О. В. Водянкина, Г. А. Воронова, Л. Н. Курина, Н. Н. Судакова

75

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Сольвофобные эффекты в смеси метанол–гептан

Д. В. Ивлев, М. Г. Киселев

79

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

К вопросу о поиске путей химических реакций изомеризации и их энергий активации

Л. А. Грибов

83

Расчет характеристик жидкого олова по дифракционным данным

Д. К. Белащенко

89

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Описание адсорбции ароматических углеводородов из водных растворов активированными углями с помощью уравнений теории объемного заполнения микропор

Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

97

Локально-неравновесные процессы сорбции в бипористых средах при учете влияния входного сопротивления

И. И. Абаржи

102

Адсорбция окта-4,5-карбоксифталоцианина и его комплексов с металлами в системе вода–диметилформамид–неполярный адсорбент

Г. Д. Брыкина, М. И. Уварова, О. А. Шнигун

107

Изменение электронной структуры меди при окислении в процессе адсорбции

В. П. Белаиш, И. Н. Климова, В. И. Кормилец, В. Ю. Трубицин, Л. Д. Финкельштейн

110

Сорбция иттрия природным морденитсодержащим туфом

Б. Б. Митылов, Н. М. Кожевникова

116

Прогнозирование ионообменных равновесий в трехкомпонентной системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме–тирозин–триптофан

В. Ю. Хохлов, А. В. Казначеев, В. Ф. Селеменев

120

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Полярность и термостабильность сополимеров стирола–дивинилбензола, модифицированных нитрованием при воздействии радиационных излучений

Т. С. Шепеленко, П. В. Зибарев

124

Расчет коэффициента распределения примесей при образовании газовых гидратов в гексафториде серы

В. М. Воротынцев, В. М. Малышев, П. Г. Тарабуров

129

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Потенциал медьсодержащего редоксита

Т. А. Кравченко, Н. В. Соцкая, В. А. Крысанов

134

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Измерение коэффициентов диффузии в ионообменных мембранах методом лазерной интерферометрии

В. И. Васильева, В. А. Шапошник, О. В. Григорчук, Е. О. Овчаренко

139

Влияние асимметрии распределения зарядов белковой глобулы на процесс сорбции белков карбоксильным сетчатым полиэлектролитом

А. А. Демин, К. П. Папукова, Е. С. Никифорова

145

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние способа приготовления серебряного золя на состояние его частиц

С. К. Донкпеган, В. В. Цветков, В. Д. Ягдовский, А. А. Ревина, Е. М. Егорова

149

Авторский указатель к тому 74 за 2000 г.

153

Содержание к тому 74 за 2000 г.

164

Номер 2

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические характеристики $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

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

199

Термодинамика изомеризации пентанов и гексанов и аддитивность энтальпий образования и испарения алифатических кетонов <i>В. Н. Емельяненко, Г. Н. Роганов</i>	204
Параметры верхней температурной границы метастабильного состояния конденсированных систем <i>О. Ф. Шлёнский</i>	211
Термодинамическое исследование системы $\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+} \parallel \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C <i>О. В. Проскурина, Л. В. Пучков, А. В. Румянцев</i>	218

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

О роли контактных пар в кинетике бимолекулярных реакций в растворах <i>С. Д. Разумовский</i>	225
Кинетика окисления анилина, <i>n</i> -аминобензойной кислоты и <i>n</i> -нитроанилина 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом <i>Р. Венката Надх, Б. Сиам Сундар, П. С. Радхакришнамурти</i>	229
Нанесенные серебряные катализаторы парциального окисления этиленгликоля <i>О. В. Водянкина, Г. А. Воронова, А. С. Князев, С. Л. Лускина, Е. В. Безруков, Л. Н. Курина</i>	234
Термоокислительная деградация монофторацетата меди в полостях цеолита по данным термогравиметрии и ЭПР-спектроскопии <i>А. И. Болталин, Е. Е. Князева, Е. А. Жилинская, Д. Курко, А. Абукаис, Б. В. Романовский</i>	238
Влияние строения аминов на константы скорости их реакций с дифенилкарбонилксидом <i>А. М. Назаров, С. Л. Хурсан, Е. М. Чайникова, В. Д. Комиссаров</i>	245

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Комплексная диэлектрическая проницаемость и релаксация в водных растворах метилэтилкетона <i>А. К. Лященко, В. С. Харькин, А. С. Лилеев, П. В. Ефремов</i>	250
Диэлектрические релаксационные характеристики воды в смешанных растворителях вода–поливиниловый спирт и вода–поливинилпирролидон <i>А. К. Лященко, А. С. Лилеев, Т. А. Палицкая, А. А. Остроушко</i>	257
Парциальные молярные объемы углеводов, растворенных в воде, находящейся в критическом состоянии <i>И. М. Абдулагатов, К. М. Магомедов, А. Р. Базаев, Э. А. Базаев</i>	263
Расчет скорости диффузионных процессов растворения бинарных ионно-ковалентных кристаллов с учетом ассоциации ионов в пограничном диффузионном слое <i>Б. А. Куликов, Е. Б. Лось, Н. В. Куликова</i>	267
Акустическая релаксация и ион-ионное комплексообразование в водных растворах тиоцианатов щелочно-земельных металлов <i>Л. В. Ланишина, Г. М. Дакар, А. Сабиров</i>	271
Сольватация и состояние бромидов и тетрафторобората аммония в системе вода–гексаметилфосфортриамид <i>А. В. Кустов</i>	277

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Математическая модель нуклеации в жидких металлах на ультрадисперсных керамических частицах <i>А. П. Калинина, А. Н. Черепанов, В. А. Полубояров, З. А. Кортаева</i>	283
Колебания молекул и изомеризация бензола в ациклические структуры <i>Л. А. Грибов</i>	290
Инфракрасные спектры изолированных в твердом аргоне продуктов взаимодействия вольфрама и молибдена со фтором <i>С. Б. Осин, Д. И. Давлятин, Дж. С. Огден</i>	294

Перераспределение энергии фотовозбуждения между хромофорами в сложной молекуле и эффект “светособирающей антенны” <i>В. А. Морозов</i>	303
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Микрорасслоение бинарных смесей вода–органический неэлектролит и молекулярная сорбция из их растворов физиологически активных электролитов <i>Г. Л. Старобинец, Ф. Н. Капуцкий, Т. Л. Юркитович, П. М. Бычковский</i>	312
Электростатическое взаимодействие при адсорбции аммиака на поверхности MgO <i>И. К. Воронцова, И. Д. Михейкин</i>	318
Кинетика поглощения аминокислот гелевым катионитом КУ-2-8 <i>С. И. Карпов, М. В. Матвеева, В. Ф. Селеменев</i>	323

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Физико-химическая модель хроматомембранной жидкостной хемосорбции микропримесей из газовой фазы <i>О. В. Родинков, Л. Н. Москвин</i>	329
Моделирование внутридиффузионного процесса для тернарного обмена равновалентных противоионов при их одинаковых диффузионных подвижностях <i>А. И. Калинин, Е. В. Колотинская</i>	333
Влияние ионной силы и присутствия слабого основания на профиль градиента pH в хроматофокусировании <i>А. Б. Тессман, А. В. Иванов, М. С. Вахштейн, П. Н. Нестеренко</i>	342

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Химический потенциал вещества-примеси в соприкасающихся фазах <i>Э. В. Вейцман</i>	348
Динамика структурного упорядочения в нефтяных дисперсных системах по данным метода ядерного магнитного резонанса <i>Р. С. Кашаев, З. Ш. Идиатуллин</i>	352
Температурная зависимость удельного сопротивления в углеродных волокнах <i>И. А. Мисуркин, С. В. Титов, М. М. Деев, Т. С. Журавлева</i>	356

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Кинетика реакции $\text{BaO} + \text{CuSO}_4$ в твердой фазе <i>А. А. Кабанов</i>	361
Эффект “сухого слипания” при сублимации диоксида углерода <i>Б. А. Мосиенко</i>	364
Кинетика термической кросс-полимеризации диацетиленовых групп, внедренных в цепи полиамидной матрицы <i>Г. Н. Герасимов, Е. Л. Попова, Н. В. Козлова, Э. Н. Телешов, Л. И. Трахтенберг</i>	366
Стабильность щелочной фосфатазы из <i>E. coli</i> <i>Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай, О. М. Полторак</i>	369
Фракционирование ионов Cs^+ и Na^+ в процессе диффузионной конвекции в морской воде <i>М. М. Доманов</i>	372

ДИСКУССИИ

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

ХРОНИКА

IV Международная конференция по катализу в мембранных реакторах <i>В. М. Грязнов</i>	380
---	-----

Номер 3

Расчет константы Генри для адсорбции непредельных
и циклических углеводородов на плоской однородной поверхности

А. М. Долгонос

391

Расчеты колебательного спектра и динамики комплекса AgHF
с использованием полуэмпирической потенциальной поверхности

А. А. Бучаченко, Б. Л. Григоренко, А. В. Немухин, Н. Ф. Степанов

400

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамическое исследование систем Ni^{2+} , $\text{Me}^{2+} \parallel \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}$) при 25°C

О. В. Проскурина, Э. С. Мальцева, А. В. Румянцев, Л. В. Пучков

407

Вычисление энтальпий образования некоторых перовскитов
и перовскитоподобных соединений

Л. А. Резницкий

414

Инкременты метиленовых групп энергии Гиббса растворения углеводородов
в воде и водных растворах мицеллярных поверхностно-активных веществ

Ю. А. Миргород

417

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Влияние pH на азотфиксирующую активность пирокатехиновых систем

Н. Т. Денисов, С. А. Миронова, А. Ф. Шестаков

421

Исследование катализатора Cu/ZSM-5 методом
температурно-программированного восстановления водородом

А. С. Сасс, М. А. Саденова, Н. А. Антонова, Н. М. Попова, К. Досумов

425

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Температурная зависимость электропроводности и вязкости
растворов перхлората лития в сульфатах различного строения

В. С. Колосницын, Н. В. Слободчикова, Л. В. Шеина

430

Оценка вкладов специфической сольватации в константы ионной ассоциации

А. И. Мишустин

435

Диффузионно-кинетическая модель растворения сплавов в электролите

Ю. А. Попов

439

Структурные аспекты сольватации NaCl в водном растворе метанола.
Моделирование методом молекулярной динамики

С. Ю. Носков, М. Г. Киселев, А. М. Колкер

446

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Алгоритм построения моделей аморфных систем по дифракционным данным

Д. К. Белащенко

453

Использование результатов неэмпирических расчетов
в электронографических исследованиях равновесной структуры молекул

*И. В. Кочкиков, Ю. И. Тарасов, В. П. Спиридонов,
Г. М. Курамшина, А. С. Саакян, Ю. А. Пентин*

461

Вибронный $T_1 \leftarrow S_0$ -спектр и строение молекулы 2-хлорэтаноля в T_1 -состоянии

И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев, А. В. Абраменков

467

Зависимости констант скорости испускания и частот
электронных переходов комплексов от диэлектрической проницаемости среды

М. Г. Кузьмин, И. В. Соболева

474

Особенности структурного перехода сфалерит-вюрцит кристаллов CuCl

Н. А. Захаров, В. А. Клюев, Т. В. Захарова, Ю. П. Топоров, М. Р. Киселев

481

Особенности колебательной релаксации в бинарных солевых системах

А. Р. Алиев, М. М. Гафуров

485

Влияние растворителя на взаимодействие диацетата палладия(II) с электронодонорами <i>Т. И. Перепелкова, И. П. Ромм</i>	489
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Особенности кинетики трехкомпонентного ионного обмена в зернах сорбента <i>А. С. Даутов, Н. А. Тихонов, Р. Х. Хамизов</i>	492
Теоретический анализ сорбции молекул воды на углеродных адсорбентах <i>Ю. К. Товбин, Л. К. Жидкова, В. Н. Комаров</i>	497
Зависимость размеров железосодержащих частиц, нанесенных на активный уголь, от природы модификатора и поверхности угля <i>О. Н. Ставинская, В. К. Имшенник, Е. И. Оранская</i>	505
Свойства поверхности исходного и модифицированного полиэтиленгликолем силикагеля <i>И. А. Бардина, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин</i>	510
Поверхностные свойства оксида алюминия, модифицированного катионами стронция и бария <i>А. В. Фионов, А. Н. Харланов, Е. В. Лунина</i>	514
Химия поверхности и адсорбционные свойства модифицированных кремнезёмов с разной концентрацией привитых фенильных групп <i>Т. М. Рощина, Н. К. Шония, К. Б. Гуревич, Л. Е. Китаев</i>	521

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Обобщение и термодинамическая интерпретация оптимальных условий тонкого разделения в экстракционных и хроматографических системах <i>В. П. Чижков, Н. В. Стерхов</i>	531
---	-----

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

О природе определенных по спектрам ЯКР упорядоченных локальных магнитных полей на атомных ядрах непереходных элементов V группы в ряду их оксидов <i>Г. К. Семин, А. Г. Семин</i>	535
Влияние структуры диметилового эфира 1,4-нафталиндиакриловой кислоты на механизм твердофазной фотоциклополимеризации <i>Г. Н. Герасимов, Т. В. Кирьянова, В. К. Бельский, А. И. Сташ, С. А. Лебедев, Н. В. Козлова, Л. И. Трахтенберг</i>	538

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гидратация нейтральных аминокислот в разных ионных формах <i>А. Н. Зяблов, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев, Н. Н. Самойлова</i>	545
Адсорбция и стабилизация дрожжевой гексокиназы <i>Е. А. Зайцева, Е. С. Чухрай, О. М. Полторак</i>	549

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учет давления неидеальной парогазовой смеси при исследовании динамики кавитационного пузырька <i>И. М. Маргулис, М. А. Маргулис</i>	553
Расчет сжимаемости и вязкости реальных газов с использованием решеточной модели <i>Ю. К. Товбин, В. Н. Комаров</i>	562
Нестехиометрия и электрические свойства LiCoO_2 <i>В. В. Карелина, Д. Г. Келлерман, В. С. Горшков, И. А. Леонидов, М. В. Патракеев</i>	568

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Возможные направления изомеризации и образования разветвленных структурных форм ненасыщенных соединений <i>Л. А. Грибов</i>	573
--	-----

Номер 4**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Стандартные энтальпии образования dI-лейцина
и его комплексов с ионами никеля в водном растворе

О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина, В. В. Черников

583

Термодинамические соотношения для критической точки чистого вещества

А. В. Троценко

586

Стандартные энтальпии образования кристаллического
глицил-L-аспарагина и его водных растворов

В. П. Васильев, А. В. Волков, Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина

590

Фазовые равновесия в системе сополимер
акрилонитрила и бутадиена-гексафторарсенат лития

О. В. Бушкова, Б. И. Лирова, В. М. Жуковский, А. П. Тютюнник

594

Статистическая термодинамика кристаллического состояния систем двухатомных молекул

И. П. Базаров, П. Н. Николаев

598

Термодинамические свойства метилдиаллилсилана в области 4.7–335 К

Т. А. Быкова, Б. В. Лебедев, М. В. Рябков, О. Б. Горбачевич, А. М. Музафаров

604

Термодинамические характеристики реакции ванадия(V)
с пероксидом водорода в концентрированных растворах хлорной кислоты

П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, Т. А. Потешонкова

608

Некоторые свойства спинодали жидкость-жидкость

С. В. Казаков, Н. И. Чернова

612

Распределение протонированных и молекулярных форм алифатических аминов
в системе сорбент-вода

Т. И. Тихомирова, П. Н. Нестеренко, А. В. Хрящевский, В. И. Фадеева

617

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Инфракрасные спектры хемилюминесценции газофазных продуктов
реакции глиоксала с пероксидом водорода

Л. В. Серебренников, А. В. Головкин, М. В. Полякова, В. Ф. Шевельков

622

Синергизм действия ионов меди и железа при каталитическом разложении H_2O_2

В. Л. Дрибинский, Ю. Н. Козлов

630

Применение контактных методов термического анализа для исследований
кинетики испарения и терморазложения конденсированных систем

О. Ф. Шленский

636

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Взаимная диффузия компонентов в жидких растворах систем $A^{III}-Sb$ и $A^{III}-Te$ ($A^{III} - Al, Ga, In$)

В. М. Глазов, Л. М. Павлова

644

Протолитические и таутомерные равновесия
в водных растворах металлосодержащих азокрасителей

Л. М. Раменская, Е. П. Гришина, А. Н. Алексеева

648

Плотность и относительное сжатие воды в растворах хлоридов щелочных металлов

Г. В. Славинская, В. Ф. Селемев

652

Адиабатическая сжимаемость, вязкость и структурные особенности
систем H_2O-2 -бутанол и H_2O-2 -бутанол-ацетон

Г. М. Дакар

656

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-химический анализ перегруппировок в гидрофосфорильных соединениях

В. М. Мамаев, А. В. Присяжнюк, Л. С. Логутенко, Ю. В. Бабин

661

Расчеты скоростей спонтанных переходов атома ксенона вдоль поверхности
никеля и на вольфрамовое острие сканирующего туннельного микроскопа

А. А. Валуев, С. А. Казакова, Г. Э. Норман

665

Полуэмпирический метод расчета поверхностной плотности энергии Гиббса на границе кристалл–жидкость <i>В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин</i>	670
Изменение химической жесткости атомов щелочных и щелочно-земельных элементов при электронном возбуждении <i>С. Г. Гагарин</i>	675
Высшие приближения в теории изомер-изомерных фотопревращений молекул <i>Л. А. Грибов</i>	679

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Метод расчета изотерм сорбции из параметров удерживания веществ в газовой хроматографии <i>Е. В. Власенко, С. Н. Ланин, М. Ю. Леденкова, Ю. С. Никитин</i>	685
Расчет поверхностной энергии Гиббса и равновесной концентрации вакансий в поверхностном слое объемно-центрированных металлов <i>Ю. Я. Андреев, А. Е. Кутырев</i>	689
Катионный обмен на калликсаренсодержащем полимере <i>Г. Н. Альтишулер, О. Н. Федяева, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова</i>	695
Сорбция ионов мышьяка на ионитах АВ-17 и АНКС <i>Т. И. Тарасова, Т. В. Кырбасова, А. В. Бальинский, Ю. А. Лейкин</i>	700
Адсорбция азота в микропорах по данным компьютерного моделирования <i>Е. Н. Бродская, Е. М. Пиотровская</i>	703
Исследование поверхностных свойств оксидов алюминия методом двойного электронно-ядерного резонанса <i>Р. И. Самойлова, Э. М. Мороз, А. Лунд, Ю. Д. Цветков</i>	710
Термодесорбция водорода с танталовой фольги <i>И. Г. Братчикова, О.-Л. Сапата, И. И. Михаленко</i>	717

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние сорбированного водорода на свойства палладиевых мембран <i>Ю. К. Товбин, Е. В. Вотяков</i>	721
Взаимное влияние ионов при многокомпонентном ионном обмене в системах, содержащих ароматические и гетероциклические аминокислоты <i>А. В. Казначеев, В. Ю. Хохлов, В. Ф. Селеменев, И. Д. Зарцын</i>	727

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фототермостимулированная эмиссия электронов с тонких пленок манганитов <i>И. В. Крылова, О. Ю. Горбенко, А. Р. Кауль</i>	731
---	-----

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Энергетические и спектральные характеристики Н-связей в фосфолипидах <i>В. Ф. Селеменев, Г. Ю. Орос, С. А. Железной, А. С. Шестаков, Т. А. Железная, Е. Ф. Сафонова, В. Н. Болотов, О. Б. Рудаков</i>	735
--	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Параметры массопереноса водородсодержащих частиц и особенности их локализации в щелочноборатных стеклах <i>А. А. Ходяков, Е. И. Саунин, В. В. Громов</i>	742
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние воды на термическую устойчивость CaCO_3 <i>А. А. Кабанов</i>	746
Вывод уравнения изотермы поверхностного натяжения для бинарных растворов <i>И. Г. Мехдиев</i>	749
Стандартная энтальпия сгорания и образования DL- α -аланил-DL-аспарагина <i>А. В. Волков, Д. Р. Закиров</i>	752

Влияние межмолекулярных расстояний на вероятность образования ковалентных связей <i>С. С. Бацанов</i>	754
Термодинамические параметры сублимации октаметилпорфирина <i>Г. Е. Никитина, Б. Сулейман, А. С. Семейкин, О. А. Голубчиков</i>	757
Оценка термодинамических свойств соединений $\text{LnMeCr}_2\text{O}_5$ (Ln – редкоземельный элемент, Me – щелочной металл) <i>Б. К. Касенов, С. Т. Едильбаева, Е. С. Мустафин</i>	759
Стандартная энтальпия образования фторида олова(II) <i>С. Н. Соловьев, И. В. Власова, Т. В. Горячева</i>	761

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Многоканальная измерительная система для исследования хемилюминесценции и электрохимических потенциалов в растворах <i>В. А. Антипин, А. В. Антипин, В. П. Казаков</i>	763
---	-----

ХРОНИКА

Виктор Григорьевич Березкин (к 70-летию со дня рождения)	768
--	-----

Номер 5

Термодинамические свойства фуллеренов и их производных <i>Б. В. Лебедев</i>	775
--	-----

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические характеристики реакций комплексообразования ионов Ni^{2+} с dI-лейцином <i>Л. А. Кочергина, О. Ю. Зеленин</i>	794
Термодинамический расчет фазовой диаграммы системы Pb–Pd <i>М. Н. Мамонтов</i>	800
Новые характеристики поверхностного натяжения неассоциированных жидкостей <i>М. З. Файзуллин</i>	807
Энтальпия взаимодействия ионов меди(II) с ионитами КБ-4 и АНКБ-35 и их низкомолекулярными аналогами <i>В. Д. Копылова, А. Н. Амелин, Ю. С. Перегудов, А. В. Астапов</i>	810
Энергии разрыва химических связей в органических пероксисоединениях <i>С. Л. Хурсан, Д. А. Михайлов, А. А. Гусманов, И. М. Борисов</i>	815
Термическая эмиссия молекул и ионов из твердых электролитов CsAg_4I_5 и KAg_4I_5 <i>А. М. Погребной, Л. С. Кудин, К. В. Раков</i>	825
Энтальпия твердого скандия в интервале температур 406–1812 К <i>К. М. Ляпунов, А. В. Багинский, С. В. Станкус</i>	831
Фазовый состав и строение продуктов термолитиза кремнийорганических газовых смесей в условиях экстремальных тепловых нагрузок <i>Ю. М. Григорьев, П. Е. Чижов, Н. В. Чуканов</i>	834
Тепловые эффекты растворения в воде оксихлорида циркония <i>Д. С. Башлыков, Л. И. Подзорова, В. В. Громов, С. Ф. Тимашев</i>	840

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Соотношение между структурой β -пероксикальких радикалов и селективностью образования эпоксидов при окислении замещенных стиролов <i>В. Я. Сунрун, И. А. Опейда</i>	843
Кинетика гидрохимического окисления персульфида железа(II) (пирита) азотной кислотой <i>А. Е. Соболев, В. И. Луцук, Ю. М. Поташиников</i>	850
Исследование реакций ионов кластеров оксида молибдена с метаном и циклопропаном в газовой фазе методом ионного циклотронного резонанса <i>В. Б. Гончаров, Е. Ф. Фиалко</i>	854

Вращательная подвижность радикалов $\equiv \text{SiOC} \cdot \text{X}_2$,
 “привитых” к активированной поверхности аэросила

В. И. Пергушов

860

Механизм индуцированного пероксидом водорода аэробного окисления алканов
 при катализе комплексом ванадия и пиразин-2-карбоновой кислотой

Ю. Н. Козлов, Г. В. Низова, Г. Б. Шульпин

865

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Расчет вязкости смесей алкан-1-ол–*n*-алкан

Е. Д. Тотчасов, А. А. Дышин, М. Ю. Никифоров, И. А. Лукьянчикова, Г. А. Альпер

870

Структурные параметры концентрированных водных растворов LiCl
 в широком интервале температур

Р. Д. Опарин, М. В. Федотова, В. Н. Тростин

873

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Исследование гетероассоциации молекул дауномицина
 и бромистого этидия в водном растворе методом ^1H ЯМР-спектроскопии

*Д. А. Веселков, М. П. Евстигнеев, В. В. Кодинцев,
 Л. Н. Дымант, Д. Б. Дэвис, А. Н. Веселков*

879

Расчет характеристик жидкого галлия по данным рентгеновской дифракции

Д. К. Белащенко, А. С. Гинзбург

885

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние физико-химических характеристик
 активированных углей на сорбцию и десорбцию паров воды

*Н. Ф. Дробот, А. А. Прибылов, Н. А. Овчинникова, О. А. Носкова,
 Е. В. Баженова, В. А. Кренев, Х. Хёне, В. А. Виноградов, В. А. Дятлов*

891

Адсорбция кварцетина на поверхности частиц серебряного золя в этаноле

С. К. Донкпеган, В. В. Цветков, Н. П. Куценко, В. Д. Ягодовский

897

Теплоты сорбции воды на силикагеле, содержащем CaCl_2 и LiBr

Ю. Д. Панкратьев, М. М. Токарев, Ю. И. Аристов

902

Взаимодействие ионов Cu(II) с белково-углеводными сорбентами

А. И. Кокорин, В. И. Пергушов, Ю. А. Лаврушина, А. А. Иванов, О. А. Шпигун

907

Адсорбция водорода на тантале при температурах 77–373 К

И. Г. Братчикова, И. И. Михаленко, О.-Л. Сапата, В. Д. Ягодовский

914

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионообменные равновесия в системах ионы лизина,
 натрия и водорода–жидкий сульфокатионит

В. С. Солдатов, З. И. Куваева, В. А. Бычкова, Л. А. Водопьянова

919

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотолиз пленок Ленгмюра–Блоджетт бегенатов свинца, серебра и меди

*И. А. Бадмаева, С. М. Репинский, Л. Л. Свешикова,
 Ю. И. Хапов, В. Н. Кручинин, С. Н. Свиташева, О. Е. Терещенко, Ю. А. Яновский*

924

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Диэлектрические характеристики льда D_2O при сверхвысоких частотах

Г. С. Бордонский, С. Д. Крылов

930

Самоорганизация гидрозолей ультрадисперсных алмазов

А. П. Коробко, С. В. Крашенинников, И. В. Левакова, С. Н. Дрозд

933

Зависимость от молекулярных параметров температуры перехода

“нематик–изотропная жидкость” слабополярных нематических жидких кристаллов

В. В. Беляев

937

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯДавление насыщенного пара CsMnCl_3 в области высоких температур*Н. Б. Костенко, Е. Б. Крицкая, Л. П. Мойсов, Б. П. Бурyleв* 945Синтез $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с механохимической активацией*Н. А. Захаров, В. П. Орловский, В. А. Ключев, Ю. П. Топоров* 948Энтальпия растворения SnF_2 в воде*С. Н. Соловьев, М. В. Никитина* 951**ХРОНИКА**

Памяти Николая Николаевича Семенова (1896–1986)

953

К сведению читателей и авторов

955

Номер 6**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Масс-спектрометрическое исследование состава и термохимических свойств компонентов насыщенного пара трихлорида гадолиния

И. В. Хасанишин, Л. С. Кудин, А. М. Погребной, В. Б. Моталов 967**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Взаимодействие этиленгликоля и кислорода с поверхностью медного катализатора

А. А. Князева, О. В. Водянкина, Л. Н. Курина 974

Роль промотирующих мод и реорганизации реагентов при туннелировании Н-атомов в системе флуорен–акридин

Л. И. Трахтенберг, А. А. Фокеев, С. П. Долин 978Каталитические свойства системы Fe_2O_3 – CuO в окислении аммиака*Н. И. Захарченко* 985**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

Низкотемпературная диффузия, растворимость и взаимодействие гелия с ионами в катионодефектных кристаллах бромида калия

А. Я. Купряжкин, А. Г. Дудоров, А. Н. Жиганов, К. А. Некрасов 991

Критические явления в системах вода–неэлектролиты

В. М. Валяшко, М. А. Урусова 996Термодинамика кислотно-основных равновесий в растворах D,L- α -аланил-D,L- α -аланина*Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина, В. П. Васильев* 1007**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Использование мессбауэровской спектроскопии и калориметрии для определения констант изотопного равновесия. Пирит

В. Б. Поляков, С. Д. Минеев, В. М. Гуревич, Д. А. Храмов, К. С. Гавричев, В. Е. Горбунов, Л. Н. Голушина 1012

Использование мессбауэровской спектроскопии и калориметрии для определения констант изотопного равновесия. Гематит

В. Б. Поляков, С. Д. Минеев, В. М. Гуревич, Д. А. Храмов, К. С. Гавричев, В. Е. Горбунов, Л. Н. Голушина 1017

Полуэмпирический метод расчета динамической вязкости бинарных растворителей

Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер 1022

Деформация релятивистских атомных и молекулярных функций в сильном магнитном поле

Г. Б. Дейнека 1025

Исследование взаимодействия α -химотрипсина с 18-краун-6-эфиром в органических растворителях методом спектроскопии комбинационного рассеяния <i>Н. Н. Брандт, И. К. Сакодынская, А. Ю. Чикишев</i>	1033
--	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Изотермы и теплоты адсорбции бензола, воды и ацетонитрила на силикалите при 291–333 К <i>Б. В. Кузнецов, Т. А. Рахманова</i>	1039
Тепловые эффекты сорбции и десорбции молекулярного кислорода на окисленной углеродной поверхности <i>В. Б. Копылов</i>	1045
Квантово-химическое исследование адсорбции пиридина на поверхности заряженного ртутного электрода <i>Л. Ю. Манько, В. П. Барабанов</i>	1049
О теплоемкостях адсорбированного вещества <i>А. А. Лопаткин</i>	1053
Магнитоактивные графиты для сорбции углеводородов нефти <i>В. Н. Горшенев, А. А. Овчинников, Ю. Н. Новиков</i>	1058

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Закономерности удерживания замещенных <i>о</i> -бензохинонов в высокоэффективной жидкостной хроматографии <i>Н. П. Макаренко, Т. И. Куликова, Н. О. Дружков, В. К. Черкасов, Я. И. Яшин</i>	1063
Очистка иттербия от лютеция с помощью сорбционно-хроматографического метода <i>Л. А. Фирсова, Э. А. Чувелева, В. М. Гелис, И. Р. Барабанов, В. И. Гуренцов, В. Н. Корноухов, Е. А. Янович</i>	1068
Влияние краун-эфира на селективность смешанных экстрагентов на основе трибутилфосфата <i>Я. И. Коренман, А. Т. Алымова, И. В. Ватутина</i>	1072

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Спектральные характеристики гемина и <i>о</i> -дианизидина, гидратированных в мицеллярных системах <i>Г. П. Пирумян, А. Р. Саркисян, Н. М. Бейлерян, Р. М. Давыдов</i>	1077
---	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Диэлектрическая релаксация и вязкоупругие свойства жидкокристаллических фаз <i>n</i> -алкоксипбензилиден- <i>n</i> - <i>n</i> -бутиланилинов <i>В. А. Емельянов, А. С. Лагунов, Г. И. Фирсов</i>	1082
Определение анизотропии локального поля и параметра порядка 4-алкил-4'-алкокситоланов по рефрактометрическим данным <i>В. В. Беляев</i>	1088
Критическая концентрация мицеллообразования в водно-солевых смесях додецилсульфатов одно- и двухвалентных металлов <i>Л. В. Мокрушина, Н. А. Смирнова, М. В. Алексеева, У. Мессов</i>	1095
Моделирование первичной пассивации металлов <i>Ю. А. Попов</i>	1099
Анализ основных принципов систематизации современных моделей пассивного состояния металлов <i>Ю. А. Попов, С. Саха</i>	1105

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О корреляции между энергиями Гиббса и средними орбитальными электроотрицательностями для реакций взаимодействия оксидов <i>Л. М. Витинг, Е. Г. Авакумов</i>	1115
Расчеты энергии решетки фторидных твердых растворов со структурой флюорита <i>Н. И. Сорокин</i>	1118

Влияние термической обработки полиэтиленгликоля, модифицированного ацетилацетонатом европия, на его хроматографические свойства <i>Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко</i>	1120
Субсолидусные диаграммы состояния систем Yb–Mn–O и Lu–Mn–O <i>Л. Б. Ведмидь, С. Г. Титова, Ю. В. Голиков</i>	1122
Температурная зависимость давления насыщенного пара бинарных растворов хлорид редкоземельного металла–хлорид марганца, железа и кобальта <i>Е. Б. Крицкая, Н. Б. Костенко, Б. П. Бурyleв, Л. П. Мойсов</i>	1125
Термодинамика необратимого структурного превращения в перовскитоподобных слоистых Li-фазах Раддлсдена–Поппера <i>Л. А. Резницкий</i>	1129
Межмолекулярные взаимодействия в системе полиметилметакрилат–трифторацетаты серебра, меди и неодима <i>Г. М. Мокроусов, Н. А. Гавриленко, Н. Г. Гарбер, М. А. Гавриленко</i>	1132
Влияние трифторацетатов металлов на термодеструкцию полиметилметакрилата <i>Г. М. Мокроусов, Н. А. Гавриленко, Н. С. Еремина, Н. Г. Гарбер</i>	1135
Реологическое уравнение состояния дисперсных систем <i>Г. Р. Аллахвердов, Ю. Ю. Столяров, Г. А. Григорьев, Т. А. Матковская</i>	1138

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Дифференциальный автоматический калориметр титрования <i>Н. Ш. Лебедева, К. В. Михайловский, А. И. Вьюгин</i>	1140
--	------

ДИСКУССИИ

Квантово-химическая теория переноса энергии электронного возбуждения в молекулярных системах <i>В. Я. Артюхов, Г. В. Майер</i>	1143
---	------

ХРОНИКА

Владимир Всеволодович Громов (к 70-летию со дня рождения)	1151
---	------

Номер 7

Энергетические характеристики поверхности малых кластеров <i>Д. И. Жуховицкий</i>	1159
--	------

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Закономерности изменения стандартных энтропий некоторых классов бинарных неорганических соединений <i>Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин</i>	1169
Термодинамические свойства жидких сплавов систем Fe–S, Fe–S–металл <i>В. С. Судацова, Н. О. Шаркина, В. Г. Кудин</i>	1178
Термодинамические параметры растворов системы диметилцинк–триметилгаллий <i>А. К. Баев</i>	1182
Определение бинодали и спинодали в леннард-джонсовской системе методом интегральных уравнений теории жидкостей <i>Г. Н. Саркисов</i>	1185
Термодинамические функции уранониобата калия <i>Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, Е. В. Сулейманов, В. Л. Тростин, М. И. Алимжанов, А. В. Макаров</i>	1190
Псевдоидеальная точка на диаграммах парожидкостного равновесия и ее роль в эволюции бинарных азеотропов при изменении температуры (давления) <i>Т. М. Кушнер, Г. В. ШUTOва, Л. А. Серафимов</i>	1196
Термодинамические характеристики ряда полиуретанов при 298.15 К и стандартном давлении <i>Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев</i>	1201

Структура фазовых диаграмм систем с одним нелетучим компонентом <i>Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, М. Б. Тихонов</i>	1206
Фазовые равновесия в системе Na, K, Mg, Ca SO ₄ , Cl-H ₂ O при 25°C в области кристаллизации карналлита <i>Л. Солиев</i>	1212
Критические индексы псевдобинарного состояния полиморфных неорганических соединений с одним параметром перехода <i>Я. О. Шабловский</i>	1217

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Природная вода как окислительная среда <i>Ю. В. Гуриков, Н. Ф. Бондаренко</i>	1221
Выход синглетного кислорода при термическом распаде гидротриоксидов <i>С. Л. Хурсан, А. Ф. Хализов, Е. В. Авзянова, М. З. Якупов, В. В. Шерешовец</i>	1225
Активность фаз La _{1-x} Sr _x MnO ₃ и La _{1-x} Sr _x CrO ₃ в реакциях изотопного обмена кислорода и окисления CO и CH ₄ <i>Г. Н. Мазо, И. А. Кудряшов, Э. Кемниц</i>	1232

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

О различных сольватных формах октаметилтетрафенилпорфина в органических растворителях <i>В. В. Сапунов, Г. Д. Егорова</i>	1239
Характеристики структуры жидких растворов в системах A ^{III} -Sb и A ^{III} -Te (A ^{III} -Al, Ga, In) <i>В. М. Глазов, Л. М. Павлова</i>	1246
Растворение целлюлозы в смесях моногидрат N-метилморфолин-N-оксида-апротонный растворитель <i>Н. П. Новоселов, Е. С. Сашина, И. Л. Козлов</i>	1254
Расчет структурных параметров ассоциатов 1,2,6-гексантиол <i>Т. М. Усачева, Н. В. Лифанова, В. И. Журавлев, А. А. Новожилов, В. К. Матвеев</i>	1258
Диэлектрические свойства и структура растворов 2,2-диметил-1,3-пропандиола в диоксане <i>Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, В. И. Журавлев, В. К. Матвеев, С. В. Шорун</i>	1263
Критические явления в водно-солевых системах <i>В. М. Валяшко, М. А. Урусова</i>	1269

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-химическое исследование возбужденных состояний радикала HO ₂ <i>Б. Ф. Минаев, Е. М. Хоменко, А. А. Лобода</i>	1278
Моделирование методом молекулярной динамики структурного состояния твердого тела при механической активации <i>И. И. Гайнутдинов, Ю. Т. Павлюхин, В. В. Болдырев</i>	1283

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Термодинамические характеристики сорбции цистеина на сульфокатионите КУ-2-8 <i>Д. Л. Котова, О. И. Рожнова, В. Ф. Селеменев, Д. С. Бейлина</i>	1292
Адсорбция бензойной и салициловой кислот на модифицированных кремнеземах <i>Л. А. Белякова, Н. Н. Власова, Л. П. Головкова, А. М. Варварин, Д. Ю. Ляшенко, Н. Г. Стукалина</i>	1296
Распыление пленок индия в среде атомарного водорода <i>В. М. Матюшин, М. В. Матюшин, В. В. Савин</i>	1302

Изучение системы карбоксильный Н-ионит–вода методом ДТА <i>В. Л. Богатырев</i>	1306
Исследование поверхности системы ZnSe–CdSe методом РФЭС <i>И. А. Кировская, Е. М. Буданова</i>	1310

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Роль кислородного тушения и дипольной релаксации в формировании резонансных спектров органических люминофоров в бинарных растворителях <i>В. В. Некрасов, Д. Р. Гасанов</i>	1314
Межмолекулярные взаимодействия фенвалерата с сульфоксидами и сульфонами нефти <i>О. А. Колядина, О. И. Михайленко, Ю. И. Муринов</i>	1320
Диаграммы паро-жидкостного равновесия в системе бензол–перфторбензол–метилпропионат с двумя тройными азеотропами <i>Т. В. Челюскина, Т. М. Кушнер</i>	1324

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Изменения энергий Гиббса при изменении координации некоторых катионов редкоземельных элементов и иттрия <i>Л. А. Резницкий</i>	1331
Определение удельной поверхности макропористых адсорбентов по данным об адсорбции из растворов <i>Н. Г. Крюченкова, Т. А. Кузнецова, М. В. Бородулина, Е. Н. Егоров, А. М. Толмачев</i>	1333

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методы восстановления сигналов калориметра теплового потока <i>В. А. Забродин, Ю. Р. Колесов, Л. А. Ломакин, Л. Н. Гальперин</i>	1335
---	------

ДИСКУССИИ

К вопросу об измерении низкочастотной диэлектрической проницаемости воды <i>Ю. А. Любимов</i>	1340
--	------

ХРОНИКА

Юрий Андреевич Пентин (К 75-летию со дня рождения)	1343
--	------

Номер 8

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции пропил-трет-бутиловых эфиров <i>Р. М. Варуценко, А. И. Дружинина, А. Ю. Чуркина, Зи-Ченг-Тан</i>	1351
Расчет энтальпий образования сложных оксидов типа перовскита и K_2NiF_4 из простых оксидов <i>Л. А. Резницкий</i>	1360
Восстановление оксида алюминия углеродом при низких давлениях <i>Ю. И. Рябков, Т. Л. Леканова, Т. М. Споршева</i>	1365
Влияние функционального замещения на энтальпийные характеристики растворения дипирролилметенов <i>М. Б. Березин, О. М. Чернова, Н. А. Пашанова, Д. Б. Березин, А. С. Семейкин</i>	1370
Стандартная энтальпия образования сложных оксидов $MHgO_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$) <i>А. С. Монаенкова, Л. А. Тифлова, А. А. Попова, А. В. Игнатов, В. А. Алешин</i>	1374

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

А. Б. Ремизов, Н. Н. Батыршин, И. А. Суворова, Р. А. Скочиллов, Х. Э. Харлампи

1378

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика диспропорционирования диiodгалогенидов 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

А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский

1435

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Инфракрасные спектры продуктов взаимодействия тантала
и рутения со фтором, изолированных в твердом аргоне

С. Б. Осин, Д. И. Давлятишин, Дж. С. Огден

1440

Фазовые равновесия в атермической нематической смеси двухосных молекул

Е. П. Соколова, И. К. Тохадзе, Н. А. Смирнова

1448

Одно- и двумерная модели торсионных и инверсионных колебаний
2-хлорэтанола в низшем синглетном возбужденном состоянии

В. А. Батаев, А. В. Абраменков, И. А. Годунов

1454

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбционные свойства технического углерода ДГ-100, модифицированного полимерами

И. А. Бардина, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин

1461

Сорбция полициклических ароматических углеводородов гидрофобным
полимерным сорбентом Searon из смесей этанол–вода и ацетонитрил–вода

Н. А. Бейгул, Ф. Х. Кудашева, В. Н. Майстренко, Э. Р. Валинурова

1465

Адсорбция азота поливинилтриметилсианом при давлениях до 25 МПа

Ан. А. Прибылов, Ал. А. Прибылов

1469

Модифицированное уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции

В. П. Шкилев

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

Номер 9

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Расчет термодинамических свойств алифатических кетонов в широком интервале температур <i>В. Н. Емельяненко, Г. Н. Роганов</i>	1543
Молекулярные и ионные ассоциаты в парах над хлоридом рубидия <i>В. Б. Моталов, А. М. Погребной, Л. С. Кудин</i>	1547
Фазовые равновесия в тройной системе Zr–Nb–C <i>С. В. Ремпель, А. И. Гусев</i>	1553

Зависимости термодинамических свойств циклических уретанов от их состава и структуры <i>В. В. Веридусова, Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев</i>	1560
Термодинамические характеристики <i>трис</i> -диметиламинофосфина <i>В. М. Шейман, Н. В. Карякин, Г. П. Камелова, Б. И. Козыркин</i>	1566

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Физико-химические свойства сульфокатионитов КУ-23 и их каталитическая активность в синтезе метил- <i>трет</i> -бутилового эфира <i>Л. М. Коваль, Т. С. Минакова, С. С. Сафронова, А. М. Бажина</i>	1569
Реакционная способность нитро- и азогрупп в жидкофазной гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола <i>О. В. Лефедова, В. П. Гостикин, М. В. Улитин</i>	1573
Кинетика образования озона в барьерном электрическом разряде <i>М. П. Попович, В. В. Лунин</i>	1579
Длительные колебания хемилюминесценции в ходе amino-карбонильной реакции в водных растворах <i>В. Л. Воейков, В. В. Колдунов, Д. С. Кононов</i>	1584

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Кинетика растворения кристаллов иодида цезия в воде, метилом и этиловом спиртах при естественной конвекции <i>Е. Б. Лось, Н. В. Куликова, Б. А. Куликов, В. А. Суворин</i>	1591
О причинах расхождения теории гомогенной нуклеации и эксперимента для газонасыщенных жидкостей при низких температурах <i>Г. Ш. Болтачев, В. Г. Байдаков</i>	1597
Некоторые особенности течения разбавленных растворов глицирризиновой кислоты <i>Т. В. Романко, Ю. И. Муринов</i>	1601
Моделирование структуры водных растворов фтористых соединений <i>Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев</i>	1605
Ионная ассоциация и нестехиометрическая гидратация сильных электролитов в водных растворах <i>А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский</i>	1610
Особенности взаимодействий 18-краун-6-эфира с моно- и дисахаридами в воде и диметилформамиде <i>Е. В. Парфенюк</i>	1615
Надмолекулярная организация и физико-химические свойства растворов хлороформ-метанол <i>В. А. Дуров, О. Г. Терешин, И. Ю. Шилов</i>	1618

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Моделирование ковалентной химической связи с использованием сепарабельных потенциалов <i>И. В. Абаренков, И. И. Тупицын</i>	1628
Колебания молекул и изомеризация <i>Л. А. Грибов</i>	1638
Вибронный $S_1 \leftarrow S_0$ -спектр и строение молекулы 2-хлорэтаноля в S_1 -состоянии <i>И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев, А. В. Абраменков</i>	1642
Метрика атомных доменов в кристаллах He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn <i>А. П. Шевченко</i>	1651
Сопоставление квантово-химических методов по результатам расчетов констант изотропного сверхтонкого взаимодействия в свободных радикалах <i>Н. Д. Чувылкин, А. М. Токмачев, И. А. Сулов</i>	1656

Изучение структуры водно-диоксановых смесей
методами позитронной и мюонной спектроскопии

*В. М. Бяков, В. И. Графутин, Т. Н. Мамедов, Г. Г. Мясичева,
Ф. Г. Ничипоров, Г. И. Савельев, В. Г. Фирсов, Ю. В. Фунтиков* 1662

Обратная спектральная задача и эффективное силовое поле молекул

Ю. А. Пентин, Г. М. Кураמיшина 1667

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Теплоты адсорбции водорода на пористом никеле из смесей метанол–вода

М. В. Лукин, А. В. Барбов, М. В. Улитин 1674

Спектральные свойства наночастиц сульфида кадмия,
инкапсулированных в микропорах силикагелей

Н. Н. Толкачев, А. Ю. Стахеев, Л. М. Кустов, Л. А. Бондарь 1679

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Взаимодействия $PtCl_6^{2-}$ с обратными мицеллами неанола АФ₉-4

Т. Ю. Подлипская, А. И. Булавченко, Е. К. Батищева, В. Г. Торгов 1684

Сорбция соединений серы из газовой смеси
металлзамещенными углеродными материалами

И. А. Тарковская, С. С. Ставицкая 1691

Расчет константы ионообменного равновесия сульфокатионитовой мембраны МК-40
по данным кондуктометрических измерений

Н. П. Гнусин, Л. В. Карпенко, О. А. Демина, Н. П. Березина 1697

Влияние сольвофобных взаимодействий на молекулярную сорбцию органических веществ
карбоксильным ионитом из бинарных растворов вода–неэлектролит

Г. Л. Старобинец, Т. Л. Юркитович, П. М. Бычковский, Ф. Н. Капуцкий 1702

Концепция идеального каскада в жидкостной экстракции

В. П. Чижков, Н. В. Стерхов 1708

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Расчет β-факторов аква- и аминоккомплексов лития

А. В. Бочкарев 1713

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Теплоемкость твердого In_2Te_3 в интервале 350–490 К

А. С. Малкова, А. Е. Родина, А. С. Пашинкин, В. Н. Демин, В. П. Зломанов 1717

Кинетика сорбции калия на кристаллическом фосфате олова

Г. И. Смирнов, А. А. Редченко, Л. М. Димова 1719

О природе эффекта “структурной памяти” при кристаллизации

С. В. Амеликин 1721

Гидрогенизация оксидов углерода на ультрадисперсных частицах альфа-железа

Н. Б. Полянский, И. А. Кабанов, С. С. Бердоносков, Ю. М. Серов, В. М. Грязнов 1723

ХРОНИКА

Академик Виталий Иосифович Гольданский (1923–2001) 1725

Памяти Виталия Иосифовича Гольданского 1727

Василий Михайлович Глазов (1931–2000) 1728

Номер 10

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Температурная зависимость плотности и характер межчастичного взаимодействия в расплавах теллуридов цинка и кадмия

В. М. Глазов, Л. М. Павлова

1735

Равновесие ван-дер-ваальсовской жидкости постоянной плотности с газом в сверхкритической области

Г. И. Березин, А. А. Прибылов

1742

Термодинамические свойства боридов железа

А. И. Зайцев

1746

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Изучение зауглероживания некоторых железосодержащих материалов методом ЭПР

Р. М. Мансурова, Ю. А. Рябкин, Ж. Т. Ахметова, О. В. Зашквара, З. А. Мансуров

1750

Катализаторы системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO}$ для окисления аммиака

Н. И. Захарченко, В. В. Середенко

1755

Морфология, состав поверхности и каталитические свойства кристаллов серебра, полученных электролизом

В. Н. Самойленко, Л. А. Петров, А. И. Боронин, К. Т. Мурзахметов, С. В. Коцеев, А. Н. Саланов, В. Т. Якушко, С. Л. Хохлов, Л. Н. Курина, О. В. Водянкина, И. Г. Розанов, Г. И. Мурыгин, Ю. П. Зайков

1759

Характер адсорбции CO_2 и каталитические свойства оловосодержащих систем в реакции окислительной димеризации метана

С. И. Галанов, Л. Н. Курина, А. А. Давыдов, С. С. Новиков

1766

Каталитическая активность высокотемпературных сверхпроводников состава Y--Ba--Cu--O и Bi--Sr--Ca--Cu--O в окислительном дегидрировании метанола

Л. Г. Ахалбедашвили, М. Г. Алапшвили, И. П. Давитулиани, Н. П. Кекелидзе, Д. Г. Петвиашвили, Ц. Г. Саришвили

1771

Колебания большой амплитуды и химические превращения молекул

Л. А. Грибов

1775

Совмещенный процесс окисления изобутилена и бутена-1 в присутствии NH_3

В. М. Жизневский, В. В. Гуменецкий, Л. В. Бажан, С. В. Майкова

1782

Кинетические особенности разложения пероксида водорода, катализируемого моно- и димерными металлопорфиринами

О. В. Череманская, А. Б. Соловьева, Г. В. Пономарев, С. Ф. Тимашев

1787

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Сольватация солей лития в диалкилсульфоксидах

Л. С. Габриелян, Ш. А. Маркарян

1792

Фазовое распределение и реологические свойства смешанных растворов альгината натрия и катионных производных гидрооксиэтилцеллюлозы

Ю. А. Шипунов, И. В. Постнова

1795

Сольвофобные эффекты в жидкостях различной природы и их влияние на экстракцию и растворимость полициклических ароматических углеводородов

С. М. Лецев, Н. П. Новик, В. И. Онищук, А. В. Синькевич

1802

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Люминесцентные свойства комплексов Eu^{3+}

с сополимерами стирола и метакриловой кислоты

А. Г. Мирочник, Н. В. Петроченкова, В. Е. Карасев

1808

Теория обобщенных зарядов для описания межатомных взаимодействий

А. М. Долгонос

1813

Рентгеновское малоугловое рассеяние растворов фуллерена C_{70} в о-ксилоле

В. В. Голубков, Б. А. Шахматкин, Н. А. Чарыков, Б. М. Аксельрод

1821

Зависимости напряжения течения от давления для органических соединений различных классов при пластическом деформировании

В. А. Жорин 1825

Атомная динамика нанокластеров оксидов европия и железа

*И. П. Суздаев, В. Н. Буравцев, В. К. Имшенник,
Ю. В. Максимов, С. В. Новичихин, М. А. Шибанова* 1832

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Химическое состояние поверхности компонентов системы ZnSe–CdSe

И. А. Кировская, Е. М. Буданова 1837

Метод определения межфазного натяжения и краевого угла смачивания по кривым деформации межфазной границы

Г. А. Григорьев, Н. К. Золкина, Ю. Ю. Столяров, Г. Р. Аллахвердов 1843

Моделирование адсорбции азота в порах графита при переходе от микропор к мезопорам методом Монте-Карло

Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская 1846

Влияние многопозиционного заполнения на фазовое и изотопное равновесие в системе водород–LaCo₅H(D)_x

А. Б. Сазонов, Э. П. Магомедбеков, С. А. Самойлов, А. В. Бочкарев 1850

Динамика фазовых превращений в эмульсиях типа “масло в воде” при термоциклировании

А. А. Князев, И. Н. Карпов, О. И. Михалев, М. В. Алфимов 1856

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Регулирование селективности сорбции в неравновесной системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме–фенилаланин–триптофан

А. В. Казначеев, В. Ю. Хохлов, В. Ф. Селеменев, О. В. Зникина 1861

Изменение хроматографических свойств поверхностно-привитых слоев хелатов металлов при использовании паров воды как элюента

Ю. Г. Слижов, М. А. Гавриленко 1864

Селективный перенос ионов в гидрофобизированных анионообменных мембранах

О. В. Перегончая, В. В. Котов, В. Ф. Селеменев 1867

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Поляризационные взаимодействия в системе анестетик–биомембрана: активность производных ацетанилида

Г. А. Исаева, А. В. Дмитриев, П. П. Исаев 1872

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Механохромизм органических соединений на примере спиропирана

Д. С. Типикин 1876

Механохимический синтез икосаэдрической фазы состава Ti₄₅Zr₃₈Ni₁₇ и ее взаимодействие с водородом

И. Г. Констанчук, Е. Ю. Иванов, В. В. Болдырев, Б. Б. Бохонов 1880

Влияние импульсной магнитной обработки на кристаллизацию и плавление кремнийорганических полимерных материалов

М. Н. Левин, Н. Н. Матвеев 1886

Изменение структурных и физико-химических свойств доломита при его деструкции в гидротермальных условиях

С. С. Курдюмов, А. Р. Брун-Цеховой, О. П. Паренаго 1891

Образование анизотропных фрактальных структур при растворении кристаллов LiF

А. Ф. Летникова, Г. В. Встовский, С. Ф. Тимашев 1895

Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе хаотических потоков в распределенных динамических диссипативных системах

С. Ф. Тимашев

1900

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О константах скорости рекомбинации в двухтемпературном газе диссоциирующих двухатомных молекул

А. И. Осипов, А. В. Уваров

1909

Динамика адсорбции хлороформа из водных растворов активными углями

Т. А. Краснова, М. П. Кирсанов, О. И. Ушакова

1912

Расчет изменения состава многокомпонентного оксидного расплава в процессе его восстановления газом в барботируемом слое

А. С. Вусихис, А. Н. Дмитриев, Л. И. Леонтьев, С. В. Шаврин

1914

Новое экспериментальное доказательство электрической природы многопузырьковой сонолюминесценции

М. А. Маргулис, И. М. Маргулис

1917

Номер 11

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Надмолекулярная структура и физико-химические свойства системы хлороформ–этанол

В. А. Дуров, О. Г. Терешин, И. Ю. Шилов

1927

Термодинамические свойства BaNd_2O_4

З. С. Ваховская, М. Л. Ковба, И. А. Успенская

1935

Фазовые соотношения и термодинамические свойства фаз в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--YF}_3$

Ю. Я. Сколис, С. В. Пашина

1938

Термодинамические свойства BaY_2O_4

Ю. Я. Сколис, С. Ф. Пашин

1944

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика кристаллизации продуктов взаимодействия хлорида кальция с гидрофосфатом калия в воде

С. В. Дорожкин

1948

Кинетика дегидроциклизации *n*-гексана на родиевой и медно-родиевой пленках

Р. Алуна, З. В. Псху, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский

1952

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Устойчивость коллоидных растворов кремнезема в области больших пересыщений

С. В. Восель, П. А. Пуртов

1956

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Атомно-силовая микроскопия для анализа структуры композиционных материалов

*Г. В. Встовский, А. Б. Соловьева, Н. Ф. Кедрина,
В. А. Тимофеева, Ю. К. Калинин, Н. Н. Рожкова*

1963

Закономерности в геометрических параметрах метилзамещенных циклопропенов

Ж. Р. Де Марэ, Ю. Н. Панченко, А. В. Абраменков

1968

Неэмпирические модели комплексов с линейной водородной связью

Л. П. Суханов, В. В. Железняков, Н. Л. Закамская

1972

Спектроскопия ЯКР хлорангидридов кислородных, тио- и селенокислот пентавалентного фосфора

Г. К. Семин, [Е. Н. Цветков], Е. В. Брюхова

1978

Влияние условий синтеза на дефектность структуры магнетита

Ю. А. Коваленко, А. М. Нугманов, Л. Ю. Фирсова

1983

Крутильные колебания и равновесная структура молекулы B_2F_4

*Б. К. Новосадов, Ю. И. Тарасов, И. В. Кочкиков,
Г. М. Курамшина, В. П. Спиридонов, Ю. А. Пентин*

1988

Вибронный $T_1 \leftarrow S_0$ -спектр и строение молекулы 2,2-дифторэтаналя в T_1 -состоянии

И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев, Е. К. Долгов, А. В. Абраменков

1992

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Реакции в воздухе и азоте в плазме коронного разряда
между поверхностью воды и электродом

И. М. Пискарев

1997

Метод добавочного вектора маршрутов для расчета
стерического фактора гетероатомных молекул при описании адсорбции

А. М. Долгоносов

2002

Адсорбционная иммобилизация глюкоамилазы на амфотерных полиэлектролитах

И. В. Шкутина, О. Ф. Стоянова, В. Ф. Селеменев, Г. А. Григорьева

2008

Необменная сорбция фенилаланина низкоосновными анионитами

О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, Л. В. Кузнецова, В. Ю. Хохлов

2011

Кинетические параметры сорбции ионов при многокомпонентном обмене

С. И. Карпов, М. В. Матвеева, В. Ф. Селеменев, А. И. Калиничев, Л. Н. Дмитриева

2016

Распределение анилина и толуидинов в системе
воздух-пленки полистирола и органических оксидов

Я. И. Кореньман, Н. Ю. Страшила

2021

Гидратационные характеристики катионита КУ-2 $\times$ 8,
насыщенного ароматической аминокислотой

Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, В. Ф. Селеменев, Д. С. Бейлина

2025

Физико-химические характеристики адсорбции паров
на однороднопористых активных углях

И. А. Годовиков, Т. А. Кузнецова, А. М. Толмачев

2030

Влияние фуллерена на адсорбционные свойства силикагеля
по отношению к липопротеидам низкой плотности

Н. Г. Подосенова, В. М. Седов, Л. В. Шаронова, Н. В. Дричко

2037

Механизм сорбции барбитуровой кислоты анионитом АВ-17-2П

Г. Ю. Орос, В. Ф. Селеменев, А. Н. Мануковская, Н. Я. Мокшина

2043

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Жидкостная хроматография некоторых производных цинхониновых кислот

О. Б. Григорьева, С. В. Курбатова, М. Н. Земцова, Е. И. Петрова

2048

Теоретическая интерпретация сходства между хроматографией и методом Крэга

В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

2053

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Образование синглетного кислорода,
фотосенсибилизированное водорастворимыми металлопорфиринами

С. М. Борисов, В. В. Васильев

2057

Зависимости от времени и температуры фотоиндуцированной
прыжковой проводимости в пленках полианилина

Т. С. Журавлева, В. Е. Бондаренко, И. А. Мисуркин, С. В. Титов

2063

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Стандартная энтальпия образования D,L- α -аланил-D,L- α -аланина
и продуктов его диссоциации в водном растворе

В. П. Васильев, Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина

2068

Условия получения и кристаллизации аморфного парацетамола

А. А. Политов, В. Г. Костровский, В. В. Болдырев

2071

Адсорбционные слои хлорофиллов *a* и *b*
на поверхности альбумина, иммобилизованного на силикагеле

Н. А. Мамлеева, Е. М. Бенько, А. Н. Митрофанова, Т. Н. Кропачева, А. Н. Пряхин 2081

Перенос энергии в адсорбционных слоях хлорофилла *a* на поверхности белка

Н. А. Мамлеева, Т. Н. Кропачева, А. Н. Митрофанова, Е. М. Бенько, А. Н. Пряхин 2086

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Синтез и электрические характеристики ди(2-этилгексил)фосфата триоктилметиламмония

Н. А. Захаров, В. В. Белова, А. И. Холькин 2093

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Кинетика катионного обмена на каликсаренсодержащем полимере

Г. Н. Альтишулер, О. Н. Федяева 2097

Новый высокоэффективный катализатор глубокого окисления СО

Ю. А. Александров, И. А. Ворожейкин, К. Е. Ивановская 2099

Окисление СО на нанесенных катализаторах IrCu

З. В. Псху, Р. Алуна, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский 2101

Сорбция лантана природным клиноптилолитовым туфом

Н. М. Кожевникова, Б. Б. Митылов 2104

Квантово-химический анализ поверхностных структур
кремнеземов, модифицированных трихлорсиланом

В. И. Лыгин, К. П. Пащенко 2107

Энтальпии образования соединений со структурами
перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и браунмиллерита $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Co}_2\text{O}_5$

Л. А. Резницкий 2111

Номер 12

Электроповерхностные явления в твердофазных системах

А. Я. Нейман 2119

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Простое уравнение состояния жидкости и газа типа уравнения
Ван-дер-Ваальса

А. Б. Каплун, А. Б. Мешалкин 2135

Влияние состава водно-ацетонитрильного растворителя
на термодинамические характеристики комплексообразования

и сольватации в системах катион $(\text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+)$ – 18-краун-6-эфир

И. С. Зайцева, Е. Н. Кабакова, Н. В. Бондарев 2142

Расчет стандартных энтальпий образования двойных оксидов
при использовании модели ассоциированных растворов

Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин 2150

Расчет величин S_{298}° и $C_{p,298}^\circ$ двойных оксидов при использовании модели
ассоциированных растворов

Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин 2159

Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров первой
и второй генерации с концевыми аллильными группами в области 0–340 К

М. В. Рябков, Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев 2165

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Механизмы образования “горячих пятен” в механохимических реакциях металлов с серой

Ф. Х. Уракаев, Л. Такач, В. Сойка, В. С. Шевченко, В. В. Болдырев 2174

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термохимические характеристики кислотно-основного взаимодействия в растворах D, L- α -аланил-D, L-аспарагина

В. П. Васильев, Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина 2180

Самоассоциация никотинамида в водном растворе по данным

^1H ЯМР-спектроскопии

Д. А. Веселков, А. О. Лантушенко, Д. Б. Дэвис, А. Н. Веселков 2184

Диффузия в тройных твердых растворах с химически взаимодействующими компонентами

М. А. Захаров 2189

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Изменение химической жесткости двухатомных молекул при колебательном возбуждении

С. Г. Гагарин 2196

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Исследование сорбции воды целлюлозными материалами с помощью масс-спектрометрии

О. В. Пелипец, М. И. Воронова, А. Н. Прусов, А. Г. Захаров, Г. В. Гиричев 2202

Адгезионные свойства полипропилена, наполненного шунгитом

Ю. А. Горбаткина, В. Г. Иванова-Мумжиева, А. Б. Соловьева, Н. Ф. Кедрина, В. А. Тимофеева 2206

Особенности взаимодействия глутаминовой кислоты и валина с жидким сульфокатионитом

В. С. Солдатов, З. И. Куваева, В. А. Бычкова, Л. А. Водопьянова, Е. Г. Каранкевич 2212

Сорбционные и гидратационные взаимодействия в системе сапонин–неионогенный сорбент

Т. А. Брежнева, В. Ф. Селеменев, Е. Ф. Сафонова, И. А. Михина, А. М. Сливкин 2217

Влияние структуры бинарных растворов вода – этанол на молекулярную сорбцию галогенидов калия сульфополистирольным катионитом

Г. Л. Старобинец, Е. М. Рахманько, С. А. Мечковский, Т. И. Борщевская 2222

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Многopараметрическая оптимизация состава трехкомпонентной подвижной фазы для хроматографического разделения смеси жирорастворимых витаминов методом нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии

В. Н. Филимонов, О. В. Замуруев 2226

Газовая хроматография галогенадамантанов

Н. Ю. Львова, С. В. Курбатова, С. Н. Яшкин, Е. А. Колосова 2233

Расчет состава фазы ионита в равновесии с многокомпонентным раствором электролитов

Г. Н. Альтишулер, О. Г. Альтишулер 2237

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Сверхбыстрый фотоиндуцированный перенос электрона на свободный радикал

Г. Грамп; А. И. Иванов, А. В. Кучин 2242

Фотополимеризация пленок Ленгмюра–Блоджетт длинноцепных алкиновых кислот

*И. А. Бадмаева, Л. Л. Свешникова, С. М. Репинский, К. Ю. Колтунов,
М. С. Шварцберг, С. И. Шергина, А. С. Занина, Л. Г. Янусова*

2249

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Стабилизация адсорбционных слоев β -галактозидазы гепарином

Л. Ф. Атякшева, О. С. Пилипенко, О. М. Полторак

2256

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Диффузионный перенос дейтерия сквозь двухслойную мембрану
вольфрам–никель

В. М. Шарапов, Л. Е. Гаврилов

2260

Квазигомогенная модель переноса в хаотической пористой среде

Ю. А. Попов

2266

Модель диффузии в пористой среде с реакциями на стенках пор

Ю. А. Попов, А. Стефен

2273

Фотосенсибилизация латентных треков в полимерах

А. И. Виленский, Р. В. Гайнутдинов, О. Г. Ларионов, Б. В. Мchedlishvili

2278

Диффузия органических растворителей через бутадиенстирольную
полимерную мембрану

Р. Г. Макитра, Е. А. Загладько, Г. Г. Мидяна, Л. В. Процайло

2283

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Плотность жидкого цезия при высоких температурах

Э. Э. Шпильрайн, В. А. Фомин, С. Н. Сковородько, А. Г. Мозговой

2288

Термоинактивация глюкоамилазы, иммобилизованной на амфотерных
ионообменниках АНКБ-2 и АНКБ-35

И. В. Шкутина, О. Ф. Стоянова, В. Ф. Селеменев, Г. А. Григорьева

2290

Зависимость термостабильности свободной и иммобилизованной глюкоамилазы
от концентрации ионов водорода

И. В. Шкутина, О. Ф. Стоянова, В. Ф. Селеменев, Г. А. Григорьева

2292

Стандартные энтальпии сгорания и образования
оксипропилендиаминтетрауксусной кислоты

Д. Р. Закиров, М. И. Базанов, А. В. Волков, С. Н. Гридчин

2294

Стандартные термодинамические характеристики комплекса цинк(II) –
этиопорфирин–I

Д. Р. Закиров, М. И. Базанов, А. В. Волков, А. С. Семейкин

2296

Вычисление энтальпий образования некоторых простых
и двойных перовскитов с вырожденной и невырожденной степенью
окисления катионов

Л. А. Резницкий

2298

ХРОНИКА

Владимир Михайлович Грязнов (1922–2001)

2300

Памяти профессора Льва Александровича Николаева

2302

К сведению читателей и авторов

2304

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия “Журнала физической химии” принимает в печать:

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – “Электрохимия”, “Кинетика и катализ”, “Журнал структурной химии”, “Высокомолекулярные соединения”, “Коллоидный журнал” и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением следующих правил.

Статьи должны быть тщательно отредактированы и оформлены. Материал излагается в

наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 11 страниц машинописного текста. При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисовочные подписи и 5 рисунков (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка, 3 рисунка по объему приравниваются к странице текста).

Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи (один из них обязательно первый). В конце статьи ставятся подписи авторов.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество с указанием почтового адреса с индексом и домашним и служебным телефонами). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

Порядок выплаты авторского гонорара по “Журналу физической химии”

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся через 3 месяца после выхода номера журнала по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.
2. Коллективу авторов желательно выделить одного из них для начисления на его имя всего гонорара (необходимо сообщить об этом в редакцию при возвращении корректуры, указать Имя и Отчество полностью).
3. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.
4. Гонорар можно получать по доверенности.

Сдано в набор 24.07.2001 г.

Подписано к печати 16.11.2001 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 413 экз.

Зак. 4899

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

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