

Том 76, Номер 4

ISSN 0044-4537

Апрель 2002



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“Н А У К А”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 76 № 4 2002 Апрель

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
М.Н. Варгафтик, В.В. Громов (заместитель главного редактора),
В.А. Даванков, Ю.А. Ершов (ответственный секретарь),
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. Чишков, В.Д. Ягодовский

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)

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 4, 2002

Структура и термическая устойчивость гидратной оболочки ионов хлора в условиях полярной стратосферы. Моделирование методом Монте-Карло

С. В. Шевкунов 583

Термодинамические основы выбора разделяющего агента для солевой ректификации

А. В. Румянцев, Н. А. Чарыков, М. Б. Тихонов 594

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Статистико-термодинамический анализ изменения электронной плотности поверхности металла при адсорбции

И. И. Михаленко, В. Д. Ягдовский 600

Термодинамические характеристики химических форм и деталей компонентов

В. И. Белеванцев 608

Проявление эффектов нежесткости молекул в термодинамических и транспортных характеристиках водяного пара

В. И. Стариков, В. П. Кочанов 615

Равновесие жидкость–пар в смесях метильных соединений элементов подгруппы серы

А. К. Баев 621

Термодинамика растворения низкомолекулярных соединений в производных целлюлозы

С. В. Блохина, А. В. Шарапова, М. В. Ольхович, О. В. Алексеева 628

Термодинамические характеристики испарения пропил-трет-бутиловых эфиров

Р. М. Варуценко, Л. Л. Пащенко, А. И. Дружинина, А. Ю. Чуркина, И. И. Воробьев, С. Н. Кравчун 632

Теплоемкость твердых халькогенидов цинка и кадмия (ZnTe, CdSe, CdTe)

А. С. Пашинкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова 638

Термодинамические свойства твердых растворов олова в сурьме

М. Н. Мамонтов 642

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Факторы, определяющие реакционную способность полиметилбензолов в реакциях с пероксильными радикалами

И. А. Опейда, А. Г. Матвиенко, А. Ф. Дмитрук 647

Закономерности реакции (ацетат)хром(III)тетрафенилпорфина с имидазолом

М. Ю. Типугина, Т. Н. Ломова 653

Получение, физико-химические и каталитические свойства железоалюмосиликатов

Л. Л. Коробицына, А. В. Восмерилов, Н. В. Арбузова, Л. М. Величкина, А. И. Вагин 658

Константы протонизации дитерпеновых алкалоидов

Н. Н. Погодаева, Ц. Жапова, А. А. Семенов 664

Кислотно-основные и каталитические свойства поверхности твердых растворов ZnSe–CdSe

И. А. Кировская, Е. М. Буданова 667

Химические осцилляции при окислении гидрохинона
в гомогенных каталитических системах

У. Г. Магомедбеков

672

ИК-спектры поглощения и хемилюминесценции продуктов реакции
оксалилхлорида с пероксидом водорода в газовой фазе и в матрицах из ксенона

*Л. В. Серебрянников, А. В. Головкин, Н. А. Уваров,
М. В. Полякова, В. Ф. Шевельков*

678

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Флуктуации концентрации солей в широкой области составов
их водных растворов, включая пересыщенные

Е. Б. Трейбус

685

Закономерности кинетики диссоциации металлопорфиринов в серной кислоте

М. Е. Клюева, Т. Н. Ломова, Б. Д. Березин

692

Факторы, определяющие химическое связывание кислорода
в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия

Л. В. Левшин, Г. В. Мельников, С. Н. Штыков, И. Ю. Горячева

699

Энергии димеризации и специфические взаимодействия в растворах
метильных соединений элементов подгруппы алюминия

А. К. Баев, И. Н. Черняк

704

Кинетика и механизм растворения серебра в растворах тиокарбамида

Л. Ф. Козин, А. К. Богданова

711

Анализ двухфазной области шпинель–гаусманит
в твердых растворах $Mn_{3-x}B_xO_4$ ($B = Al, Cr$)

М. А. Иванов, В. Л. Лисин, Н. К. Ткачев, А. Я. Фишман, К. Ю. Шуняев

719

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Векторный операторный формализм для описания
импульсных экспериментов ЯМР

*Ю. Е. Черныш, Г. С. Бородкин, М. С. Коробков, Б. С. Лукьянов,
П. Б. Чепурной, В. Ю. Вдовиченко, Н. В. Станкевич, Ю. М. Коробов*

724

Ab initio расчеты взаимодействия бензола и этилена с протонированными
водными кластерами

Ю. А. Борисов, Ю. А. Золотарев

727

Динамическое строение продукта реакции активации Н–Н-связи кластером Ni_2

В. М. Мамаев, С. Я. Ищенко, М. Н. Градобоев, Д. А. Леменовский

732

Учет неадиабатических взаимодействий для связанных осцилляторов
на основе волновых функций грубого приближения Борна–Оппенгеймера

И. В. Михайлов, Н. Ф. Степанов

735

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Структура и адсорбционные свойства ультратонких многослойных пленок,
содержащих полинуклеотиды

Н. В. Аполонник, В. И. Коробков, М. М. Монтрель

743

Методика расчета интегральных теплот адсорбции воды на цеолитах

Т. М. Гулиев

748

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Расчет температуры Дебая стержневидных и пластинчатых нанокристаллов

М. Н. Магомедов

752

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Аномальное влияние кремнезема на восстановление никелевых наночастиц <i>М. А. Ермакова, Д. Ю. Ермаков, Л. М. Плясова, Г. Г. Кувишинов</i>	757
Оптические и электрические свойства фенилированных полифениленэтиниленов <i>О. П. Иванова, И. В. Клименко, М. Л. Кеишов, Т. С. Журавлева</i>	761

ХРОНИКА

Адо́льф Фео́дорович Воро́бьев (к 70-летию со дня рождения)	766
--	-----

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу Дж. Бартеля, Х. Кренке и В. Кунца “Физическая химия растворов электролитов. Современные аспекты” <i>А. К. Лященко</i>	767
--	-----

Contents

Vol. 76, No. 4, 2002

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

Structure and Thermal Stability of the Hydration Shells of Chloride Ions in the Polar Stratosphere as Modeled by the Monte Carlo Method	
<i>S. V. Shevkunov</i>	583
Thermodynamic Foundations for Selecting Separating Agents of Salt Rectification	
<i>A. V. Rumyantsev, N. A. Charykov, and M. B. Tikhonov</i>	594

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Statistic-Thermodynamic Analysis of Changes in the Electron Density at the Surface of a Metal Caused by Adsorption	
<i>I. I. Mikhaleiko and V. D. Yagodovskii</i>	600
Thermodynamic Characteristics of Chemical Species and Detailed Components	
<i>V. I. Belevantsev</i>	608
Manifestations of the Effects of Nonrigidity of Molecules in the Thermodynamic and Transport Characteristics of Water Vapor	
<i>V. I. Starikov and V. P. Kochanov</i>	615
Liquid-Vapor Equilibria in Mixtures of Methyl Derivatives of Sulfur Subgroup Elements	
<i>A. K. Baev</i>	621
The Thermodynamics of Solution of Low-Molecular-Weight Compounds in Cellulose Derivatives	
<i>S. V. Blokhina, A. V. Sharapova, M. V. Ol'khovich, and O. V. Alekseeva</i>	628
The Thermodynamic Characteristics of Vaporization of Propyl <i>tert</i> -Butyl Ethers	
<i>R. M. Varushchenko, L. L. Pashchenko, A. I. Druzhinina, A. Yu. Churkina, I. I. Vorob'ev, and S. N. Kravchun</i>	632
The Heat Capacity of Zinc and Cadmium Chalcogenides (ZnTe, CdSe, and CdTe)	
<i>A. S. Pashinkin, A. S. Malkova, and M. S. Mikhailova</i>	638
The Thermodynamic Properties of Solid Solutions of Tin in Antimony	
<i>M. N. Mamontov</i>	642

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Factors Determining the Reactivity of Multisubstituted Methylbenzenes in Reactions with Peroxy Radicals	
<i>I. A. Opeida, A. G. Matvienko, and A. F. Dmitruk</i>	647
Characteristics of the Reaction between (Acetato)chromium(III)tetraphenylporphin and Imidazole	
<i>M. Yu. Tipugina and T. N. Lomova</i>	653
Synthesis and Physicochemical and Catalytic Properties of Ferroalumosilicates	
<i>L. L. Korobitsyna, A. V. Vosmerikov, N. V. Arbutova, L. M. Velichkina, and A. I. Vagin</i>	658
The Protonation Constants of Diterpenoid Alkaloids	
<i>N. N. Pogodaeva, Ts. Zhapova, and A. A. Semenov</i>	664
The Acid-Base and Catalytic Properties of the Surface of ZnSe-CdSe Solid Solutions	
<i>I. A. Kirovskaya and E. M. Budanova</i>	667
Chemical Oscillations during Hydroquinone Oxidation in a Homogeneous Catalytic Systems	
<i>U. G. Magomedbekov</i>	672

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Concentration Fluctuations in Aqueous Solutions of Salts in a Wide Range of Compositions, Including Supersaturated Compositions

E. B. Treivus

685

Kinetics of Dissociation of Metalloporphyrins in Sulfuric Acid

M. E. Klyueva, T. N. Lomova, and B. D. Berezin

692

Factors Determining the Chemical Binding of Oxygen in Sodium Dodecylsulfate Micellar Solutions

L. V. Levshin, G. V. Mel'nikov, S. N. Shtykov, and I. Yu. Goryacheva

699

Energies of Dimerization and Specific Interactions in Solutions of the Methyl Compounds of Aluminum Subgroup Elements

A. K. Baev and I. N. Chernyak

704

Kinetics and Mechanism of Silver Dissolution in Thiocarbamide Solutions

L. F. Kozin and A. K. Bogdanova

711

Analysis of the Spinel–Hausmannite Two-Phase Region in $\text{Mn}_{3-x}\text{B}_x\text{O}_4$ ($\text{B} = \text{Al, Cr}$) Solid Solutions

M. A. Ivanov, V. L. Lisin, N. K. Tkachev, A. Ya. Fishman, and K. Yu. Shunyaev

719

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Vector Operator Formalism for Describing Pulsed NMR Experiments

*Yu. E. Chernysh, G. S. Borodkin, M. S. Korobov, B. S. Luk'yanov,
P. B. Chepurnoi, V. Yu. Vdovichenko, N. V. Stankevich, and Yu. M. Korobov*

724

Ab initio Calculations of Benzene and Ethylene Interactions with Protonated Water Clusters

Yu. A. Borisov and Yu. A. Zolotarev

727

The Dynamic Structure of the Product of H–H Bond Activation by the Ni_2 Cluster

V. M. Mamaev, S. Ya. Ishchenko, M. N. Gradoboev, and D. A. Lemenovskii

732

Taking into Account Nonadiabatic Interactions for Coupled Oscillators with the Use of Wave Functions of the Rough Born–Oppenheimer Approximation

I. V. Mikhailov and N. F. Stepanov

735

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Structure and Adsorption Properties of Ultrathin Multilayer Films Containing Polynucleotides

N. V. Apolonnik, V. I. Korobkov, and M. M. Montrel'

743

Calculation of Integral Heats of Adsorption of Water on Zeolites

T. M. Guliev

748

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Calculation of the Debye Temperature of Rodlike and Platelike Nanocrystals

M. N. Magomedov

752

SHORT COMMUNICATIONS

An Anomalous Effect of Silica on the Reduction of Nickel Nanoparticles

M. A. Ermakova, D. Yu. Ermakov, L. M. Plyasova, and G. G. Kuvshinov

757

CHRONICLE

Adolf Fedorovich Vorob'ev (On his 70th Birthday)

766

BOOK REVIEWS

A Review of the Monograph *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. Modern Aspects* by J.M.G. Barthel, H. Krenke, and W. Kunz (Darmstadt, Steinkopff, and New York: Springer, 1998, 408 pp.)

A. K. Lyashchenko

767

УДК 541.1536.77

СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКИ ИОНОВ ХЛОРА В УСЛОВИЯХ ПОЛЯРНОЙ СТРАТОСФЕРЫ. МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2002 г. С. В. Шевкунов

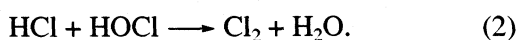
Санкт-Петербургский государственный технический университет

E-mail: root@shevk.spb.ru

Поступила в редакцию 16.02.2001 г.

Численно смоделированы кластеры $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_N$ с $N = 1-60$ при 298 и 210 К. Рассчитаны энергия Гиббса, работа формирования и равновесный размер. Взаимодействия в системе описаны комбинированным модельным потенциалом на основе потенциалов ST2 и SPC с явным учетом поляризуемости иона и молекул в поле иона. Оптимальные значения параметров потенциала ион-вода восстановлены из экспериментальных данных по энергии Гиббса первых реакций присоединения молекул к иону и корреляционных функций в водных электролитах. Установлено, что гидратная оболочка иона сохраняет устойчивость в пересыщенном паре; термические флуктуации разрушают кольцевые молекулярные структуры, чему способствует и сильное поле иона; при низких температурах ион хлора выталкивается на поверхность кластера.

Интерес к взаимодействию хлора с парами воды связан с проблемой разрушения озонового защитного слоя в стратосфере. Основную роль в разрушении озона играет хлор, который окисляется в реакции с озоном. До последнего времени считалось, что уничтожение озона – прямое следствие промышленных выбросов в атмосферу хлорсодержащих соединений, наиболее известные из которых – фреоны CCl_2F_2 , CCl_3F и пенообразующих соединений типа $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$, однако, существенные ограничения поступления фреонов в атмосферу не смягчило остроты проблемы. Современные данные натурных наблюдений за состоянием озонового слоя свидетельствуют в пользу циклического механизма разрушения, в котором уже накопленный в атмосфере хлор способен многократно вступать в реакцию с озоном. Прямые наблюдения в стратосфере показывают [1, 2], что образование “озоновых дыр” скоррелировано с формированием в стратосфере специфических образований в виде облаков из твердых микрочастиц. Микрористаллы льда, входящие в состав стратосферных облаков, играют двойную роль. С одной стороны, они адсорбируют хлор в его химически неактивных формах (HCl и ClONO_2); с другой стороны, поверхность микрочастиц выступает в роли катализатора реакций высвобождения химически активного молекулярного хлора:



Высвободившийся хлор под действием ультрафиолета переходит в активную атомарную форму и

окисляется в реакции с озоном. Образовавшийся оксид хлора и свободный хлор взаимодействуют с атмосферными газами NO_2 и CH_4 , формируя химически инертные по отношению к озону комплексы ClONO_2 , HCl и HOCl , которые снова адсорбируются поверхностью микрочастиц льда.

О механизме каталитического действия поверхности льда на реакции (1), (2) предложен ряд гипотез, подкрепленных квантово-химическими расчетами при $T = 0 \text{ K}$ [3–7]. Согласно полученным результатам, молекула HCl способна формировать с молекулами воды относительно устойчивые кластеры кольцевой формы. Аналогичный кластер формируется на молекуле HOCl . При слиянии двух кластеров ион Cl^+ комплекса HOCl взаимодействует с ионом Cl^- комплекса HCl . Одновременно обмен водородными связями в кольцах заканчивается формированием молекулы воды из радикала OH^- молекулы HOCl и протона молекулы HCl . Следует отметить, что необходимым условием реакции являются термические флуктуации, благодаря которым активационный барьер преодолевается в реальных условиях. С другой стороны, достаточно сильные флуктуации могут разрушить идеальную картину кольцевых структур, отдав предпочтение энтропийно более выгодным молекулярным конфигурациям, и реакция ионного обмена может пойти иным путем. Таким образом, знание ближнего молекулярного порядка около иона Cl^- необходимо для понимания механизма каталитического действия поверхности льда при конечной температуре.

Кроме механизма ускорения реакций (1) и (2), остаются без объяснения, по крайней мере, еще два важных факта – высокая адсорбционная способность поверхности микрочастиц по отношению к соединениям хлора и ее сильная зависимость от температуры. Разрушение озона носит сезонный характер и усиливается в период антарктических весен. Относительно небольшой разогрев поверхности микрочастиц смещает динамическое равновесие в сторону высвобождения хлора и поступления его в стратосферу. Данные лабораторных экспериментов по адсорбции HCl поверхностью льда противоречивы [8–14]. В [12] сообщается о сильной зависимости адсорбции от давления пара HCl над поверхностью, в то время как в [13] такой зависимости не обнаружено. Как правило, адсорбционная способность поверхности льда повышается с понижением температуры [13]. В [12] сообщается о сильной зависимости адсорбционной активности от метода приготовления поверхности и ее микрорельефа. Количество адсорбированного материала колеблется от 0.4 до 16.2 мономолекулярных слоев.

Фазовое состояние поверхности льда также представляет объект для дискуссий. Существуют взаимоисключающие гипотезы, согласно которым, поверхность представляет твердокристаллическую фазу [15–18] или покрыта слоем жидкой молекулярной пленки [19, 20]. Гипотеза о жидкой пленке привлекается для обоснования диссоциации молекулы HCl на ионы в приповерхностных жидких слоях, которая объяснила бы высокую адсорбционную способность поверхности. Компьютерные эксперименты по простой физической сорбции молекул HCl приводят к слишком низкой адсорбционной способности поверхности, что находится в противоречии с данными эксперимента [16, 21]. В [15] предложен механизм диссоциации на кристаллических дефектах, не требующий привлечения гипотезы о жидкой пленке. Компьютерное моделирование молекулы HCl, встроенной в кристаллическую поверхность льда [17], а также моделирование гибридным квантово-классическим методом Монте-Карло взаимодействия HCl с фрагментами кристаллической решетки льда [22] дают основания полагать, что диссоциация в поле кристаллических дефектов, действительно, имеет место, хотя и сильно зависит от пространственного положения молекулы относительно кристалла.

Авторы [17, 18] считают, что диссоциация происходит у поверхности льда в кластерах молекул воды, которые вырываются с поверхности льда и стабилизируются в поле ионов Cl^- и H^+ . В такой модели необходимость жидкой пленки для ионизации HCl также отпадает. По-видимому, диссоциация молекулы HCl на ионы у поверхности льда действительно происходит тем или иным путем. В таком случае речь идет о взаимодействии с

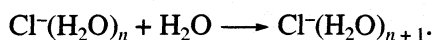
поверхностью не ионов как таковых, а *гидратированных* ионов.

Возможно ли сохранение кольцевой структуры кластеров в процессе обмена ионами, как предполагается в [3], или в поле иона кольцевая структура разрушается термическими флуктуациями? Устойчивы ли образующиеся кластеры на фоне термических флуктуаций и каков их типичный размер? Насколько структура гидратной оболочки иона комплементарна структуре воды и льда? Присутствуют ли там кольца, характерные для электронейтральных кластеров воды при нулевой температуре? Ответы на эти вопросы составляют предмет данного исследования.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Колебательные моды простейших молекул при комнатных температурах “заморожены”. Например, частота колебаний в основном квантовом состоянии комплекса OH равна 3735 см^{-1} [23], что при 300 K соответствует ничтожно низкой вероятности возбуждения этой моды ($\exp(-h\nu/k_B T) = 1.66 \times 10^{-8}$). Формальное включение внутримолекулярных движений в описание на основе методов классической статистики означало бы полное возбуждение колебательной моды, что отразится в первую очередь на теплоемкости и коэффициенте диффузии, которые окажутся существенно завышенными. В представленном исследовании используются многочисленные межмолекулярные потенциалы с жесткой геометрией силовых центров, дополненные явным учетом взаимодействий индуцированных на молекулах диполей. Численные значения параметров взаимодействий ион-вода установлены такими, чтобы получить в рамках модельного потенциала термодинамическое поведение кластера, максимально близкое к данным экспериментов [24] с реальными кластерами воды на ионах хлора, а также положение максимумов корреляционных функций согласно данным рассеяния нейтронов в водных электролитах, для чего отдельные расчеты выполнены в системе с одним ионом хлора и 500 молекулами воды. На больших расстояниях от иона взаимодействие между молекулами непрерывно переходит в потенциал ST2 Рамана и Стиллинжера [25–30], многократно апробированный в последующих работах по моделированию воды. Поскольку энергия Гиббса является ведущей термодинамической характеристикой, контролирующей вероятности событий в молекулярном ансамбле, при корректировке параметров потенциала взаимодействия ион-вода мы отдали предпочтение именно этой величине, стремясь наиболее точно воспроизвести экспериментальные значения энергии Гиббса пер-

вых реакций присоединения молекул воды к кластеру



Полученные с этим потенциалом положения максимумов корреляционных функций согласуются с данными по дифракции нейтронов [31–33], а также с корреляционными функциями, полученными в аналогичных моделях другими авторами [34–38]. Хотя качественно наша модель близка к этим моделям, она имеет то преимущество, что численные значения параметров взаимодействий в ней установлены такими, чтобы получить наиболее близкие к экспериментальным значениям энергии Гиббса первых реакций формирования кластера, в то время как в [34–38] и во всех других подобных исследованиях воспроизводимость экспериментальных значений энергии Гиббса не проверялась. В представленном исследовании это делается впервые. Установлены оптимальные численные значения параметров, позволяющие приблизиться к правильному термодинамическому поведению реального кластера.

Отсутствие до сих пор систематических исследований энергии Гиббса модельных кластеров объясняется принципиальными трудностями построения эффективного метода компьютерного расчета энтропии молекулярной системы. В представленной работе энергия Гиббса кластеров рассчитывалась методом биканонического статистического ансамбля, разработанным в [39–42] и развитым в [43–51]. Высокая эффективность метода дает возможность многократно повторить расчет энергии Гиббса, уточняя последовательными приближениями численные значения параметров потенциала взаимодействия. Как правило достаточно выполнить от нескольких десятков до нескольких сот сеансов моделирования с различными пробными комбинациями параметров.

Впервые в представленном исследовании для описания межмолекулярных взаимодействий применяется комбинированный подход. Взаимодействие между молекулами воды описывается потенциалом ST2 [25–30], а взаимодействие молекул с ионом Cl^- построено на основе геометрии распределения зарядов в электронной оболочке молекулы, принятой в модели SPC [52]. В отличие от модели SPC, распределение силовых центров в модели ST2 – объемное и отвечает тенденции к формированию тетраэдрической структуры водородных связей. Эта тетраэдрическая структура проявляет себя уже в элементарном акте захвата протона реальной молекулой воды. В ионе гидрония H_3O^+ три протона не лежат в одной плоскости с атомом кислорода [53]. Расположение силовых центров в модели ST2 отражает направленность водородных связей, которые не сводятся к простому кулоновскому взаимодействию. В то же время в сильном электрическом по-

ле атомарного иона роль именно кулоновской части взаимодействий усиливается. Модель SPC с плоской геометрией силовых центров принципиально ближе к распределению зарядов в реальной молекуле воды, хотя роль водородных связей в ней явно занижена. Потенциал ST2 более точно отражает характер взаимодействия между молекулами воды, в то время как расположение зарядов в модели SPC принципиально ближе к геометрии взаимодействия воды с простейшими ионами.

В кулоновском поле иона E_1 явно учитывались энергия поляризации в форме

$$U_{\text{pol}}^{\text{w-ion}} = -\alpha_w E_1^2/2 \quad (3)$$

(где $\alpha_w = 1.44 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ – изотропная часть коэффициента поляризации свободной молекулы воды [23]), а также взаимодействие наведенных на молекулах диполей между собой и с полем молекул в следующем виде. Поле j -й молекулы в точке, где расположена i -я молекула, складывается из электрических полей четырех точечных зарядов $q_k^{(1)}$, расположенных в точках согласно геометрии модели ST2 [25–30]

$$\mathbf{E}_{ij}^{(1)} = \sum_{k=1}^4 \frac{q_k^{(1)}}{|\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i|^3} (\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i) \quad (4)$$

и поля наведенного на ней дипольного момента

$$\mathbf{E}_{ij}^{(2)} = -\frac{\mathbf{p}_i^{\text{ind}}}{(r_{ij})^3} + 3\frac{(\mathbf{p}_i^{\text{ind}} \cdot \mathbf{r}_{ij})\mathbf{r}_{ij}}{(r_{ij})^5}, \quad (5)$$

где $\mathbf{r}_0^j$ – положение леннард-джонсовского центра j -й молекулы, $\mathbf{p}_i^{\text{ind}} = \alpha_w \mathbf{E}_1$ – вектор дипольного момента i -й молекулы, наведенного полем иона. Энергия взаимодействия индуцированных на молекулах диполей с собственным электрическим полем и индуцированными диполями других молекул воды рассчитывается как

$$U_{\text{ind}}^{\text{w-w}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} (2\mathbf{E}_{ij}^{(1)} + \mathbf{E}_{ij}^{(2)}) \mathbf{p}_j^{\text{ind}}. \quad (6)$$

Следует отметить, что формулы (3), (5) являются по существу первыми членами мультипольного ряда, и их применение не вызывает сомнений только на расстояниях, превышающих молекулярные размеры. На контактных расстояниях функциональный вид зависимости может качественно измениться. На расстояниях, где корректность применения первого члена мультипольного ряда бесспорна ($R > 1 \text{ нм}$), поляризационная энергия (3) для молекул воды в поле однозарядного иона при комнатной температуре мала, $U_{\text{pol}}^{\text{w-ion}} < 0.03 k_B T$. Существенную величину ($> k_B T$) она достигает как раз на расстояниях, сравнимых с раз-

мером молекулы ($R < 0.4$ нм), где форма записи (3) становится сомнительной. Применение формулы (3) на таких расстояниях может привести к занижению энтропии системы.

Поляризационное взаимодействие за счет суммирования энергии множества молекул существенно, и в то же время запись поляризационного взаимодействия в форме первого члена мультипольного ряда не вызывает сомнений в относительно узком диапазоне расстояний ($R \sim 0.5\text{--}0.7$ нм). Применение той же функциональной формы на меньших расстояниях оправдано, если оно не приводит к существенным расхождениям с экспериментальными данными по энтропии, что требует расчета энергии Гиббса системы. Взаимодействие между индуцированными диполями и собственным полем молекулы на расстояниях в несколько ангстрем в несколько раз слабее, а взаимодействие индуцированных диполей между собой на порядок слабее, чем (3), и составляет сотые доли $k_B T$. Энергия вторичной поляризации в поле индуцированных диполей на тех же расстояниях составляет тысячные доли $k_B T$ и быстро убывает с расстоянием, поэтому она явно не учитывается.

Ион Cl^- во взаимодействии с молекулами воды моделируется как источник потенциала Леннарда-Джонса, имеющий характерную глубину $\epsilon_{\text{wl}} = 6.75 \times 10^{-15}$ эрг и характерный радиус взаимодействия $\sigma_{\text{wl}} = 3.93$ Å, с точечным отрицательным элементарным зарядом в центре. При вычислении энергии взаимодействия заряда иона с молекулой воды считается, что точечные источники электрического поля молекулы расположены в соответствии с моделью SPC: отрицательный точечный заряд $q_1^{(2)} = -3.8804 \times 10^{-10}$ CGSE фиксирован на атоме кислорода там же, где и источник потенциала Леннарда-Джонса, а два положительных точечных заряда $q_k^{(2)} = +1.9402 \times 10^{-10}$ CGSE, $k = 2, 3$ фиксированы на расстоянии 1 Å от атома кислорода на лучах, исходящих под углом $109^\circ 28'$ из его центра. Явно учитывается поляризация иона Cl^- в поле молекул воды. Для этого в точке расположения иона Cl^- суммируется напряженность электрического поля всех точечных зарядов молекул

$$E_w(\mathbf{R}_{\text{Cl}}) = \sum_i \sum_{k=1}^3 \frac{q_k^{(2)}}{|\mathbf{R}_{\text{Cl}} - \mathbf{r}_k^i|^3} (\mathbf{R}_{\text{Cl}} - \mathbf{r}_k^i), \quad (7)$$

где $\mathbf{R}_{\text{Cl}}$ – положение центра центра иона Cl^- . Энергия поляризации иона в поле молекул рассчитывается как

$$U_{\text{pol}}^{\text{ion-w}} = -\alpha^- E_w^2 / 2, \quad (8)$$

где $\alpha^- = 2.8 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ – коэффициент поляризации изолированного иона Cl^- [23]. Статистические

средние значения поля (7) и энергии (8) зависят от флуктуаций плотности в гидратных оболочках иона и достигают максимального значения ($\sim 5k_B T$) в кластерах с размером в 5–10 молекул. Энергия поляризации иона в поле наведенных на молекулах диполей быстро убывает с расстоянием R между ионом и молекулой и формируется за счет флуктуаций в первом гидратном слое. Элементарный расчет дает оценку сверху для одной молекулы $|\alpha^- \alpha_w p_w e R^{-8}| \approx 0.1 k_B T$, где p_w – собственный дипольный момент молекулы воды. Эти взаимодействия явно не учитываются.

В рамках представленной традиционной модели удалось воспроизвести экспериментальные значения энергии Гиббса первых двух реакций с точностью не хуже $0.02 k_B T$, что более, чем на порядок, лучше точности самих экспериментальных данных [24]. Энтальпия первых двух реакций отличается от экспериментальных значений [24] на $\sim k_B T$, однако, это не влияет на вероятность присоединения молекул к кластеру, которая определяется энергией Гиббса. Как видно из данных таблицы, начиная с третьей реакции это расхождение в энтальпии нивелируется. Процедура измерения энергии Гиббса в экспериментах [24] – более прямая, чем внутренней энергии и численные значения энергии Гиббса получены с большей надежностью, что мы учитываем при оптимизации численных значений параметров взаимодействий, отдавая предпочтение энергии Гиббса по сравнению с энтальпией при невозможности в рамках традиционной модели воспроизвести абсолютно точно одновременно обе характеристики.

ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЦЕДУРЫ

Методом Монте-Карло моделируется кластер молекул воды, формирующийся на ионе Cl^- . Ион хлора помещается в центр сферической полости радиуса $D = 1$ нм. Для расчета энергии Гиббса применяется метод биканонического ансамбля [39–42]. Численно с помощью компьютера генерируется случайный процесс блужданий в пространстве конфигураций и чисел молекул в кластере. Последовательно совершаются шаги двух типов: изменение конфигурации путем сдвига одной случайно выбранной частицы и изменение числа частиц посредством случайного вбрасывания или удаления из системы одной частицы. Шаги первого типа совершаются так же, как в методе Метрополиса при моделировании канонического ансамбля. Шаги второго типа совершаются следующим образом. С помощью программы случайных чисел равновероятным образом разыгрывается тип шага – вбрасывание частицы или удаление. В случае вбрасывания дальнейшие действия следующие.

1. С помощью специальной программы, вырабатывающей случайные числа ξ_n , равномерно

распределенные в интервале $[0, 1]$, выбирается случайное значение азимутального угла Эйлера θ молекулы: $\theta = \pi \xi_1$. Это значение принимается, если $\sin \theta > \xi_2$. В противном случае оно отвергается, и шаг 1 повторяется заново. В результате получается случайное значение θ с распределением

$$p_\theta = \frac{1}{2} \sin \theta. \quad (9)$$

2. Вырабатываются равномерно распределенные внутри куба с ребром D значения декартовых координат центра масс молекулы x, y, z : $x = D(\xi_3 - 0.5)$, $y = D(\xi_4 - 0.5)$, $z = D(\xi_5 - 0.5)$. Если условие $x^2 + y^2 + z^2 < D^2$ выполняется, эти значения принимаются. В противном случае шаг 2 повторяется.

3. Случайные значения эйлеровых углов молекулы α и ϕ получаются следующим образом: $\alpha = 2\pi\xi_6$, $\phi = (2\pi/\sigma)\xi_7$ где $\sigma = 2$ – параметр вращательной симметрии молекулы воды.

4. Проверяется условие

$$p_{N-1,N} = \left(\frac{v}{V_{\text{ref}}}\right) \exp\left(\frac{\mu^c - u_{\text{add}}}{k_B T}\right) > \xi_8, \quad (10)$$

где $v = V/N = (4/3)\pi D^3/N$ – текущий объем в расчете на одну молекулу после добавления молекулы, u_{add} – изменение полной потенциальной энергии системы U_N в результате добавления молекулы, V_{ref} – произвольный фиксированный объем, задающий уровень отсчета конфигурационной части химического потенциала молекул μ :

$$\mu^c \equiv \mu^{\text{conf}} + k_B T \ln\left(\frac{8\pi^2}{\sigma}\right) = \mu - k_B T \ln\left(\frac{\Lambda_{\text{tr}}^3 \Lambda_{\text{rot}}}{(8\pi^2/\sigma) V_{\text{ref}}}\right),$$

Λ_{tr} – тепловая длина волны Де-Бройля для трансляционного движения молекулы, Λ_{rot} – аналогичная величина для вращательного движения. Если условие (10) выполняется, новая молекула принимается, и ее координаты записываются в общий список координат молекул системы. Значение μ^c является входным параметром метода. Значения Λ_{tr} и Λ_{rot} нужны только для пересчета μ^{conf} в μ .

Шаг по удалению одной молекулы из системы производится следующим образом. Пусть система содержит N молекул, и мы пытаемся удалить одну из них. (В специальном случае $N = 0$ количество молекул не меняется, шаг считается совершенным, хотя система остается в том же микросостоянии.) Сначала с помощью генератора случайных чисел определяется номер молекулы – кандидата на удаление: $n_{\text{rem}} = \xi_9 N + 1$, и затем проверяется условие

$$p_{N,N-1} = \left(\frac{V_{\text{ref}}}{v}\right) \exp\left(-\frac{\mu^c + u_{\text{rem}}}{k_B T}\right) > \xi_{10}, \quad (11)$$

где u_{rem} – изменение энергии вследствие удаления n_{rem} -й частицы. Если условие (11) выполняется, частица действительно удаляется из системы. В противном случае система остается в старом микросостоянии, которое повторно учитывается при вычислении канонических средних.

Условия (9)–(11) гарантируют распределение большого канонического статистического ансамбля. Действительно, рассмотрим пару сопряженных переходов между двумя микросостояниями: $i \rightarrow j$ и $j \rightarrow i$, причем микросостояние j отвечает N молекулам, а микросостояние i – $(N-1)$ молекулам. В этом случае $u_{\text{add}} = -u_{\text{rem}}$ и

$$p_{N-1,N} = 1/p_{N,N-1}. \quad (12)$$

Если $p_{N,N-1} \leq 1$, то $p_{N-1,N} \geq 1$, и условие (10) выполняется с единичной вероятностью. Помещение молекулы в элементарный объем конфигурационного пространства $d\alpha d\theta d\phi dV$ происходит в соответствии с (9) с вероятностью

$$p_{i,j} = \frac{1}{N} \frac{(1/2) \sin(\theta) d\alpha d\theta d\phi dV}{8\pi^2/\sigma V} = \frac{d\Omega dV}{(8\pi^2/\sigma) V N}, \quad (13)$$

где множитель $1/N$ представляет вероятность назначения добавляемой частице конкретного номера в списке частиц. Молекулы считаются различными, а состояния, отличающиеся перестановками, – разными. Неразличимость учитывается множителем $1/N!$ в результирующей функции распределения, в соответствии со стандартами, принятыми в классической статистике.

Обратный шаг для той же самой частицы совершался бы с вероятностью

$$p_{j,i} = (1/N) p_{N,N-1}, \quad (14)$$

где множитель $1/N$ представляет вероятность выбора конкретного номера частицы из списка N частиц. Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{p_{i,j}}{p_{j,i}} &= (p_{N,N-1})^{-1} \frac{d\Omega dV}{(8\pi^2/\sigma) V} = p_{N-1,N} \frac{d\Omega dV}{(8\pi^2/\sigma) V} = \\ &= \left(\frac{1}{N V_{\text{ref}}}\right) \exp\left(\frac{\mu^c - \Delta u_{\text{add}}}{k_B T}\right) \frac{d\Omega dV}{(8\pi^2/\sigma)}. \end{aligned} \quad (15)$$

Если $p_{N-1,N} < 1$, то $p_{N,N-1} > 1$, и условие (11) выполняется с единичной вероятностью. В этом случае вместо (13) имеем

$$p_{i,j} = p_{N-1,N} \frac{d\Omega dV}{(8\pi^2/\sigma) V}, \quad (16)$$

а вместо (14) – $p_{j,i} = 1$, что приводит к тому же соотношению (15).

Согласно общей теории марковских случайных процессов, переходные вероятности $p_{i,j}$, $p_{j,i}$ приводят к предельному распределению по микросостояниям p_i , которые связаны соотношениями

$$\frac{\rho_j}{\rho_i} = \frac{p_{i,j}}{p_{j,i}} = \frac{1}{N V_{\text{ref}}} \exp\left(\frac{\mu^c - \Delta u_{\text{add}}}{k_B T}\right) \frac{d\Omega dV}{8\pi^2/\sigma} =$$

$$= \frac{1}{N} \frac{1}{\Lambda_{\text{tr}}^3} \frac{1}{\Lambda_{\text{rot}}^N} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta u_{\text{add}}}{k_B T}\right) d\Omega dV. \quad (17)$$

Перемножая соотношения (17) для $N = 1, 2, \dots$, получаем

$$\rho_j \sim \frac{1}{N!} \frac{1}{\Lambda_{\text{tr}}^{3N}} \frac{1}{\Lambda_{\text{rot}}^N} \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{U_N}{k_B T}\right) d^N \Omega d^N V, \quad (18)$$

что представляет собой равновесное распределение большого канонического ансамбля.

Численный расчет конфигурационной части энергии Гиббса $G^{\text{conf}}(n, p, T) = G(N, p, T) - N k_B T \ln(\Lambda_{\text{tr}}^3 \Lambda_{\text{rot}}/V_{\text{ref}})$ осуществляется в статистическом ансамбле, являющемся сужением большого канонического ансамбля (18) до двух состояний по числу частиц: $N = n - 1$ и $N = n$. Попытки переходов в состояния $N = n - 2$ и $N = n + 1$ запрещены и обрабатываются так же, как и переходы в состояние $N = 0$. Отношение вероятностей найти систему в этих состояниях остается таким же, как и в большом каноническом $\tilde{\mu} pT$ -ансамбле:

$$\frac{W(n-1)}{W(n)} =$$

$$= \exp(-\tilde{\mu}/k_B T) \exp[G_c(n, p, T) - G_c(n-1, p, T)], \quad (19)$$

где $\tilde{\mu}$ – входной параметр метода, не обязательно совпадающий с искомым значением химического потенциала $\mu^c(n, p, T)$, а $G_c(n, p, T) \equiv G^{\text{conf}}(n, p, T) + N k_B T \ln(8\pi^2/\sigma)$. Левая часть (19) рассчитывается методом Монте-Карло прямым подсчетом частот состояний с $N = n - 1$ и $N = n$, реализующихся в марковском случайном процессе. Искомое значение химического потенциала частиц в системе $\mu^c(n, p, T) = G_c(n, p, T) - G_c(n-1, p, T)$ получается обращением (19):

$$\mu^c(n, p, T) = \tilde{\mu} + k_B T \ln(W(n-1)/W(n)). \quad (20)$$

Значение $\mu^c(n, p, T)$, вычисляемое по формуле (20), принципиально не зависит от величины параметра $\tilde{\mu}$, однако статистическая погрешность вследствие замены бесконечного марковского процесса его конечным отрезком зависит от $\tilde{\mu}$. Эта зависимость столь существенная, что может сделать практически неосуществимым расчет химического потенциала, если в алгоритме расчетов не предусмотрены специальные меры по предварительному поиску оптимального значения $\tilde{\mu}$. Статистическая погрешность (20), связанная со статистической погрешностью δW определения частот состояний, имеет порядок $\delta W/\min(W(n-1),$

$W(n))$. При условии $W(n-1) + W(n) = 1$ погрешность (20) минимальна при $W(n-1) = W(n)$, что, согласно (20), отвечает значению входного параметра $\tilde{\mu} = \mu^c(n, p, T)$.

Поскольку значения $\mu^c(n, p, T)$ заранее неизвестно, поиск оптимального $\tilde{\mu}$ осуществляется методом последовательных приближений. Сначала устанавливается произвольное значение $\tilde{\mu}$, генерируется короткий отрезок марковского процесса, и производится оценка $\mu^c(n, p, T)$ по формуле (20). Найденное значение используется в качестве значения $\tilde{\mu}$ на следующей итерации и т.д. С найденным таким образом оптимальным значением $\tilde{\mu}$ генерируется длинный отрезок марковского процесса для окончательного расчета $\mu^c(n, p, T)$ по формуле (20). Опыт практического применения этого метода показал, что определение оптимального значения $\tilde{\mu}$ является важным этапом расчетов, а его осуществление “вручную” неэффективно. Для автоматического поиска оптимального $\tilde{\mu}$ разработан специальный алгоритм, представляющий систему обратных связей, отрабатывающих плавную коррекцию $\tilde{\mu}$ в зависимости от значения $W(n-1)/W(n)$, полученного на предыдущих шагах. Эта коррекция задействована только на начальном нестационарном сегменте марковского процесса, который исключается из вычисления $\mu^c(n, p, T)$ и составляет ~10% общего объема вычислений. На этом начальном сегменте процесса осуществляется грубая оценка искомого $\mu^c(n, p, T)$, а остальное время работы компьютера тратится на его уточнение. Удаётся получить значение $\mu^c(n, p, T)$ с точностью до трех-четырех значащих цифр или десятых долей $k_B T$ при тех же затратах вычислительных ресурсов, что и при вычислении внутренней энергии.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В биканоническом статистическом ансамбле численно рассчитывается равновесная работа присоединения молекулы воды к кластеру из пара с давлением p при температуре T :

$$\Delta A(n, p, T) = \mu(n, T) - \mu_g(p, T), \quad (21)$$

где $\mu(n, T)$ – химический потенциал молекул в кластере, $\mu_g(p, T)$ – химический потенциал молекул пара. Его трансляционная конфигурационная часть $\mu_g^c \equiv \mu_g^{\text{conf}} - k_B T \ln(\sigma/8\pi^2)$, где σ – параметр вращательной симметрии молекулы, является входным параметром метода, и поэтому конкретная функциональная зависимость $\mu_g(p, T)$ от давления и температуры не влияет на расчет $\mu(n, T)$.

Кинетическая часть $\mu_g(p, T)$ жестких молекул записывается в виде

$$\begin{aligned} \mu_g(p, T) - \mu_g^c(p, T) = \\ = -k_B T \ln(Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} v_{ref}) - k_B T \ln(8\pi^2/\sigma), \end{aligned} \quad (22)$$

где $Z_{tr}^{kin} = h^{-3}(2\pi m k_B T)^{3/2} = 1/\Lambda_{tr}^3$ – результат интегрирования по импульсам поступательного движения в статистической сумме, а $Z_{rot}^{kin} = (2k_B T)^{3/2} \times (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \pi^{3/2} / h^3 = 1/\Lambda_{rot}^3$ – результат интегрирования по вращательным импульсам молекул, m и I_1, I_2, I_3 – масса и главные моменты инерции молекулы воды, h – постоянная Планка, $\sigma = 2$. В расчетах использованы следующие численные значения массы и главных моментов инерции молекулы воды: $m = 2.992 \times 10^{-23}$ г, $I_1 = 1.024 \times 10^{-40}$ г см², $I_2 = 1.921 \times 10^{-40}$ г см², $I_3 = 2.947 \times 10^{-40}$ г см². Значения $\mu(n, T)$ получаются из рассчитанных методом Монте-Карло величин $\Delta A(n, p, T)$ по формулам (21), (22). Численный расчет при 298 К выполнен в диапазоне размеров $n = 1-20$, а при 210 К – в диапазоне $n = 1-60$. Аппроксимационный полином рассчитанных численных значений химического потенциала в первом случае имеет вид $\mu(n, 298 \text{ К})$, эВ = $-0.9507 + 0.13381n - 0.226138 \times 10^{-1}n^2 + 0.214382 \times 10^{-2}n^3 - 0.964440 \times 10^{-4}n^4 + 0.605529 \times 10^{-6}n^5 + 0.933235 \times 10^{-7}n^6 - 0.221801 \times 10^{-8}n^7$. Среднеквадратичное отклонение рассчитанных точек от этого полинома во всем диапазоне размеров составляет 0.002 эВ. Во втором случае аппроксимационный полином имеет вид

$$\begin{aligned} \mu(n, 210 \text{ К}), \text{ эВ} = & -0.8086 + 0.82108 \times 10^{-1}n - \\ & - 0.936617 \times 10^{-2}n^2 + 0.587164 \times 10^{-3}n^3 - \\ & - 0.210299 \times 10^{-4}n^4 + 0.426407 \times 10^{-6}n^5 - \\ & - 0.454148 \times 10^{-8}n^6 + 0.197059 \times 10^{-10}n^7. \end{aligned}$$

Среднеквадратичное отклонение рассчитанных точек от этой кривой равно 0.008 эВ. Энергия Гиббса кластера получается из рассчитанных значений $\mu(n, T)$ суммированием:

$$G(N, T) = \sum_{n=1}^{n=N} \mu(n, T).$$

При пересчете химического потенциала пара в его давление используется формула для идеального газа жестких молекул:

$$\mu_g^{\text{conf}}(p, T) = k_B T \ln \left(\frac{\sigma}{8\pi^2 k_B T} v_{ref} \right). \quad (23)$$

Приближение идеального газа (23) не участвует в расчетах $\mu(n, T)$, $G(N, T)$ и не влияет на их значения, а используется только идентификация того

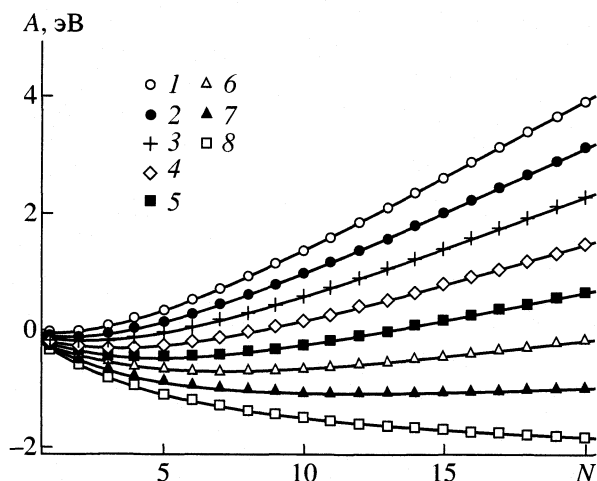


Рис. 1. Равновесная работа формирования кластера $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_N$ из пара при 298 К и различных давлениях: 1 – 0.005, 2 – 0.025, 3 – 0.125, 4 – 0.625, 5 – 3.13, 6 – 15.6, 7 – 78.1, 8 – 391 мбар.

давления, для которого вычисляется равновесная работа формирования кластера

$$A(N, p, T) = G(N, T) - N\mu_g(p, T). \quad (24)$$

Устойчивость кластера зависит от знака второй производной работы формирования (24) $\partial^2 A(n, p, T) / \partial n^2 = \partial \mu(n, T) / \partial n$. Подстановка значений в аппроксимационные полиномы показывает, что в исследуемом диапазоне размеров первая производная химического потенциала положительна как для комнатной температуры ($T = 298 \text{ К}$), так и в условиях полярной стратосферы при $T = 210 \text{ К}$. Кривая $A(N, p, T)$ как функция размера N вогнута и при давлениях ниже порогового $p_c(T)$ имеет минимум, отвечающий устойчивому равновесному размеру кластера (рис. 1). Давление пара, с которым кластер размера n находится в равновесии, рассчитывается из уравнения $\mu(n, T) = \mu_g(p, T)$; с учетом (23) оно приводит к выражению

$$p = k_B T \frac{8\pi^2}{\sigma v_{ref}} \exp \left(\frac{\mu(n, T)}{k_B T} \right). \quad (25)$$

Обращение зависимости (25) дает равновесный размер кластера. При увеличении давления устойчивый размер растет (рис. 1), при $p = p_c(T)$ кластер теряет свою устойчивость, срываясь в лавинообразный рост (рис. 2). Кластер сохраняет устойчивость при давлениях, превышающих в несколько раз давление насыщенного пара над плоской границей p_s . В интервале давлений $p_s < p < p_c$ реализуются условия метастабильного состояния.

Таким образом, внедренные ионы хлора не вызывают конденсацию пересыщенного пара. Рост гидратных оболочек останавливается, и формируются устойчивые кластеры на ионах.

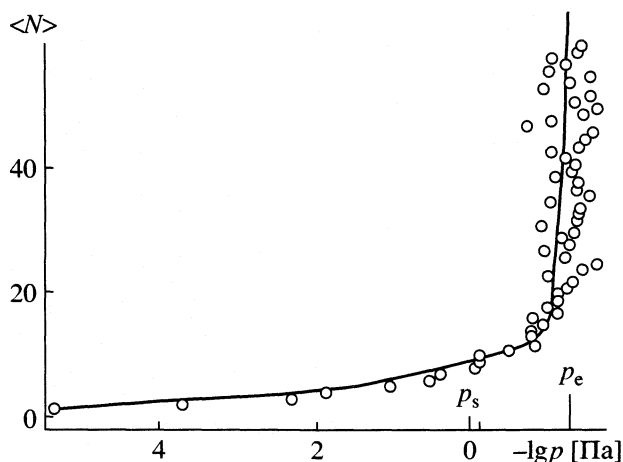


Рис. 2. Равновесный размер кластера $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_N$ как функция давления пара при 210 К. Вертикальными линиями отмечены насыщающее давление пара над плоской границей p_s и пороговое давление p_e , выше которого кластер теряет устойчивость.

Устойчивость гидратной оболочки определяется ее работой формирования из пара, находящегося в равновесии с кластером

$$A^{\text{eq}}(N, T) = G(N, T) - \mu(N, T)N. \quad (26)$$

Расчет показывает, что работа (26) отрицательна и при наращивании размера кластера растет по абсолютной величине. Изменения (26) с N быстро замедляются при $N > 20$, и работа приближается к своему предельному значению (-1.2 эВ $\approx -60k_B T$). Концентрация негидратированных ионов меньше по сравнению с гидратированными (в зависимости от давления пара в $\exp(A^{\text{eq}}/k_B T) \approx 10^{-10}$ – 10^{-26} раз). Практически все ионы гидратированы и несут в типичных условиях пара, близкого к насыщению, 7–10 молекул воды. В пересыщенном паре гидратная оболочка растет, сохраняя свою устойчивость вплоть до кластеров, состоящих, по крайней мере, из нескольких десятков молекул.

Из квантово-химических расчетов известно, что в отсутствие ионов энергетическая поверхность взаимодействующих молекул воды имеет множество минимумов, отвечающих кольцевым структурам. Типичными локально устойчивыми конфигурациями являются трех-, четырех-, пяти- и шестичленные кольца, составленные из молекул воды, объединенных водородными связями, а также различные сшивки этих колец. Такая же картина колец наблюдается и в модельной системе молекул, взаимодействующих с потенциалом ST2. Мы подробно исследовали, как эта картина меняется с внедрением одного иона Cl^- .

Методом непрерывного охлаждения до $T = 0$ К мы получили серию локальных минимумов энер-

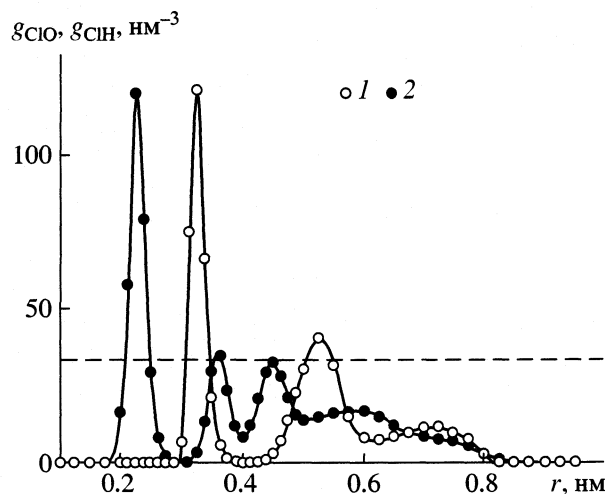


Рис. 3. Корреляционные функции ион хлора – молекулы воды в кластере $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_N$ с $\langle N \rangle = 29.0$ при 210 К: 1 – ион – атом кислорода молекулы, 2 – ион – атом водорода молекулы. Обе функции нормированы на среднее число молекул в кластере $\langle N \rangle$.

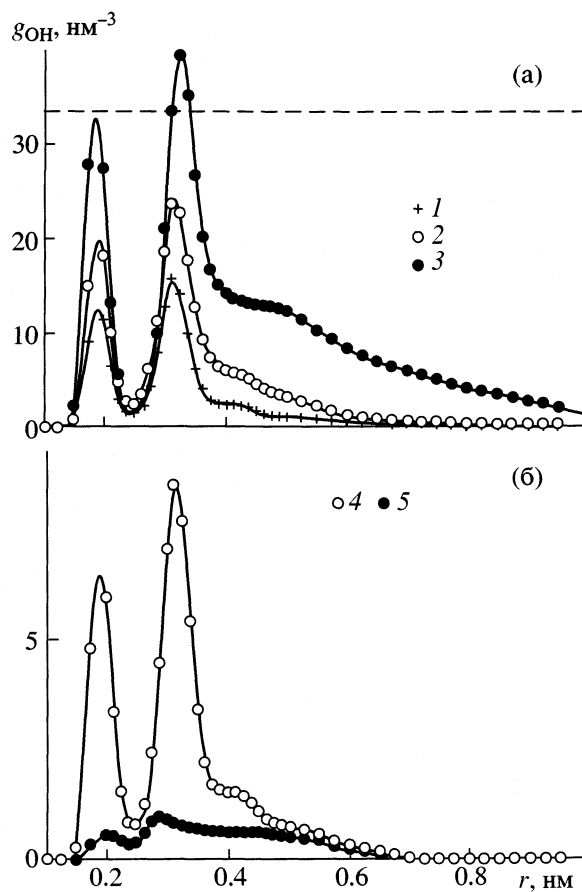


Рис. 4. Атом-атомные корреляционные функции атом кислорода – атом водорода молекул воды в кластерах $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_N$ при 210 К и различных значениях $\langle N \rangle$: 1 – 3.70, 2 – 7.05, 3 – 29.0, 4 – 2.50, 5 – 1.52. Функции нормированы на $\langle N \rangle - 1$.

Рассчитанные методом Монте-Карло энергия Гиббса ΔG и энтальпия ΔH (ккал/моль) реакции присоединения молекулы воды к кластеру $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ при $T = 298$ К, пересчитанные к стандартному давлению пара $p = 1$ атм

n	$-\Delta G$	$-\Delta H$	$-\Delta G^{\text{exp}}$	$-\Delta H^{\text{exp}}$	n	$-\Delta G$	$-\Delta H$	n	$-\Delta G$	$-\Delta H$	n	$-\Delta G$	$-\Delta H$
1	8.20	14.00	8.2	13.1	5	3.62	10.75	9	2.11	9.61	13	1.42	9.53
2	6.49	12.80	6.5	12.7	6	3.12	10.34	10	1.89	9.59	14	1.31	9.52
3	5.00	11.40	4.5	11.7	7	2.72	10.06	11	1.69	9.44	15	1.25	9.49
4	4.22	11.12	3.4	11.1	8	2.42	10.0	12	1.53	9.48	16	1.19	9.60
											17	1.16	9.82

Примечание. Экспериментальные данные – из работы [24].

гии кластеров различных размеров с внедренным ионом и без него. Были получены следующие результаты. Внедренный ион деформирует энергетическую поверхность кластера таким образом, что минимумы, отвечающие длинным кольцам, становятся менее глубокими по сравнению с короткими циклами, а слишком длинные циклы, включающие больше шести молекул, вообще теряют свою устойчивость. Характерным элементом структуры кластера при $T = 0$ К становится цикл из четырех частиц – трех молекул воды и одного иона. Добавление следующих молекул в кластер приводит не к увеличению длины этого цикла, а к формированию других таких же циклов и связей между ними. Отметим, что цикл из трех молекул и иона представляет относительно “рыхлую” структуру, в которой две молекулы находятся на расстоянии $3.17 \text{ \AA}$ от иона, отвечающему первому гидратному слою, третья – на расстоянии $4.72 \text{ \AA}$, отвечающем второму слою. Третья молекула является донором водородной связи по отношению к первым двум. При повышении температуры до комнатной и выше разрушения такой конфигурации учащаются: нарушается водородная связь между третьей молекулой и двумя первыми, третья молекула отсоединяется и перемещается на противоположную сторону иона, разворачиваясь к нему своими протонами, и все три молекулы часть времени проводят в первом гидратном слое, тем дольше, чем выше температуры. Таким образом при повышении температуры кластер становится более компактным. Нетрудно усмотреть в таком поведении кластера аналогию с уменьшением объема льда при плавлении. В обоих случаях термическое разрушение узконаправленных водородных связей приводит к уплотнению системы.

Гидратная оболочка иона Cl^- при конечных температурах имеет ярко выраженную слоистую структуру. Положение максимумов корреляционных функций ион – молекула воды (рис. 3) очень устойчиво как по отношению к вариациям температуры, так и к вариациям размера кластера. Ширина максимумов отражает флуктуации в поло-

жении молекул относительно иона и практически не меняется при охлаждении от 298 до 210 К. Первый, ближайший к иону максимум имеет ширину $\sim 0.5 \text{ \AA}$, второй – $0.8 \text{ \AA}$, третий – $1 \text{ \AA}$. Никаких радикальных изменений в профиле корреляционных функций вблизи иона, которые свидетельствовали бы о кристаллизации при охлаждении не наблюдается. То же относится и к корреляциям между молекулами воды в кластере (рис. 4). Положения первых максимумов всех корреляционных функций совпадают с положениями соответствующих максимумов в объемной жидкой фазе в отсутствие ионов. При наращивании кластера максимумы растут, но не сдвигаются. В экстремально малых кластерах положение и форма первых двух максимумов этих корреляционных функций сохраняются (рис. 4, кривые 4, 5). Присутствие иона не мешает установлению между тремя молекулами воды водородных связей, о чем свидетельствуют мощный максимум корреляционной функции на расстоянии $\sim 0.2 \text{ нм}$. Сильное электрическое поле иона не разрушает водородные связи между молекулами даже на контакте с ионом. Этим, вероятно, объясняется близость формы корреляционных функций вода–вода для кластеров больших размеров.

Эффект вытеснения иона Cl^- из кластера воды при конечных температурах обсуждался в [54]. Получено, что выталкивание иона на поверхность кластера связано с поляризуемостью последнего и при “выключении” поляризуемости исчезает. В литературе существует некоторая неопределенность в измеряемом значении поляризуемости иона хлора. В [54] иону хлора приписывалась поляризуемость $3.69 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$, близкая к значениям, измеряемым в растворах электролитов и, вероятно, содержащая вклады молекул первых гидратных оболочек. В представленной работе иону хлора приписывается более низкая поляризуемость ($2.8 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$), измеряемая в газах. Анализ молекулярных конфигураций в кластерах приводит к выводу, что и при этом значении поляризуемости эффект вытеснения иона хлора на поверхность кластера присутствует. При комнат-

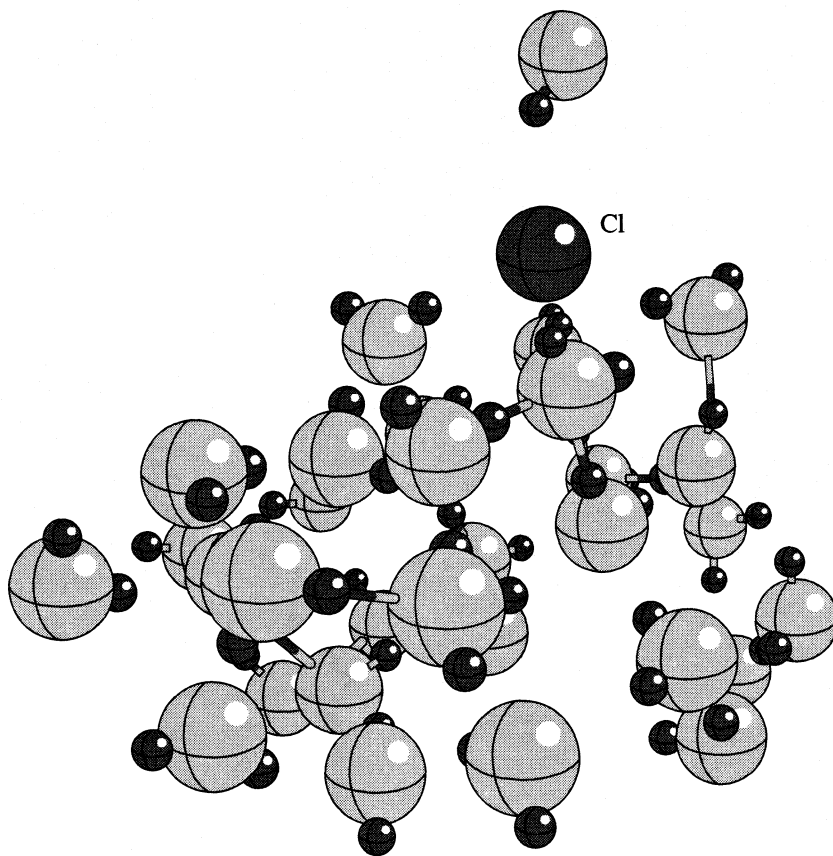


Рис. 5. Пример конфигурации кластера $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_{31}$ при 210 К.

ных температурах он выражен слабо, но при понижении температуры до 210 К усиливается, и ион хлора проводит большую часть времени на поверхности кластера. Пример такой конфигурации приведен на рис. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях полярной стратосферы практически все ионы хлора гидратированы и несут, в зависимости от влажности, 7–10 молекул воды. Несмотря на сильное электрическое поле иона, в кластерах $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ формируется сеть водородных связей, которые в основном определяют профиль пространственных корреляционных функций молекул. Длины водородных связей практически не изменены по сравнению с таковыми в объемной жидкой фазе воды в отсутствие ионов. Деформации в молекулярном порядке, вызванные электрическим полем иона, происходят в направлениях, не затрагивающих длин водородных связей. Длинные циклы молекул воды в электрическом поле иона теряют свой статистический вес в пользу более коротких циклов. Термические флуктуации довершают разрушение кольцевых элементов, делая кластер в среднем более

компактным по сравнению с конфигурациями, отвечающим локальным минимумам энергии.

Следует ожидать, что термически устойчивая гидратная оболочка иона хлора способствует встраиванию иона в структуру поверхностных слоев льда, так как молекулы гидратной оболочки выполняют роль акцепторов водородных связей с молекулами на поверхности, которые ориентируются в поле отрицательного иона хлора своими свободными протонами в направлении к кластеру. Таким образом, захват иона поверхностным слоем на начальном этапе должен осуществляться через молекулы гидратной оболочки, которые образуют множественные сцепления с поверхностью уже на расстояниях нескольких радиусов, а при дальнейшем сближении иона с поверхностью должны обволакивать ион, что он оказывается под адсорбирующей поверхностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках проекта INTAS 99-01162.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toon O.B., Turco R.P. // Scientific American. 1991. June. P. 40.
2. Lelieveld J., Crutzen P.J. // Nature. 1990. V. 343. P. 227.

3. Xu S.C. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 2242.
4. Ying L.M., Zhao X.C. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 6807.
5. Bianco R., Hynes J.T. // Ibid. 1998. V. 102. P. 309.
6. Xu S.C., Zhao X.C. // Acta Phys.-Chim. Sinica. 1998. V. 14. P. 988.
7. Xu S.C., Zhao X.C. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 2100.
8. Hanson D.R., Mauersberger K. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 4700.
9. Chu L.T., Leu M.-T., Keyser L.F. // Ibid. 1993. V. 97. P. 12798.
10. Delzeit L., Powell K., Uras N., Delvin J.P. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 2327.
11. Brown A.R., Doren D.J. // Ibid. 1997. V. 101. P. 6308.
12. Foster K.L., Tolbert M.A., George S.M. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 4979.
13. Chu L.T., Leu M.-T., Keyser L.F. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 7779.
14. Donsing A., Vickerman J.C. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1997. V. 93. P. 2755.
15. Clary D.C., Wang L. // Ibid. 1997. V. 93. P. 2763.
16. Kroes G.-J., Clary D.C. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7079.
17. Hynes J.T., Gertner B.J. // Sci. 1996. V. 271. P. 1563.
18. Gertner B.J., Hynes J.T. // Farad. Disc. 1998. V. 110. P. 301.
19. Abbatt J.P.D., Beyer K.D., Fucaloro A.F. et al. // J. Geophys. Res. 1992. V. 97. P. 15819.
20. Makkonen L. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 6196.
21. Wang L., Clary D.C. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 5663.
22. Estrin D.A., Kohanoff J., Laria D.H., Weht R.O. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 280. P. 280.
23. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980.
24. Arshadi M., Yamdagni R., Kébarle P. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1475.
25. Rahman A., Stillinger F.H. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 3336.
26. Stillinger F.H., Rahman A. // Ibid. 1972. V. 57. P. 1281.
27. Rahman A., Stillinger F.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 7943.
28. Stillinger F.H., Rahman A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1545.
29. Stillinger F.H., Rahman A. // Ibid. 1974. V. 61. P. 4973.
30. Rahman A., Stillinger F.H. // Phys. Rev. A. 1974. V. 10. P. 368.
31. De Jong P.H.K., Neilson G.W., Bellisent-Funel M.C. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 5155.
32. De Jong P.H.K., Neilson G.W. // J. Phys. (Condensed Matter). 1996. V. 8. P. 9275.
33. Yamaguchi T., Yamagami M., Ohzono H. et al. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 252. P. 317.
34. Driesner Th., Cummings T.P. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 5141.
35. Chialvo A.A., Cummings P.T., Simonson J.M., Mesmer R.E. // Ibid. 1999. V. 110. P. 1064.
36. Guardia E., Rey R., Padro J.A. // Chem. Phys. 1991. V. 155. P. 187.
37. Das A.K., Tembe B.L. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 7526.
38. Degreve L., Da Silva F.L.B. // Ibid. 1999. V. 110. P. 3070.
39. Шевкунов С.В., Марциновский А.А., Воронцов-Вельяминов П.Н. // Физика кластеров / Под ред. А.А. Вострикова и А.А. Реброва. Новосибирск: Из-во Ин-та теплофизики АН СССР, 1987. С. 98.
40. Шевкунов С.В., Марциновский А.А., Воронцов-Вельяминов П.Н. // Теплофизика высоких температур. 1988. Т. 26. С. 246.
41. Шевкунов С.В., Марциновский А.А., Воронцов-Вельяминов П.Н. // Современные проблемы статистической физики. Т. 1 / Под ред. И.Р. Юхновского и др. Киев: Наукова думка, 1989. С. 385.
42. Shevkunov S.V., Martsinovski A.A., Vorontsov-Velyaminov P.N. // Molecular Simulation. 1990. V. 5. P. 119.
43. Shevkunov S.V., Vegiri A. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 9303.
44. Shevkunov S.V., Vegiri A. // Mol. Phys. 2000. V. 98. P. 149.
45. Vegiri A., Shevkunov S.V. // J. Chem. Phys. (In press).
46. Шевкунов С.В. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. С. 325.
47. Шевкунов С.В. // Докл. АН. 1997. Т. 356. С. 652.
48. Шевкунов С.В. // Там же. 1998. Т. 363. С. 215.
49. Шевкунов С.В. // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 860. С. 869.
50. Шевкунов С.В., Гирский Д.В. // Коллоид. журн. 1998. Т. 60. С. 111.
51. Шевкунов С.В. // Там же. 1999. Т. 61. С. 275.
52. Impey R.W., Klein M.L. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
53. Kollan P.A., Bender Ch.F. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 21. P. 271.
54. Dang L.X., Smith D.E. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 6950.

УДК 541.123

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫБОРА РАЗДЕЛЯЮЩЕГО АГЕНТА ДЛЯ СОЛЕВОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

© 2002 г. А. В. Румянцев*, Н. А. Чарыков*, М. Б. Тихонов**

* Санкт-Петербургский технологический институт

** Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 05.06.2001 г.

С использованием метрики неполного потенциала Гиббса рассмотрены двухфазные (жидкость–пар) и трехфазные (твердое тело–жидкость–пар) равновесия в тройных системах, состоящих из двух летучих компонентов (растворителей) и одного нелетучего (например, соли). Получены топологические аналоги первого закона Вревского (решен вопрос о смещении состава паровой фазы над жидкой с фиксированным отношением содержания растворителей) при всех возможных изменениях состояния системы, в частности при изменении концентрации третьего, нелетучего, компонента. Полученные правила могут быть использованы для выбора разделяющего агента при проведении процессов солевой ректификации.

В [1] было показано, что структура фазовых диаграмм жидкость–пар для тройных систем с одним нелетучим компонентом определяется тремя аналогами законов Гиббса–Коновалова. При этом в качестве топологического аналога температуры (или давления) выступает химический потенциал нелетучего компонента. Настоящая работа посвящена решению вопроса, гораздо более интересного с практической точки зрения – как влияет на равновесие жидкость–пар (в системе с двумя летучими компонентами) добавление третьего, нелетучего, компонента. Здесь мы рассмотрим области, далекие от азеотропной точки, т.е. получим топологические аналоги первого закона Вревского (вопрос о смещении точки азеотропа при добавлении солевого агента – топологический аналог второго закона Вревского – будет предметом следующего сообщения).

ДВУХФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим трехкомпонентную ($n = 3$) систему, состоящую из двух летучих растворителей (W_1 и W_2) и одного нелетучего компонента (C), содержанием которого в паровой фазе можно пренебречь ($x_C^{(v)} \approx 0$). Пусть в этой системе реализуется двухфазное ($r = 2$) равновесие жидкость (l)–пар (v). Для жидкой фазы закрепим мольную долю первого растворителя в сокращенном по нелетучему компоненту концентрационном пространст-

ве – величину, которую будем называть индексом первого растворителя, y_{W_1} :

$$\begin{aligned} y_{W_1}^{(l)} &= m_{W_1}^{(l)} / (m_{W_1}^{(l)} + m_{W_2}^{(l)}) = \\ &= x_{W_1}^{(l)} / (x_{W_1}^{(l)} + x_{W_2}^{(l)}) = x_{W_1}^{(l)} / (1 - x_C^{(l)}), \end{aligned} \quad (1)$$

где m_i – число молей i -го компонента, а x_i – его обычная мольная доля.

Такое закрепление означает (по определению) закрепление индекса и второго растворителя, а также закрепление отношения $x_{W_1}^{(l)} / x_{W_2}^{(l)}$, т.е. движение по секущей, выходящей из вершины концентрационного треугольника, отвечающей фигуративной точке чистого нелетучего компонента. Изначально система была тривариантной ($f = n - r + 2 = 3$), поэтому для достижения моновариантности равновесия мы должны дополнительно закрепить одну из интенсивных переменных: температуру (T), давление (p) или химический потенциал нелетучего компонента (μ_C). Таким образом, для ответа на вопрос “как изменяется состав бинарного пара над трехкомпонентным раствором заданного (по летучим компонентам) состава” необходимо определить знаки производных

$$\begin{aligned} (dy^{(v)} / dp)_{T, y^{(l)}}, \quad (dy^{(v)} / dp)_{\mu_C^{(l)}, y^{(l)}}, \\ (dy^{(v)} / dT)_{p, y^{(l)}} \quad \text{и} \quad (dy^{(v)} / dT)_{\mu_C^{(l)}, y^{(l)}}, \end{aligned} \quad (2)$$

а также

$$(dy^{(v)} / d\mu_C^{(l)})_{T, y^{(l)}} \quad \text{и} \quad (dy^{(v)} / d\mu_C^{(l)})_{p, y^{(l)}}, \quad (3)$$

где через y обозначен индекс первого растворителя (y_{w_1}) и, кроме того, по условиям рассмотрения $y^{(v)} = x^{(v)}$.

Отметим крайне важный в практическом отношении момент. Согласно критериям устойчивости относительно непрерывных изменений состояния [2, стр. 57]

$$(d\mu_i/dx_i)_{T, p, x_j/x_k} > 0, \quad (4)$$

а это означает, что в условиях нашего рассмотрения и с учетом того факта, что давление слабо влияет на свойства конденсированных фаз,

$$(d\mu_C/dm_C)_{T, y^{(v)}} > 0. \quad (5)$$

Таким образом, в условиях рассмотрения концентрация нелетучего компонента и его химический потенциал всегда изменяются симбатно.

Введем конкретный неполный потенциал Гиббса $G_{[C]} = G - m_C\mu_C = m_{w_1}\mu_{w_1} + m_{w_2}\mu_{w_2}$ (где G – средний молярный потенциал Гиббса) и запишем систему обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса в метрике такого потенциала [1, 3, 4] для рассматриваемой трехкомпонентной системы:

$$\begin{aligned} (y^{(v)} - y^{(l)})g_{[C]}^{(l)}dy^{(l)} = \\ = S^{(v \rightarrow l)}dT - V^{(v \rightarrow l)}dp + m_C^{(v \rightarrow l)}d\mu_C, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} (y^{(l)} - y^{(v)})g_{[C]}^{(v)}dy^{(v)} = \\ = S^{(l \rightarrow v)}dT - V^{(l \rightarrow v)}dp + m_C^{(l \rightarrow v)}d\mu_C, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} g_{[C]}^{(v)}dy^{(v)} - \nabla S^{(v)}dT + \nabla V^{(v)}dp - \nabla m_C^{(v)}d\mu_C = \\ = g_{[C]}^{(l)}dy^{(l)} - \nabla S^{(l)}dT + \nabla V^{(l)}dp - \nabla m_C^{(l)}d\mu_C, \end{aligned} \quad (8)$$

где ($\tau, \pi = l$ или v) величины $g_{[C]}^{(\tau)} = (\partial^2 G_{[C]}^{(\tau)} / \partial (y^{(\tau)})^2)_{T, p, \mu_C}$, $S^{(\pi \rightarrow \tau)} = S^{(\pi)} - S^{(\tau)} + (y^{(\tau)} - y^{(\pi)})\nabla S^{(\pi)}$, $V^{(\pi \rightarrow \tau)} = V^{(\pi)} - V^{(\tau)} + (y^{(\tau)} - y^{(\pi)})\nabla V^{(\pi)}$ и $m_C^{(\pi \rightarrow \tau)} = m_C^{(\pi)} - m_C^{(\tau)} + (y^{(\tau)} - y^{(\pi)})\nabla m_C^{(\pi)}$ отнесены к одному моллю суммы растворителей; символами $\nabla Z^{(\tau)}$ обозначены частные производные $(\partial Z^{(\tau)} / \partial y^{(\tau)})_{T, p, \mu_C}$. Физический смысл этих величин вскрыт в работе [3]. Так как компонент С нелетуч, $m_C^{(v)} = \nabla m_C^{(\pi)} = 0$ и

$$m_C^{(l \rightarrow v)} < 0, \text{ а } m_C^{(v \rightarrow l)} > 0. \quad (9)$$

Как и при выводе классического закона Вревского, будем рассматривать состояния системы, далекие от критических. Тогда при испарении

$$V^{(l \rightarrow v)} > 0 \text{ и } S^{(l \rightarrow v)} > 0 \text{ (так как } Q^{(l \rightarrow v)} > 0), \quad (10)$$

а при конденсации ($v \rightarrow l$) эти величины имеют противоположный знак.

Поскольку по условиям закрепления $dy^{(l)} = 0$, непосредственно из (6) и соотношений (9) и (10) следует несколько неравенств:

$$(dp/d\mu_C)_{T, y^{(v)}} = m_C^{(v \rightarrow l)} / V^{(v \rightarrow l)} < 0, \quad (11)$$

$$(dT/d\mu_C)_{p, y^{(v)}} = -m_C^{(v \rightarrow l)} / S^{(v \rightarrow l)} > 0, \quad (12)$$

$$(dp/dT)_{\mu_C, y^{(v)}} = S^{(v \rightarrow l)} / V^{(v \rightarrow l)} > 0, \quad (13)$$

которые, с учетом неравенства (5), позволяют сформулировать следующие правила. В трехкомпонентной системе, образованной двумя летучими компонентами (растворителями) и одним нелетучим, при закреплении состава смешанного растворителя:

– в изотермических условиях общее давление пара и химический потенциал нелетучего компонента (или число его молей в расчете на один моль растворителей) изменяются антибатно, т.е. при добавлении нелетучего компонента его химический потенциал увеличивается, а общее давление пара уменьшается;

– в изобарических условиях температура кипения раствора и химический потенциал нелетучего компонента изменяются симбатно;

– при закреплении химического потенциала нелетучего компонента температура кипения и общее давление пара изменяются симбатно.

Перейдем непосредственно к выводу аналогов первого закона Вревского. В первую очередь рассмотрим изотермические ($dT = 0$) условия. Из (6) и (8) следует:

$$\begin{cases} V^{(v \rightarrow l)}dp = m_C^{(v \rightarrow l)}d\mu_C \\ g_{[C]}^{(v)}dy^{(v)} + \nabla V^{(v)}dp = \nabla V^{(l)}dp - \nabla m_C^{(l)}d\mu_C. \end{cases} \quad (14)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \left(\frac{dy^{(v)}}{dp} \right)_{T, y^{(l)}} = \\ = \frac{V^{(v \rightarrow l)}}{g_{[C]}^{(v)}} \left[\frac{(V_{w_1}^{(l)} - V_{w_1}^{(v)}) - (V_{w_2}^{(l)} - V_{w_2}^{(v)})}{V^{(v \rightarrow l)}} - \frac{\nabla m_C^{(l)}}{m_C^{(v \rightarrow l)}} \right], \end{aligned} \quad (15)$$

где V_i – парциальный молярный объем i -го летучего компонента в расчете на один моль смеси растворителей. Примем, как и при выводе классического закона Вревского, что пар идеален, а состояние системы далеко от критического. Тогда

$$\left| \frac{(V_{w_1}^{(l)} - V_{w_1}^{(v)}) - (V_{w_2}^{(l)} - V_{w_2}^{(v)})}{V^{(v \rightarrow l)}} \right| \approx \left| \frac{V_{w_1}^{(l)} - V_{w_2}^{(l)}}{V^{(v)}} \right|. \quad (16)$$

При умеренных температурах эта величина имеет порядок 10^{-4} – 10^{-3} (на один моль смеси растворителей). В общем случае порядок величины

$|\nabla m_C^{(1)} / m_C^{(v \rightarrow l)}|$ – от 10^{-1} до 10^{+2} , за исключением окрестностей особых точек (см. далее). Тогда

$$\left(\frac{dy^{(v)}}{dp}\right)_{T, y^{(l)}} \approx \frac{V^{(v \rightarrow l)}}{g_{|C|}^{(v)} m_C^{(v \rightarrow l)}} \nabla m_C^{(1)} \quad (17)$$

и, согласно неравенствам (9) и (10),

$$\left(\frac{dy^{(v)}}{dp}\right)_{T, y^{(l)}} \geq 0, \text{ если } \nabla m_C^{(1)} \geq 0. \quad (18)$$

Используя (11) и (5) можно получить

$$\left(\frac{dy^{(v)}}{d\mu_C}\right)_{T, y^{(l)}} \approx -\frac{1}{g_{|C|}^{(v)}} \nabla m_C^{(1)}, \quad (19)$$

$$\left(\frac{dy^{(v)}}{d\mu_C}\right)_{T, y^{(l)}} \geq 0, \text{ если } \nabla m_C^{(1)} \leq 0, \quad (20)$$

$$\left(\frac{dy^{(v)}}{dm_C^{(l)}}\right)_{T, y^{(l)}} \geq 0, \text{ если } \nabla m_C^{(1)} \leq 0. \quad (21)$$

Таким образом, можно сформулировать следующее правило: *в изотермических условиях при увеличении концентрации нелетучего вещества в тройном растворе (или, что то же самое, при увеличении химического потенциала нелетучего вещества, или, что то же самое, при уменьшении суммарного давления пара) пар над раствором постоянного по летучим компонентам состава обогащается (обедняется) тем растворителем, повышение относительной концентрации которого на изоактивате нелетучего вещества уменьшает (увеличивает) концентрацию последнего. В окрестности особых точек¹, когда касательная к изоактивате нелетучего вещества близка к его изоконцентрате, т.е. когда $\nabla m_C^{(1)} \approx 0$, изменение состава пара над тройным раствором будет определяться классическим законом Вревского (15).*

Здесь уместно кратко остановиться на вопросе определения величины $\nabla m_C^{(1)}$ – тангенса угла наклона касательной к изоактивате нелетучего вещества. Прямое измерение активности нелетучего компонента в смеси растворителей представляет собой непростую экспериментальную задачу; работы, посвященные ее решению, крайне редки. При наличии достаточно подробных данных по парциальным давлениям паров летучих компо-

нентов активность нелетучего вещества может быть, естественно, рассчитана с использованием уравнения Гиббса–Дюгема, тем более что уравнение изотермы-изобары-изоактиваты нелетучего компонента в используемых переменных имеет крайне простой вид:

$$y_{w_1}^{(l)} d\mu_{w_1} + y_{w_2}^{(l)} d\mu_{w_2} = 0. \quad (22)$$

Указанные данные уже сами по себе дают ответ на вопрос о смещении состава пара при изменении концентрации нелетучего вещества. Наиболее рациональным будет, по-видимому, использование того факта, что ветвь кристаллизации вещества С при постоянной температуре представляет собой его изотерму-изобару-изоактивату. Перенесение значений $\nabla m_C^{(1)}$ с ветви кристаллизации на другую изоактивату С при том же значении $y^{(l)}$ (т.е. по секущей из фигуративной точки С) представляется нам вполне правомочным, тем более для определения знака соответствующих производных. Данные же по растворимости солей в смешанных растворителях достаточно многочисленны.

Теперь рассмотрим изобарические ($dp = 0$) условия. Из (6) и (8) следует:

$$\begin{cases} -S^{(v \rightarrow l)} dT = m_C^{(v \rightarrow l)} d\mu_C \\ g_{|C|}^{(v)} dy^{(v)} - \nabla S^{(v)} dT = -\nabla S^{(l)} dT - \nabla m_C^{(l)} d\mu_C \end{cases} \quad (23)$$

и

$$\left(\frac{dy^{(v)}}{dT}\right)_{p, y^{(l)}} = \frac{Q^{(v \rightarrow l)}}{T g_{|C|}^{(v)}} \left[\frac{L_{w_1}^{(l \rightarrow v)} - V_{w_2}^{(l \rightarrow v)}}{Q^{(v \rightarrow l)}} + \frac{\nabla m_C^{(l)}}{m_C^{(v \rightarrow l)}} \right], \quad (24)$$

где $L_i^{(l \rightarrow v)} = T(S_i^{(v)} - S_i^{(l)})$ – парциальная молярная теплота испарения i -го летучего компонента, а $Q^{(v \rightarrow l)} = TS^{(v \rightarrow l)} < 0$ – дифференциальный молярный тепловой эффект конденсации, причем обе величины рассчитаны на один моль смеси растворителей.

Первое слагаемое в квадратных скобках в (24) может достигать 0.5–0.8 по абсолютной величине (но, как правило, оно 0.1–0.2), второе, как уже отмечалось, имеет порядок 10^{-1} – 10^{+2} . Таким образом, возможно три варианта. Во-первых, в окрестностях особых точек, когда $\nabla m_C^{(1)} \approx 0$, действует классический закон Вревского: *если касательная к изоактивате нелетучего компонента близка к его изоконцентрате, то в изобарических условиях при увеличении температуры тройного раствора (или, что то же самое, при увеличении химического потенциала нелетучего вещества, или, что то же самое, при увеличении его концентрации) пар над раствором постоянного по летучим компонентам состава относительно*

¹ Точки, в которых $\nabla m_C^{(1)} = 0$, обладают следующей замечательной топологической особенностью: при изменении температуры (или давления) в изобарических (или изотермических) условиях по разные стороны от них происходит обогащение пара различными растворителями, то есть это точки смены характера обогащения паровой фазы.

обогащается (обедняется) тем растворителем, парциальная молярная теплота испарения которого больше (меньше).

Во-вторых, в случае преобладания градиентного члена (второго слагаемого в квадратных скобках) над тепловым, уравнение (24) преобразуется к виду

$$\left(\frac{dy^{(v)}}{dT}\right)_{p,y^{(l)}} = \frac{Q^{(v \rightarrow l)}}{Tg_{[C]}^{(v)}m_C^{(v \rightarrow l)}} \nabla m_C^{(l)}, \quad (25)$$

и будет справедливо следующее правило: в изобарических условиях при увеличении температуры тройного раствора (или, что то же самое, при увеличении химического потенциала нелетучего вещества, или, что то же самое, при увеличении его концентрации) пар над раствором постоянного по летучим компонентам состава обогащается (обедняется) тем растворителем, повышающие относительной концентрации которого на изоактивате нелетучего вещества уменьшает (увеличивает) концентрацию последнего.

Или математически:

$$\left(\frac{dy^{(v)}}{dT}\right)_{p,y^{(l)}} \geq 0, \text{ если } \nabla m_C^{(l)} \leq 0, \quad (26)$$

$$\left(\frac{dy^{(v)}}{d\mu_C}\right)_{p,y^{(l)}} \approx -\frac{1}{Tg_{[C]}^{(v)}} \nabla m_C^{(l)}, \quad (27)$$

$$\left(\frac{dy^{(v)}}{d\mu_C}\right)_{p,y^{(l)}} \geq 0, \text{ если } \nabla m_C^{(l)} \leq 0, \quad (28)$$

$$\left(\frac{dy^{(v)}}{dm_C^{(l)}}\right)_{p,y^{(l)}} \geq 0, \text{ если } \nabla m_C^{(l)} \leq 0. \quad (29)$$

Вероятно, именно этот случай будет наиболее распространенным. И, в третьих, возможен вариант, когда оба слагаемых в квадратных скобках будут близки по порядку величины. Понятно, что в этом случае сформулировать общее правило невозможно.

Рассмотрим условие постоянства химического потенциала нелетучего компонента ($d\mu_C = 0$). Из (6) и (8) следует:

$$\begin{cases} -S^{(v \rightarrow l)}dT = V^{(v \rightarrow l)}dp \\ g_{[C]}^{(v)}dy^{(v)} - \nabla S^{(v)}dT + \nabla V^{(v)}dp = \\ = -\nabla S^{(l)}dT + \nabla V^{(l)}dp, \end{cases} \quad (30)$$

т.е. мы находимся в условиях действия классического первого закона Вревского с той только разницей, что используется сокращенное по нелетучему компоненту концентрационное пространство. Однако на практике строгое закрепление

химического потенциала нелетучего компонента малореально.

ТРЕХФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим ту же трехкомпонентную ($n = 3$) систему $W_1 - W_2 - C$, в которой реализовано трехфазное ($r = 3$) равновесие жидкость (l)–пар (v)–твердая фаза (s) постоянного состава $Cq_1W_1q_2W_2$ (одна или обе величины q могут быть равны нулю). В качестве компонентов системы выберем летучие соединения (W_1 и W_2) и соединение А, образующее твердую фазу ($Cq_1W_1q_2W_2$). Снова для жидкой фазы закрепим мольную долю первого растворителя в сокращенном по А концентрационном пространстве, при этом система станет монотермической. В метрике неполного потенциала Гиббса $G_{[A]} = G - m_A\mu_A = m_{W_1}\mu_{W_1} + m_{W_2}\mu_{W_2}$ рассматриваемое равновесие может быть описано с помощью следующей системы обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса (сравнить с (6)–(8) с учетом того, что $dy^{(l)} = 0$ и $m_A^{(v)} = \nabla m_A^{(v)} = 0$):

$$S^{(v \rightarrow l)}dT - V^{(v \rightarrow l)}dp + m_A^{(v \rightarrow l)}d\mu_A = 0, \quad (31)$$

$$\begin{aligned} (y^{(l)} - y^{(v)})g_{[A]}^{(v)}dy^{(v)} = \\ = S^{(l \rightarrow v)}dT - V^{(l \rightarrow v)}dp + m_A^{(l \rightarrow v)}d\mu_A, \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} g_{[A]}^{(v)}dy^{(v)} - \nabla S^{(v)}dT + \nabla V^{(v)}dp = \\ = -\nabla S^{(l)}dT + \nabla V^{(l)}dp - \nabla m_A^{(l)}d\mu_A, \end{aligned} \quad (33)$$

причем функции $g_{[A]}^{(v)}$, $S^{(v)}$, $V^{(v)}$, $m_A^{(v)}$ и их градиенты $\nabla Z^{(v)}$, а также фазовые эффекты $Z^{(v \rightarrow \pi)}$ рассчитаны на один моль смеси W_1 и W_2 без учета содержания А. Запись еще шести уравнений, описывающих два других попарных равновесия (s)–(l) и (s)–(v), не имеет смысла, поскольку в силу однокомпонентности твердой фазы не определены входящие в них величины, как то: $y^{(s)}$, $\nabla m_A^{(s)}$ и т.д. Однако в силу той же однокомпонентности справедливо

$$d\mu_A = (\partial \mu_A^o / \partial T)_p^{(s)} = -S_A^{(s)}dT, \quad (34)$$

где $S_A^{(s)}$ – средняя молярная энтропия соединения А в фазе (s). Тогда непосредственно из (31) следует:

$$dp = \frac{S^{(v \rightarrow l)} - m_A^{(v \rightarrow l)}S_A^{(s)}}{V^{(v \rightarrow l)}}dT, \quad (35)$$

а с учетом (33)

$$\left(\frac{dy^{(v)}}{dT}\right)_{y^{(l)}} = \left[(\nabla S^{(v)} - \nabla S^{(l)}) + \frac{\nabla V^{(l)} - \nabla V^{(v)}}{V^{(v \rightarrow l)}} S^{(v \rightarrow l)} + \nabla m_A^{(l)} S_A^{(s)} - \frac{\nabla V^{(l)} - \nabla V^{(v)}}{V^{(v \rightarrow l)}} \times \frac{m_A^{(v \rightarrow l)} S_A^{(s)}}{g_{[A]}^{(v)}} \right] \quad (36)$$

Кроме того, из (34) и (35) следует, что

$$\begin{aligned} (dp/dT)_{y^{(l)}} > 0, \quad (d\mu_A/dT)_{y^{(l)}} < 0 \\ \text{и} \quad (d\mu_A/dp)_{y^{(l)}} < 0, \end{aligned} \quad (37)$$

т.е. в условиях трехфазного равновесия в трехкомпонентной системе, образованной двумя летучими компонентами (растворителями) и одним нелетучим, на ветви растворимости последнего и при закреплении состава смешанного растворителя температура и давление изменяются симбатно, а температура (равно как и давление) и химический потенциал нелетучего компонента – антибатно.

Если пар идеален, а состояние системы далеко от критического, то справедливо (16), и вторым и четвертым слагаемыми в квадратных скобках в (36) можно пренебречь по сравнению с первым и третьим. Окончательно получаем

$$\left(\frac{dy^{(v)}}{dT}\right)_{y^{(l)}} \approx \frac{Q^{(l \rightarrow v)}}{g_{[A]}^{(v)} T} \left[\frac{L_{W_1}^{(l \rightarrow v)} - L_{W_2}^{(l \rightarrow v)}}{Q^{(l \rightarrow v)}} + \frac{\nabla m_A^{(l)} T S_A^{(s)}}{Q^{(l \rightarrow v)}} \right], \quad (38)$$

а также

$$\begin{aligned} \left(\frac{dy^{(v)}}{dp}\right)_{y^{(l)}} &\approx \frac{Q^{(l \rightarrow v)} (S^{(v \rightarrow l)} - m_A^{(v \rightarrow l)} S_A^{(s)})}{g_{[A]}^{(v)} V^{(v \rightarrow l)} T} \times \\ &\times \left[\frac{L_{W_1}^{(l \rightarrow v)} - L_{W_2}^{(l \rightarrow v)}}{Q^{(l \rightarrow v)}} + \frac{\nabla m_A^{(l)} T S_A^{(s)}}{Q^{(l \rightarrow v)}} \right]. \end{aligned} \quad (39)$$

Оценим величины слагаемых в квадратных скобках в (38) и (39) вдали от особых точек (т.е. точек, где $\nabla m_A^{(l)} \approx 0$). Как уже отмечалось, первое из них может достигать 0.5–0.8 по абсолютной величине (но обычно оно не превышает 0.1–0.2). Тепловой эффект испарения, $Q^{(l \rightarrow v)}$, составляет, как правило 20–60 кДж/моль, а молярные энтропии твердых неорганических и органических соединений – 40–200 Дж/(моль К). Температуры кипения растворителей и их смесей обычно лежат в интервале 250–500 К, причем большим значениям $Q^{(l \rightarrow v)}$ отвечают большие значения $T_{\text{кип}}$. Таким образом, $|TS_A^{(s)} / Q^{(l \rightarrow v)}|$ составляет от 0.5 до 5, обычно – от 1 до 2.

Для определения порядка величины $\nabla m_A^{(l)}$ мы построили несколько десятков изотермических диаграмм растворимости тройных систем с двумя растворителями по данным, взятым из справочников [5–8]. Выяснилось, что по характеру поведения величины $m_A^{(l)}$, ее производной и их отношения можно выделить три типа систем. Тип I характеризуется близкими к прямолинейным зависимостями $m_A^{(l)} = f(y)$, $\nabla m_A^{(l)} = f(y)$ и $\nabla m_A^{(l)} / m_A^{(l)} = f(y)$, обычно при этом $0.002 < |\nabla m_A^{(l)}| < 0.2$, а $0.05 < |\nabla m_A^{(l)} / m_A^{(l)}| < 2.5$. Особые точки ($\nabla m_A^{(l)} = 0$) в таких системах отсутствуют. Этот тип реализуется в случае, когда растворители слабо отличаются по своим физико-химическим свойствам (например, изомеры или близкие гомологи). Для систем данного типа температурное смещение состава пара не сильно зависит от состава смешанного растворителя.

Тип II, по-видимому, является наиболее распространенным. Для него зависимость одной или нескольких из указанных величин существенно отличается от прямолинейной. Для этого типа также не характерно наличие особых точек, а $0.05 < |\nabla m_A^{(l)}| < 1.0$ и $1 < |\nabla m_A^{(l)} / m_A^{(l)}| < 20$. Обычно он реализуется в системах, где растворимость нелетучего вещества в двух растворителях сильно различается, но изменяется монотонно при переходе от одного к другому. Для этих систем температурное смещение состава пара может существенно зависеть от состава смешанного растворителя. Отметим, что в ряде случаев (например, для системы $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ [9–11]) четкую границу между типами I и II провести трудно.

Наконец, тип III характеризуется немонотонными зависимостями рассматриваемых функций, значения которых вдоль кривой растворимости изменяются в весьма широких пределах (но, как правило, $-5 < \nabla m_A^{(l)} < 5$, а $-50 < \nabla m_A^{(l)} / m_A^{(l)} < 50$); очень часто в системах этого типа присутствует особая точка (или даже несколько, если в системе кристаллизуется несколько твердых фаз разного состава). Данный тип реализуется в системах с выраженным химическим взаимодействием между компонентами, например, в системах вода–азотная кислота–нитрат какого-либо металла.

Как видно из приведенных выше значений, ни для одного из трех типов систем невозможно сформулировать общее правило (с учетом того факта, что для типа I будут также близки и теплоты испарения растворителей). Однако для конкретного случая вполне возможен прямой полуколичественный расчет по (38), поскольку: а) величину $Q^{(l \rightarrow v)}$ можно легко исключить; б) парциальные молярные теплоты испарения $L_i^{(l \rightarrow v)}$ относятся к

сокращенному по нелетучему компоненту концентрационному пространству, т.е. к бинарной системе их двух растворителей, и, как это делается в случае расчетов по классическому закону Вревского, без большой ошибки могут быть, как правило, заменены теплотами испарений чистых растворителей; в) величину $\nabla m_A^{(1)}$ можно определить из обычно доступных данных по растворимости и г) для идеальной паровой фазы, не содержащей компонента А,

$$g_{[A]}^{(v)} = g^{(v)} = \frac{\partial^2 G^{(v)}}{(\partial x_{W_1}^{(v)})^2} = \frac{RT}{x_{W_1}^{(v)} x_{W_2}^{(v)}}. \quad (40)$$

Из всего вышесказанного также следует, что ряд закономерностей (см. обзоры в [5, 12–14]), связывающих всаливающее-высаливающее действие соли с ее растворимостью в компонентах смешанного растворителя имеет весьма ограниченную область применения и справедлив главным образом для систем типа I по приведенной выше классификации.

В заключение отметим, что использованный в настоящей работе подход может быть обобщен на системы с двумя летучими и несколькими нелетучими компонентами, если использовать сокращенное по последним концентрационное пространство и метрику соответствующего неполного потенциала.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Совета по грантам при президенте РФ (код проекта 00-15-99334).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Тихонов М.Б. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1204.
2. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. Ч. I, II 448 с.
3. Филиппов В.К., Соколов В.А. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 8. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 3.
4. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 39.
5. Ципарис И.Н. Равновесие жидкость–пар. Тройные системы с одним нелетучим компонентом. Л.: Химия, 1973. 256 с.
6. Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Т. III: Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами. Л.: Наука, 1969. 3334 с.
7. Пельш А.Д., Холльдорф Х. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. V. Растворимость солей в водных бинарных системах. Л.: Химия, 1983. 376 с.
8. Проценко П.И., Разумовская О.Н., Брыкова Н.А. Справочник по растворимости нитритных и нитратных солевых систем. Л.: Химия, 1971. 272 с.
9. Akerlöf G., Turck H.E. // J. Am. Chem. Soc. 1935. V. 57. P. 1746.
10. Armstrong H.E., Eyre J.V. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1911. V. 84. P. 123.
11. Remy-Genneté P., Bourhis J. // Bull. Soc. chim. France. 1950. V. 17. P. 1159.
12. Ципарис И.Н., Добросердов Л.Л., Коган В.Б. Солевая ректификация. Л.: Химия, 1969. 163 с.
13. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Химия, 1971. 433 с.
14. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.

СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА ПРИ АДсорбЦИИ

© 2002 г. И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 02.07.2001 г.

Показано, что адсорбция малых количеств нейтральных и заряженных частиц сопровождается увеличением или уменьшением электронной плотности поверхности металла-адсорбента n_e . Отмечено, что на изменение n_e влияет растворение адсорбата в приповерхностном слое металла. Установлено, что следствием зависимости n_e от количества адсорбата является модифицирование состояния свободной части поверхности металла и изменение прочности связи адсорбат-адсорбент как в случае физической адсорбции, так и хемосорбции. Теоретический анализ результата действия поверхностных добавок (модификаторов) подтвержден экспериментальными данными.

Взаимодействие адсорбированных частиц на поверхности металла наблюдалось экспериментально, например в [1–3]. Среди теоретических моделей, предлагающих объяснение этого эффекта, особый интерес представляет модель М.И. Темкина [4]. В [4–6] рассматривается идеальный двумерный электронный газ металла и образование хемосорбционной связи, при которой происходит полная или частичная ионизация адсорбированных частиц и обусловленное этим изменение концентрации электронов в приповерхностном слое металла.

Электроны делокализованы вдоль поверхности, изменения электронной плотности локализованы в слое толщиной порядка межатомного расстояния. Анализ изменения кинетической энергии электронов при образовании адсорбционного слоя показал, что дифференциальная теплота адсорбции q линейно зависит от степени заполнения поверхности θ

$$q = q^0 - \eta^2 \frac{h^2 L}{4\pi m^*} \theta, \quad (1)$$

где q – энергия, выделяющаяся при адсорбции одной частицы, на свободной поверхности, L – число адсорбционных мест, η – эффективный заряд адсорбированной частицы, m^* – эффективная масса электрона. Достоинство данной модели состоит в том, что с ее помощью была найдена связь между q и работой выхода электрона [5] и получены соотношения между изменением работы выхода электрона катализатора и изменением энтальпии образования активированного комплекса при адсорбции [6]. В [7–9] модель Темкина была усовершенствована и показано, что величина q слабее зависит от θ , чем это следует из (1).

Модель идеального двумерного электронного газа, будучи физически содержательной, обладает все же рядом недостатков. Так экспериментальные данные свидетельствуют о том, что реальная величина η невелика и составляет от 0.001 до 0.01e [10], а теплота адсорбции не только снижается с ростом θ , но и может увеличиваться. Кроме того, модель не учитывает взаимодействия электронов с частицами адсорбата, остается неясным вопрос о физической адсорбции, при которой адсорбат либо не заряжается, либо приобретает слабый заряд.

В связи с этим возникла необходимость развития теории М.И. Темкина в рамках модели двумерного электронного газа металла [11]. В новой модели а) было использовано приближение “желе – металла”, б) сделано допущение, что частицы адсорбата, взаимодействуя с электронами проводимости металла, образуют реальный двумерный газ, в) адсорбат может локализоваться и в приповерхностном слое металла.

Цель настоящей работы – оценить изменение двумерной электронной плотности свободной от адсорбата поверхности металла и влияние этого изменения на физическую адсорбцию и хемосорбцию.

Основные соотношения для двумерной электронной плотности металла

В приближении “желе” частицы адсорбата и электроны образуют газ, который находится в поле положительного равномерно распределенного заряда ионных остовов; плотность газа быстро падает вдоль нормали к поверхности и поэтому его можно считать двумерным. При соответствующем выборе разделяющей поверхности и,

пренебрегая изменением положения атомных ос-
товок металла при адсорбции, уравнение изотер-
мы адсорбции Гиббса можно записать в виде [12]

$$d\Phi = \Gamma_a d\mu_a, \quad (2)$$

где Φ – двумерное давление в адсорбционном
слое, Γ_a – гиббсовская адсорбция газа, μ_a – его хи-
мический потенциал.

В приближении до второго вириального коэф-
фициента $B(T)$ величину Φ можно представить в
виде

$$\Phi = kT/\bar{A} + B(T)/\bar{A}^2, \quad (3)$$

где $\bar{A}$ – средняя площадь, приходящаяся на одну ча-
стицу адсорбата. Вириальный коэффициент $B(T)$
для смеси адсорбированных молекул и электронов
можно записать в виде [13]

$$B(T) = B_{ee}x_e^2 + B_{aa}x_a^2 + 2B_{ea}x_e x_a, \quad (4)$$

где B_{ee} и B_{aa} – вириальные коэффициенты, описы-
вающие взаимодействия между электронами и
между адсорбированными частицам, x_e и x_a – доли
электронов и частиц адсорбата в двумерном газе,
можно записать $x_e = \bar{A} n_e$, где n_e – поверхностная
плотность электронов. При малой степени запол-
нения поверхности адсорбатом θ в области Генри
взаимодействием адсорбат–адсорбат можно прене-
бречь ($B_{aa} = 0$), а гиббсовскую адсорбцию заменить
на абсолютное количество адсорбата $n_{ат} \theta$, где $n_{ат}$ –
поверхностная плотность атомов металла.

Используя (2)–(4) после некоторых преобразо-
ваний и интегрирования для двумерной электрон-
ной плотности n_e получаем

$$n_e = Y\theta + (Y^2\theta^2 + n_{e,0}^2)^{1/2}, \quad (5)$$

в котором $Y = -(B_{ea}/B_{ee})n_{ам}$, $n_{e,0}$ – значение элек-
тронной плотности до адсорбции.

Вириальный коэффициент B_{ee} (в расчете на
один электрон) можно оценить по формуле взаи-
модействия электронов из [14] и выражения для
 Φ в виде

$$\Phi \equiv -(\partial F/\partial A)_T \equiv -(\partial U/\partial U)_T, \quad (6)$$

поскольку энтропийный член $T(\partial S/\partial A)_T$, согласно
[15], пренебрежимо мал. При $T = 300$ К, $B_{ee} =$
 $= 0.281$ см².

Вириальный коэффициент B_{aa} рассчитывается
для одной частицы по формуле [16], преобразо-
ванной для двумерного газа, в которую введен ни-
жний предел интегрирования r_0

$$B_{ea} = -\pi \int_{r_0}^{\infty} [\exp(-\phi(r)/kT) - 1] r dr. \quad (7)$$

Появление нижнего предела интегрирования
обусловлено тем, что вероятность попадания эле-
ктрона внутрь атома в соответствии с принципом
Паули очень мала и отталкивательная часть по-
тенциала $\phi_{от}(r) \rightarrow \infty$ при $r \rightarrow r_0$, где r_0 – радиус
обрезания (радиус сечения рассеяния), близкий к
радиусу атома [17]. Для нейтральных частиц ад-
сорбата потенциал взаимодействия с электронами
равен [17]

$$\phi(r) = -\alpha e^2/2r^4, \quad (8)$$

а для заряженных частиц

$$\phi(r) = \pm(z_{эфф}e)e/r - \alpha e^2/2r^4, \quad (9)$$

где α – поляризуемость молекулы адсорбата, $z_{эфф}$ –
эффективный заряд адсорбированной частицы в
долях электрона. Численные оценки $z_{эфф}$ возмож-
ны из экспериментальных данных по изменению
работы выхода электрона при адсорбции [10].

Согласно (5), плотность электронов n_e может
увеличиваться или уменьшаться в зависимости от
знака B_{ea} , который определяет заряд адсорбиро-
ванной частицы. Обычно в (9) преобладает вто-
рой член, и поэтому из (8), (9), следует, что для
нейтральной и положительно заряженной части-
цы $\phi(r) < 0$ и $B_{ea} < 0$ и электронная плотность уве-
личивается после адсорбции ($n_e > n_{e,0}$).

Если отрицательный заряд на адсорбированной
частице удовлетворяет условию

$$|z_{эфф}| > \alpha/2r, \quad (10)$$

тогда $n_e < n_{e,0}$, т.е. адсорбция сопровождается сни-
жением электронной плотности на свободной от
адсорбата поверхности металла.

Расчеты с использованием (5) позволяют оце-
нить зависимость между отношением $n_e/n_{e,0}$, па-
раметрами $z_{эфф}$, r_0 , α и степенью заполнения по-
верхности θ в интервале $0 < \theta \leq 0.15$ (область Ген-
ри). Далее рассмотрим влияние заряда адсорбата.

Случай нейтральных частиц адсорбата ($z = 0$).
При $\theta = 0.01$ значение n_e уменьшалось от $1.65 \times$
 $\times 10^{15}$ до 1.5×10^{15} см⁻² с ростом r_0 в интервалах
1.60–1.65; 2.1–2.5; 2.8–3.0 Å при вирировании α
в интервале $[1-10] \times 10^{-24}$ см³.

На рис. 1 показана связь между α и r_0 при $\theta =$
 $= 0.01, 0.15$ и изменением $n_e/n_{e,0}$ от 1 до 1.8. В табл. 1
для различных атомов и молекул приведены ради-
усы обрезания r_0 , определенные из данных рис. 1
и соответствующих интервалу изменения $n_e/n_{e,0}$
от 0.01 до 1.7. Здесь же указаны значения ван-дер-
ваальсовых радиусов $r_{В-д-В}$, которые приближен-
но описывают размеры атомов и молекул.

Из табл. 1 видно, что радиус обрезания r_0 дей-
ствительно близок к радиусу Ван-дер-Ваальса.

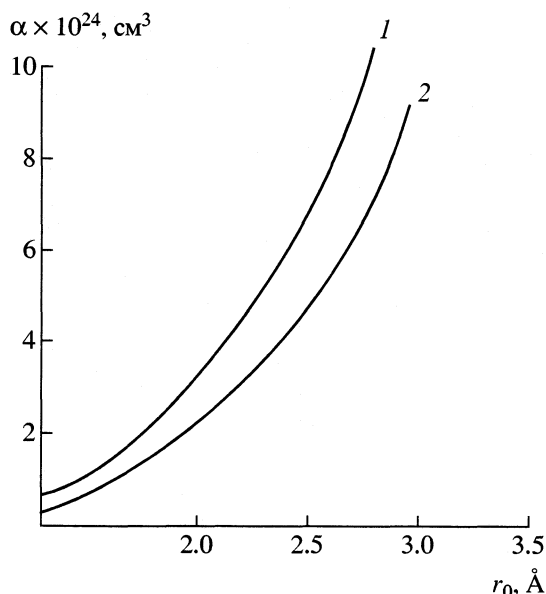


Рис. 1. Зависимости между α и r_0 при $\theta = 0.01$, $n_e/n_{e,0} = 1.8$ (1) и $\theta = 0.15$, $n_e/n_{e,0} = 1.01$ (2).

Случай заряженных частиц ($z \neq 0$). Вследствие смещения электронов от адсорбированного атома к металлу или в обратном направлении электронную плотность поверхности с адсорбатом $\bar{n}_{e,0}$ можно представить в виде линейной функции степени покрытия θ

$$\bar{n}_{e,0} = n_{e,0} \pm zn_{am}\theta \quad (11)$$

и провести расчеты с использованием $\bar{n}_{e,0}$. Экранирование кулоновского потенциала (первого слагаемого в (9)) учитывается тем, что в расчетах используются экспериментальные значения зарядов z , которые существенно меньше 1. На рис. 2 показаны зависимости $n_e/\bar{n}_{e,0}$ от r_0 для различных значений z при $\theta = 0.01$. Видно, что для $z > 0$ величина r_0 уменьшается, а в случае $z < 0$ увеличивается по сравнению с радиусом нейтрального атома. Расчеты по методу Ферми–Амальди [14] показали, что при $z = \pm 0.01$ размеры атомов изменяются приблизительно на 10%.

Приведенные результаты расчетов указывают на то, что даже при малых степенях покрытия поверхности адсорбатом поверхностная электрон-

ная плотность свободной поверхности металла изменяется. Отличия n_e от исходного значения $n_{e,0}$ зависят от комбинации значений α , z и r_0 и могут составлять несколько десятков процентов.

Внедрение частиц адсорбата в поверхностный слой металла

Действительно, при контакте многих газов с металлами, например, H_2 и O_2 , происходит диссоциация молекул и внедрение атомов в приповерхностный слой адсорбента. “Растворение” адсорбата было проанализировано в [19] в рамках той же модели взаимодействия атомов с поверхностными электронами металла. Было получено уравнение, сходное с (5), но содержащее под знаком квадратного корня слагаемое $N(h)$, учитывающее внедрение частиц на глубину h .

Из (2), в котором $\Gamma_a = m_a - n_{a,v}$ и $d\mu_a = kT(dn_{a,v}/n_{a,v})$, можно получить уравнение двумерного давления, содержащее общее количество адсорбата m_a и количество адсорбата в растворенной форме $n_{a,v} = \theta_0 n_{am}$, отнесенные к единице поверхности,

$$\Phi/kT = (\theta_0 n_{am} + n_{a,v}) \ln n_{a,v} - h n_{a,v}, \quad (12)$$

где θ_0 – условная степень заполнения поверхности при $n_{a,v} = 0$.

Выражения для $n_{a,v}$ были получены для двух вариантов.

В первом варианте рассмотрено экспоненциальное распределение адсорбата по глубине h за счет диффузии по междоузлиям решетки с энергией перехода $\Delta\epsilon$

$$n_{a,v} = n_0 \exp(-\alpha h/kT) h \sigma, \quad (13)$$

где σ – диаметр адсорбата, $\alpha = -z\Delta\epsilon/d$ (координатное число $z = 12$). Во втором варианте $n_{a,v}$ выражено через константу сорбционного равновесия K_{S-v} , характеризующую перераспределение адсорбата между поверхностным и приповерхностными слоями металла. Константу можно представить уравнением (14), в котором ΔH_d° есть энергия образования дефекта типа вакансии, а энтропийный член $\exp(\Delta S^\circ/R) = 1$, согласно [20]

$$K_{S-v} = \exp(-\Delta H_d^\circ/RT) \exp(\Delta S^\circ/R). \quad (14)$$

Аналогом (5) для электронной плотности на поверхности металла с растворенным адсорбатом является уравнение

$$n_e = Y\theta + (Y^2\theta^2 + n_{e,0}^2 + N(h))^{1/2}. \quad (15)$$

Член $N(h)$ в первом варианте содержит энергию активации перехода из одного междоузлия в соседнее, а во втором варианте – энергию активации образования дефекта ΔH_d° . В расчетах использо-

Таблица 1. Сравнение r_0 и r_{B-D-B} , Å [18]

Адсорбат	$\alpha \times 10^{24}, \text{см}^3$ [18]	r_0	r_{B-D-B}
Kr	2.510	1.97–2.13	2.01
Ar	1.650	1.79–1.91	1.91
N ₂	1.740	1.80–1.935	2.00
O ₂	0.640	1.42–1.52	1.40
H ₂	0.767	1.48–1.585	1.47

ваны значения $\Delta\epsilon$ и ΔH_d° , соответствующие экспериментальным данным [20, 21].

В табл. 2 показано отношение $n_e(h)/n_e$ в зависимости от глубины растворения (в варианте I величина $h = 3d$, где d – межплоскостное расстояние, $d = 1.23 \text{ \AA}$ для металла с ГЦК-решеткой) для модельных значений вводимых параметров: начальные (условные) степени заполнения поверхности θ_0 , температура T , энергии $\Delta\epsilon$ и ΔH_d° . Исходные параметры для расчета по варианту I следующие: $n_{e,0} = 2 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$, $n_{am} = 1 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$, $\Delta\epsilon = 4.18 \times 10^7 \text{ эрг/моль}$, $B_{ea} = 14.33 \times 10^{-4} \text{ м}^2$, $B_{ee} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ м}^2$, $T = 450 \text{ К}$; а по варианту II: $n_{e,0} = 2.43 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$, $n_{am} = 1 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$, $-\Delta H_d = 105.5 \text{ кДж/моль}$, $B_{ea} = 14.33 \times 10^{-4} \text{ м}^2$, $B_{ee} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ м}^2$, $T = 450 \text{ К}$.

В обоих вариантах отношение $n_e(h)/n_e$ линейно уменьшается с h . В варианте II резкое изменение происходит вблизи границы раздела фаз с последующим слабым линейным снижением с ростом h от 1 до 21 $\text{\AA}$. Незначительное изменение величин $n_e(h)/n_e$ наблюдалось и при варьировании значений ΔH_d° от 83.6 до 125.4 кДж/моль (20–30 ккал/моль).

Следовательно, на поверхностную электронную плотность n_e влияет внедрение частиц в объем металла (рост или уменьшение n_e “сглаживаются”). Этот эффект составляет от 10 до 50% в зависимости от модели “растворения” и степени покрытия поверхности.

Проведенное выше обсуждение позволяет заключить, что увеличение или уменьшение электронной плотности на поверхности металла при адсорбции должно изменить величину адсорбционного потенциала – энергию связи адсорбат–адсорбент на свободной поверхности. Это важное следствие модифицирования поверхности малыми количествами адсорбатов вытекает из зависимости прочности связи при физической адсорбции [22] и хемосорбции [23] от поверхностной электронной плотности металла.

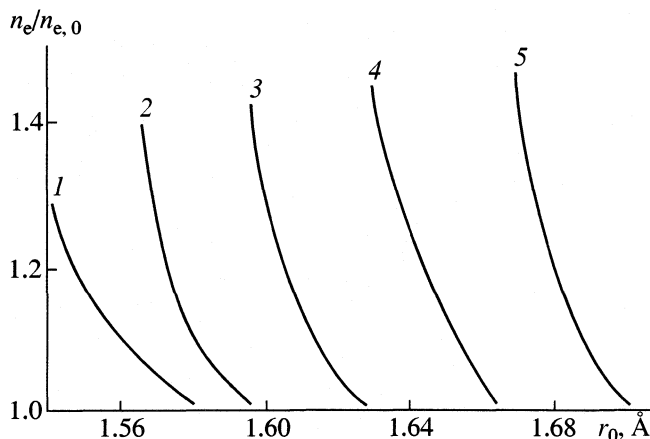


Рис. 2. Зависимости $n_e/n_{e,0}$ от r_0 для различных значений z : 0.02 (1), 0.01 (2), 0 (3), –0.01 (4), –0.02 (5).

Физическая адсорбция. Наиболее общая модель для оценивания энергии взаимодействия нейтрального атома или молекулы с поверхностью металла была предложена Мавроянисом [24]. Поверхность представлена математической плоскостью, она бесструктурна, распределение ионных остовов и электронов не учитывается. Энергия (теплота) адсорбции Q в этой модели записывается в виде

$$Q = -\frac{(\alpha N)^{1/2}}{8R^3} \frac{\hbar\omega_p/\sqrt{2}}{(N/\alpha)^{1/2} + \hbar\omega_p/\sqrt{2}}, \quad (16)$$

где α – статическая поляризуемость атома или молекулы, N – полное число электронов в атоме или молекуле, $\omega_p = (4\pi n_0 e^2/m)^{1/2}$ – характеристическая (ленгмюровская) частота колебаний электронной плазмы металла, n_0 – плотность электронов проводимости, m и e – масса и заряд электрона, R – расстояние атома адсорбата от поверхности металла.

Значение R определяется как среднее из расстояний между ближайшими соседними атомами

Таблица 2. Значения $n_e(h)/n_e$ для моделей перемещения по междоузлиям (вариант I) и по дефектам (вариант II) при различных значениях h (Å) и θ_0

θ_0	h					h				
	1.23	3.69	6.15	8.61	11.07	1	6	11	16	21
	Вариант I					Вариант II				
0.01	1	0.98	0.96	0.94	0.92	0.758	0.725	0.691	0.654	0.614
0.03	0.97	0.91	0.87	0.82	0.76	0.581	0.570	0.558	0.546	0.519
0.05	0.96	0.86	0.78	0.72	0.66	0.536	0.531	0.525	0.519	0.514
0.07	0.95	0.82	0.73	0.64	0.57	0.520	0.517	0.514	0.511	0.507
0.09	0.91	0.79	0.68	0.57	0.48	0.512	0.510	0.508	0.507	0.507

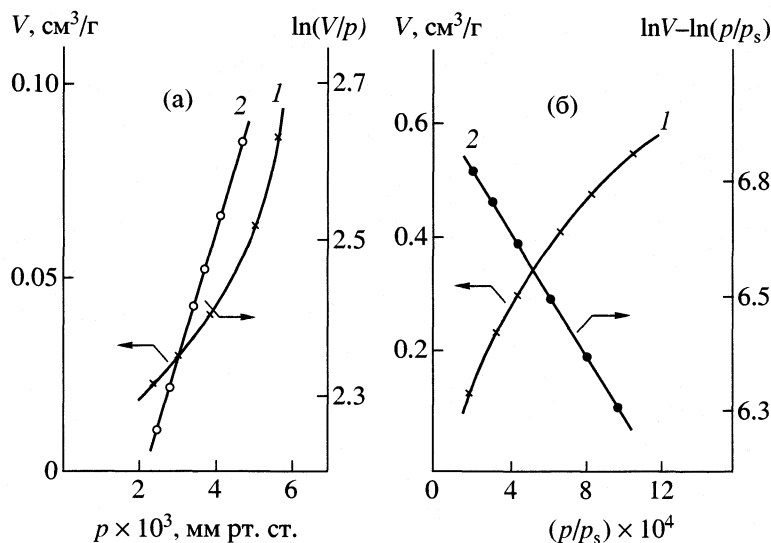


Рис. 3. Изотермы адсорбции криптона на меди (а) и железе (б): 1 – исходная изотерма адсорбции, 2 – в координатах уравнения (21).

в металле и в кристаллическом инертном газе [24]. Для гранецентрированной решетки

$$R = (a_g + a_m)/2\sqrt{2}, \quad (17)$$

где a_g и a_m – постоянные решетки для твердого газа и металла, соответственно. Расчеты по (16), несмотря на идеализированную модель, дают хорошее совпадение с опытом. Формулу (16) можно представить в виде (18) где вместо объемной плотности n_0 введена поверхностная электронная плотность n_e , величины k_1, k_2, k_3 объединяют все постоянные из (16)

$$Q = k_1 n_e^{3/4} / (k_2 + k_3 n_e^{3/4}). \quad (18)$$

Энергия взаимодействия частицы адсорбата с поверхностью металла увеличивается с ростом n_e (18). Используя (5) и (18), можно показать, что при адсорбции появляется *индуцированная неоднородность*, первоначально однородной поверхности металла [25]. При малой степени покрытия однородной поверхности без учета изменения электронной плотности n_e изотермы адсорбции описывается уравнением Генри. Если учитывать изменение n_e , то при адсорбции одной (первой) молекулы константа Генри будет равна K_0^Γ .

Вследствие изменения n_e для адсорбции второй молекулы константа Генри будет K_1^Γ , обе молекулы изменят состояние поверхности, и для третьей молекулы получим K_2^Γ и т.д. Следовательно, по мере заполнения поверхности адсорбционный потенциал поверхности изменяется, это означает, что константа Генри становится функцией степе-

ни заполнения и равновесного давления p , а изотерма адсорбции нелинейной.

Если в (5) подставить $\theta = K_0 p$, а в (18) перейти к термохимической системе знаков $\bar{Q} = -Q$, то можно получить зависимость $\bar{Q} = f(p)$ с помощью ряда Маклорена, ограничившись первыми его членами

$$\bar{Q}(p) = \bar{Q}_{p=0} - (B_{ea}/B_{ee}) K_0 C p, \quad (19)$$

где

$$C = \frac{3}{4} k_1 k_2 (n_{e,0})^{1/2} / [k_2 + k_3 (n_{e,0})^{3/4}]^2. \quad (19')$$

При подстановке (19) в уравнение адсорбции Генри

$$\theta = \exp(\bar{\Delta S}^{0s}/R) \exp(\bar{Q}/RT) p \quad (20)$$

и полагая, что $\bar{Q} \equiv q_{st}$ (q_{st} – изостерическая теплота адсорбции) получим выражение для изотермы адсорбции в логарифмической форме

$$\ln \theta = A - D p + \ln p, \quad (21)$$

где A – постоянная величина при данной T зависит только от $\bar{Q}_{p=0}$. Коэффициент при p равен

$$D = C_1 B_{ea}/RT, \quad (21')$$

где

$$C_1 = C K_0 / B_{ee} > 0, \quad C = \text{const}, \quad (21'')$$

следовательно знак второго члена в (21) зависит от знака вириального коэффициента B_{ea} , а он, в свою очередь, зависит от заряда адсорбата. Из (8) и (9) видно, что $B_{ea} < 0$ для нейтральных, положи-

Таблица 3. Энергии активации десорбции $E_{\text{дес.}}$ (кДж/моль) в указанном температурном интервале при различном содержании модифицирующего адсорбата θ_m

Система	ΔT , К	θ_m			Система	ΔT , К	θ_m		
		0	0.1	0.16			0	0.03	0.06
Модификатор – C ₂ H ₄ (хем.) [35]					Модификатор – CO (хем.) [40]				
CO/Ag	653–773	82 ± 6	–	107 ± 6	H ₂ /Ni _ф	553–603	70 ± 1.4	50 ± 1.4	45 ± 1.4
N ₂ /Pd	633–773	43 ± 3	60 ± 7	103 ± 0.3	H ₂ /Ni _н	603–773	110 ± 1.4	74 ± 1.4	96 ± 1.4

тельно заряженных и имеющих малый отрицательный заряд атомов или молекул. В соответствии с (21) в этом случае изотерма адсорбции в области низких заполнений должна быть вогнутой относительно оси θ . Если отрицательный заряд адсорбата удовлетворяет условию (10), то изотерма будет выпуклой.

Специальные опыты, проведенные в [25], показали, что изотермы адсорбции аргона на пленках серебра и палладия при 77K описываются уравнением (21). Для исходных пленок и после их модифицирования предварительной адсорбцией кислорода с заполнением ~ 0.1 Мс значение $B_{ea} > 0$; это означает, что на адсорбированных атомах аргона накапливается значительный отрицательный заряд, поэтому $\varphi(R) > 0$, что согласуется с данными для низкотемпературной адсорбции криптона на вольфраме из работы [10].

В [26] и [27] были получены изотермы адсорбции криптона на довольно однородных поверхностях железа и меди при температурах 90 и 77 K соответственно. Для обоих случаев выполняется уравнение адсорбции (17), причем для железа $B_{ea} > 0$, а меди – $B_{ea} < 0$ (рис. 3). В [28] были получены изотермы адсорбции гексафтористой серы на медном порошке при 127.65 и 143.93 K, для этой системы также $B_{ea} < 0$. Многочисленные примеры физической адсорбции имеются для графитированной сажи, которая обладает высокой электропроводностью и ее энергетические зоны перекрываются [29]. Оказалось, что изотермы адсорбции H_2 , N_2 , CCl_4 , He на графитированной саже имели выпуклую или вогнутую форму [30–34] и хорошо описывались уравнением индуцированной адсорбции (21).

Хемосорбция [35]. В [22] с помощью метода функционала плотности в приближении “желе – металла” было предложено описание хемосорбции. Для точечного заряда q (в единицах заряда электрона) энергия его взаимодействия с поверхностью металла равна

$$E \equiv -q^2/4(x_1 - x_0), \quad (22)$$

где x_1 – расстояние заряда от поверхности металла, x_0 – положение эффективной металлической поверхности, через которую проходит плоскость

потенциала зеркального изображения. Согласно теории x_0 связано с плотностью электронов проводимости металла через радиус Вигнера–Зейтца

$$r_s = (3/4(\pi n_e))^{1/2}. \quad (23)$$

На рис. 4 показаны зависимости x_0 от r_s и n_e , построенные по результатам расчетов, проведенных в [22, 36].

Для различных значений n_e можно получить зависимость $E(n_e)$ с помощью (22), (23) и данных рис. 4. Используя (5), можно оценить зависимость энергии хемосорбции E от $n_e/n_{e,0}$ и от степени покрытия поверхности модифицирующим адсорбатом θ . На рис. 5 показана зависимость относительной энергии взаимодействия E/E_0 от $n_e/n_{e,0}$ и от θ для различных значений B_{ea} для модельной системы Kг на Pt при $x_1 = 4a_0$, где $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$. Результаты расчетов показывают, что с ростом $n_e/n_{e,0}$ и θ энергия взаимодействия E возрастает на 2–6%.

Следует отметить, что в приближении “желе” полностью игнорируются локальные электронные взаимодействия в системе металл–адсорбат, поэтому можно рассмотреть другой предельный случай, когда рассматриваются только локальные взаимодействия. Этот случай анализируется квантово-химическими методами в кластерном приближении [37, 38]. Например, в [39] было установлено, что при адсорбции H и CO на кластере Ni_{26} в окрестности иона K^+ (до $\sim 5 \text{ \AA}$) энергии связи адсорбатов увеличивается на 20–100% и уменьшается в присутствии S^- , S^{2-} , что подтверждается экспериментально при изучении реакции гидри-

Таблица 4. Энергия активации десорбции H_2 и CO (кДж/моль) в интервале температур 673–773 K до (E_0) и после (E) модифицирования родия Me^{+8} в количестве 0.1 монослоя (ошибка определения $E_{\text{дес.}}$ составляет ± 2 –8%). Модификаторы – РЗМ (Cd) [41] и Cu [42, 43]

Молекулы	E_0	E	E_0	E
	РЗМ (Gd)		Cu	
H_2/Rh	80	60	60	250
CO/Rh	250	100	207	228

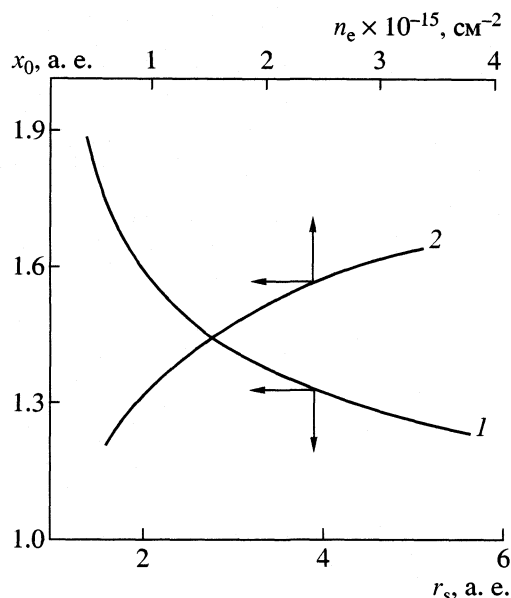


Рис. 4. Зависимости x_0 от r_s (1) и n_e (2) по данным [32, 26].

рования CO на никеле, модифицированном малыми количествами калия (промотор) и серы (ингибитор).

Для проверки теории, рассматривающей изменение энергии хемосорбционной связи как следствие изменения электронного состояния поверхности металла после введения адсорбатов-модификаторов, была проведена серия термодесорбционных опытов. Адсорбентами являлись испаренные в вакууме пленки металлов (Ag, Pd, Ni, Rh), адсорбаты – N_2 , H_2 , CO. В качестве модифицирующего адсорбата – продукты хемосорбции молекул, а также металлы (Ag, Cu), не образующие сплавов с металлом VIII группы или редкоземельный металл (Gd).

В табл. 3 и 4 для различных систем “адсорбат-адсорбент-модификатор” показано изменение прочности адсорбционной связи, характеризующейся энергией активации десорбции в соответствующем интервале температур. Десорбция проводилась с “чистой” поверхности ($\theta_m = 0$) и после введения очень небольших количеств модифицирующего адсорбата. Энергию активации определяли по температурной зависимости скорости десорбции газа в вакуум (табл. 3), в качестве модификатора использовали продукты пиролиза C_2H_4 (пироуглерод) и хемосорбции CO.

Из табл. 3 видно, что после пиролиза C_2H_4 значения энергии активации десорбции N_2 с Pd и CO с Ag увеличиваются – отношение E/E_0 составляет 1.3–2.4. В присутствии продуктов хемосорбции CO (C и O), напротив, энергия активации десорбции H_2 с Ni уменьшается как для ферромагнитного, так и для парамагнитного состояний никеля.

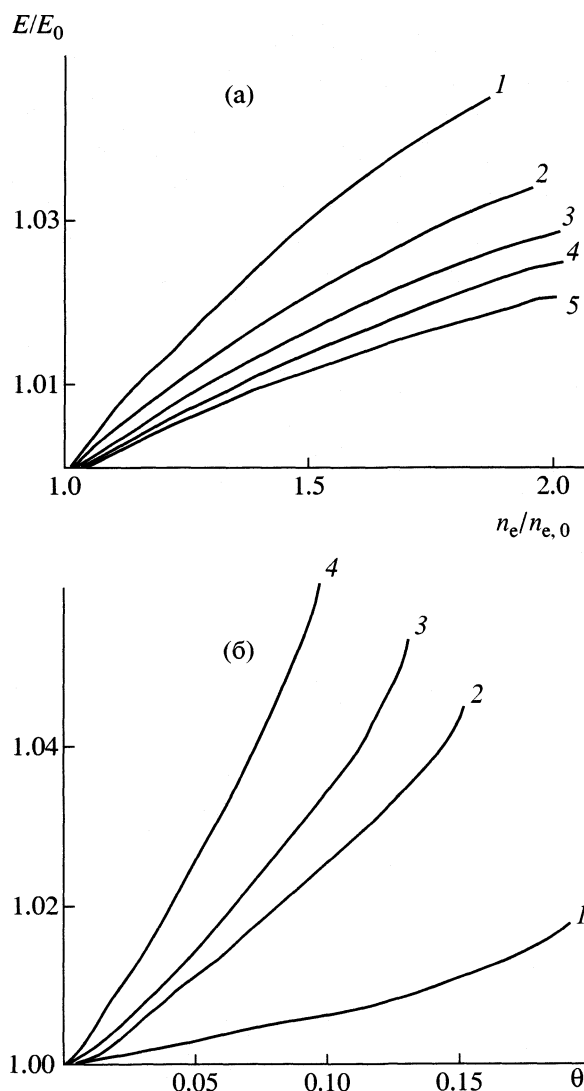


Рис. 5. Зависимости E/E_0 от $n_e/n_{e,0}$ при x_1 равном $4a_0$ (1), $5a_0$ (2), $6a_0$ (3), $7a_0$ (4), $8a_0$ (5), где a_0 – боровский радиус (а) и от степени покрытия θ при различных значениях B_{ea} (cm^2): -0.624 (1), -1.715 (2), -2.56 (3), -4.645 (4).

Отношение E/E_0 изменяется от 0.87 до 0.65 с ростом количества CO(хем). Магнитоадсорбционный эффект, как различие $E_{д, ферро}$ и $E_{д, пара}$ обсужден в [44]. Следовательно, при хемосорбционном модифицировании металла изменение энергии связи составляет десятки и сотни процентов от E_0 , а характер изменения зависит от типа системы и количества модификатора.

Для биметаллических систем также наблюдалось изменение энергии связи прочно адсорбированных молекул H_2 и CO (Металл-модификатор вводился напылением на поверхность основного металла). Как видно из табл. 4, прочность связи H/Rh уменьшается при введении Gd на 1/3, а при

введении Cu – в 2.5 раза. В то же время прочность связи CO/Rh, напротив, увеличивается, хотя общее количество адсорбированного CO резко снижается. По-видимому, соотношение коллективного и локального вкладов в изменение электронного состояния металла в целом и в окрестности модификатора, как и энергия хемосорбционной связи зависит от системы “адсорбат–адсорбент–модификатор”.

Таким образом, статистико-термодинамическое описание взаимодействия частиц адсорбата с поверхностным электронным газом металла приводит к качественно правильной оценке влияния модифицирующих добавок на характеристики физической адсорбции и хемосорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Conrad H., Ertl G., Kuppers J., Latla E.E. // Surf. Sci. 1976. V. 57. № 2. P. 475.
- Wedler G., Papp H., Schroll G. // J. Catal. 1974. V. 38. P. 153.
- Papp H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978. B. 82. № 4. P. 371.
- Тёмкин М.И. // Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 481.
- Шаховская Л.И., Рудницкий Л.А., Кулькова Н.В., Тёмкин М.И. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 2. С. 474.
- Тёмкин М.И. // Там же. 1972. Т. 13. № 3. С. 555.
- Тимашев С.Ф., Федянин В.К. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. № 6. С. 1333.
- Федянин В.К. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 11. С. 2567.
- Товбин Ю.К., Федянин В.К. // Там же. 1976. Т. 50. № 1. С. 209.
- Van Hove M.A. Nature of the Surface Shemical Bond / Ed. by T.N. Rodin G., Ertl. Oxfors; N.Y.: Noth-Holland Publ. Comp. 1979. P. 296.
- Ягодовский В.Д., Рэй С.К. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2358.
- Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции, Изд-во МГУ, 1983. С. 344.
- Гирифельдер Д., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Мир, 1961. С. 136.
- Гамбош П. Статистическая теория атома и ее применения. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. С. 36.
- Эбеллинг В., Крефт В., Кремп Д. Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и в твердом теле. М.: Мир, 1979. С. 35–45.
- Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. школа, 1973. 339 с.
- Смирнов Б.М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М.: Атомиздат, 1968. С. 192.
- Богородицкий Н.П., Волохобинский Ю.М., Воробьев А.А., Тареев Б.М. Теория диэлектриков. М.-Л.: Энергия, 1965. С. 44–49.
- Михаленко И.И. Модифицирование неметаллами и металлами адсорбционных и каталитических свойств металлов VIII группы, серебра и бромида серебра. Дис. ... докт. хим. наук. М.: Российский ун-т Дружбы народов, 1998. 382 с.
- Голанд А. Точечные дефекты в твердых телах. М.: Мир, 1979. 247 с.
- Блейкмор Дж. Физика твердого тела. М.: Мир, 1988. 103 с.
- Lang N.D., Kohn W. // Phys. Rev. 1973. V. B4. № 7. P. 3541.
- Mavroyanis C. // Mol. Phys. 1963. V. 6. P. 593.
- Chon H., Fisher R.A., McCamman R.D., Aston J.G. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 1378.
- Ягодовский В.Д., Рэй С.К. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2435.
- De Boer J.H., Kasperema J.H., Vandongen R.H., Brokhoff J.C.P. // J. Interface Sci. 1972. V. 38. № 1. P. 97.
- Haul R.A.W., Swart E.R. // Z. Electrochem. 1957. B. 61. № 3. S. 380.
- Genot B., Bubol X. // J. Chimie Phys. et Biolog. 1973. V. 1. P. 134.
- Ашкрофт Н., Мерлин М. Физика твердого тела. Т. 1. М.: Мир, 1979. С. 305.
- Constabenes G., Singleton J.H., Halsey G.D.I. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 1354.
- Avgul N.N., Kiselev A.V. Chemistry and Physics of Carbon / Ed. by P. Walker, N.Y. 1970. V. 6. P. 102.
- Mochin W.D., Koss S. // Proc. Roy. Soc. 1962. V. A265. P. 455.
- Березин Г.И., Киселев А.В., Сагателян, Сердобов Н.В. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 224.
- Rierce C. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1955.
- Рэй С.К., Зубарев Ю.А., Ягодовский В.Д., Артюхов В.В. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 7. С. 1752.
- Smith J.R., Ying S.C., Kohn W. // Phys. Rev. 1975. V. B11. № 4. P. 1483.
- Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1988. С. 226–260.
- Губанов В.А., Борисов А.А. Взаимодействие газов с поверхностью твердых тел. М.: Наука, 1988. 200 с.
- Лебедев Н.И., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 4. С. 590.
- Катре А.М., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 3. С. 707.
- Мефед Н.М., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. // Там же 1994. Т. 68. № 5. С. 799.
- Алуна Р., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. // Там же. 1997. Т. 71. № 11. С. 2031.
- Алуна Р., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. // Там же. 1998. Т. 72. № 5. С. 821.
- Mikhalenko I.I., Yagodovskii V.D. // Rus. J. Rhys. Chem. 2000. V. 74. S. 3. S. 411.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.122'123

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ И ДЕТАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ

© 2002 г. В. И. Белеванцев

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

Поступила в редакцию 13.07.2001 г.

В дополнение к ранее разработанной системе представлений о химических формах дан полный набор уравнений, устанавливающих связь экспериментально доступных термодинамических характеристик химических форм с отображениями гомогенных и гетерогенных систем в терминах фундаментальных термодинамических поверхностей. Намечены перспективы развития в построении термодинамических отображений состояний вещества на уровне химических форм в разнообразных системах (с опорой на принципы локальности и частичности внутренних равновесий).

В рамках решения множества разных по ориентации и масштабности задач давно осознана потребность в знаниях о состояниях вещества на уровне химических форм, т.е. на уровне идентификации внутри фаз (и/или на их границах) макроансамблей сольватированных стехиометрически (а иногда и по некоторым признакам строения) определенных микрофрагментов вещества (макроансамблей сольватированных частиц детальных компонентов). Однако, процесс познания реальных химических форм (*species*), как таковой, отнюдь не ограничен проецированием задач на смежные области знания (биохимия, геохимия, гидрохимия, экологическая химия и т.д.) и практику. Скорее, он становится одной из магистральных линий развития самой химии и физической химии, по меньшей мере, таких ее разделов, как термодинамика и кинетика.

Наиболее мощным источником количественных данных о химических формах являются экспериментальные исследования равновесий в растворах, о чем свидетельствует обширная оригинальная, справочная и монографическая литература [1–3]. Вместе с тем, качество получаемых на таком пути знаний о сложных системах, как правило, остается неудовлетворительным. Мы попытались разобраться в причинах этого и внести посильный вклад в их устранение [2, 4–6]. Одна из причин состоит в отсутствии системной и строго формализованной связи между практикой познания химических форм и фундаментом (Гиббс [7], Пригожин [8]), подобной даваемой классическим физико-химическим анализом (Курнаков [9]) для накопления знаний о взаимопревращениях фаз и перераспределениях между ними исходных компонентов. Данная работа продолжает начатые исследования.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Полученные на текущий момент в указанном направлении результаты недавно достаточно полно обобщены в [10, 11]. В частности, впервые конкретно показано [11], что неопределенность (по меньшей мере) и путаница в трех нетривиально связанных между собою и с наличным знанием аспектах стандартизации (детализация, среда, концентрация) характеристик базисных процессов устойчиво воспроизводятся в монографической литературе и специальных работах. Основными источниками этого служат, во-первых, недооценка важности четкого (строго формализованного) подразделения компонентов на исходные и детальные; во-вторых, игнорирование возможной многовариантности в объективных делениях вещества исходных систем на первые и вторые [6, 10–15]. По-видимому, с указанными обстоятельствами связано и отсутствие стандартных приемов учета и использования упомянутой многовариантности. Цель данной работы – с использованием результатов указанных выше работ по возможности компактно и, вместе с тем, полно представить формализованную систему, которая могла бы послужить основой для исправления ситуации. Отметим, что по мере разработки подхода мы неоднократно апробировали результаты на уровне Всесоюзных школ по математическим методам в химической термодинамике (см., например, [16]) и в рамках спецкурса лекций “Сложные равновесия в растворах”, читаемого студентам 4-го курса ФЕН НГУ (см., например, учебное пособие [17]).

Недавно из рецензии Ю.А.Ершова [18] нам стало известно о выходе в свет монографии [19]. Ее автор пришел к родственным с нашими [10–15] идеям об уровнях детализации и возможностях их термодинамического отображения. Мы полагаем, что компактно изложенная ниже фор-

мализованная система позволит любому заинтересованному исследователю не только ознакомиться с развитым нами подходом [2, 4–6, 10–17], но и самостоятельно сопоставить его с результатами, полученными Грюнвальдом [19].

СХЕМА ОПИСАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Базисный набор химических превращений рационально представлять в виде [6, 10, 13, 17]:

$$\sum_{i=1}^k v_{ij} X_i = Y_j, \quad (j = 1-(l-k)). \quad (1)$$

Для гомогенных систем в уравнении (1) v_{ij} – стехиометрические коэффициенты (могут быть нулевыми, положительными и отрицательными) перед химическими формами, отобранными в число (k) базисных; X_i – i -я базисная химическая форма; Y_j – небазисная химическая форма, “образующаяся” в j -м базисном процессе, общее количество которых равно $(l-k)$.

Итак, реагентами гомогенных химических превращений являются химические формы – макроансамбли сольватированных “частиц” детальных компонентов, идентифицированные (на данном уровне детализации) внутри рассматриваемой фазы (гомогенной системы) [2, 4–6, 10–17]. Частицы детальных компонентов, в свою очередь, – это стехиометрически определенные (или, при более подробных детализациях, определенные и в отношении конкретных признаков строения) микрофрагменты вещества внутри фазы. Они могут быть и электронейтральными (в частном случае, молекулами), и имеющими целочисленный (в единицах электрона) положительный или отрицательный заряд фрагментами (т.е. ионами), причем, общий (целочисленный) заряд иона может иметь разное детальное распределение [20] в границах соотносимого с ним микрофрагмента. Отметим, что сольватация – это, по определению, “интегрально” учитываемая совокупность взаимодействий [11, 15]. Эта совокупность не обязательно должна быть ограничена только классами универсальных или/и специфических взаимодействий, но может включать в себя и химические (о подразделении взаимодействий на классы см., например, в монографии [21]), если они по каким-либо причинам исключены из рассматриваемого уровня детализации.

При переходе к гетерогенным системам обобщенную запись базиса можно оставить без изменений (т.е. в форме (1)), так как индексы i и j могут включать в себя и информацию о принадлежности соответствующего детального компонента той или иной фазе. Например, взаимопревраще-

ния вещества в двухфазных экстракционных системах жидкость–жидкость отличаются от гомогенных лишь тем, что в них участвуют химические формы двух “пространственно разобщенных” (но находящихся в топохимическом контакте) подсистем гетерогенной (двухфазной) системы [11]. По этой причине различительным признаком данной химической формы оказывается не только стехиометрия “частиц” соответствующего детального компонента (и, может быть, некоторые черты их строения), но и состояние сольватации, т.е. принадлежность к той или иной из двух рассматриваемых фаз. При этом рационально по определению принять, что даже один и тот же детальный компонент, но в двух разных фазах – это две разные химические формы. Естественно, что в таких случаях при записи базиса необходимо (и в этом нет проблемы) конкретно учитывать и принцип электронейтральности фаз. Если возникает необходимость включить в число реагентов не только химические формы (одной или нескольких фаз), но и фазы, то это тоже нетрудно сделать. Обычно так и поступают, когда рассматривают фазы так называемых индивидуальных веществ [10].

Представление базисных наборов превращений в стандартной форме (1) (только с одним реагентом справа и единичным стехиометрическим коэффициентом) позволяет конкретно сопоставить реакциям базиса k базисных форм и $(l-k)$ координат реакции (или “внутренних” параметров системы в терминах более общей концепции [22]), принимая последние равными мольным количествам реагентов, обозначенных как Y_j ($\zeta_j \equiv n_{(j)}$, $j = 1-(l-k)$). Здесь и в дальнейшем индекс j при маркировке мольных количеств и химических потенциалов мы указываем в круглых скобках, чтобы затем при переходах от буквенных обозначений индекса к цифровым не утрачивалась возможность различать характеристики, адресованные компонентам-формам, отобранным в базисные (например, n_i для X_i) и “образующимся” (например, $n_{(j)}$ для Y_j), и, вместе с тем, была дополнительной возможность отображать термодинамическую информацию с помощью продолжения ряда значений i (например, $\mu_{(j)} \equiv \mu_i$ при присваивании индексов по правилу: $i = (k+1), \dots, l$, когда $j = 1, \dots, (l-k)$). Такой выбор координат реакции существенно отличается от сделанного ранее Де Донде [8, с. 35–38] и ориентирован на обеспечение прозрачности связи параметров ζ и сродства базисных реакций с фундаментальными уравнениями Гиббса [7, с. 90–93].

Термодинамическое моделирование с учетом изложенного выше возможно и при отсутствии равновесий для части или даже всех превращений, формализованно отображаемых базисом. Однако список детальных компонентов должен

быть полным, т.е. позволяющим с требуемой точностью отобразить состав и принятые во внимание свойства рассматриваемых фаз и системы как целого. Кроме того, должны быть реализованы все равновесия, неявно заложенные в представления о состояниях макроансамблей “частиц” соответствующих детальных компонентов, включая и представление об их определенной сольватации внутри соответствующих фаз (или/и на границах раздела, и внутри дисперсных подсистем, если рассматриваются и такие формы).

Далее, если в системе есть какие-либо идентифицированные или/и неидентифицированные, но реально существующие заторможенности, то они не должны значимо влиять на воспроизведение очерченных выше равновесий в рамках принятого к рассмотрению комплекса начальных и граничных условий. Следствия же неравновесности состояний системы относительно превращений, отображаемых базисом, нетрудно передать в терминах описанных выше координат реакций, соотнося и с ними термодинамические характеристики детальных компонентов (химических форм) и системы как целого.

Чтобы в термодинамических описаниях можно было использовать те же индексы l и k , рационально в число k базисных химических форм системы включать (и мы это делаем) и те, которым во всех уравнениях базиса затем будут сопоставлены только нулевые коэффициенты [13]. Это просто означает, что такие детальные компоненты (и соотносимые с ними формы) в системе есть, но они участвуют только в формировании эффектов среды и свойств фазы, в состав которой они входят. Конечно же, это не препятствует в рамках рассматриваемой системы анализу и подсистем, соотнося с ними усеченные базисы с размерностями $l' < l$ и (или) $k' \leq k$. Следует отметить возможность использования разных уровней детализации в описаниях одних и тех же исходных систем (в современной практике уже доступны четыре уровня [12]).

С фундаментальным уравнением Гиббса [7, с. 68] для гомогенных систем (в котором мы лишь заменили обозначения на современные, а массовые количества независимых исходных (!) компонентов – на мольные количества их “формульных частиц”):

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{k^*} \mu_i^* dn_i^* \quad (2)$$

мы предлагаем соотносить и совместно рассматривать еще две сопряженные формы:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^l \mu_i dn_i, \quad (3)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i^*) - \sum_{j=1}^{l-k} (A_j d\zeta_j), \quad (4)$$

где n_i^* – мольные количества независимых исходных компонентов ($i = 1, k^*$), n_i – детальных компонентов ($i = 1, l; l \geq k^*$), n_i^* – базисных в качестве исходных ($i = 1, k; k \geq k^*, k \leq l$), A_j – сродство j -го базисного превращения, ζ_j – координаты базисных превращений ($j = 1, (l - k)$). Вопрос об ограничениях в использовании химических потенциалов детальных компонентов, “частицы” которых имеют заряд, вместо электрохимических давно решен [23], так как электростатический потенциал внутри фазы не влияет на состояние ионных форм. Чтобы не усложнять изложение, мы здесь, как и раньше [10–16], воспользовались этим правом. Естественно, что при включении в поле зрения детального описания электрохимических явлений список независимых переменных должен быть соответственно расширен [14, 16].

Уравнение (2) представляет собою дифференциальную форму лишь такой термодинамической поверхности, которая призвана отображать конкретные растворы исходной системы, как некоторые состояния одной и той же открытой (т.е. отображаемой по Гиббсу!) внутренне равновесной (с учетом принципиально возможной частичности равновесия) системы.

Абстрактная интегральная форма, соотносимая с дифференциальной формой (3), представляет собой термодинамическую поверхность лишь для системы, в которой взаимопревращения (1) заторможены. Однако, по определению, в рассматриваемом пространстве независимых переменных размерности $(l + 2)$ есть такое $(k^* + 2)$ подпространство, для которого точки на указанной выше термодинамической поверхности эквивалентны тем, что заданы уравнением (2). Таким образом, формально принимается, что эквивалентные состояния могут быть достигнуты и путем реализации взаимопревращений (1) внутри исходной системы, и путем изменения состава более общей (по размерности) открытой системы в условиях абстрактной или/и практической заторможенности процессов (1).

Применяя к (3) известный критерий Гиббса: $\delta U_{[S, V, n^*]} = 0$ при виртуальных бесконечно малых смещениях из точки равновесия относительно превращений (1) в точки неравновесия, немедленно получаем широко известное следствие:

$$\Delta \mu_j = \mu_{(j)} - \sum_{i=1}^k v_{ij} \mu_i = 0 \quad (j = 1, \dots, (l - k)). \quad (5)$$

Наше уравнение (4) отличается от формализации идеи Де Донде, представленной в известной

монографии Пригожина и Дефэя [8, с.70 и 76], лишь наличием дополнительного слагаемого:

$$\sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i^*). \quad (6)$$

Но именно оно делает дифференциальную форму (4) эквивалентной уравнению (3) и на этой основе позволяет извлечь нетривиальный дополнительный результат при обращении к сопоставлению с уравнением (2). Действительно, учитывая известное равенство:

$$A_j = -\Delta\mu_j, \quad (7)$$

использованное и нами при конструировании (4) из (3), и опираясь на следствие (5) и уравнения (2), (4), находим

$$\left[\sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i^*) \right]_{\text{все } A_j = 0} = \sum_{i=1}^k (\mu_i^* dn_i^*) = \sum_{i=1}^{k^*} (\mu_i^* dn_i^*). \quad (8)$$

Соотношения (8) справедливы для всех допустимых вариантов в выборе базисного набора форм (любые k из l , исключая стехиометрически взаимосвязанные). Естественное, что всякий из детальных компонентов может быть рассмотрен в статусе исходного, т.е. может быть включен, по меньшей мере, в один из допустимых списков k базисных и выполнять роль исходного $A_j = 0$ для всех j . Поэтому для каждого из l компонентов имеет место соотношение:

$$\mu_i = \mu_i^* \quad (\text{если } A_j = 0 \text{ для всех } j). \quad (9)$$

Равенства (9) при обращении к полным дифференциалам (3), (4) позволяют составить полные наборы разных частных производных, но строго равных друг другу и химическому потенциалу рассматриваемого компонента. Если среди детальных есть стехиометрически тождественные какому-то из k^* исходных, то для них из (8) нетрудно получить

$$\mu_i^* = \mu_i^*. \quad (10)$$

Взаимосвязи между величинами μ_i^* и μ_i^* в общем случае могут быть и не столь простыми, но они без труда устанавливаются для любого из допустимых вариантов выбора базисных форм. Фактически это является выражением впервые полно формализованного нами (с помощью связи уравнений (2)–(4)), но хорошо известного положения о том, что одно и то же (с точностью до ошибок) множество растворов можно “приготовить” не только из k^* исходных компонентов.

От (2)–(4) нетрудно канонически [22] перейти как к другим возможным выборам пары “физических” ($S, P; T, V; T, P$) переменных и сопоставляемых им термодинамических потенциалов (H, F, G), так и к потенциалам Коржинского [24]. Например, стандартно применяя преобразования касания (Лежандра) к (2)–(4) для замены независимых переменных S, V на T, P и, следовательно, внутренней энергии (U) на энергию Гиббса системы ($G \equiv U + PV - TS$), получим

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{k^*} \mu_i^* dn_i^*, \quad (11)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^l \mu_i dn_i, \quad (12)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i^* - \sum_{j=1}^{l-k} A_j d\zeta_j. \quad (13)$$

Общий вывод состоит в том, что для растворов в состоянии внутреннего равновесия относительно взаимопревращений (1) имеет место минимум любого из потенциалов в координатах ζ , если при виртуальных смещениях из точки $\zeta_{\text{равн}}$ оставлять фиксированными все те переменные, которые для рассматриваемого потенциала являются характеристическими.

При переходе от гомогенных систем к гетерогенным форма записи полных дифференциалов (2)–(4) может быть оставлена без изменений, так как факт принадлежности детальных компонентов тем или иным фазам может быть включен в содержание индексов i, j (это уже было отмечено при описании возможностей в использовании уравнений (1)). Логика вывода из (2)–(4) следствий также остается без изменений. Однако при этом необходимо считаться с тем, что, во-первых, фазы электронейтральны, во-вторых, для них внутренняя энергия является однородной функцией первого порядка относительно $(k+2)$ фундаментальных независимых переменных (S, V, n), в-третьих, равновесиям, по определению, могут отвечать и состояния, в которых отсутствует, по меньшей мере, одна из фаз полного списка, соответствующего базису (1).

В построении химико-термодинамических описаний растворов и гетерогенных систем давно осознана конструктивность использования стандартных парциальных молярных характеристик компонентов. Однако, мы постоянно сталкиваемся [10, 11], во-первых, с недооценкой важности четкого (строго формализованного) подразделения компонентов на исходные и детальные, во-вторых, с недооценкой и даже игнорированием права на многовариантность в делениях вещества исходных систем на первые и вторые.

Для всякой экстенсивной характеристики (U, S, G, F, H, C_p, V) произвольного раствора, как целого, в рамках некоторой исходной системы из свойства однородности первого порядка в отношении мольных количеств независимых компонентов при фиксированных T, P и принципа сохранения числа независимых переменных состояния *при сменах* уровней ее детализации [6] следует совокупность равенств:

$$z = \sum_{i=1}^{k^*} z_i^* n_i^* = \sum_{i=1}^k z_i'^* n_i'^* = \sum_{i=1}^l z_i n_i, \quad (14)$$

где $z_i^*, z_i'^*$ или Z_i – парциальные молярные характеристики i -х исходных или детальных компонентов, причем два последних равенств (14) относятся к любому из допустимых уровней детализации (например, современные знания о водных растворах дают основания для четырех [12]). Базисным процессам (1) в рамках всякого из объективных вариантов детализации (k, l) можно поставить в соответствие канонические соотношения:

$$\Delta z_j = z_{(j)} - \sum_{i=1}^k v_{j,i} z_i \quad (j = 1, (l-k)), \quad (15)$$

$$\Delta z_{x,j}^{\circ, \otimes, \emptyset} = z_{x,(j)}^{\circ, \otimes, \emptyset} - \sum_{i=1}^k v_{j,i} z_{x,i}^{\circ, \otimes, \emptyset} \quad (j = 1, (l-k)). \quad (16)$$

Верхние индексы в уравнении (16) и остальных обозначают стандартизацию соответствующих парциальных характеристик детальных компонентов в отношении эффектов среды: $\circ$ – как в чистом растворителе (однокомпонентном в терминах исходных, например, в чистой воде), $\otimes$ – как в чистом сложном растворителе (многокомпонентном в терминах исходных, например, в двухмолярном водном растворе перхлората натрия или в каком-либо водно-спиртовом растворе и т.д.), $\emptyset$ – как в растворе данного состава. Нижний индекс x указывает на необходимость при стандартизации неунитарных парциальных характеристик ($\bar{G}_i, \bar{s}_i$) считаться с влиянием выбора концентрационной шкалы: $x = c$ – молярная, m – моляльная, N – мольнодольная шкалы. Например, для парциальной мольной энергии Гиббса i -го детального компонента в терминах молярной шкалы при стандартизации эффектов среды “на чистый растворитель” и на 1 М раствор имеем

$$\bar{G}_i(T, P, c_{-1}) = \bar{G}_{c,i}^{\circ}(T, P) + RT \ln \gamma_{c,i}^{\circ}(T, P, c_{-1}) + RT \ln c_i. \quad (17)$$

Фактически уравнение (17) в конструктивно развитой форме передает оригинальную идею

Вант-Гоффа [25] об универсальном поведении вещества в “разреженном” состоянии, так как принято $\gamma_{c,i}^{\circ} \rightarrow 1$ при $c_{-1} \rightarrow 0$. Заметим, однако, что последнее не мешает ту же форму (17) применять и для передачи влияния независимых переменных состояния на химические потенциалы детальных компонентов, относимых к веществу “чистого растворителя”. Значимые отклонения полного эффекта среды от первичного под “действием ухода” вектора c_1 из области $c_{-1} \rightarrow 0$ (вторичные эффекты среды) отображаются отдельным от универсального термина $RT \ln c_i$ слагаемым:

$$RT \ln \gamma_{c,i}^{\circ}(T, P, c_{-1}) = \mu_{c,i}^{\emptyset}(T, P, c_{-1}) - \mu_{c,i}^{\circ}(T, P). \quad (18)$$

В принципе “чистый растворитель” может иметь произвольно сложный (но конкретный) состав. Именно в этих случаях стандартные величины химических потенциалов обозначаются нами как $\mu_{c,i}^{\otimes}$, а термом для учета вторичного эффекта среды оказывается величина $RT \ln \gamma_{c,i}^{\otimes}$. Далее для стандартных характеристик базисных процессов (1) при конкретных (не обязательно стандартных) значениях P, T справедливо следующее:

$$\Delta \bar{G}_{x,j}^{\circ, \otimes, \emptyset} = -RT \ln K_{x,j}^{\circ, \otimes, \emptyset}, \quad (19)$$

$$\Delta \bar{G}_{x,j}^{\emptyset} - \Delta \bar{G}_{x,j}^{\circ(\otimes)} = RT \ln K_{x,j}^{\circ(\otimes)} - RT \ln K_{x,j}^{\emptyset} = RT \ln \frac{\gamma_{x,(j)}^{\circ(\otimes)}}{\prod_i (\gamma_{x,i}^{\circ(\otimes)})^{v_{ji}}}, \quad (20)$$

$$\frac{\partial \ln K_{x,j}^{\circ}}{\partial T} - \frac{\partial \Delta(\ln x^{\circ})_j}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}_j^{\circ}}{RT^2} \quad (21)$$

(аналогично для $K_{x,j}^{\otimes, \emptyset}$),

$$\frac{\partial \Delta H_j^{\circ}}{\partial T} = \Delta \bar{C}_{p,j}^{\circ}, \quad (22)$$

$$\frac{\partial \Delta \bar{G}_{x,j}^{\circ}}{\partial T} = -\Delta \bar{S}_{x,j}^{\circ} - RT \frac{\partial \Delta(\ln x^{\circ})_j}{\partial T},$$

аналогично для $\Delta H_j^{\otimes}, \Delta H_j^{\emptyset}, \Delta G_{x,j}^{\otimes}, \Delta G_{x,j}^{\emptyset}$,

$$\frac{\partial \Delta \bar{G}_{x,j}^{\circ}}{\partial P} = \Delta \bar{V}_j^{\circ} - RT \frac{\partial \Delta(\ln x^{\circ})}{\partial P}, \quad (23)$$

аналогично для $\Delta \bar{G}_{j,x}^{\otimes}, \Delta \bar{G}_{j,x}^{\emptyset}$.

В уравнениях (19)–(21) параметры K – соответствующим образом стандартизованные (см. верхние и нижние индексы) константы равновесия j -го процесса (1). В уравнениях (21)–(23) термы вида $\partial \Delta(\ln x^{\circ})_j / \partial T$ для $x^{\circ} = m^{\circ}, N^{\circ}$ становятся нулями, а

для $x^\circ = c^\circ$ превращаются в терм вида: $\partial\Delta(\ln\rho^\circ)/\partial T$, где ρ° – плотность растворителя (аналогично для $\otimes, \emptyset$). Все частные производные в уравнениях (21)–(23) относятся к пространству $T, P, \mathbf{n}$ в произвольно взятой точке $T, P, \mathbf{n} \longrightarrow \mathbf{n}^\circ$, где $\mathbf{n}^\circ$ – вектор детального состава чистого растворителя (аналогично для $\otimes, \emptyset$).

При включении в число реагентов не только химических форм (в том числе в разных фазах-растворах), но и фаз (индивидуальных веществ или/и фаз-растворов, последнее нередко делают термодимики) нетрудно по тем же правилам уравнениям базиса (1) сопоставить гибридные линейные комбинации, в состав которых будут входить не только парциальные характеристики компонентов, но и мольные характеристики фаз, а для фазовых превращений (реагенты – фазы и только фазы) – только мольные характеристики фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современное описание термодинамических аспектов химических превращений фактически уже осуществляется в терминах канонических линейных комбинаций конкретно стандартизованных парциальных характеристик детальных компонентов. Мы полагаем, что изложенная в данной работе формализованная система позволит упорядочить этот процесс, шире привлекать преобразования с использованием фундаментальных уравнений термодинамики [7, с. 90–93] к обобщениям накапливаемой информации, активно пользоваться представлениями о локальности и частичности [8, с. 59] внутренних равновесий, о полноте описания и многовариантности детализаций (с опорой на принципы сохранения) [6].

При экспериментальном определении упомянутых характеристик, их интерполяционно-экстраполяционных оценках, интерпретации и оценке в рамках любых модельных подходов необходимо опираться на макроскопическое понятие о реагентах рассматриваемых химических превращений, а, следовательно, о равновесиях (связанных с понятием реагент!). При этом вопросы об обратимом (абстрактно) или необратимом (реально) характере протекания (проведения) реакций при их конкретных реализациях к проблеме их термодинамической характеристики прямого отношения не имеют, как не имеют к этому отношения и какие-бы то ни было подсчеты производства энтропии. Отметим также, что и в химической кинетике основу понятия о реагентах составляет представление о термодинамических равновесиях (с учетом их локальности и частичности) [26]. Различие лишь в том, что вместо начальных и конечных реагентов для полного набора рассматриваемых базисных превращений необходимо охарактеризовать начальные реагенты

и так называемые переходные состояния для полного набора элементарных реакций, значимо влияющих на регистрируемую скорость изучаемого превращения.

Очевидно, что фундаментальные представления о химических формах (Менделеев, Аррениус, Вант-Гофф, Вернер, Н.Бьеррум и др.) и их термодинамических характеристиках развивались на базе накопления знаний и глубокого проникновения в сущность понятий о фазах и исходных компонентах (особенно, после построенного Гиббсом термодинамического описания гетерогенных систем [7, с. 61–344]). В этом смысле химическая форма – это надфазный объект. Знания о фазах играют существенную роль в современных представлениях не только о растворах (на уровне форм), но и о кристаллическом и аморфном состояниях вещества, дефектах, высокодисперсном состоянии вещества, поверхностных (пограничных) фазах и т.д. Мы полагаем, что в построении новых формализованных отображений и для упомянутых выше объектов, и для любых реально существующих гетерогенных систем (эвтектики, минеральные сегрегации, парагенетические ассоциации, породы, композиты и т.д.) необходимо опираться на понятия о детальных компонентах и химических формах. Хотя, конечно, в этих случаях должно резко возрасти многообразие вариантов практического и теоретического использования объективных реализаций соответствующих частичностей и локальностей равновесий.

В принципе, для накопления новых знаний о специфических макроансамблях микрофрагментов вещества внутри разнообразных фаз не утратил своего значения и классический путь химического синтеза с выделением кристаллических фаз и их комплексной характеристикой. В частности, этот путь приводит к успеху в области химии кластеров, магнетиков, термохромов и т.д. Однако сопряженный с этим специализированный анализ состояний вещества на уровне химических форм в растворах, из которых осуществляются синтезы кристаллов, резко повысил бы информативность такого рода исследований. Отметим, что представления об уровнях детализации, о частицах детальных компонентов, о сольватации, т.е. о химических формах, пригодны и для кристаллов. В этом случае, например, эффекты упаковки, становятся лишь одной из характеристик сольватации соответствующих детальных компонентов в кристаллах.

Объективно подразделения вещества, растворов и различных фаз на идентифицируемые макроансамбли микрофрагментов, накопление сведений о взаимопревращениях таких фрагментов, определение их физико-химических характеристик при различных начальных и граничных условиях очень перспективны.

Таким образом, современное состояние знаний о веществе на уровне реальных химических форм приближает нас к возможности конкретно включать в фундаментальные уравнения факторы управления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Россотти Ф., Россотти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесий в растворах. М.: Мир, 1965. 564 с.
2. *Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И.* Исследование сложных равновесий в растворах. Новосибирск: Наука, 1978. 256 с.
3. *Бек М., Надьнал И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 411 с.
4. *Белеванцев В.И.* М., 1983. 19 с. – Деп. в ВИНТИ, № 1229-83.
5. *Белеванцев В.И.* М., 1985. 34 с. – Деп. в ВИНТИ, № 6718-В-85.
6. *Белеванцев В.И.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорган. химии СО РАН, 1992. 55 с.
7. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. М.: Наука, 1982. 584 с.
8. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
9. *Курнаков Н.С.* Введение в физико-химический анализ. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 560 с.
10. *Белеванцев В.И.* // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 2. С. 275.
11. *Белеванцев В.И., Асеева В.Н.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. общ. им. Д.И. Менделеева). 2000. Т. 44. № 3. С. 58.
12. *Белеванцев В.И.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1990. Вып. 5. С. 18.
13. *Белеванцев В.И.* // Сиб. хим. журн. 1991. № 2. С. 113(I) и 118(II).
14. *Белеванцев В.И.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. № 5. С. 1147.
15. *Белеванцев В.И.* // Сиб. хим. журн. 1991. № 4. С. 5.
16. *Белеванцев В.И.* // Неформальные математические модели в химической термодинамике / Под ред. В.А. Титова, И.И. Яковлева. Новосибирск: Наука, 1991. С. 15.
17. *Белеванцев В.И.* Постановка и описание исследований сложных равновесий в растворах. Учеб. пособие. Новосибирск: Изд. Новосиб. ун-та, 1987. 80 с.
18. *Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 575.
19. *Grunwald E.* Thermodynamics of molecular species. N. Y. etc.: A. Wiley Intersci. Publ., 1997. 325 p.
20. *Миронов И.В.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорган. химии СО РАН, 2000. 39 с.
21. *Смирнова Н.А.* Молекулярная теория растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
22. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. 196 с.
23. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 44–45.
24. *Коржинский Д.С.* Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
25. *Вант-Гофф Я.Г.* Химическое равновесие. М., 1902. 114 с.
26. *Темкин О.Н.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. общ. им. Д.И. Менделеева). 2000. Т. 44. № 4. С. 58.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.194:539.196.3

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТОВ НЕЖЕСТКОСТИ МОЛЕКУЛ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ВОДЯНОГО ПАРА

© 2002 г. В. И. Стариков, В. П. Кочанов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт оптики атмосферы, Томск

Поступила в редакцию 17.11.2000 г.

Проведен количественный анализ влияния изгибно-вращательного возбуждения в молекуле H_2O на термодинамические и транспортные характеристики водяного пара. Рассмотрены второй вириальный коэффициент, коэффициенты самодиффузии возбужденных молекул H_2O и их диффузии в полярных и неполярных газах. Показано, что значительные изменения дипольного момента молекулы при таком возбуждении в ряде случаев приводят к существенным изменениям этих характеристик. Предложен эффективный способ усреднения кинетических интегралов столкновений по ориентациям полярных молекул. Усредненные интегралы определены для широкого диапазона значений параметра, характеризующего диполь-дипольное взаимодействие молекул.

Молекула H_2O относится к нежестким молекулам, т.е. к таким, в которых происходят колебания большой амплитуды [1]. В данном случае это изгибное или деформационное колебание, связанное с изменением угла НОН. Сечение потенциала молекулы вдоль деформационной координаты имеет конечный барьер к линейной конфигурации, оцениваемый в $10200\text{--}12000\text{ см}^{-1}$ [2]. Одним из проявлений эффектов нежесткости в колебательно-вращательных спектрах молекул является то, что вращательная структура уровней H_2O сильно зависит от возбуждения деформационной моды колебания ν_2 . Как следствие, многие спектроскопические параметры аномально сильно зависят от колебательного квантового числа ν_2 , связанного с этой модой.

Термодинамические и транспортные характеристики молекул определяются потенциалом межмолекулярного взаимодействия V . Для полярных молекул главную роль в потенциале V играет диполь-дипольное взаимодействие. Цель настоящей работы заключается в исследовании проявлений эффектов нежесткости полярной молекулы H_2O в термодинамических и транспортных характеристиках газовых смесей, содержащих возбужденные молекулы водяного пара. Это исследование основано на определении зависимости величины диполь-дипольного взаимодействия от изгибно-вращательных квантовых состояний, в которых находятся взаимодействующие молекулы.

Потенциал межмолекулярного взаимодействия

Энергия диполь-дипольного взаимодействия $V_{\mu\mu}$ двух полярных молекул a и b , находящихся в

квантовых состояниях A и B соответственно, определяется выражением (см., например, [3])

$$V_{\mu\mu}(r) = \mu_A^a \mu_B^b / r^3 - 3(\mu_A^a r)(\mu_B^b r) / r^5, \quad (1)$$

в котором r – расстояние между молекулами, $\mu_{A,B}^{a,b}$ – дипольные моменты молекул a и b в состояниях A и B . Считаем, что в рассматриваемом случае молекулы находятся в основном электронном, но в разных колебательно-вращательных (КВ) состояниях. Мы исходим из модели, в которой ориентация дипольного момента в пространстве описывается классически, а его величина (модуль) – квантомеханически.

В этом случае выражение (1) принимает вид

$$V_{\mu\mu}(r) = -\frac{\mu^a(n, J) \mu^b(m, J')}{r^3} g(\theta_1, \theta_2, \phi), \quad (2)$$

где $\mu^a(n, J)$, $\mu^b(m, J')$ – значения дипольных моментов молекул a и b в КВ-состояниях (n, J) , и (m, J') ; $g(\theta_1, \theta_2, \phi) = 2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\phi$, где $\theta_{1,2}$ – полярные, а ϕ – азимутальный углы ориентации дипольных моментов относительно оси, соединяющей центры молекул; $n \equiv \nu_2$, $m \equiv \nu_2'$, и $J \equiv (J, K_a, K_c)$ обозначает совокупность вращательных чисел J, K_a, K_c , используемых для молекул типа асимметричного волчка. Полный межмолекулярный потенциал записывается в виде суммы $V(r) = V_0(r) + V_{\mu\mu}(r)$, где $V_0(r)$ определяет другие типы взаимодействий, зависимость которых от квантовых состояний в настоящей работе не учитывается.

Выбирая в качестве $V_0(r)$ потенциал Леннарда-Джонса, получаем модифицированный межмолекулярный потенциал Штокмайера [3–5], в кото-

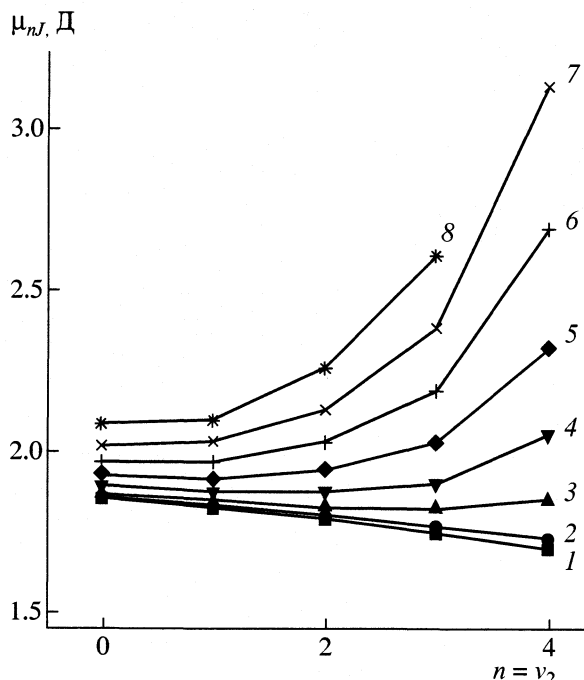


Рис. 1. Дипольный момент молекулы H_2O для различных колебательно-вращательных состояний ($K_a = J$, $K_c = 0$) при $J = 0$ (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6), 12 (7), 14 (8).

ром дипольные моменты взаимодействующих молекул зависят от их квантовых состояний:

$$V(r) = V(nJ; mJ'; r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 - \delta(\sigma/r)^3], \quad (3)$$

где $\delta \equiv \delta(n, J; m, J') = \delta_{\max}(n, J; m, J')\beta(\theta_1, \theta_2, \phi)$,

$$\delta_{\max}(nJ; mJ') = \mu(n, J)\mu(m, J')/(2\epsilon\sigma^3), \quad (4)$$

$$\beta(\theta_1, \theta_2, \phi) = g(\theta_1, \theta_2, \phi)/2$$

(индексы a и b опущены для краткости). Взаимодействие между молекулами максимально при ориентациях, когда $\beta = \pm 1$, при этом $\delta = \pm\delta_{\max}(nJ; mJ')$.

Выражение для модельного потенциала (3) в точности совпадает с используемым в кинетической теории газов для полярных молекул, в том числе для молекул воды (см., например, [6]). Предложенная выше модификация не влияет на порядок расчетов сечений рассеяния и сводится к учету зависимости величины диполь-дипольного взаимодействия от уровней энергии через параметр $\delta_{\max}$ на последнем этапе конкретизации либо усреднения искомых величин по квантовым состояниям.

Дипольный момент в различных КВ-состояниях

Величина дипольного момента $\mu(n, J)$ с учетом КВ-взаимодействия в молекуле определяется матричным элементом

$$\begin{aligned} \mu(n, J) &= \langle \Psi_{\text{rot}}^{(n)} \Psi_n(\rho) | \tilde{\mu}_x | \Psi_{\text{rot}}^{(n)} \Psi_n(\rho) \rangle = \\ &= \langle \Psi_{\text{rot}}^{(n)} | \tilde{\mu}_x(n) | \Psi_{\text{rot}}^{(n)} \rangle \end{aligned} \quad (5)$$

от молекулярно фиксированной x -компоненты эффективного дипольного момента $\tilde{\mu}_x(n)$ (из свойств симметрии следует, что для молекулы H_2O матричный элемент типа (5) отличен от нуля только для одной компоненты, при этом оси молекулярной системы выбраны так же, как в [7, 8]). Волновые функции $\Psi_n(\rho)$, где ρ – координата большого колебания [2], определяются из численного интегрирования уравнения Шредингера, содержащего модельную внутримолекулярную потенциальную функцию.

Вращательные волновые функции $\Psi_{\text{rot}}^{(n)} = \Psi_{\text{rot}}^{(n)}(J, K_a, K_c)$ находятся из диагонализации матрицы эффективного вращательного гамильтониана в базисе вращательных волновых функций симметричного волчка для каждого изолированного колебательного состояния $(0, \nu_2, 0)$. Вид такого гамильтониана приведен в [1]. Оператор $\tilde{\mu}_x(n)$ определяется выражением

$$\tilde{\mu}_\alpha(n) = \tilde{\mu}_\alpha^e(n) + \sum_{\beta, \gamma} \alpha_\beta \beta_\gamma \tilde{M}_2(n) J_\alpha J_\beta + \dots \quad (6)$$

Здесь индекс ν определяет совокупность квантовых чисел, связанных с колебаниями малой амплитуды, а J_α, J_β – компоненты оператора углового момента. Для расчета коэффициентов $\tilde{\mu}_\alpha^e(n)$, $\alpha_\beta \beta_\gamma \tilde{M}_2(n)$ необходимо знать зависимость дипольного момента от внутренних переменных, включая координату ρ . Для молекулы H_2O такая зависимость определена в [7, 9, 10]. Значения параметров $\tilde{\mu}_\alpha^e(n)$ и $\alpha_\beta \beta_\gamma \tilde{M}_2(n)$ для $0 \leq n \leq 4$ приведены в [11]. Эти параметры позволяют рассчитать по (5) средние значения дипольного момента $\mu(n, J)$ для различных КВ-состояний $(0, \nu_2, 0)$ [J, K_a, K_c].

На рис. 1 показаны зависимости значений $\mu(n, J)$ для различных вращательных состояний [$J, K_a = J, K_c = 0$] от изгибаемого квантового числа $n = \nu_2$. В результате расчетов вращательных уровней энергии молекулы H_2O обнаружена их сильная зависимость от вращательного квантового числа K_a , которое определяет проекцию углового момента молекулы на ось линейаризации и поэтому играет особую роль. В молекуле при больших вращательных возбуждениях возможны сильные, в несколько десятков процентов, вариации дипольно-

го момента (рис. 1). При чисто колебательном возбуждении ($J = 0$) максимальные вариации достигают $\approx 9\%$ [12]. С этим вариациями связаны вариации межмолекулярного потенциала (3) и термодинамических и транспортных коэффициентов, которые им определяются.

Вариации термодинамических параметров

Главный вклад в такие термодинамические параметры, как энергия Гельмгольца, энтропия, энтальпия, коэффициент Джоуля–Томпсона определяется вторым вириальным коэффициентом и его производной по температуре T [4]. Вторым вириальный коэффициент $B(T)$ для водяного пара, содержащего КВ-возбужденные молекулы, может быть определен как вириальный коэффициент для газовой смеси

$$B(T) = \sum_{nJ} \sum_{mJ'} x_{nJ} x_{mJ'} B_{nJ, mJ'}(T), \quad (7)$$

где $x_{nJ} = N_{nJ}/N$ определяет в процентном отношении число молекул N_{nJ} , находящихся в данном КВ-состоянии (n, J), N – общее число молекул. При использовании модифицированного потенциала Штокмайера (3)

$$B_{nJ, nJ'}(T^*) = b_0 B_{nJ, nJ'}^*(T^*), \quad b_0 = 2\pi N_A \sigma^3/3,$$

где $T^* = kT/\varepsilon$ – приведенная (безразмерная) температура, k – постоянная Больцмана [4]. Величина $B_{nJ, nJ'}(T^*) = b_0 B_{nJ, nJ'}^*(T^*)$ определяет второй вириальный коэффициент водяного пара в предельном случае, когда все молекулы H_2O находятся в данном КВ-состоянии (n, J). Поведение этой величины в зависимости от (n, J) анализировалось в [11]. Величины $B_{nJ, mJ'}^*(T^*)$ в настоящей работе были вычислены по схеме [4], которая приводит к формуле

$$B_{nJ, mJ'}^*(T^*) = \left(\frac{4}{T^*}\right)^{1/4} \left\{ \Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \frac{1}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{|j/2|} \frac{2^{(j-3k)} G_k}{(j-2k)!(2k)!} \Gamma\left(\frac{2j-2k-1}{4}\right) \times \right. \\ \left. \times [\mu_{nJ}^* \mu_{mJ'}^*]^{2k} T^{*-(j+k)/2} \right\}, \quad (8)$$

$$G_k = \frac{1}{8\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \int_0^\pi [g(\theta_1, \theta_2, \phi)]^{2k} \sin\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_1 d\theta_2,$$

$$\mu_{nJ}^* = \mu_{nJ}/(\varepsilon\sigma^3)^{1/2},$$

где $\Gamma(n)$ – гамма-функция, $[n]$ – целая часть числа n .

Коэффициенты x_{nJ} вычислялись для статистики Больцмана, для которой

$$x_{nJ} = g_{nJ} \exp[-E_{nJ}hc/kT]/Q, \quad (9)$$

где E_{nJ} – энергия КВ-состояния (n, J), g_{nJ} – его статвес, а $Q = \sum_{nJ} g_{nJ} \exp[-E_{nJ}hc/kT]$ – статсумма. Для вычислений x_{nJ} использовались приближенные выражения

$$E_{nJ} = E_n + B_J^{(n)} J(J+1) + A^{(n)} K^2,$$

$$\mu_{nJ} = \mu_x^e(n) + \mu_J^n J(J+1) + \mu_z^n K^2,$$

$$g_{nJ} = 2(2J+1),$$

где E_n – колебательные уровни энергий, $B_J^{(n)}$ и $A^{(n)}$ – линейные комбинации вращательных постоянных молекулы, $\mu_J^n = (x_{xx}M_2(n) + x_{yy}M_2(n))/2$, и $\mu_z^n = x_{zz}M_2(n) - \mu_J^n$. Значения всех входящих сюда величин известны из литературы [1, 11–13].

Сравнение вычисленного по формуле (7) второго вириального коэффициента $B(T)$ с величиной $B_{0,0}(T) = B_{n=0, J=0, J'=0}(T)$ – вторым вириальным коэффициентом водяного пара, все молекулы которого находятся в основном колебательном состоянии с дипольным моментом $\mu_0 = 1.85$ Д, показало, что $B(T) \equiv B_{0,0}(T)$ для $50^\circ\text{C} \leq T \leq 2000^\circ\text{C}$ (отличие составило не более 3%). Представляет интерес зависимость $B(T)$ от концентрации x_{nJ} возбужденных молекул. Эта зависимость может быть определена по формуле

$$B_{nJ}(T) = x_{nJ}^2 B_{nJ, nJ}(T) + 2x_{nJ}(1-x_{nJ}) \times \\ \times B_{nJ, n=0, J=0}(T) + (1-x_{nJ})^2 B_{0,0}(T). \quad (10)$$

Здесь учтено, что в (7) для $mJ \neq nJ$ и $m'J' \neq nJ$ величина

$$\sum_{mJ} \sum_{m'J'} x_{mJ} x_{m'J'} B_{mJ, m'J'}(T) \equiv \\ \equiv B_{0,0}(T) \left(\sum_{mJ} x_{mJ} \right)^2 = B_{0,0}(T) (1-x_{nJ})^2.$$

Зависимость $B_{nJ}(T^*)$ от x_{nJ} для ряда КВ-состояний при $T = 380$ К, $K_a = J$, $K_c = 0$ приведена на рис. 2. Вариации второго вириального коэффициента, а значит, и связанных с ним термодинамических параметров, могут быть значительны, если концентрация находящихся в определенных КВ-состояниях молекул в смеси достаточно большая.

Метод усреднения интегралов столкновений

Для вычисления транспортных коэффициентов полярных газовых смесей необходимо знать

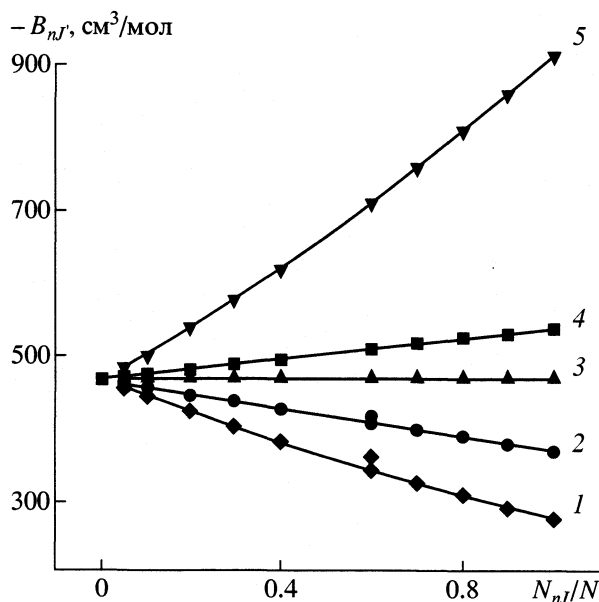


Рис. 2. Зависимость второго вириального коэффициента водяного пара от концентрации возбужденных молекул ($T = 380$ K, $K_a = J$, $K_c = 0$) при $(v_2, J) = (4, 0)$ (1); $(2, 0)$ (2); $(2, 5)$ (3); $(1, 7)$ (4); $(3, 8)$ (5).

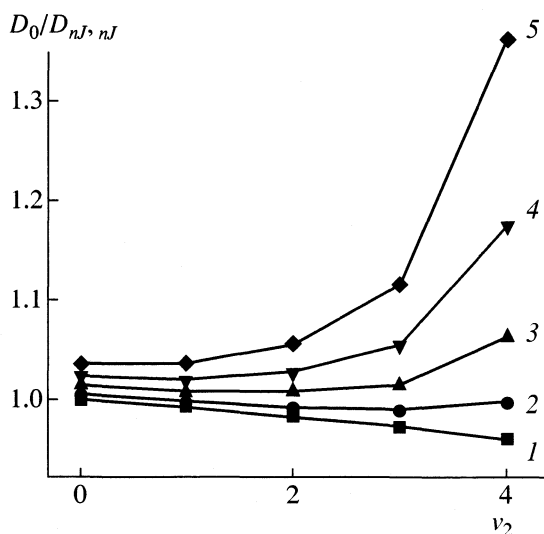


Рис. 3. Вариации коэффициента диффузии водяного пара в различных КВ-состояниях при $J = 0$ (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 (5).

усредненные по пространственным ориентациям кинетические интегралы столкновений $\langle \Omega^{(l,s)*} \rangle$. Так, например, коэффициент самодиффузии D_1 ($\text{см}^2/\text{с}$) в первом приближении при использовании потенциала Штокмайера определяется выражением

$$D_1 = 0.002628 \frac{(T^3/M)^{1/2}}{p \sigma^2 \langle \Omega^{(1,1)*} \rangle}, \quad (11)$$

в котором M – молекулярная масса, p – давление, атм. Усредненные интегралы столкновений определяются через тройной интеграл [4]

$$\langle \Omega^{(l,s)*} \rangle = \frac{1}{8\pi} \int_{-1}^1 d\cos\theta_1 \int_{-1}^1 d\cos\theta_2 \int_0^{2\pi} d\phi \Omega^{(l,s)*}. \quad (12)$$

Интегралы столкновений $\Omega^{(l,s)*}$ и $\langle \Omega^{(l,s)*} \rangle$, необходимые для определения транспортных коэффициентов, рассчитаны, например, в [6], где величины $\langle \Omega^{(1,1)*} \rangle$ и $\langle \Omega^{(2,2)*} \rangle$ приведены в зависимости от $\delta_{\max} = (\mu^*)^2/2$ для $0 \leq \delta_{\max} \leq 2.5$ с интервалом 0.25 при температурах $0.1 < T^* < 100$. Для модифицированного потенциала Штокмайера (3) $\delta_{\max} = \delta_{\max}(nJ; mJ')$ является функцией квантовых чисел, и поэтому необходимо вычислять $\langle \Omega^{(l,s)*} \rangle$ для большого числа квантовых состояний.

Нами был развит метод расчета $\langle \Omega^{(l,s)*} \rangle$, в котором трехкратное интегрирование в (12) сводится к однократному, что значительно упрощает процедуру расчета. Замена трехкратного интеграла в (12) на однократный осуществляется при помощи введения в последний весовой функции $w(\beta)$, являющейся плотностью вероятности реализаций фиксированного значения β . Для диполь-дипольного взаимодействия $\beta = \beta(\theta_1, \theta_2, \phi) = g(\theta_1, \theta_2, \phi)/2$, и значения β меняются от -1 до 1 . Весовая функция находится из равенства

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 w(\beta) P(\beta) d\beta &= \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_{-1}^1 \frac{dz}{(1-z^2)^{1/2}} \int_{-1}^1 dx \int_{-1}^1 dy P[\beta(x, y, z)], \end{aligned} \quad (13)$$

где $x = \cos\theta_1$, $y = \cos\theta_2$, $z = \cos\phi$, а P – произвольная функция от β . Выражение для $w(\beta)$ находится в элементарных функциях [14]:

$$\begin{aligned} w(\beta) &= \\ &= \begin{cases} \frac{\text{arsh} \sqrt{3}}{\sqrt{3}} = 0.760346, & |\beta| \leq 1/2, \\ (\text{arsh} \sqrt{3} - \text{arsh}(4\beta^2 - 1)^{1/2})/\sqrt{3}, & 1/2 < |\beta| \leq 1, \end{cases} \end{aligned} \quad (14)$$

где arsh – обратный гиперболический синус.

Сравнение вычисленных по формуле

$$\langle \Omega^{(l,s)*} \rangle = \int_{-1}^1 w(\beta) \Omega^{(l,s)*}(\beta) d\beta \quad (15)$$

интегралов $\langle \Omega^{(1,1)*} \rangle$ и $\langle \Omega^{(2,2)*} \rangle$ с приведенными в [6] показало, что максимальное отличие, составляющее $\sim 2-3\%$, наблюдается для $T^* < 1$, для больших T^* относительное различие не превышало 0.01 –

0.001%. Описанным выше способом были рассчитаны интегралы столкновений $\Omega^{(1,1)*}$, $\Omega^{(1,2)*}$, $\Omega^{(2,2)*}$, необходимые для определения коэффициентов диффузии, и их усредненные по ориентациям молекул значения в более широком, чем в [6], интервале $0 \leq \delta_{\max} \leq 15$ для тех же значений приведенных температур $0 \leq T^* \leq 100$. Результаты вычислений доступны по требованию и опубликованы в [16].

Вариации коэффициентов диффузии

Нами были рассчитаны коэффициенты диффузии для смеси содержащего возбужденные молекулы водяного пара и произвольного полярного либо неполярного газа. Коэффициент диффузии молекул H_2O , находящиеся в разных КВ-состояниях, определялся по (11), в которой усредненный интеграл столкновений $\langle \Omega^{(1,1)*} \rangle$ зависел через $\delta_{\max} = \delta_{\max}(nJ; mJ')$ от квантовых состояний (nJ) , (mJ') сталкивающихся молекул, так что коэффициент самодиффузии $D_1 = (D_1)_{nJ, mJ'}$. На рис. 3 представлены вычисленные зависимости отношения $(D_1)_0/(D_1)_{nJ, mJ'}$, в котором $(D_1)_{nJ, mJ'}$ – коэффициент диффузии молекул H_2O , находящихся с состояниях (nJ) , а $(D_1)_0$ – коэффициент диффузии молекул H_2O в основном КВ-состоянии с дипольным моментом $\mu_0 = 1.85$ Д, при этом $(D_1)_0 = 1.26$ см²/с. В данных расчетах использовались следующие значения параметров: $\epsilon/k = 775$ К, $\sigma = 2.52$ Å [6], $p = 1$ атм., и $T^* = 1.0$ (при таких значениях параметров $T = 775$ К). Максимальные вариации коэффициента диффузии $(D_1)_{nJ, mJ'}$ для квантовых чисел $J \leq 8$, $0 \leq n \leq 4$ достаточно велики и составляют 15%.

Коэффициент диффузии $(D_{12})_{nJ}$ в смесях полярных (H_2O) и неполярных молекул рассчитывался по формуле

$$(D_{12})_{nJ} = 0.002628 \frac{(T^3 (M_1 + M_2)/2 M_1 M_2)^{1/2}}{p \sigma_{12}^2 \langle \Omega_{12}^{(1,1)*} (T^*) \rangle},$$

$$T_{12}^* = T/(\epsilon_{12}/k), \quad \sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2) \zeta_{nJ}^{-1/6}/2, \quad (16)$$

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_1 \epsilon_2)^{1/2} \zeta_{nJ}^2,$$

$$\zeta_{nJ} = 1 + (\alpha_2/2\sigma_2^3)(\epsilon_1/\epsilon_2)^{1/2} \delta_{\max}(n, J; n, J),$$

где индексы 1 и 2 относятся к полярной и неполярной молекулам, M_1, M_2 – молекулярные массы.

Приведенные формулы те же, что и для потенциала Штокмайера [4], в них только учтена зависимость параметров от квантового состояния полярной молекулы, зависимость же поляризуемости α_2 неполярной молекулы от КВ-состояний не учитывается. Были найдены значения $(D_{12})_{nJ}$ для

смесей H_2O с газами N_2 , CO_2 , H_2 , O_2 , Ar и Kr . Значения параметров потенциала Леннарда-Джонса и коэффициентов поляризуемости для неполярных молекул были взяты из [4, 15]. Изменения коэффициента диффузии $(D_{12})_{nJ}$ для состояний молекулы H_2O , например, с $n = 3$ [$J = 10$, $K_a = 10$, $K_c = 0$] по сравнению с основным состоянием составляют $\approx 1.5\%$ для смеси H_2O-O_2 , 2.1% для смеси H_2O-Kr , 1.7% для смеси H_2O-Ar и такого же порядка величины для остальных газов.

Таким образом впервые проведен количественный анализ влияния колебательных и вращательных возбуждений в молекуле H_2O на термодинамические характеристики водяного пара. Такие возбуждения, в силу того, что молекула допускает колебание большой амплитуды, приводят к значительным по сравнению с жесткими молекулами изменениям молекулярной конфигурации и, как следствие, к значительным вариациям дипольного момента. Учет этого факта приводит во многих случаях к значительным изменениям вычисленных значений термодинамических параметров водяного пара. Более того, на эти параметры можно влиять, создавая и поддерживая в газовых смесях определенную концентрацию возбужденных молекул, например, с помощью селективного лазерного возбуждения.

Представляет интерес исследования подобных эффектов для других типов нежестких молекул, в частности таких, которые в основном состоянии не обладают дипольным моментом, но специфические нежесткие движения приводят к его появлению. Очевидно, что другие типы межмолекулярного взаимодействия (например, диполь-квадрупольное) также должны приводить к зависимости термодинамических и транспортных характеристик от квантовых состояний нежестких молекул.

Работа выполнена при поддержке Школы по молекулярной спектроскопии (код проекта № 00-15-98589).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стариков В.И., Тютчев В.Г. Внутримолекулярные взаимодействия в спектроскопии нежестких молекул. Томск: Изд-во СО РАН, 1997. 230 с.
2. Hougen J.T., Bunker P.R., Johns J.W.C. // J. Mol. Spectrosc. 1970. V. 34. P. 136.
3. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.
4. Hirshfelder J.O., Curtiss Ch., Bird R.B. Molecular Theory of gases and liquids. John Wiley and Sons. INC., Lim., L.; N.Y.: Chapman and Hall, 1954.
5. Stockmayer W.N. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 398.
6. Monchick L., Mason E.A. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 5. P. 1676.

7. *Starikov V.I., Mikhailenko S.N.* // J. Mol. Struct. 1992. V. 271. P. 119.
8. *Camy-Peyret C., Flaud J.M.* // Ed. by K. Narahary Rao, Molecular Spectroscopy: Modern Research. V. III. Orlando: Acad. Press, 1985. P. 69–110.
9. *Jorgensen U.G., Jensen P.* // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 161. P. 219.
10. *Стариков В.И., Михайленко С.Н.* // Оптика атмосферы. 1992. Т. 13. № 2. С. 129.
11. *Стариков В.И., Копытин Ю.Д.* // Оптика атмосферы и океана. 2000. Т. 13. № 5. С. 471.
12. *Mengel M., Ensen P.* // J. Mol. Spectrosc., 1995. V. 169. P. 73.
13. *Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И.* Теоретические и экспериментальные методы в спектроскопии водяного пара. Томск: Изд-во СО РАН, ИОА, 1999. 376 с.
14. *Кочанов В.П.* // Оптика атмосферы и океана. 2000. Т. 13. № 10. С. 942.
15. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 238 с.
16. *Кочанов В.П., Стариков В.И.* // Оптика атмосферы и океана. 2001. Т. 14. № 9. С. 837.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК:536.7:661.719:661.719.2:661.719.3:661.719.4

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР В СМЕСЯХ МЕТИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ СЕРЫ

© 2002 г. А. К. Баев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 26.03.2001 г.

Измерены p – T – x -зависимости растворов систем $S(CH_3)_2$ – $Se(CH_3)_2$, $S(CH_3)_2$ – $Te(CH_3)_2$ и $Se(CH_3)_2$ – $Te(CH_3)_2$, определены термодинамические характеристики процесса испарения. Обосновано влияние сольватирующего агента в растворах двухкомпонентной системы на энергию одинаковых типов специфических межмолекулярных взаимодействий. Показано, что существующее представление о причине отрицательного отклонения на изотермах давления пара от закона Рауля носит общий характер и должно быть дополнено условием: отрицательное отклонение на изотермах давления пара происходит, когда средняя энергия взаимодействия молекулы с сольватирующим агентом в растворе меньше в сравнении с реально существующей в чистых компонентах, если имеет место отрицательное отклонение от аддитивной величины на зависимости $\Delta_{исп}H^\circ(T) = f(x)$.

В синтезе пленок полупроводников на основе селена, теллура в методе газофазовой эпитаксии используются метильные соединения. Однако в отношении двойных систем с участием этих соединений в литературе сведения отсутствуют. Термодинамическое изучение систем метильных соединений подгруппы серы обеспечивает получение информации по влиянию атома элемента подгруппы на энергию специфического межмолекулярного взаимодействия.

В связи с этим целью данной работы является определение p – T – x -зависимостей для двойных систем с метильными соединениями серы, селена и теллура.

Термодинамические свойства метильных соединений серы, селена и теллура рассмотрены в ряде работ. Детальное изучение равновесия жидкость–пар $S(CH_3)_2$, $Se(CH_3)_2$ и $Te(CH_3)_2$ обеспечило надежные значения $\Delta_{исп}H^\circ(T)$, кДж/моль и $\Delta_{исп}S^\circ(T)$, Дж/(моль К): 27.15 ± 0.08 и 91.70 ± 0.38 , 30.35 ± 0.06 и 91.90 ± 0.38 , 35.70 ± 0.13 и 97.25 ± 0.40 соответственно [1–3]. В области ненасыщенного пара алкильные производные серы, селена и теллура присутствуют в мономерной форме. Валентные углы в молекулах $S(CH_3)_2$ (98.9 град) и $Se(CH_3)_2$ (98 град) близки, однако длины связей S–CH₃ (1.802 Å), Se–CH₃ (1.954 Å) существенно различаются [4]. Для алкильных соединений теллура геометрические параметры молекул не установлены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование парожидкостного равновесия выполнено статическим методом с мембранным нульманометром. Отбор веществ и заполнение мемб-

ранных камер растворами заданного состава исходных соединений проводилось в цельнопаянной стеклянной системе, из которой предварительно под вакуумом с цеолитовым насосом были удалены следовые количества влаги. Соединения по результатам хроматографического анализа содержали основного вещества не менее 99.9 мол. %.

Растворы готовились в количествах достаточных для того, чтобы частичное испарение компонентов не сказывалось на составах и на измеряемых давлениях пара. Давление пара измерялось манометром марки МЧР-3 с точностью 0.1 мм рт. ст. на подъеме и спуске при строго фиксированных температурах, установленных с точностью ± 0.05 К. В термостате в качестве термостатирующей жидкости использовались вода и изопропиловый спирт в отдельных исследованиях с диметилсерой. Экспериментальные данные обработаны с использованием метода наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные значения давления пара над растворами различного состава систем $S(CH_3)_2$ – $Se(CH_3)_2$, $S(CH_3)_2$ – $Te(CH_3)_2$ и $Se(CH_3)_2$ – $Te(CH_3)_2$ (табл. 1–3) описываются полулогарифмической зависимостью $\lg p = B - A/T$, а их прямолинейный характер на графике зависимости $\lg p = f(1/T)$ свидетельствует об отсутствии других процессов кроме испарения. Коэффициенты уравнения $\lg p = B - A/T$ и рассчитанные из данных по давлению пара значения энтальпии и энтропии приведены в табл. 4. Изотермы первых двух систем имеют отрицательное отклонение от закона Рауля, усиливаю-

Таблица 1. Давление пара (p , мм рт. ст.) над растворами системы $S(CH_3)_2-Se(CH_3)_2$ (x – мол. доли $Se(CH_3)_2$)

T, K	p	T, K	p	T, K	p
$x = 0.3203$		$x = 0.5563$		$x = 0.7091$	
282.25	209.8	281.55	173.1	291.77	238.6
285.88	245.6	292.05	272.9	293.45	251.9
285.00	237.8	294.27	299.6	295.08	272.9
288.70	274.3	297.65	345.1	298.65	313.3
291.85	316.4	301.45	396.7	300.38	338.8
293.75	339.6	302.95	421.5	302.18	362.7
295.60	369.2	305.15	460.9	303.88	382.7
297.18	393.0	306.85	487.3	307.30	439.3
298.95	417.4	308.30	512.7	312.45	532.9
104.45	519.1	308.35	517.4	313.95	561.8
306.25	553.0	310.15	551.5	317.55	637.4
307.85	589.3	312.62	608.7	318.58	669.7
309.60	626.9				

Таблица 2. Давление пара (p , мм рт. ст.) над растворами системы $S(CH_3)_2-Te(CH_3)_2$ (x – мол. доли $Te(CH_3)_2$)

T, K	p	T, K	p	T, K	p
$x = 0.2037$		$x = 0.5188$		$x = 0.8622$	
267.25	119.3	280.95	138.1	282.65	57.4
275.95	175.5	282.15	147.5	299.65	127.4
279.25	201.8	283.75	154.2	301.25	129.5
281.08	220.7	285.25	165.7	304.85	150.6
282.25	231.1	285.65	166.9	309.55	188.9
285.45	259.5	287.10	180.8		
		290.05	202.2		
		292.05	220.9		
		293.85	236.4		
		295.85	256.7		

щееся при замене $Se(CH_3)_2$ на диметилтеллур. Изотермы в системе $Se(CH_3)_2-Te(CH_3)_2$ имеют небольшое положительное отклонение, начиная с 25 мол. % $Te(CH_3)_2$. Это дает основание полагать, что в первых двух системах ответственным за отрицательное отклонение выступает диметилселера, обеспечивающая существенное различие в межмолекулярных взаимодействиях с $Se(CH_3)_2$, $Te(CH_3)_2$ в отличие от диметилселена с диметилтеллуrom. Поскольку все соединения имеют один и тот же лиганд и одинаковую структуру, то, следовательно, сера в $S(CH_3)_2$ оказывает особое влияние на энергию межмолекулярного взаимодействия. Количественные характеристики, учитывающие влияние центрального атома молекулы и ее метильного

лиганда на специфику межмолекулярного взаимодействия в растворах рассматриваемых систем с изоструктурным строением компонентов можно получить из термодинамических характеристик процесса испарения.

При всей искусственности моделей гипотеза Крестова [5] о доминирующем влиянии структур компонентов раствора представляется наиболее плодотворной при анализе термодинамических свойств растворов с изоструктурными компонентами. Угловые молекулы метильных соединений элементов подгруппы серы с двумя парами электронов на валентных орбиталях способны образовать в жидком состоянии тетраэдрическую структуру, подобно структуре воды, с четырьмя специфическими межмолекулярными взаимодействиями $\ddot{E}-CH_3 \leftarrow \ddot{E}$ [6, 7]. Учитывая также, что рассматриваемые соединения в парах мономерны, энергию специфических взаимодействий в жидких соединениях можно определить из энтальпии испарения, поделив последнюю на число реализующихся связей: $-\Delta H^\circ(T)/4$, т.е. $D_{S-CH_3 \leftarrow S} = 6.79$, $D_{Se-CH_3 \leftarrow Se} = 7.59$ и $D_{Te-CH_3 \leftarrow Te} = 8.92$ кДж/моль. Эти значения являются предельными, поскольку не учтены слабые дисперсионные взаимодействия. Последовательность снижения энергий донорно-акцепторных взаимодействий в ряду элементов подгруппы серы способствует пониманию характера изменения энтальпии испарения в зависимости от состава систем (рис. 1). Снижение энтальпии испарения при растворении диметилтеллура в $Se(CH_3)_2$ с образованием структуры сольвата с сольватирующим агентом диметилселеном обусловлено доминированием менее стабильных связей в сольватных структурах. Следовательно энергия сольватации диметилтеллура меньше суммы энергий специфических межмолекулярных взаимодействий в жидком $Se(CH_3)_2$. Поскольку сольватируемая молекула диметилтеллура способна к образованию двух межмолекулярных взаимодействий собственными атомами углерода метильных групп и двух с контактирующими молекулами селена, то на основании характера зависимости $\Delta_{исп} H^\circ(T) = f(x)$ можно записать неравенство

$$2D_{Te-CH_3 \leftarrow Se} + 2D_{Se-CH_3 \leftarrow Te} < 4D_{Se-CH_3 \leftarrow Se} < 4D_{Te-CH_3 \leftarrow Te}. \quad (1)$$

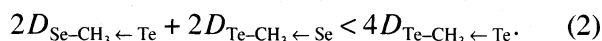
При этом энтальпия испарения понижается до полного разрушения структуры жидкого диметилселена, что должно произойти в области растворов, отвечающей сольвату I, в котором молекула диметилтеллура будет иметь сольватную оболочку из четырех молекул диметилселена, т.е. при 20 мол. % $Te(CH_3)_2$.

Отрицательное отклонение энтальпий испарения от аддитивной величины во всей области рас-

Таблица 3. Давление пара (p , мм рт. ст.) над растворами системы $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ – $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ (x – мол. дол. $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$)

T, K	p	T, K	p	T, K	p	T, K	p	T, K	p	T, K	p	T, K	p	T, K	p
$x = 0.0529$		$x = 0.2250$		$x = 0.5627$		$x = 0.6619$		$x = 0.7900$		$x = 0.7963$		$x = 0.8071$		$x = 0.8710$	
273.25	68.4	290.85	145.6	254.45	17.8	296.90	137.4	290.85	74.3	283.05	45.7	292.77	80.6	273.25	27.0
276.55	84.3	304.25	241.6	263.95	27.5	299.15	147.7	293.45	80.6	286.65	57.9	292.77	82.6	276.95	33.2
280.15	95.5	304.15	243.6	267.45	33.7	301.15	156.1	297.15	97.7	289.25	68.4	295.25	94.4	281.65	42.8
281.95	102.9	307.45	290.6	274.25	46.3	301.15	160.7	300.25	109.8	292.85	82.5	300.35	117.9	285.35	50.3
285.15	118.3	312.95	336.8	275.45	49.2	301.15	157.4	302.35	118.6	295.65	89.3	304.37	132.5	288.35	58.3
286.25	124.3	312.35	337.1	276.35	50.8	303.25	168.2	305.05	133.5	298.65	101.0	308.25	160.9	291.65	69.7
288.45	136.0	316.95	397.1	280.75	64.0	303.65	170.4	307.65	152.4	301.95	118.8	312.25	186.4	294.35	77.6
289.95	143.9	317.05	396.7	283.15	71.3	305.95	184.9	310.35	167.7	305.15	135.3	315.65	215.9	297.40	89.5
291.85	155.3	320.95	456.3	285.15	78.7	308.35	200.6	312.75	189.2	307.85	149.9	318.95	241.6	300.35	101.3
293.85	171.0	320.95	458.4	287.55	86.6	310.85	220.5	315.45	206.0	311.25	171.5	320.45	249.5	303.65	116.4
295.95	185.6	327.45	571.7	291.85	102.3	313.55	242.0	317.35	219.4	314.35	191.4	323.05	271.7	306.55	129.5
297.85	200.0			292.85	107.3	315.85	261.2	319.65	242.3	317.65	217.3	327.95	332.0	310.25	150.3
300.05	220.9			298.45	138.3	315.85	264.0	321.85	259.3	319.65	242.0	330.75	363.8	312.35	163.1
302.25	241.6			298.95	142.5	318.25	284.7	323.85	276.7	323.85	272.9	332.85	391.5	318.15	200.4
304.35	261.0			304.85	178.8	320.85	309.4	326.25	300.4	326.65	295.8	335.35	426.8	320.75	220.3
306.45	282.0			308.35	207.3	323.15	335.0	328.25	324.5	330.15	331.3	338.15	466.4	322.95	238.1
308.55	304.5			309.65	216.5	325.45	360.9	329.95	347.5	336.65	409.6	340.55	508.2	324.95	257.1
310.35	328.1			311.75	235.6	327.75	389.9	332.15	373.0	338.75	439.4	343.25	549.3	327.05	276.0
312.05	349.2			314.15	256.5	330.05	421.0	334.35	394.7	340.65	469.1	344.75	573.3		
314.15	380.9			314.85	264.3	333.95	486.7	336.35	427.3	342.95	506.6	346.85	605.5		
315.95	404.8			317.45	290.0	334.45	481.1	338.55	460.2	344.75	531.6	348.55	648.1		
317.95	434.2			319.75	313.6	336.65	514.8	340.25	485.3						
318.85	447.5			320.75	326.2	337.55	543.6	342.55	516.6						
320.55	472.4			324.15	368.2	338.95	554.6	343.45	532.2						
322.05	499.1			324.45	370.4	341.35	594.4	345.55	572.8						
323.45	522.8			328.75	426.7	341.55	611.6	346.65	589.9						
324.95	550.1			333.45	494.8	343.15	628.7	348.25	616.4						
325.65	581.9			335.75	524.4	345.25	668.4	349.45	640.7						
328.05	611.3			335.85	528.0	346.55	693.4	350.45	666.3						
290.65	148.3			337.65	557.7	348.45	730.2	351.45	684.9						
				339.65	593.7			352.55	700.9						
				339.65	601.4										

творов (рис. 1) дает основание утверждать, что растворение $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ сопровождается образованием сольвата с сольватируемой молекулой диметилселена (сольват II), в котором сумма энергий межмолекулярных специфических взаимодействий меньше энергий специфических взаимодействий в жидком диметилтеллуре



Максимальное снижение энтальпии растворения происходит в области разрушения структур жидкостей исходных компонентов 0–20 мол. %

$\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ (сольват I) и 0–20 мол. % $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ (сольват II) до полного образования структур сольватов. К этому выводу нас приводит анализ зависимости $\Delta_{\text{исп}} S^\circ(T) = f(x)$, являющейся структурной характеристикой растворов. Действительно, резкое снижение энтропии испарения растворов в области 0–20 мол. % $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ обусловлено заменой более стабильных специфических взаимодействий $D_{\text{Te-CH}_3 \leftarrow \text{Te}}$ (8.92 кДж/моль) на менее стабильные $D_{\text{Se-CH}_3 \leftarrow \text{Te}}$ и $D_{\text{Te-CH}_3 \leftarrow \text{Se}}$. В области составов 20–80 мол. % компонентов доминирование

Таблица 4. Коэффициенты уравнения $\lg p$ (мм рт. ст.) = $B - A/T$, энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль К)) испарения системы $S(CH_3)_2-Se(CH_3)_2$, $S(CH_3)_2-Te(CH_3)_2$ и $Se(CH_3)_2-Te(CH_3)_2$ (x – содержание $Se(CH_3)_2$ и $Te(CH_3)_2$ соответственно)

x , мол. доли	A	B	$\Delta_{исп}H^\circ(T)$	$\Delta_{исп}S^\circ(T)$	ΔT , К
$Se(CH_3)_2$	$S(CH_3)_2-Se(CH_3)_2$				
0.0000	1418.0 ± 4.00	7.67 ± 0.02	27.15 ± 0.08	91.70 ± 0.38	
0.3203	1519.0 ± 5.30	7.71 ± 0.02	29.08 ± 0.10	92.47 ± 0.42	282.15–310.15
0.5563	1536.0 ± 6.00	7.70 ± 0.02	29.41 ± 0.11	92.27 ± 0.38	281.15–313.15
0.7091	1551.0 ± 8.00	7.69 ± 0.03	29.70 ± 0.15	92.08 ± 0.57	291.15–319.15
1.0000	1585.0 ± 3.00	7.68 ± 0.02	30.35 ± 0.06	91.89 ± 0.38	
$Te(CH_3)_2$	$S(CH_3)_2-Te(CH_3)_2$				
0.0000	1418.0 ± 4.00	7.67 ± 0.02	27.15 ± 0.08	91.70 ± 0.38	
0.2037	1435.0 ± 19.0	7.45 ± 0.07	27.48 ± 0.36	87.49 ± 1.34	267.15–286.15
0.5188	1499.0 ± 19.0	7.47 ± 0.07	28.70 ± 0.36	87.87 ± 1.34	280.95–295.85
0.8622	1662.0 ± 48.0	7.64 ± 0.16	31.82 ± 0.92	91.13 ± 3.06	282.15–310.15
1.0000	1864.0 ± 7.00	7.96 ± 0.02	35.69 ± 0.13	97.25 ± 0.38	
$Te(CH_3)_2$	$Se(CH_3)_2-Te(CH_3)_2$				
0.0000	1585.0 ± 3.00	7.68 ± 0.02	30.35 ± 0.06	91.89 ± 0.38	
0.0529	1554.0 ± 5.00	7.52 ± 0.02	29.75 ± 0.10	88.83 ± 0.38	272.15–291.15
0.2250	1551.0 ± 22.4	7.49 ± 0.07	29.70 ± 0.43	88.25 ± 1.34	290.15–327.15
0.5627	1577.0 ± 4.90	7.42 ± 0.02	30.20 ± 0.09	86.0 ± 0.38	254.15–340.15
0.6619	1567.0 ± 5.60	7.36 ± 0.02	30.00 ± 0.11	85.76 ± 0.38	296.15–348.15
0.7900	1631.1 ± 5.60	7.48 ± 0.02	31.23 ± 0.11	88.06 ± 0.38	290.15–352.15
0.7963	1631.2 ± 15.7	7.47 ± 0.05	31.23 ± 0.30	87.87 ± 0.96	283.15–344.15
0.8071	1631.6 ± 8.20	7.49 ± 0.03	31.24 ± 0.16	88.25 ± 0.57	292.15–348.15
0.8710	1662.7 ± 10.2	7.53 ± 0.03	31.84 ± 0.20	89.02 ± 0.57	273.15–327.15
1.0000	1864.0 ± 7.00	7.96 ± 0.02	35.69 ± 0.13	97.25 ± 0.38	

структур сольватов постепенно убывает и в области 50 мол. % имеет место равномерное распределение компонентов, так что понятие “сольват”, возможно, следует заменить на “смешанный” димер, в котором отсутствует сольватируемая молекула и сольватируемый агент. Именно в этой области растворов энтальпия испарения оказывается чувствительной к сольватируемой молекуле, хотя энтальпия испарения остается ниже энтальпии испарения чистого $Se(CH_3)_2$. При этом, однако, способны реализовываться случаи, непредсказуемые а priori. В данной конкретной системе образование диметилселеном сольватной оболочки из четырех молекул приводит к снижению энтальпии испарения, делая ее ниже энтальпии испарения чистого $Se(CH_3)_2$ при условии, что раствор со структурой сольвата II испаряется с более высокой энтальпией испарения, т.е.

$$\begin{aligned}
 &2D_{Te-CH_3 \leftarrow Se} + 2D_{Se-CH_3 \leftarrow Te} < 4D_{Se-CH_3 \leftarrow Se} < \\
 &\quad \text{(сольват I)} \\
 &< 2D_{Se-CH_3 \leftarrow Te} + 2D_{Te-CH_3 \leftarrow Se} < 4D_{Te-CH_3 \leftarrow Te} \cdot \\
 &\quad \text{(сольват II)}
 \end{aligned} \quad (3)$$

Энтальпия испарения раствора с равномерным распределением компонентов (50 мол. %) практически не отличается от энтальпии испарения раствора со структурой сольвата I

$$\begin{aligned}
 &2D_{Te-CH_3 \leftarrow Se} + 2D_{Se-CH_3 \leftarrow Te} \approx \\
 &\quad \text{(сольват I)} \\
 &\approx 2D_{Te-CH_3 \leftarrow Se} + 2D_{Se-CH_3 \leftarrow Te} < 4D_{Se-CH_3 \leftarrow Se} < \\
 &\quad \text{(50 мол. \%)} \\
 &< 2D_{Se-CH_3 \leftarrow Te} + 2D_{Te-CH_3 \leftarrow Se} < 4D_{Te-CH_3 \leftarrow Te} \cdot \\
 &\quad \text{(сольват II)}
 \end{aligned} \quad (4)$$

Сольватирующий агент диметилселена оказывает дестабилизирующий эффект на энергии межмолекулярных взаимодействий в сольвате I, в сравнении с теми же межмолекулярными взаимодействиями в сольвате II и даже в растворе с равномерным распределением компонентов (смешанный димер, 50 мол. % компонентов). При всей искусственности модели эти результаты безусловно правильно передают многогранность реальной системы. Они позволяют оценить из установленных значений энтальпии испарения растворов со

структурой сольвата I и II энергию специфических взаимодействий

$$D_{\text{Te-CH}_3 \leftarrow \text{Se}} + D_{\text{Se-CH}_3 \leftarrow \text{Te}} (14.85, \text{ сольват I}) < \\ < D_{\text{Se-CH}_3 \leftarrow \text{Te}} + \\ + D_{\text{Te-CH}_3 \leftarrow \text{Se}} (15.25 \text{ кДж/моль, сольват II}).$$

Различие оцененных энергий специфических взаимодействий в сольватах растворов превышает погрешность эксперимента и отражает несколько пониженные донорные свойства атома селена и акцепторные свойства атома углерода метильной группы диметилселена в сравнении с атомом теллура и CH_3 -группой диметилтеллура.

Система $\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{--Te}(\text{CH}_3)_2$ демонстрирует незначительное различие (0.3 кДж/моль) энтальпий испарения $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ и сольвата I с сольватируемым агентом диметилсеры и резкое снижение энтальпии испарения при растворении последней в диметилтеллуре (рис. 2). Характер зависимости энтропии испарения от состава (рис. 2), как характеристика структурных преобразований, взаимосвязанная с энергией диссоциации разрывающихся связей [8], отражает значительное деструктурирование структур исходных компонентов при их взаимном растворении. Из графика видно, что взаимное растворение исходных соединений, разрушение структур их жидкостей, и образование структур сольватов I и II сопровождается изменением энтальпии испарения растворов в пределах энтальпий испарения компонентов. Такой характер зависимости $\Delta_{\text{исп.}} H^\circ(T) = f(x)$ иллюстрирует выполнение неравенств в энергиях специфических межмолекулярных взаимодействий в структурах компонентов и сольватах I и II

$$4D_{\text{S-CH}_3 \leftarrow \text{S}} < 2D_{\text{Te-CH}_3 \leftarrow \text{S}} + 2D_{\text{S-CH}_3 \leftarrow \text{Te}} < \\ < 2D_{\text{S-CH}_3 \leftarrow \text{Te}} + 2D_{\text{Te-CH}_3 \leftarrow \text{S}} < 4D_{\text{Te-CH}_3 \leftarrow \text{Te}}. \\ (\text{сольват I}) \quad (5) \\ (\text{сольват II})$$

На основании величины энтальпии испарения раствора с 20 и 80 мол. % $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ можно оценить суммарную величину энергий диссоциации двух однотипных межмолекулярных взаимодействий в сольватах I и II (рис. 3)

$$2D_{\text{S-CH}_3 \leftarrow \text{S}} (13.58) < \\ < D_{\text{Te-CH}_3 \leftarrow \text{S}} + D_{\text{S-CH}_3 \leftarrow \text{Te}} (13.73) < \\ (\text{сольват I}) \quad (6)$$

$$< D_{\text{S-CH}_3 \leftarrow \text{Te}} + D_{\text{Te-CH}_3 \leftarrow \text{S}} (15.42) < \\ (\text{сольват II}) \\ < 2D_{\text{Te-CH}_3 \leftarrow \text{Te}} (17.84 \text{ кДж/моль}).$$

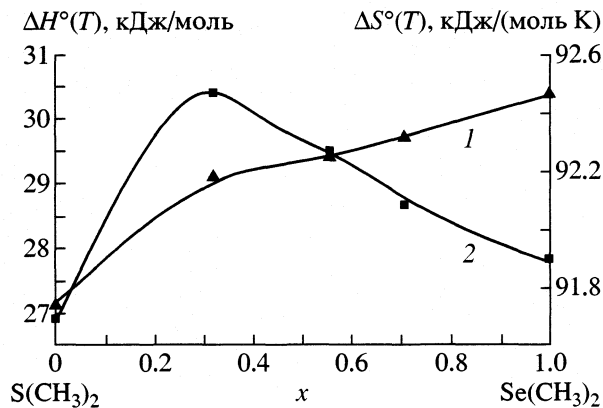


Рис. 1. Изменения энтальпии (1) и энтропии (2) процесса испарения растворов системы диметилселера-диметилселен; x – содержание $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$, мол. доли.

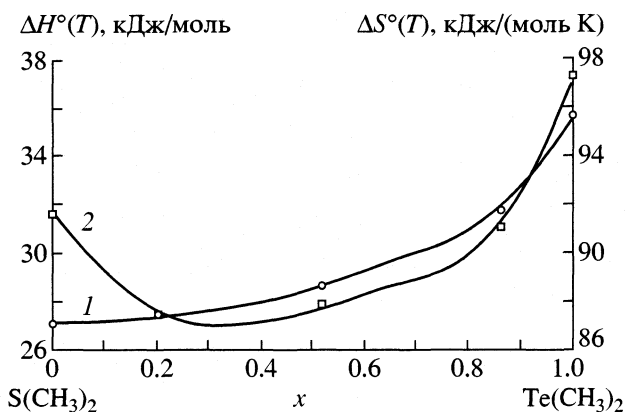


Рис. 2. Изменения энтальпии (1) и энтропии (2) процесса испарения растворов системы диметилселера-диметилтеллур; x – содержание $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$, мол. доли.

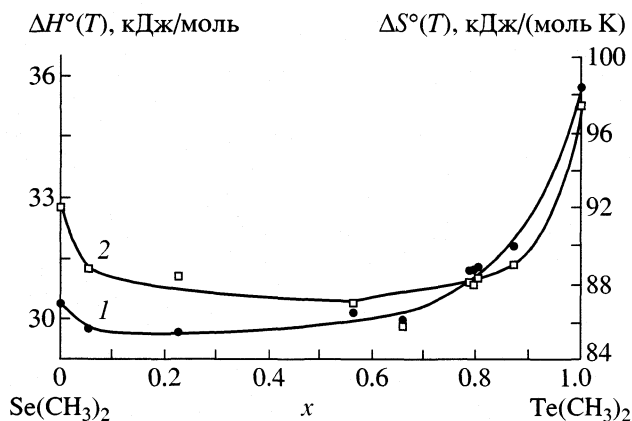


Рис. 3. Изменения энтальпии (1) и энтропии (2) процесса испарения растворов системы диметилселена-диметилтеллур. Обозначения см. рис. 2.

Эти величины подобно оцененным выше, имеют максимальное значение, поскольку не учтены дисперсионные взаимодействия и не в полной мере учтена повышенная летучесть диметилсеры. Тем

не менее, они дают информацию о влиянии сольватирующей молекулы $S(CH_3)_2$ и $Te(CH_3)_2$ на энергии специфических взаимодействий $D_{Te-CH_3 \leftarrow S} + D_{S-CH_3 \leftarrow Te}$, реализующихся в сольватах I и II с содержанием 20 и 80 мол. % $Te(CH_3)_2$ с сольватируемыми молекулами диметилтеллура и диметилсеры соответственно.

Зависимость $\Delta_{исп.} H^\circ(T) = f(x)$ в системе $S(CH_3)_2-Se(CH_3)_2$ имеет отличный характер от уже рассмотренных в системах $S(CH_3)_2-Te(CH_3)_2$ и $Se(CH_3)_2-Te(CH_3)_2$. Принципиальное различие состоит в положительном отклонении энтальпий испарения растворов сольватов I и II от аддитивной величины. Количественная информация о энергиях специфических взаимодействий в сольватах, вытекающая из энтальпий испарения растворов, дает основание записать неравенство

$$4D_{S-CH_3 \leftarrow S} < 2D_{Se-CH_3 \leftarrow S} + 2D_{S-CH_3 \leftarrow Se} < \quad \text{(сольват I)} \quad (7)$$

$$< 2D_{S-CH_3 \leftarrow Se} + 2D_{Se-CH_3 \leftarrow S} < 4D_{Se-CH_3 \leftarrow Se} \quad \text{(сольват II)}$$

Оценив далее суммарные величины энергий специфических взаимодействий в сольватах, мы получаем:

$$\begin{aligned} 2D_{S-CH_3 \leftarrow S} (13.58) < \\ < D_{Se-CH_3 \leftarrow S} + D_{S-CH_3 \leftarrow Se} (14.3) < \quad \text{(сольват I)} \\ < D_{S-CH_3 \leftarrow Se} + D_{Se-CH_3 \leftarrow S} (14.95) < \quad \text{(сольват II)} \\ < 2D_{Se-CH_3 \leftarrow Se} (15.20 \text{ кДж/моль}). \end{aligned} \quad (8)$$

Выполненные термодинамические исследования, несомненно, правильно передают многогранность поведения реальных систем. В отличие от существующего полярного представления о причинах отклонения на изотермах давления пара за счет сильного взаимодействия в растворах при отрицательном отклонении от закона Рауля, когда средняя энергия взаимодействия молекулы с окружающими ее молекулами в растворе больше, чем в чистой жидкости [9], полученные результаты исследования позволяют выделить три случая: положительное отклонение от закона Рауля при отрицательном отклонении от аддитивной величины энтальпии испарения; отрицательное отклонение от закона Рауля при отрицательном отклонении от аддитивной величины энтальпии испарения; отрицательное отклонение от закона Рауля при положительном отклонении от аддитивной величины энтальпии испарения.

В первом случае, выполняющемся в системе $Se(CH_3)_2-Te(CH_3)_2$ причины, вызывающие поло-

жительное отклонение от закона Рауля, определяются тем, что "средняя энергия взаимодействия молекул с окружающими ее молекулами в растворе меньше, чем в чистой жидкости" [9]. Это наглядно иллюстрируется оцененными энергиями специфических взаимодействий в сольватах I и II.

$$\begin{aligned} D_{Te-CH_3 \leftarrow Se} + D_{Se-CH_3 \leftarrow Te} (14.85, \text{ сольват I}) < \\ < D_{Se-CH_3 \leftarrow Te} + \\ + D_{Te-CH_3 \leftarrow Se} (15.25 \text{ кДж/моль, сольват II}) < \\ < D_{cp} (16.50 \text{ кДж/моль}). \end{aligned}$$

Однако второй случай, иллюстрируемый системой $S(CH_3)_2-Te(CH_3)_2$ с отрицательным отклонением от закона Рауля, отражает выполнение аналогичного неравенства

$$\begin{aligned} D_{Te-CH_3 \leftarrow S} + D_{S-CH_3 \leftarrow Te} (13.73, \text{ сольват I}) < \\ < D_{S-CH_3 \leftarrow Te} + \\ + D_{Te-CH_3 \leftarrow S} (15.42, \text{ сольват II}) < \\ < D_{cp} (15.70 \text{ кДж/моль}). \end{aligned}$$

И наконец в последнем, иллюстрируемом системой $S(CH_3)_2-Se(CH_3)_2$, примере наиболее значительное отрицательное отклонение от закона Рауля выполняется при условии

$$\begin{aligned} D_{Se-CH_3 \leftarrow S} + D_{S-CH_3 \leftarrow Se} (14.3, \text{ сольват I}) < \\ < D_{cp} (14.38) < D_{S-CH_3 \leftarrow Se} + \\ + D_{Se-CH_3 \leftarrow S} (14.95 \text{ кДж/моль, сольват II}), \end{aligned}$$

когда величина энергии взаимодействия молекулы с сольватирующим агентом в сольвате I примерно равна средней величине взаимодействия в компонентах, в то время как в сольвате II последняя выше средней.

Итак, мы можем констатировать следующие положения, вытекающие из данных исследований.

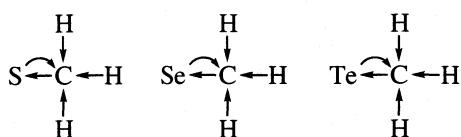
1. Существующее положение о причинах отрицательного отклонения на изотермах давления пара от закона Рауля носит общий характер и требует внесения дополнительного условия.

2. Отрицательное отклонение на изотермах давления пара происходит при условии, если средняя энергия взаимодействия молекулы с сольватирующим агентом в растворе меньше, чем в чистых компонентах. Этот случай реализуется, если имеет место отрицательное отклонение от аддитивной величины на зависимости $\Delta_{исп.} H^\circ(T) = f(x)$.

3. Отрицательное отклонение на изотермах давления пара от закона Рауля, когда энергия межмолекулярных взаимодействий молекулы с сольватирующим агентом в растворе больше чем в жидких компонентах, реализуется при условии,

если на зависимости $\Delta_{\text{исп.}} H^\circ(T) = f(x)$ имеет место существенное положительное отклонение от аддитивной величины.

Стабилизация взаимодействия сольватирующим агентом обеспечивается вкладом дативной связи атома элемента метильного соединения и ролью акцептора, в качестве которого выступает атом углерода с $2s^2$ – существенно неподеленной электронной парой [7]. Изменение энергий межмолекулярных взаимодействий в ряду $S(D_{\text{Se-CH}_3 \leftarrow S} = 6.79) < D_{\text{Se-CH}_3 \leftarrow \text{Se}} = 7.59) < \text{Te}(D_{\text{Te-CH}_3 \leftarrow \text{Te}} = 8.97 \text{ кДж/моль})$ происходит из-за снижения роли дативной связи в молекулах этих соединений. Как следствие этого имеет место снижение энергий диссоциации $D_{\text{Э-L}} (D_{\text{S-CH}_3} = 292 \pm 4,$



$D_{\text{S-CH}_3} = 247 \pm 3, D_{\text{Te-CH}_3} = 217 \pm 6 \text{ кДж/моль})$, [10] и увеличение донорных свойств атома $S < \text{Se} < \text{Te}$ и акцепторной способности атома углерода метильных групп молекул рассматриваемых соединений.

Отсюда следует, что в сольвате I системы $\text{Se}(\text{CH}_3)_2\text{-Te}(\text{CH}_3)_2$ молекулы сольватируемого агента $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ обладают пониженными акцепторными (CH_3 -группы) и донорными (атомы Se) свойствами. Напротив, в сольвате II сольватируемый агент $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ имеет более сильные донорные (атомы Te) и акцепторные свойства (CH_3 -группы). К этому выводу приходим при рассмотрении сольватов I, II системы $\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{-Te}(\text{CH}_3)_2$.

В этой связи наличие минимума на зависимости $\Delta_{\text{исп.}} H^\circ(T) = f(x)$ системы $\text{Se}(\text{CH}_3)_2\text{-Te}(\text{CH}_3)_2$ позволяет высказать гипотезу, что различия в донорных и акцепторных свойствах указанных групп в $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ имеют меньше различия в сравнении с аналогичными свойствами в молекулах $\text{S}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ и тем более в молекулах $\text{S}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$. Более определенное суждение, касающееся выдвинутой гипотезы, можно сделать из квантово-химических расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подковыров А.И., Баев А.К. // Журн. известия учебн. завед. Хим. и хим. техн. 1996. Т. 39. В. 3. С. 512.
2. Баев А.К. // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 4. С. 662.
3. Баев А.К., Подковыров А.И. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 3. С. 440.
4. Вилков Л.В., Матрюков В.С., Садоба Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. 224 с.
5. Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М. и др. Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. 262 с.
6. Баев А.К. // Журн. химической термодинамики и термохимии. 1992. Т. 1. № 2. С. 143.
7. Баев А.К. // Координационная химия. 1996. Т. 22. № 5. С. 399.
8. Баев А.К. // Общая и прикладная химия. Минск: Высш. школа, 1972. № 5. С. 35.
9. Дуров В.А., Агеев В.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987. 246 с.
10. Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С. Термодинамика металлоорганических соединений. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского университета, 1996. 298 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:547.458.81

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2002 г. С. В. Блохина, А. В. Шарапова, М. В. Ольхович, О. В. Алексеева

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 26.04.2001 г.

Методом обращенной газовой хроматографии определены термодинамические параметры растворения при бесконечном разбавлении в аморфных структурах производных целлюлозы. Показано, что сорбция веществ протекает по клатратному механизму в этил- и диацетате целлюлозы, в случае оксипропил- и трифторацетата целлюлозы растворение происходит в основном в межассоциатных пустотах. Установлена близкая химическая природа взаимодействия компонентов в исследованных бинарных системах полимер–низкомолекулярный сорбат.

В настоящее время для изучения взаимодействия полимеров с низкомолекулярными соединениями (НМС) широко используется метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) [1]. Цель данной работы состояла в установлении взаимосвязи между видом заместителя, вводимого в макромолекулу целлюлозы, и особенностями сорбции в аморфных полимерах паров веществ различной химической природы. Выбор объектов исследования обусловлен, с одной стороны, использованием целлюлозных материалов в самых различных технологических процессах, а с другой – недостатком информации о термодинамических характеристиках растворения в этих полимерах [2]. Следует указать, что производные целлюлозы исследовались при температурах выше температур стеклования, когда диффузия молекул растворителя в полимер протекает достаточно быстро и наблюдается равновесная сорбция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили вторичный диацетат целлюлозы со степенью мольного замещения 2.35–2.40 (I), этилцеллюлоза с содержанием C_2H_5O -групп 46% (II), оксипропилцеллюлоза марки “Klucel”, тип “J” (III), трифторацетат целлюлозы со степенью мольного замещения 1 (IV). В качестве сорбатов использовали низкомолекулярные соединения, различающиеся по способности к универсальной и специфической сольватации: метанол (1), этанол (2), *n*-пропанол (3), *n*-бутанол (4), изобутиловый спирт (5), изоамиловый спирт (6), ацетон (7), ацетонитрил (8), метиленхлорид (9), 1,4-диоксан (10), четыреххлористый углерод (11), этилацетат (12).

Изучение сорбции проводили на газовом хроматографе “Chrom-5” (ЧСФР) в изотермическом режиме с пламенно-ионизационным детектором

в интервале температур 325–385 К. Точность термостатирования 0.1 К. В работе использовали стальные колонки размером 3 мм × 1 м, содержащие в качестве неподвижной фазы изучаемые полимеры, нанесенные на инертный носитель “Chromaton N-AW” с размером частиц 0.40–0.63 мм. Полимеры осаждались путем упаривания из растворов ацетона (I), этанола (II, III), трифторуксусной кислоты (IV). Неподвижные фазы содержали ~12% полимеров. В качестве газа-носителя использовали гелий. Замеры расхода гелия выполняли пенным расходомером при каждой температуре опыта по окончании определения времени удерживания сорбата. В работе использовали микрошприц (“Hamilton”, Швейцария) объемом 1 мкл. “Мертвое время” удерживания определяли по метану. Времена удерживания регистрировали интегратором ИТ-2 с погрешностью не более 0.01 с. Измерения проводили в пяти параллельных опытах с отклонением от среднего значения не более 0.5%.

Изучение термодинамики растворения методом ОГХ выполнялось с учетом ряда условий: равновесие сорбции газ–полимер устанавливается достаточно быстро, диапазон концентраций сорбата соответствует условию бесконечного разбавления, адсорбцией на границе раздела газ–полимер и газ–твердый носитель можно пренебречь. Для того, чтобы условия эксперимента соответствовали предельному разбавлению, а концентрация сорбата – линейному участку изотермы сорбции, в колонки вводили малые (не более 1 мкл) объемы сорбатов, при этом время удерживания не зависело от объема вводимой пробы. При рассмотрении вопроса о соотношении процессов растворения и адсорбции использовались данные [3], согласно которым 12%-ное покрытие полимером является оптимальным, поскольку обеспечивает минимальный вклад адсорбции на твердом носителе в удерживаемые объемы сор-

батов. Кроме того, было установлено, что удельный удерживаемый объем НМС не зависит от содержания изучаемого вещества в колонке, откуда следует, что данная величина характеризует сорбцию в массе полимера. На основании чего был сделан вывод, что адсорбцию на границе раздела газ–твёрдый носитель можно не учитывать.

В соответствии с данными [4] в настоящей работе предполагалось, что летучие вещества растворяются и взаимодействуют только с неупорядоченными аморфными участками исследуемых полимеров, поэтому масса кристаллической области исключалась из расчета удельного удерживаемого объема сорбатов. Содержание кристаллических и аморфных областей в производных целлюлозы было определено рентгенографическим методом на дифрактометре “Дрон-3” с использованием излучения CuK_α , выделенного сбалансированными Ni–Co-фильтрами. Съёмку проводили по схеме “на просвет” в режимах “записи диаграммы” или “регистрации по точкам” при определении положения и интенсивности дифракционных рефлексов. Для получения сферически-симметричного рассеяния рентгеновских лучей образцы изотропных пленок и измельченных волокон помещали в плоскую ячейку, установленную на приставке ГП-13, обеспечивающей вращение объектов и дополнительное усреднение за счет этого интенсивности дифракции. Для расчета степени кристалличности полимеров использовали метод сравнения Германса–Вейдингера [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании линейных температурных зависимостей удельных удерживаемых объемов сорбатов ($R > 0.996$) по методикам, приведенным в [6], были рассчитаны коэффициенты активности при бесконечном разбавлении γ^∞ , избыточные энтальпии и энтропии растворения, а также энтальпии испарения сорбатов. Близкие значения расчетных и табличных [7] энтальпий испарения НМС служили подтверждением правильности полученных нами термодинамических параметров.

Существенный вклад в понимание сорбции НМС производными целлюлозы дает представленная на рис. 1 корреляция между значениями H^E и S^E . Такого рода зависимости между термодинамическими параметрами, известные как проявление компенсационного эффекта, имеют место для многих процессов в жидкой фазе [8]. Причина этой закономерности заключается в том, что основной вклад в энтропию растворения вносит ограничение трансляционной подвижности веществ при взаимодействии с растворителем.

Тот факт, что линейная корреляция ($R = 0.985$) выполняется для всех изученных производных целлюлозы и разных сорбатов, согласуется с

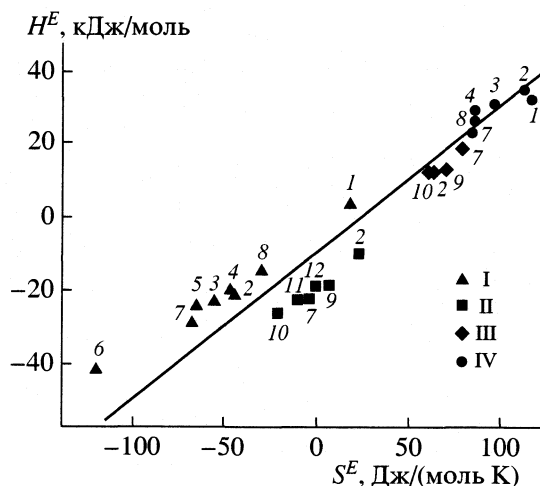


Рис. 1. Избыточные парциальные молярные энтальпии H^E как функции избыточных парциальных молярных энтропий S^E растворения сорбатов в полимерах I–IV. Обозначения точек см. текст.

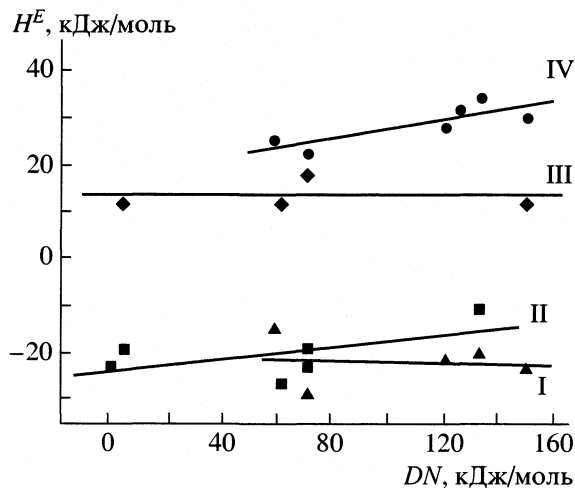


Рис. 2. Корреляция избыточных парциальных молярных энтальпий H^E растворения и электронодонорных чисел (DN) сорбатов в полимерах I–IV.

предположением, что в образовании межмолекулярных связей участвуют близкие по своей химической природе структурные группы полимеров. Настоящий вывод подтверждается определяющим влиянием электронодонорной способности сорбатов [9] на термодинамику взаимодействия полимеров с НМС (рис. 2). Результаты изучения термодинамики сорбции НМС на производных целлюлозы, представленные графически на рис. 3, позволили выявить ряд особенностей.

Для полимеров I и II установлено, что: избыточные энтальпии сорбатов отрицательные и могут достигать значений 43 кДж/моль; изученные НМС имеют отрицательные и редко небольшие положительные величины энтропии; исследованные рас-

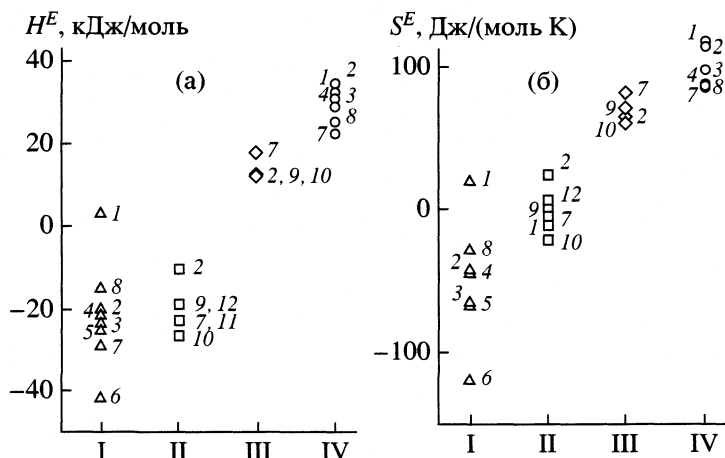


Рис. 3. Избыточные парциальные молярные энтальпии H^E (а) и энтропии S^E (б) растворения сорбатов в полимерах I–IV. Обозначения точек см. текст.

творы обладают широким диапазоном избыточных функций растворения, так H^E изменяется в пределах 40 кДж/моль, а S^E – 100 Дж/моль К; основная роль в процессе растворения принадлежит энтальпийной составляющей энергии Гиббса $|H^E| > T|S^E|$.

Полученные данные характерны для сорбции в стеклообразных полимерах. Таким образом, даже выше температуры стеклования аналогия со структурированными жидкостями сохраняется.

Это указывает на клатратный механизм растворения, преобладание в указанных растворах растворов внедрения, т.е. сорбцию растворенных молекул во внутриассоциатных пустотах. Следует отметить, что для сорбента I значения энтропии имеют небольшие отрицательные, и даже в некоторых случаях положительные значения, что повышает растворимость в данном сорбенте по сравнению с полимером II.

Для полимеров III и IV характерны: высокая эндотермичность растворения, избыточные энтальпии растворения положительны и могут достигать значений 35 кДж/моль; значительные положительные энтропии растворения, значения S^E достигают величин 110 Дж/моль К; узкий диапазон изменения избыточных функций растворения ($H^E \sim 15$ кДж/моль, $S^E \sim 35$ Дж/моль К); отрицательные значения энергии Гиббса, что обеспечивается выполнением неравенства $H^E < TS^E$.

Выявленные особенности свидетельствуют о сходстве растворения в полимерах III и IV и высокоэластических полимерах, которые являются аналогами неассоциированных жидкостей. Наблюдающиеся эндотермичность растворения и положительные энтропийные эффекты позволяют предположить, что молекулы исследованных НМС сорбируются в виде индивидуальных молекул, локализуются в межассоциатных пустотах, на поверхности ассоциатов молекул полимеров, а растворение идет по типу замещения. Полученные выводы были подтверждены исследованиями чувствительности избыточных параметров растворения к размерам сорбатов.

На рис. 4 показано влияние молярных ван-дерваальсовых объемов сорбатов на избыточные энтропии растворения в изученных бинарных системах полимер–НМС. Значения молярных объемов сорбатов рассчитывали методом групповых со-

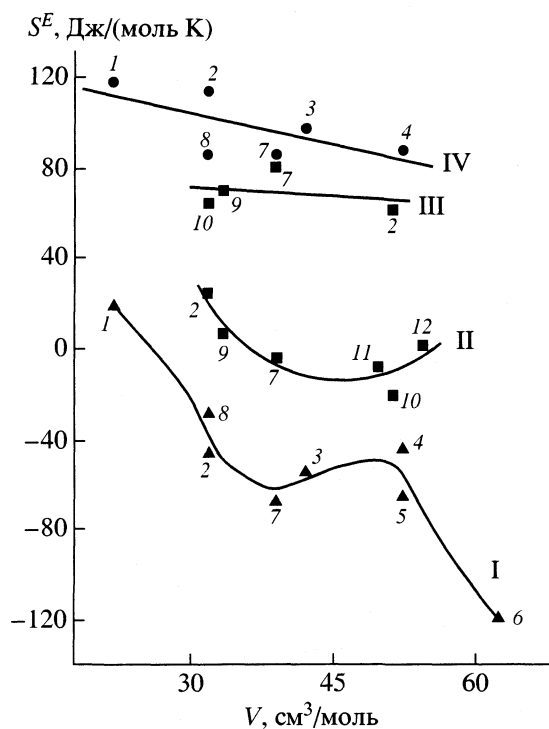


Рис. 4. Корреляция парциальных молярных энтропий S^E и молярных объемов V сорбатов при растворении в полимерах I–IV. Обозначения точек см. текст.

ставляющих по данным [7]. Проведенный анализ особенностей сорбции соединениями I–IV выявил существенные различия в механизмах растворения НМС в исследованных сорбентах. Так, большие отрицательные энтропии растворения в случае полимера I, резкое снижение S^E с ростом молярного объема молекул сорбатов и экстремальный характер этой зависимости указывают на преобладание клатратного механизма растворения, при котором сорбция происходит во внутриассоциатных пустотах полимера [10]. Появление экстремума на данной зависимости, по-видимому объясняется последовательным заполнением пустот различного объема, поскольку начиная с некоторого размера молекул сорбата, энтропия сорбции резко снижается.

Для полимера II наблюдается зависимость S^E от молярного объема сорбата с минимумом, что связано с изменением механизма сорбции, а именно с переходом от растворов внедрения к растворам замещения. Таким образом, диацетат целлюлозы (I) и этилцеллюлоза (II) имеют некоторый характерный объем внутриассоциатной полости и чем ближе молярный объем сорбата к объему этой ячейки, тем более заторможены поступательное, вращательное, а, возможно, и колебательное движения молекул сорбата, тем больше по абсолютной величине отрицательные значения S^E . По-видимому, размер ячейки или полости в полимерах I и II близок по величине и сравним с размерами молекул *n*-пропанола.

В случае полимеров III, IV, напротив, высокие положительные значения избыточных энтропии растворения НМС, отсутствие заметного влияния размера молекул сорбатов на термодинамику сорбции указывают на то, что молекулы растворителей сорбируются в межассоциатных пустотах. Важной характеристикой растворов НМС в полимерах является коэффициент активности. При расчетах в качестве значений молекулярных масс полимеров использовали среднечисленные молекулярные массы, хотя ранее отмечалось [3], что физический смысл этой величины остается невыявленным и, возможно, следует использовать некоторой параметр, определяемый сегментом полимерной цепи. Поэтому величина коэффициента активности сорбата может служить лишь приближенной мерой растворяющей способности данного вещества в полимере.

Во всех изученных растворах обнаружено отрицательное отклонение от закона Рауля. В таблице приведены коэффициенты активности аце-

Коэффициенты активности при бесконечном разбавлении этанола и ацетона в полимерах I–IV ($T = 360$ K)

Образец	I	II	III	IV
этанол	0.27	1.6×10^{-3}	2.1×10^{-2}	0.12
ацетон	0.19	0.7×10^{-3}	2.4×10^{-2}	0.06

тона и этанола в исследованных полимерах. Поскольку ограничение вращательного движения и уменьшение числа возможных конформаций молекул из-за пространственных затруднений в реальном растворе вызывает увеличение значений коэффициентов активности НМС, то небольшие значения могут быть связаны с усилением взаимодействия полимер–сорбат и определяющим вкладом трансляционной составляющей в энергию растворения. Как показали результаты эксперимента, для всех изученных НМС растворимость уменьшается в ряду полимеров: II, III, IV, I.

Таким образом, следует отметить, что применение метода ОГХ для получения физико-химических характеристик производных целлюлозы в каждом конкретном случае требует предварительного рассмотрения механизма хроматографического процесса растворения НМС в неподвижной фазе на основе полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ямпольский Ю.П., Березкин В.Г., Попова Г.П., Корилов А.П. // Высокомолекулярные соединения. Т. 42. № 6. 2000. С. 1023.
2. Мясоедова В.В., Марченко Г.Н., Крестов Г.А. Физическая химия неводных растворов целлюлозы и ее производных. М.: Наука, 1991. 223 с.
3. Нестеров А.Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988. 184 с.
4. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. 470 с.
5. Калиновски Е., Урбанчик Г.В. Химические волокна. М.: Легкая индустрия, 1966. 278 с.
6. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1975. 256 с.
7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
8. Растворы неэлектролитов в жидкостях / Под ред. Крестова Г.А. М.: Наука, 1989. 263 с.
9. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексобразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. С. 81.
10. Хроматография и термодинамика / Под ред. Р. Стрыека, Ю.П. Ямпольского. Варшава. 1983. 185 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПАРЕНИЯ ПРОПИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ

© 2002 г. Р. М. Варущенко*, Л. Л. Пашенко*, А. И. Дружинина*,
А. Ю. Чуркина**, И. И. Воробьев***, С. Н. Кравчун****

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

**Самарский государственный технический университет

***Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

****Московский государственный авиационный институт (технический университет)

Поступила в редакцию 04.06.2001 г.

Сравнительным эбулиометрическим методом определены температуры кипения *n*-пропил-трет-бутилового и *изо*-пропил-трет-бутилового эфиров в умеренном диапазоне давлений насыщенного пара 13.4–99.6 кПа. Получены температурные зависимости давления пара и энтальпии испарения. Определены плотности эфиров в интервале температур 293–303 К. Рассчитаны нормальные температуры кипения, энтальпии испарения, при 298 К и критические параметры ($T_{кр}$, $p_{кр}$, $V_{кр}$) эфиров. Показано, что величины энтальпии испарения при 298.15 К, полученные калориметрическим методом и рассчитанные по данным о давлении пара, согласуются в пределах погрешностей. На основе критических параметров рассчитаны теплопроводность, вязкость и поверхностное натяжение эфиров по принципу соответственных состояний. Октановое число *n*-пропил-трет-бутилового эфира измерено моторным методом (равно 108).

Алкил-трет-алкиловые эфиры являются перспективными высокооктановыми компонентами моторных топлив, которые могут заменить экологически неприемлемые соединения свинца. Использование их позволяет повысить полноту сгорания бензина и снизить содержание оксидов углерода и азота в выхлопных газах автомобиля [1]. Для изучения эксплуатационных свойств бензинов необходимы данные по ряду ключевых физико-химических свойств компонентов: давлению насыщенного пара, температуре кипения, фракционному составу, теплотам сгорания и испарения, коэффициенту диффузии паров, вязкости, поверхностному натяжению, плотности и теплоемкости [1]. В качестве добавок к бензину рассматриваются эфиры с числом атомов углерода 5–8, температуры кипения которых находятся в интервале 323–343 К, допустимом для работы двигателя внутреннего сгорания [1].

В литературе имеются данные по ряду теплофизических свойств исследуемых эфиров. В [2] нами измерены низкотемпературные теплоемкости *n*-пропил-трет-бутилового (I) и *изо*-пропил-трет-бутилового (II) эфиров в области температур 10–354 К. Определены температуры и энтальпии плавления эфиров, рассчитаны изменения термодинамических функций: энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в исследованном температурном интервале. В [3] определены температурные зависимости давления насыщенного пара ряда перспективных алкил-трет-алкиловых эфиров,

включая II. По данным ГЖХ-анализа чистота II равна 99.82 мол. %. Зависимости $p(T)$ определены сравнительным эбулиометрическим методом в области давлений пара 22.7–101.9 кПа. Инструментальная погрешность измерения температуры составляла 0.01 К. Оценить погрешность определения давления, по описанию авторов, не представляется возможным. Среднеквадратичное и максимальное отклонения экспериментальных значений давления пара II от вычисленных по уравнению Антуана составляют 39 и 112 Па соответственно. Разности между температурами кипения, измеренными при одинаковых давлениях, существенно выше инструментальной погрешности T (колеблются в пределах 0.03–0.1 К), что можно объяснить отсутствием термодинамического равновесия в эбулиометре вследствие перегревов кипящей жидкости и (или) частичным разложением эфира на *изо*-пропанол и *изо*-бутилен.

В настоящей работе впервые определены температурные зависимости давления насыщенного пара I и уточнены данные по давлению пара II. Определены энтальпии испарения обоих эфиров калориметрическим методом и плотности при комнатных температурах. Совместной обработкой p – T -данных и плотностей по закону соответственных состояний получены уравнения для экстраполяции давления пара в широкой области температур и рассчитаны критические параметры I и II, использованные для прогнозирования

Таблица 1. Давление насыщенного пара и температуры кипения *n*-пропил-*трет*-бутилового эфира (I) и *изо*-пропил-*трет*-бутилового эфира (II)

p	$p_1^\circ(\text{I})$	$T_{\text{кип}}(\text{I})$	$p_1^\circ(\text{II})$	$T_{\text{кип}}(\text{II})$
13.417	13.449	314.748	13.458	305.310
16.800	16.837	319.914	16.844	310.496
20.854	20.895	325.123	20.899	315.608
25.053	25.097	329.718, 329.722*	25.096	320.168
30.897	30.944	335.215	30.935	325.536
37.222	37.270	340.280	37.251	330.497, 330.494*
45.798	45.845	346.106	45.809	336.226
56.102	56.144	352.057	56.086	342.062
67.498	67.531	357.694	67.443	347.606
81.566	81.582	363.716	81.454	353.528
93.170	93.170	368.071	93.004	357.823
95.327	95.324	368.831	95.151	358.565
99.572	99.562	370.305	99.374	360.020

Обозначения: p – величины давления пара, (кПа), найденные градуировкой ртутно-контактного манометра; $p_1^\circ(\text{I})$ и $p_1^\circ(\text{II})$ – давления пара, (кПа), рассчитанные с учетом влияния примеси по (1); * – повторно измеренное значение $T_{\text{кип}}$ (К) после снятия всей p – T -кривой.

ряда ключевых теплофизических и транспортных свойств соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Метил-2-*n*-пропоксипропан (*n*-пропил-*трет*-бутиловый эфир) и 2-метил-2-*изо*-пропоксипропан (*изо*-пропил-*трет*-бутиловый эфир) синтезированы при взаимодействии спиртов с изобутиленом в присутствии катализатора – сульфокатионита КУ-23 при 323 К. Синтез, очистка и определение чистоты эфиров по депрессии точки плавления описаны в [2]. По данным калориметрического метода образцы I и II имели чистоту 99.45 и 99.11 мол. % соответственно. Химический анализ на содержание воды проводили методом взаимодействия CaH_2 с H_2O с последующим измерением объема выделившегося водорода [2]. В пределах чувствительности метода (0.01 мас. %) вода в образце I не обнаружена. Анализ на содержание воды в II не делали из-за отсутствия необходимого количества вещества (~50 см³). Так как синтез, очистка и сушка обоих эфиров проводились в одинаковых условиях, было принято, что образец II не содержал воду. Наиболее вероятными основными примесями в эфирах являлись соответствующие спирты *n*-C₃H₇ОН и *изо*-C₃H₇ОН.

Температуры кипения в зависимости от давления насыщенного пара исследуемых эфиров определяли сравнительным эбулиометрическим методом в присутствии инертного газа (аргона). Ус-

тановка [4, 5] состоит из дифференциального эбулиометра для измерения температур кипения ($T_{\text{кип}}$) и манометрической системы, используемой для автоматического регулирования и определения давления (p) в системе. Регулирование давления осуществляется с помощью ртутно-контактного манометра, предварительно отградуированного по хорошо изученным веществам: воде (бидистиллят) и *n*-декану (хроматографически чистый). Температуры кипения измеряли 100-омными платиновыми термометрами сопротивления при давлениях, автоматически поддерживаемых ртутно-контактным манометром и равных давлению насыщенного пара вещества. Погрешности измерения $T_{\text{кип}}$ и p составили ≤ 0.01 К и ≤ 26 Па соответственно. Данные о давлении насыщенного пара и температурах кипения исследуемых эфиров приведены в табл. 1. Стабильность вещества в процессе кипячения в эбулиометре подтверждена согласованием в пределах погрешностей температур кипения, измеренных в начале эксперимента и после снятия всей p – T -кривой. К экспериментальным величинам p ввели поправки на примеси, рассчитанные по закону Рауля для двухкомпонентного раствора при допущении, что эфиры и примеси образуют идеальные растворы:

$$p = p_1^\circ(1 - x_2) + p_2x_2, \quad (1)$$

где p – давление пара раствора, p_1° – давление пара чистого вещества, p_2 – давление пара спирта,

Таблица 2. Плотности (ρ , г/см³) эфиров I и II в зависимости от температуры (T_p , К)

T_p , К	ρ (I)	ρ (II)
293.15	0.7504	0.7403
298.15	0.7455	0.7354
303.15	0.7404	0.7306

x_2 – мольная доля спирта, равная 0.0055 для I и 0.0089 для II.

Поправки на примеси спиртов в эфирах малы, в частности, составляют 1×10^{-3} К и 1×10^{-2} К к значениям нормальных температур кипения ($T_{\text{кип.н.}}$) для I и II, соответственно. Это можно объяснить близкими величинами $T_{\text{кип.н.}}$ эфиров и соответствующих спиртов (370.303 и 355.394 К – для пропанола-1 и пропанола-2 соответственно [6]).

Плотности эфиров (ρ) определяли в кварцевом пикнометре емкостью 1.1579 см³, помещенном в воздушный термостат, температуру которого поддерживали постоянной в пределах $\pm 1-3 \times 10^{-2}$ К (табл. 2). Погрешность величин ρ составляет $\pm 2 \times 10^{-4}$ г см⁻³.

Энтальпии испарения ($\Delta_v H$) эфиров I и II определяли компенсационным методом в адиабатическом калориметре, с использованием газа-носителя (азот) для ускорения процесса испарения. Масса вещества, необходимая для проведения серии из 6-8 опытов, составляет 0.5–1 г. Установка и методика определений описаны в [5, 7]. Погрешности энтальпий испарения находятся в пределах 0.2–0.5 %.

Моторным методом сравнения детонационной стойкости испытуемой и эталонной жидкостей [8] установлено, что октановое число (ОЧММ) *n*-пропил-*трет*-бутилового эфира равно 108 ± 0.5 .

Таблица 3. Коэффициенты уравнений (2)–(4) *n*-пропил-*трет*-бутилового (I) и *изо*-пропил-*трет*-бутилового (II) эфиров

Соединение	A	$-B$	C	$D \times 10^3$	S_p , Па
I	238.5238	11452.50	-37.24780	46.71851	21
II	19.55625	4764.060	0.150043	-7.24316	16

Обозначения: S_p – среднеквадратичные отклонения расчетных величин давлений от экспериментальных, $S_p = \pm [\sum (p_{\text{эксп}} - p_{\text{расч}})^2 / (n - 4)]^{1/2}$, (n – число экспериментальных точек, 4 – число членов аппроксимирующего уравнения (2)). Число значащих цифр коэффициентов выбирали таким образом, чтобы отклонения S_p не превышали погрешности определения давления.

Таблица 4. Коэффициенты уравнений: $S\{\Delta_v H(T), \text{Дж/моль}\} = \pm t_{0.05}[a + b\{(T, \text{К}) + c\}^2 + d\{e + f(T, \text{К}) - 0.5(T, \text{К})^2\}^{1/2}]$ и $S\{\Delta C_p, \text{Дж/(К моль)}\} = \pm t_{0.05}[b + d\{g - h(T, \text{К}) + (T, \text{К})^2\}]^{1/2}$, для расчета погрешностей величин $\Delta_v H$ и ΔC_p по (3) и (4), $t_{0.05}$ – критерий Стьюдента

Соединение	$t_{0.05}$	a	b	$-c$	$d \times 10^3$	$-e$	f	g	h
I	2.26	93.1	2.158	349	89.97	59874	346	119895	692
II	2.26	36.94	0.700	335	32.06	55462	333	111105	667

ОБРАБОТКА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температуры кипения эфиров и величины давления насыщенного пара, с учетом поправок на примеси по (1) (табл. 1), аппроксимировали нелинейным уравнением $-RT \ln p = F(T)$ [4, 5], полученным на основе уравнения Клаузиуса–Клапейрона. Обработку p – T -данных проводили методом наименьших квадратов с применением ортогональных функций. Полученные температурные зависимости давления пара, энтальпий испарения и разностей теплоемкостей ΔC_p представлены в виде уравнений:

$$\ln p [\text{кПа}] = A + B/T + C \ln T + DT, \quad (2)$$

$$\Delta_v H = R(-B + CT + DT^2)\Delta Z \pm \{S(\Delta_v H) + \Delta(\Delta Z)\Delta_v H\}, \quad (3)$$

$$\Delta C_p = C_p^\circ - C_{p(\text{ж})} = R(C + 2DT) \pm S(\Delta C_p), \quad (4)$$

где A , B , C и D – коэффициенты (табл. 3), ΔZ – разность факторов сжимаемости пара и жидкости, $S(\Delta_v H)$ и $S(\Delta C_p)$ – погрешности величин $\Delta_v H$ и ΔC_p , обусловленные ошибками p – T -данных (табл. 4), $\Delta(\Delta Z)$ – погрешность расчета ΔZ , составляющая 1% [4]. Величину ΔZ , учитывающую отклонения паров от идеальности и изменение объемов фаз при испарении, рассчитывали по формуле

$$\Delta Z = \{p(RT/p + B_{\text{в.к.}} - V_{\text{ж}})\}/RT, \quad (5)$$

где $B_{\text{в.к.}}$ – второй вириальный коэффициент, вычисленный по формуле Питцера–Керла [9] с использованием критических параметров I и II, $V_{\text{ж}}$ – молярный объем жидкости, оцененный по плотностям эфиров. Плотности в зависимости от температуры аппроксимировали уравнениями:

$$\rho_I = 1.04388 - 0.00107T, \quad (6)$$

$$\rho_{II} = 1.02444 - 0.00097T. \quad (7)$$

Таблица 5. Термодинамические свойства *n*-пропил-*трет*-бутилового (I) и *изо*-пропил-*трет*-бутилового (II) эфиров

Соеди- нение	ρ	$p_{\text{н.п.}}$	$T_{\text{кип.}}$	$\Delta_{\text{v}}H^{\circ}_{\text{расч.}}$	$\Delta_{\text{v}}H^{\circ}_{\text{эксп.}}$	$\Delta_{\text{v}}H^{\circ}_{\text{расч.}}$	$-\Delta C_p$
	298.15 К			298.15К		$T_{\text{кип.н}}$	298.15 К
I	0.7455	6160.4	370.89	37.20 ± 0.58	36.57 ± 0.20 36.76 ± 0.18 [10]	32.35 ± 0.47	78.1 ± 21
II	0.7354	9707.0	360.67 360.43 [3]	34.35 ± 0.55	34.48 ± 0.20 34.67 ± 0.18 [10]	30.81 ± 0.43	34.7 ± 14

Обозначения: ρ – плотность жидкости, г/см³; $p_{н.п.}$ – давления насыщенных паров, Па; $T_{кип.н.}$ – нормальные температуры кипения, К; $\Delta_v H_{расч.}^\circ$ (298.15 К), $\Delta_v H_{расч.}^\circ$ ($T_{кип.н.}$) и $\Delta_v H_{эксп.}^\circ$ (298.15 К) – стандартные значения расчетных и экспериментальных величин энтальпий испарения, кДж/моль (поправки на переход к стандартному состоянию, рассчитанные аналогично [7], составляют 0.09 и 0.12 кДж/моль при 298.15 К и 0.61 и 0.60 кДж/моль при $T_{кип.н.}$, для (I) и (II), соответственно); ΔC_p (298.15 К) – разности теплоемкостей газа и жидкости, Дж/(К моль).

В табл. 5 приведены свойства исследуемых соединений, рассчитанные по (2)–(4): давление насыщенного пара, нормальные температуры кипения, энтальпии испарения, разности теплоемкостей, $\Delta C_p = C_p^\circ - C_{p(ж)}$, и калориметрические величины $\Delta_v H$ при 298.15 К. Нормальная температура кипения I больше, чем у II, что находится в соответствии с большей плотностью молекулярной упаковки эфира I на что указывает ее большая плотность (табл. 2). Значение $T_{кип.н.}$ эфира II по данным [3] на 0.16 К ниже полученной нами величины (табл. 5), что можно объяснить упомянутыми выше ошибками при определении p – T -параметров в [3]. Энтальпии испарения, найденные нами двумя независимыми методами, согласуются между собой и с литературными калориметрическими данными [10] в пределах погрешностей. Это свидетельствует о надежности полученных величин $\Delta_v H$ и данных по давлению пара.

Данные по давлению пара и плотностям использованы для расчета критических параметров исследованных эфиров по закону соответственных состояний (ЗСС) аналогично [11, 12] (табл. 6). По оценкам [12] погрешности расчета $T_{кр}$, $V_{кр}$ и $\rho_{кр}$ составляют $\pm(1; 2$ и $3\text{--}5)\%$ соответственно. Для экстраполяции давления насыщенного пара веществ в область критической точки используется эмпирическое уравнение бинодали, полученное на основе ЗСС [11]:

$$\lg(p^*/p) = \alpha \lg(T^*/T) + \{(T^*/T) - 1\} \{\beta + \gamma(T^*/T)\}, \quad (8)$$

где $\alpha = 3.9726$, $\beta = 0.3252$, $\gamma = 0.40529$ – эмпирические постоянные; T^* и p^* – псевдокритические параметры ($T^* > T_{кр}$ и $p^* > p_{кр}$), рассчитанные по (8) (табл. 6). Полученные нами величины $T_{кр}$ и $\rho_{кр}$ отличаются на 1.7 и 11%, соответственно, от данных [3], рассчитанных как средние значения

из найденных в [13] и [14]. О причинах расхождения трудно судить, так как [14] нам недоступна.

Критические параметры исследованных соединений I и II использованы для расчета ряда теплофизических и транспортных свойств, являющихся ключевыми для жидких компонентов моторных топлив [1]: поверхностного натяжения (σ) вязкости ($\eta_{ж}$) и теплопроводности ($\lambda_{ж}$) жидкостей. Величины σ рассчитаны по эмпирическому уравнению ЗСС, приведенным в [15]:

$$\sigma(\text{Дж м}^{-2}) = \sigma_0(6.392 - 2.176A_{к.п.} + 0.6012A_{к.п.}^2 - 0.0639A_{к.п.}^3)(1.149\theta + 8.690\theta^2 - 26.46\theta^3 + 44.49\theta^4 - 28.67\theta^5), \quad (9)$$

где $\sigma_0 = k^{1/3} T_{кр}^{1/3} \rho_{кр}^{2/3}$ – масштабная единица поверхностного натяжения, (Н/м); $A_{к.п.}$ – критерий подобия по Филиппову [11]; $\theta = 1 - T_r$, где $T_r = T/T_{кр}$, $k = 1.380662 \times 10^{-23}$ Дж К⁻¹.

Теплопроводность жидкостей рассчитывали по формуле [16]

$$\lambda_{ж}, \text{ Н К}^{-1} \text{ с}^{-1} = \lambda_{0.5} [1 - B_\lambda (TT_{кр}^{-1} - 0.5)], \quad (10)$$

Таблица 6. Критические и псевдокритические параметры эфиров I и II

Соединение	$T_{кр}$	$p_{кр}$	$V_{кр}$	T^*	p^*	$A_{к.п.}$
I	533	2.56	449	736	19.94	1.123
II	520 528 [3]	2.50 2.80 [3]	449	708	17.86	1.199

Обозначения: $T_{кр}$ и T^* – критическая и псевдокритическая температуры, К; $p_{кр}$ и p^* – критическое и псевдокритическое давления, МПа; $V_{кр}$ – критический объем, см³/моль; $A_{к.п.}$ – критерий термодинамического подобия.

Таблица 7. Вязкость ($\eta_{\text{ж}}$, сП), поверхностное натяжение (σ , Дж/м²) и теплопроводность ($\lambda_{\text{ж}}$, Н/Кс) жидких эфиров I и II в зависимости от температуры (К)

T	σ (I)	$\lambda_{\text{ж}}$ (I)	$\eta_{\text{ж}}$ (I)	σ (II)	$\lambda_{\text{ж}}$ (II)	$\eta_{\text{ж}}$ (II)
273.15	0.0216	0.1193	0.526	0.0203	0.1110	0.455
293.15	0.0195	0.1141	0.423	0.0183	0.1058	0.367
298.15	0.0190	0.1128	0.400	0.0178	0.1046	0.348
$T_{\text{кип. н.}}$	0.0120	0.0940	0.180	0.0118	0.0886	0.177

Примечание. Величины $T_{\text{кип. н.}}$ приведены в табл. 5.

где

$$\lambda_{0.5} = \lambda_0(6.78 + 0.082A_{\text{к.п.}}^{-4} + 0.13A_{\text{к.п.}}^{-3} - 6.68A_{\text{к.п.}}^{-2} + 39.63A_{\text{к.п.}}^{-1}) -$$

теплопроводность при $T_r = 0.5$;

$\lambda_0 = 2.839 \times 10^{-7} T_{\text{кр}}^{1/2} V_{\text{кр}}^{-2/3} M^{-1/2}$ (Вт м⁻¹ К⁻¹) – масштабная единица теплопроводности; $B_\lambda = (-0.875 + 1.97A_{\text{к.п.}}^{0.192})$ – температурный коэффициент теплопроводности при $T_r = 0.5$.

Исходные данные для расчета σ и $\lambda_{\text{ж}}$ имеют размерность: p (Па), V (м³ моль), T (К) и M (кг/моль). Погрешности σ и $\lambda_{\text{ж}}$, равные 2.3 и 7.2% соответственно в области приведенных температур $T_r = 0.5$ –0.7, представляющих наибольший интерес, оценивали по среднеквадратичным отклонениям рассчитанных величин от экспериментальных для выборки из 20-ти хорошо изученных соединений [17–20]. В табл. 7 приведены значения σ и $\lambda_{\text{ж}}$ исследованных эфиров для нескольких температур в области от 273 К до $T_{\text{кип. н.}}$ ($T_r = 0.5$ –0.7).

Вязкость жидкостей рассчитывали, основываясь на модифицированном принципе соответственных состояний [21], с использованием экспериментальных данных по вязкостям двух жидкостей из класса исследуемых соединений. Расчет свойств по этому принципу основан на линейной интерполяции свойств жидкостей сравнения в зависимости от фактора ацентричности Питцера (ω) при одинаковых приведенных параметрах (T_r и $p_r = p/p_{\text{кр}}$) для всех участвующих в расчете соединений [21]:

$$X(T_r, p_r, \omega) = X^{c1}(T_r, p_r, \omega^{c1}) + (\omega - \omega^{c1})/(\omega^{c2} - \omega^{c1})[X^{c2}(T_r, p_r, \omega^{c2}) - X^{c1}(T_r, p_r, \omega^{c1})], \quad (11)$$

где X – приведенное свойство или комплекс, представляющий собой отношение нескольких параметров, включая исследуемое свойство, $c1$ и $c2$ – индексы, относящиеся к жидкостям сравнения. Так как температурная зависимость вязкости

близка к экспоненциальной функции, в расчетах по (11) использована функция [22]:

$$X = \ln(\eta_{\text{ж}}/\eta_0), \quad (12)$$

где $\eta_0 = (T_{\text{кр}}^{-1/6} M^{1/2} p_{\text{кр}}^{2.3})$ – параметр приведения. Вязкости жидких эфиров I и II рассчитывали по (11) для области температур 273–373 К. В качестве жидкостей сравнения использованы эфиры (C_2H_5)₂O и (n -C₄H₉)₂O, для которых имеются данные о $\eta_{\text{ж}}$ в температурных интервалах 273–333 К [18] и 248–373 К [23]. Недостающие данные о вязкости (C_2H_5)₂O в области температур 333–373 К получены на основе экспериментальных величин $\eta_{\text{ж}}$ [18] линейной экстраполяцией по уравнению

$$\ln \eta_{\text{ж}} = A' + B'/T. \quad (13)$$

Погрешности расчета вязкости по (11), оцененные по величинам отклонений вычисленных значений $\eta_{\text{ж}}$ эфира (n -C₃H₇)₂O от экспериментальных [23], составляют 1–3% в области температур 273–348 К. Полученные данные по вязкостям эфиров I и II аппроксимированы уравнениями:

$$\eta_{\text{ж}}(\text{I}) = 10.5423 \exp(-5.8476 T_r), \quad (14)$$

$$\eta_{\text{ж}}(\text{II}) = 8.6547 \exp(-5.6053 T_r). \quad (15)$$

Величины $\eta_{\text{ж}}$ эфиров I и II при нескольких температурах приведены в табл. 7. Вязкость и поверхностное натяжение n -пропил-*трет*-бутилового эфира больше, чем у его изомера (табл. 7), что находится в соответствии с большей плотностью этого соединения в жидкой фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-02-39053).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуреев А.А., Азев В.С. Автомобильные бензины. Свойства и применение. М.: Нефть и газ, 1996. 444 С.
2. Варущенко Р.М., Дружинина А.И., Чуркина А.Ю., Зи-Ченг-Тан // Журн. физ. химии. 2001. 75. № 8. С. 7.
3. Kräbenbühl M.A., Gmehling J. // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. P. 759.
4. Варущенко Р.М. Определение давления насыщенного пара и температур кипения жидких веществ сравнительным эбулиометрическим методом // Методика ГСССД МЭ 43–87. М.: 1987. 28 с. Деп. в ВИНТИ 25.08.88, № 493.
5. Varouchchenko R.M., Droujinina A.I. // J. Chem. Therm. 1995. V. 27. P. 355 – 368.
6. Boublik T., Fried V., Hala E. The vapour pressure of pure substances. N. Y.: Academic Press. 1984. 972 p.
7. Варущенко Р.М., Пащенко Л.Л., Дружинина А.И. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 2. С. 203.

8. Государственный стандарт Союза ССР. Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа ГОСТ 511 – 82.
9. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 186.
10. Majer V., Svoboda V. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation. Oxford: Blackwell Sci. Pub. 1985. 300 p.
11. Филиппов Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988. 252 с.
12. Варущенко Р.М., Дружинина А.И., Пащенко Л.Л. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2327.
13. Joback K.G., Reid R.C. // Chem. Eng. Commun. 1987. V. 57. P. 233.
14. Ambrose D. NPL Rep. Chem., 1978. P. 92.
15. Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов П.А. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. Справочник. М.: Атомиздат, 1980. С. 88.
16. Широкова Е.К., Кравчун С.Н. // Теплофизические свойства рабочих тел и теплоносителей современной энергетики. М.: Изд-во МАИ, 1991. С. 71.
17. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972, 720 с.
18. Vargaftic N.B., Vinogradov Y.K., Yargin V.S. Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases. Pure Substances and Mixtures. Begell House. N.Y.: Wallingford (V.K.), 1995. 1360 p.
19. Алтунин В.В., Геллер В.З., Петров Е.К. и др. Теплофизические свойства фреонов. Фреоны метанового ряда. Справочные данные / Под ред. С.Л. Ривкина. М.: Изд-во стандартов. 1980. Т. 1. 232 с.; 1985. Т. 2. 264 с.
20. Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А., Тоцкий Е.Е. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. М.: Энергоатомиздат, 1990. 352 с.
21. Teja A.S. // AIChE J. 1980. V. 26. № 3. P. 337.
22. Das S.K., Singh R.P. Prediction of the Viscosity of Pure Liquids. 13th Symposium on Thermophysical Properties. Boulder. CO USA, 1997.
23. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 76th ed. / Ed. by David R. Lide. 1995. Ch. 6. P. 247.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ
(ZnTe, CdSe, CdTe)

© 2002 г. А. С. Пашинкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова

Московский институт электронной техники (Технический университет)

Поступила в редакцию 05.07.2001 г.

Измерены теплоемкости теллурида цинка, селенида и теллурида кадмия на калориметре ДСМ-2М при 370–640 К (ZnTe) и 500–760 К (CdSe, CdTe). Проведен анализ имеющихся в литературе данных о теплоемкости указанных твердых соединений выше 298 К. На основании полученных результатов и наиболее достоверных литературных данных о теплоемкости этих соединений для интервалов температур 220–1500 К (ZnTe, CdSe) и 220–1300 К (CdTe) предложены новые уравнения температурной зависимости теплоемкости и рассчитаны термодинамические функции указанных соединений.

В работах [1, 2] мы определили теплоемкость теллуридов цинка и кадмия в интервале 360–760 К. После опубликования этих работ был выполнен ряд исследований [3–6], посвященных измерениям теплоемкости тех же соединений в интервале температур выше 298 К. В настоящей работе мы сообщаем о новых измерениях теплоемкости тех же соединений и проводим более подробный по сравнению с [1, 2] анализ данных по их теплоемкости. В своем анализе мы по-прежнему опираемся на низкотемпературные измерения теплоемкости [7, 8] и рекомендованные как наиболее достоверные в справочном издании [9].

В табл. 1 представлена полная сводка данных о температурных зависимостях теплоемкости при $T > 298$ К твердых теллурида цинка и селенида и теллурида кадмия и значения $C_{p, 298}$ по результатам различных работ. Представленная информация позволяет уже на этом этапе исключить ряд

измерений из дальнейшего рассмотрения. Мы обратили внимание на то, что значения $C_{p, 298}$ для CdSe и CdTe, рассчитанные из данных высокотемпературных измерений [3, 11, 13, 14], не соответствуют величинам $C_{p, 298}$, полученным при измерении теплоемкости этих соединений методом адиабатической калориметрии [8] и рекомендованным в справочном издании [9], как наиболее достоверные. Не согласуются с рекомендациями [9] и результаты [12]. Это несоответствие низко- [9] и высокотемпературных данных работ [11–13] было отмечено нами ранее [1, 2].

Сравнение наших данных о теплоемкости ZnTe, CdSe и CdTe [1, 2] с результатами новых измерений [4–6], а также с полученными в [10] показало, что следует провести новые измерения теплоемкости рассматриваемых соединений для теллурида цинка в интервале 370–640 К, а для селенида и теллурида кадмия в интервале 500–760 К.

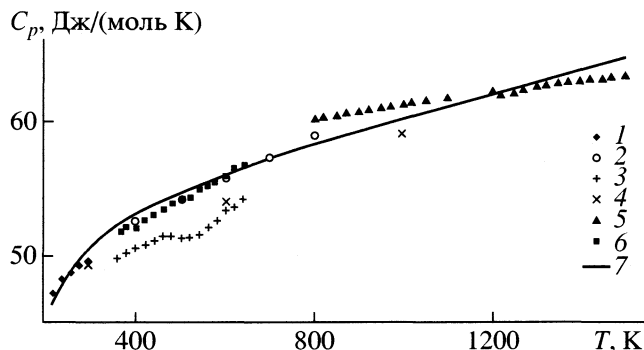


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости твердого теллурида цинка по данным: 1 – [7], 2 – [10], 3 – [2], 4 – [5], 5 – [6], 6 – наша работа, 7 – расчет по уравнению температурной зависимости теплоемкости, предложенному в настоящей работе.

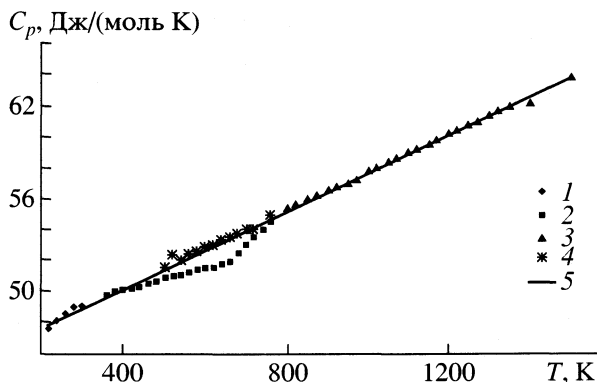


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости твердого селенида кадмия по данным: 1 – [8], 2 – [1], 3 – [6], 4 – наша работа, 5 – расчет по уравнению температурной зависимости теплоемкости, предложенному в настоящей работе.

Таблица 1. Значения теплоемкости (Дж/(моль К)) теллурида цинка и селенида и теллурида кадмия, и коэффициенты уравнения (1)

T, K	Метод	$C_{p, 298}$	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	Ссылка
ZnTe						
56–300	I	49.69 ± 0.42	–	–	–	[7, 9]
288–786	II	50.9	46.15*	16.07*	–	[10]
360–640	III	49.5	48.19	8.605	1.136	[2]
300–1000	IV	48.0	47.98	11.79	3.134	[5]
800–1500	V	49.7	59.20	3.13	9.29	[6]
298–1500		(50.4)	(51.60)	(8.90)	(3.426)	
CdSe						
55–300	I	49.41 ± 0.42	–	–	–	[8, 9]
320–760	III	53.5	51.71	6.07	–	[11]
360–760	III	49.6	48.46	5.87	0.582	[1]
308–700	IV	58.9	48.90*	33.48*	–	[3]
800–1512	V	48.2	46.30	11.71	1.45	[6]
298–1500		(48.9)	(45.38)	(12.30)	(0.136)	
CdTe						
55–300	I	50.17 ± 0.21	–	–	–	[8, 9]
173–473	I	41.2	42.52*	–0.828*	–0.950*	[12]
500–900	V	56.3	51.88	14.98	–	[13]
237–473	II	53.7	31.06*	76.0*	–	[14]
360–760	III	49.9	45.96	14.34	0.273	[2]
308–700	IV	52.7	37.32*	51.6*	–	[3]
303–523	II	51.2	47.80	11.52	–	[4]
300–1000	IV	50.0	46.69	13.38	0.6423	[5]
800–1373	V	49.9	47.20	10.81	0.49	[6]
298–1300		(50.2)	(48.55)	(9.50)	(1.043)	

Примечание. Методы измерения: I – адиабатическая калориметрия, II – импульсный, III – ДСК, IV – метод температурных волн, V – метод “сброса”. В скобках приведены рекомендуемые нами значения. Звездочкой отмечены коэффициенты, рассчитанные в данной работе. В работе [4] приведено уравнение для $C_p(T)$, Дж/(г-ат К), в то время как в тексте даны значения $C_p(T)$ в Дж/(моль К).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплоемкость ZnTe, CdSe и CdTe измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра ДСМ-2М. Методика измерений описана в [1, 2]. В работе использовали монокристаллические образцы полупроводниковой степени чистоты. Содержание в них примесей также указано в [1, 2]. Из монокристаллов вырезали шайбы диаметром 8 мм и высотой 1.5–1.8 мм. Взвешивание образцов проводили с точностью 5×10^{-6} г. Навески имели массу 0.5–0.6 г. В качестве эталонного образца использовали корунд, аттестованный во ВНИИФТРИ. Проводили три серии измерений теплоемкости для каждого вещества. Их результаты усредняли. Погрешность измерений составляла $\sim \pm 3\%$. Полученные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 1–3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчета уравнений зависимости $C_p(T)$ мы использовали полученные нами результаты и ряд литературных данных: в случае теллурида цинка – [5–

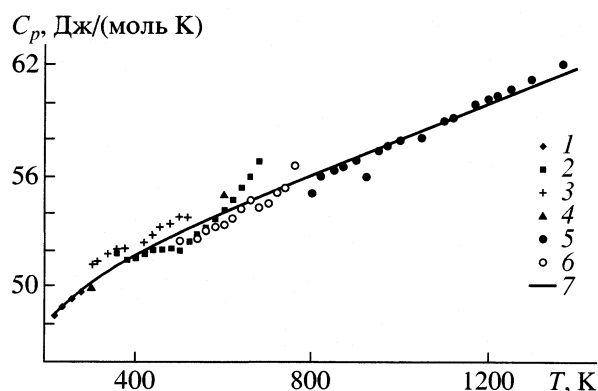


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости твердого теллурида кадмия по данным: 1 – [8], 2 – [2], 3 – [4], 4–7 – см. рис. 1.

Таблица 2. Теплоемкость (C_p , Дж/(моль К)) твердых халькогенидов цинка и кадмия

T, K	ZnTe	T, K	ZnTe	CdSe	CdTe	T, K	CdSe	CdTe
370	51.7	500	54.2	51.5	52.5	660	53.5	54.7
380	52.1	520	54.3	52.3	52.5	680	53.8	54.3
400	52.4	540	54.9	52.0	52.6	700	54.0	54.6
420	52.6	560	55.2	52.4	53.0	720	54.0	55.1
440	53.0	580	55.6	52.6	53.3	740	54.1	55.4
460	53.4	600	55.9	52.9	53.4	760	54.9	56.6
480	53.9	620	56.5	53.0	53.7			
		640	56.8	53.4	54.3			

7, 10], селенида кадмия – [6, 8] и результаты нашей работы [1] в интервале 360–500 К, в случае теллурида кадмия – измерения [4–7] и наши данные [2] для 360–480 К. Отметим, что рекомендованные низкотемпературные данные [7, 8] нами принимались во внимание для интервала 220–300 К. По полученным в нашей работе зависимостям $C_p(T)$ в соответствии с рекомендованными в справочном издании [9] значениями стандартной энтропии твердых ZnTe, CdSe и CdTe были рассчитаны термодинамические функции этих соединений (табл. 3).

Отметим, что наибольшее расхождение между результатами данной работы и прежних измерений [1, 2] составляет 5–9% (рис. 1, 3). Полученное нами уравнение Майера–Келли

$$C_p = a + bT - cT^{-2} \quad (1)$$

для селенида и теллурида кадмия хорошо описывает весь массив экспериментальных данных. Максимальное отклонение расчетных и экспериментальных данных не превышает 1.5% (CdSe) и 2% (CdTe). Для теллурида цинка оно больше и составляет 5% при 800 К (рис. 1). Это, очевидно, определяется тем, что данные [6] имеют в координатах C_p – T несколько меньший наклон, чем рассчитанная нами температурная зависимость $C_p(T)$; в интервале 1100–1400 К данные [6] отклоняются от расчетной кривой не более, чем на $\pm 1.2\%$. Полученные в [5] значения имеют наибольшее отклонение при 600 К (3.6%), но вполне удовлетворительно согласуются при 298 К с рекомендованными в [8, 9] (табл. 1). Поэтому результаты работы [6] не могут быть рекомендованы для расчета теплоемкости вне отмеченного интервала температур 1100–1400 К, несмотря на то, что полученная авторами [6] из экспериментальных данных зависимость была согласована по методу Шомейта [15] с величиной $C_{p, 298}$ (что и позволило найти коэффициенты уравнения Майера–Келли для температурной зависимости теплоемкости, рассчитанной в этой работе (табл. 1)).

Таблица 3. Термодинамические функции твердых теллуридов цинка и селенидов и теллуридов кадмия (ΔH в Дж/моль, остальные величины – в Дж/(моль К))

T, K	C_p	$H_T^\circ - H_{298.15}^\circ$	S_T°	Φ_T
ZnTe				
298.15	50.4	–	92.3 ± 1.3	92.3
400	53.0	5279	107.5	94.3
500	54.7	10668	119.5	98.2
600	56.0	16203	129.6	102.6
700	57.1	21860	138.3	107.1
800	58.2	27626	146.0	111.5
900	59.2	33495	153.0	115.7
1000	60.2	39462	159.2	119.8
1100	61.1	45525	165.0	123.6
1200	62.0	51682	170.4	127.3
1300	63.0	57933	175.4	130.8
1400	63.9	64275	180.1	134.2
1500	64.8	70709	184.5	137.4
CdSe				
298.15	48.9	–	82.8 ± 2.1	82.8
400	50.2	5047	97.4	84.7
500	51.5	10131	108.7	88.4
600	52.7	15341	118.2	92.6
700	54.0	20675	126.4	96.9
800	55.2	26133	133.7	101.0
900	56.4	31714	140.3	105.0
1000	57.7	37418	146.3	108.9
1100	58.9	43246	151.8	112.5
1200	60.1	49197	157.0	116.0
1300	61.4	55271	161.9	119.4
1400	62.6	61469	166.5	122.6
1500	63.8	67789	170.8	125.6
CdTe				
298.15	50.2	–	94.0 ± 0.6	94.0
400	51.6	5220	109.0	95.6
500	52.9	10450	120.6	99.7
600	54.0	15792	130.4	104.1
700	55.0	21239	138.8	108.4
800	56.0	26788	146.2	112.7
900	57.0	32436	152.8	116.8
1000	58.0	38181	158.9	120.7
1100	59.0	44024	164.4	124.4
1200	60.0	49963	169.6	128.0
1300	61.0	55998	174.4	131.4

Желательны повторные измерения теплоемкости теллурида цинка в интервале 800–1100 К.

Авторы выражают глубокую благодарность А.А. Давыдову (ЗАО НИИМВ) за предоставление монокристаллов исследованных соединений.

Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП “Интеграция”, проект А 0075, 2001 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазов В.М., Пашинкин А.С., Малкова А.С. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 43. № 1. С. 38.
2. Малкова А.С., Жаров Вл.В., Шмойлова Г.И., Пашинкин А.С. // Там же. 1980. Т. 43. № 1. С. 41.
3. Abousehly A.M., Abu Basha H.M., El-Sharkawy A.A. // High Temp.–High Pressures. 1990. V. 21. № 2. P. 187.
4. Gambino M., Vassiliev V., Bros J.P. // J. Alloys and Compounds. 1991. V. 176. № 1. P. 13.
5. Гаджиев Г.Г., Исмаилов Ш.М., Дадашев А.И. // Теплофиз. высок. температур. 1993. Т. 31. № 3. С. 390.
6. Yamaguchi K., Kameda K., Takeda Y. et al. // Materials Trans JIM. 1994. V. 35. № 2. P. 118.
7. Демиденко А.Ф., Мальцев А.К. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5. № 1. С. 158.
8. Демиденко А.Ф. // Там же. 1969. Т. 5. № 2. С. 252.
9. Термические константы веществ. Справочник под ред. В.П. Глушко. Вып. VI. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1972. С. 370.
10. Kelemen F., Cruceanu E., Niculescu N. // Phys. Stat. Solidi. 1965. B. 11. № 2. S. 865.
11. Sigai A.G., Wiedemeir H. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. № 7. P. 910.
12. Wohlrab M. // Ann. Physik. 1966. Folge 7. B. 17. № 1–2. S. 89.
13. Mezaki R., Tilleux E.W., Jambois T.F. et al. // 3-d Symp. on Thermophys. Properties. Papers. Lafayette Ind., 1965. P. 138.
14. Horowitz N.C., Wurst J.H. // J. Amer. Ceram. Soc. 1975. V. 58. № 9–10. P. 462.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание под ред. В.П. Глушко. Изд. 3-е. Т. 1. Кн. 1. М.: Наука, 1978. С. 496.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОЛОВА В СУРЬМЕ

© 2002 г. М. Н. Мамонтов

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

Поступила в редакцию 17.07.2001 г.

Методом ЭДС с расплавленным солевым электролитом исследованы термодинамические свойства твердых растворов олова в сурьме при температурах 590–850 К. Использованы электрохимические ячейки типа $(-) \text{Sn} | \text{LiCl} + \text{RbCl} + \text{SnCl}_2 | \text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x (+)$. По измеренным значениям ЭДС найден относительный химический потенциал олова в исследуемых образцах. Его значения аппроксимированы рядом Редлиха–Кистера. Рассчитана интегральная энергия Гиббса образования рассматриваемых сплавов как функция состава и температуры. Вычислен параметр стабильности олова в ромбоэдрической структуре относительно объемноцентрированной тетрагональной фазы; его значение отличается от известного из литературы. Определено положение солидуса твердых растворов.

Сплавы олова с сурьмой входят в состав растворов тройной системы Sn–Sb–Pb, которые используются в качестве легкоплавких припоев в микроэлектронной промышленности. От правильности выбора химического состава припоя зависит степень защищенности устройства от перегрева в процессе сборки и механическая прочность пайки при его дальнейшей эксплуатации. Учет сведений о фазовых равновесиях в системе Sn–Sb–Pb позволяет выбрать необходимый состав сплава оптимальным образом. Надежность термодинамической информации для тройной системы во многом зависит от изученности свойств двойных подсистем, в том числе и Sn–Sb.

Фазовая диаграмма системы олово–сурьма изучена достаточно подробно. В различных работах выполнен также ряд исследований термодинамических свойств расплава и промежуточных фаз. Авторами [1, 2] проведено термодинамическое согласование всех литературных данных для этой системы. В частности, установлено, что на основе сурьмы образуется протяженный твердый раствор. Он кристаллизуется как и сурьма в ромбоэдрической структуре (A7), которую обозначим “ ρ ”. Участок фазовой диаграммы, прилегающий к сурьме, изображен на рис. 1. Через (β) обозначена промежуточная твердая фаза, находящаяся в равновесии с первичным твердым раствором, помеченным символом (Sb). В литературе отсутствуют экспериментальные данные по термодинамическим свойствам этой фазы. Настоящее исследование посвящено изучению первичных твердых растворов со стороны сурьмы методом электродвижущих сил (ЭДС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы, описываемые формулой $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x$, готовили из олова чистотой 99,999% и сурьмы марки СУ00. Масса каждого образца составляла ~1.5 г. Синтез сплавов проводили в узких кварцевых ампулах при 960 К на протяжении 48 ч с дальнейшим охлаждением их в течение 40 ч до 693 К. При этой температуре осуществляли гомогенизирующий отжиг сплавов сроком 1.5 месяца. Полученные образцы представляли собой слитки высотой 10 мм и диаметром 5 мм, имеющие серебристый цвет. Их состав рассчитывали по исходным навескам с точностью до 0.1 ат. %. Были синтезированы сплавы с $x = 0.672, 0.90, 0.92, 0.94$ и 0.96.

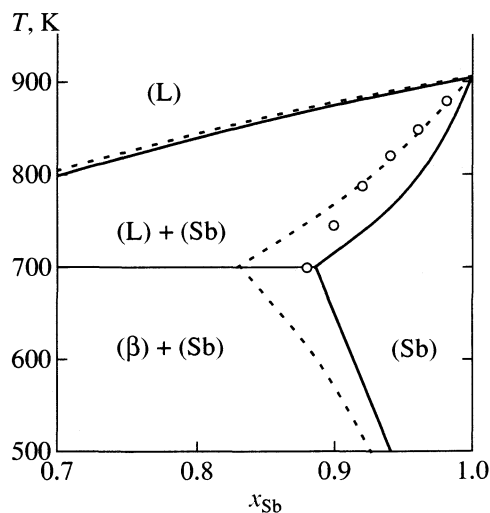


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы системы Sn–Sb. Точки – расчет по эксперименту из настоящей работы, пунктир – расчет из [1], сплошная линия – расчет из [2].

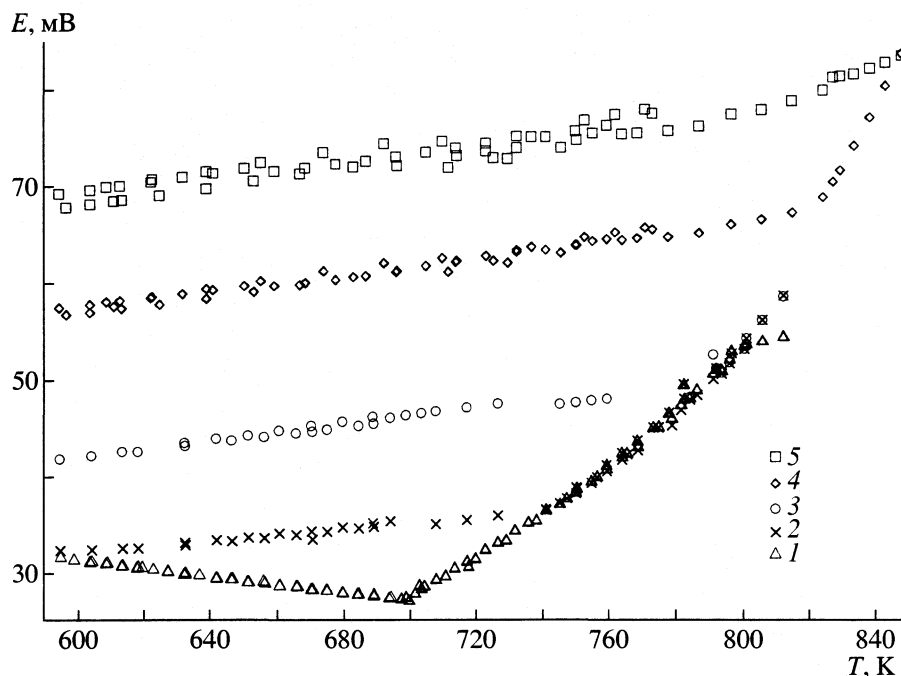
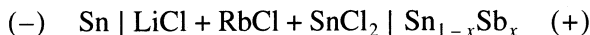


Рис. 2. Значения ЭДС для сплавов $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x$ при $x = 0.672$ (1), 0.90 (2), 0.92 (3), 0.94 (4) и 0.96 (5).

Исследование термодинамических свойств образцов проводили методом ЭДС с расплавленным солевым электролитом в концентрационных относительно электродов ячейках типа:



при температурах 590–850 К. Электродом сравнения служило олово в жидком состоянии. Для обеспечения надежного контакта вольфрамовую проволоку-токоотвод плотно наматывали на слиток образца в ячейке. Остальные подробности методики эксперимента описаны в [3]. Всего было собрано две ячейки. В первой изучались сплавы с $x = 0.672, 0.90, 0.92$. Вторая содержала образцы с $x = 0.94, 0.96$. Срок службы ячеек в опыте составлял ~2 месяца.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные зависимости ЭДС (E) от температуры (T) приведены на рис. 2. Изображенные точки можно разбить на четыре группы, соответствующие фазовым областям, представленным на рис. 1. Самая нижняя прямая, образованная точками для образца с $x = 0.672$, отвечает фазовому полю (β) + + (Sb). Точки расположенные выше, вдоль четырех прямых, отражают свойства твердого раствора (Sb). Их координаты приведены в табл. 1. Двухфазной области (L) + (Sb) соответствуют точки, образующие кривую, лежащую в интервале температур 700–850 К. Две точки для $x = 0.672$, расположенные правее этой кривой, от-

вечают гомогенной области расплава (L). По экспериментальным значениям $E(T)$ рассчитывали химический потенциал олова $\bar{G}(\text{Sn})$ в исследуемых сплавах относительно жидкого чистого олова $G_1^\circ(\text{Sn})$. Для этого использовали формулу:

$$\bar{G}(\text{Sn}) - G_1^\circ(\text{Sn}) = -zFE(T), \quad (1)$$

где z – заряд иона олова, равный 2; F – постоянная Фарадея, равная 96484.56. При аналитическом описании термодинамических свойств твердого раствора олова в сурьме применяли полиномиальную модель, представленную уравнением Редлиха–Кистера [4]:

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

Здесь R – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(К моль). Стоящая слева функция обозначает энергию Гиббса образования раствора из чистых компонентов Sn, Sb, имеющих ромбоэдрическую структуру. При температурах наших исследований равновесной фазой для чистого олова служит жидкость. Для энергии Гиббса образования фазы (Sb) из жидкого олова и кристаллической сурьмы будет справедливо выражение:

$$\Delta_f G, \text{ Дж/моль} = (1-x)(C_1 + C_2) + \Delta_{\text{mix}} G. \quad (2)$$

Таблица 1. Экспериментальные значения E (мВ) для твердых растворов $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x$

T, K	E	T, K	E	T, K	E	T, K	E
$x = 0.90$		$x = 0.92$		$x = 0.94$		$x = 0.96$	
595	32.4	698.9	46.4	723.5	62.7	668.4	71.9
604.4	32.5	703.6	46.5	725.8	62.2	673.9	73.5
613.7	32.6	708.1	46.7	730.1	62	677.6	72.3
618.4	32.6	717.6	47.1	732.8	63.3	683	72
632.5	33.2	727	47.5	732.8	63.1	686.8	72.6
632.6	33	745.8	47.5	737.3	63.6	692.3	74.4
642	33.5	750.7	47.6	741.6	63.3	696	73
646.6	33.4	755.4	47.8	746.2	63	696.3	72.1
651.4	33.7	760.1	48	750.6	63.8	705.1	73.5
656.2	33.7	$x = 0.94$		751	63.8	710.2	74.6
660.6	34.2	594.7	57.5	753.4	64.6	712	71.9
665.6	34	596.8	56.8	755.8	64.2	714.3	73.9
670.2	34.4	603.9	57.8	760.1	64.4	714.6	73.1
670.5	33.6	603.9	57	762.7	65.1	723.5	74.4
674.9	34.3	608.9	58.1	764.8	64.3	723.5	73.6
679.7	34.8	611.2	57.6	769.3	64.5	725.8	72.9
684.5	34.7	613	58.2	771.6	65.6	730.1	72.8
688.9	35.2	613.5	57.4	773.8	65.4	732.8	75.1
689.2	34.9	622.4	58.5	778.4	64.6	732.8	73.9
694.2	35.4	622.8	58.6	787.5	65	737.3	75
708.1	35.1	625.1	57.8	796.9	65.9	741.6	75
717.6	35.6	631.9	58.9	805.9	66.4	746.2	73.9
727	36	639.1	59.4	815	67.1	750.6	75.6
$x = 0.92$		639.1	58.4	$x = 0.96$		751	74.7
595	42	641	59.3	594.7	69.3	753.4	76.7
604.4	42.3	650.3	59.7	596.8	67.9	755.8	75.4
613.7	42.7	653.1	59.1	603.9	69.7	760.1	76.2
618.4	42.7	655.2	60.2	603.9	68.2	762.7	77.3
632.5	43.6	659.2	59.7	608.9	70	764.8	75.3
632.6	43.3	666.8	59.8	611.2	68.5	769.3	75.4
642	44	668.4	60	613	70.1	771.6	77.8
646.6	43.8	673.9	61.2	613.5	68.6	773.8	77.4
651.4	44.3	677.6	60.3	622.4	70.5	778.4	75.6
656.2	44.2	683	60.6	622.8	70.8	787.5	76.1
660.6	44.8	686.8	60.7	625.1	69.1	796.9	77.3
665.6	44.6	692.3	62	631.9	71	805.9	77.7
670.2	45.3	696	61.1	639.1	71.6	815	78.6
670.5	44.7	696.3	61.2	639.1	69.8	824.2	79.7
674.9	44.9	705.1	61.7	641	71.4	827.2	81
679.7	45.7	710.2	62.5	650.3	71.9	829.3	81.1
684.5	45.3	712	61.1	653.1	70.6	833.5	81.3
688.9	46.2	714.3	62.1	655.2	72.5	838.2	81.9
689.2	45.5	714.6	62.2	659.2	71.6	842.8	82.5
694.2	46.1	723.5	62.7	666.8	71.3	847.6	83.2

Таблица 2. Параметры взаимодействия для твердого раствора олова в сурьме

C_2	A_1	B_1	n	$s_0, \%$	Ссылка
18862	-20423	2.417	173	1.2	данные автора
2035	0	0	—	—	[1]
2035	-5760	11.834	—	—	[2]

Обозначения: n – число точек, s_0 – среднеквадратичная погрешность аппроксимации.

Через C_1 обозначен параметр стабильности олова в тетрагональной объемно-центрированной структуре (“bct”) относительно его жидкой фазы:

$$C_1 = G_{\text{bct}}^{\circ}(\text{Sn}) - G_1^{\circ}(\text{Sn}).$$

Для C_1 использовали выражение [5]:

$$C_1 = -6971.587 + 13.814382T - 1.2307 \times 10^{25}/T^9.$$

Для параметра стабильности структуры “rho” относительно “bct” принято обозначение C_2 :

$$C_2 = G_{\text{rho}}^{\circ}(\text{Sn}) - G_{\text{bct}}^{\circ}(\text{Sn}).$$

Химический потенциал олова может быть рассчитан из выражения (2) по известной формуле:

$$\bar{G}(\text{Sn}) - G_1^{\circ}(\text{Sn}) = \Delta_f G - x d(\Delta_f G)/dx.$$

В итоге получим

$$\begin{aligned} \bar{G}(\text{Sn}) - G_1^{\circ}(\text{Sn}) &= RT \ln(1-x) + C_1 + C_2 + \\ &+ x^2 \sum_{i=1} (A_i + B_i T) (2i(1-x) - 1)(1-2x)^{i-2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Значения относительного химического потенциала олова, рассчитанные по формуле (1) из экспериментальных значений $E(T)$ для фазы (Sb), аппроксимировали по методу наименьших квадратов (МНК) при помощи зависимости (3). Параметры C_2 , A_i , B_i были неизвестными и подлежали определению при расчете по МНК. Их рассчитанные значения приведены в табл. 2.

Экспериментальные точки $E(T)$ для фазового поля (L) + (Sb) аппроксимировали полиномиальной функцией следующего вида:

$$\begin{aligned} E_1, \text{ мВ} &= -5946.18 + 24.2457T - \\ &- 0.0330406T^2 + 1.51363 \times 10^{-5}T^3. \end{aligned}$$

Среднеквадратичная погрешность приближения составила 0.6 мВ. При помощи формулы (1) выражение для E_1 было преобразовано в температурную зависимость для химического потенциала олова $\Delta \bar{G}^1$. Приравнявая между собой функции $\Delta \bar{G}^1$ и (3) получаем уравнение солидуса. Точки $T(x)$, рассчитанные по нему при выборочных значениях составов, нанесены на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе термодинамических согласований проведенных авторами [1, 2] была рассчитана фазовая диаграмма и определены свойства всех фаз в системе Sn–Sb, в том числе и твердых растворов со стороны сурьмы. Информацией, положенной в основу этих расчетов служили экспериментальные данные о термодинамических свойствах жидкой фазы и фазовых равновесиях. Расплав в системе Sn–Sb существует при температуре выше точки плавления олова 505.078 К [5]. Поэтому экспериментальные значения термодинамических величин, которые учитывались в [1, 2], измерялись относительно жидкого олова и (или) относительно сурьмы в одном из двух возможных состояний: жидком или кристаллическом, т.е. экспериментальные величины определялись относительно одной из двух возможных систем сравнения. Первая система состоит из жидких компонентов, вторая – включает жидкое олово и кристаллическую сурьму. Это означает, что энергия Гиббса любой фазы, в том числе и (Sb), рассчитанная в [1, 2] и выраженная относительно одной из двух систем сравнения, наиболее точно воспроизводит экспериментальные данные, учтенные в оптимизации. По той же причине полученные нами в опыте значения свойств твердого раствора целесообразно описывать функцией Гиббса относительно расплавленного олова и твердой сурьмы. Для сравнения с данными [1, 2] энергия Гиббса была пересчитана на жидкие компоненты. Соответствующее выражение для этой функции может быть выведено из (2) добавлением слагаемого $x C_3$, где C_3 представляет собой параметр стабильности кристаллической сурьмы относительно ее жидкой фазы:

$$C_3 = G_{\text{rho}}^{\circ}(\text{Sb}) - G_1^{\circ}(\text{Sb}).$$

Его значение было заимствовано из [5]. На рис. 3 представлены свойства твердых растворов относительно жидких элементов. Каждая кривая была построена в диапазоне составов, при которых, по мнению разных авторов, фаза (Sb) стабильна при 700 К. Полученная нами зависимость располагается между результатами работ [1, 2].

Из табл. 2 видно, что в значениях параметра C_2 наблюдается расхождение. Первыми величину C_2 рассчитали авторы [1]. Они справедливо отмеча-

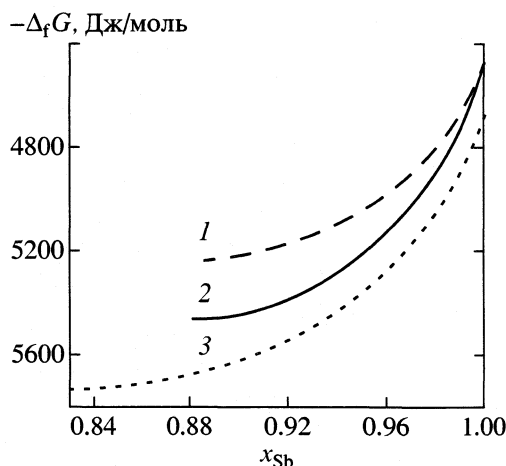


Рис. 3. Рассчитанная энергия Гиббса образования твердых растворов $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x$ из жидких компонентов при 700 К; 1 – [2], 2 – настоящая работа, 3 – [1].

ют, что в области составов, близких к сурьме, наиболее важная часть выражения для химического потенциала олова содержит два последних слагаемых из (3):

$$C_2 + x^2(A_1 + B_1T),$$

рассчитать значение каждого из которых в отдельности не представляется возможным без экспериментальных данных о свойствах твердого раствора. Поэтому в [1] было сделано предположение об идеальности свойств этой фазы, а параметр стабильности и неидеальность поведения реального твердого сплава учтены в величине 2035. В отсутствие более прецизионных литературных данных это число было включено в термодинамические таблицы [5] как точное значение параметра стабильности. Именно в таком качестве эта величина была использована при оптимизации

в [2], где одновременно предполагалось, что раствор олова в сурьме неидеален, т.е. некоторые параметры A_i , B_i не равны нулю. Мы не стали фиксировать параметр C_2 , а сделали его варьируемым, наряду с A_1 и B_1 . Это объясняет факт различия значений C_2 в [2] и в данной работе.

Нетрудно заметить, что воображаемая линия, проведенная на рис. 1 через экспериментальные точки солидуса, будет иметь направление выпуклости, отличное от данных [1, 2]. Отрицательную кривизну линии солидуса для твердых растворов олова в сурьме подтверждают и результаты работы [6]. В ней была проведена экспертная оценка всей известной экспериментальной информации о фазовых равновесиях в системе Sn–Sb и построена T – x -диаграмма. В частности, для температуры перитектического распада фазы (β) там приводится значение 698 К, совпадающее с приведенным в [1]. При этой температуре наблюдается максимальная растворимость олова в сурьме. По нашим данным, при 698 К солидус соответствует составу $x = 0.881$, который отличается от приведенного в [2, 6] не более чем на 0.006.

Автор выражает признательность коллеге С.А. Ступиной за постоянный интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Jönsson B., Ågren J. // Materials Science and Technology. 1986. V. 2. P. 913.
2. Ohtani H., Okuda K., Ishida K. // J. Phase Equilibria. 1995. V. 16. № 5. P. 416–429.
3. Горячева В.И., Гейдерих В.А., Герасимов Я.И. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 11. С. 2708.
4. Redlich O., Kister A.T. // Ind. Engng. Chem. 1948. V. 40. P. 345.
5. Dinsdale A.T. // CALPHAD. 1991. V. 15. P. 317.
6. Predel B., Schwermann W. // J. Inst. Met. 1971. V. 99. P. 169.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.284+541.127

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИМЕТИЛБЕНЗОЛОВ В РЕАКЦИЯХ С ПЕРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

© 2002 г. И. А. Опейда*, А. Г. Матвиенко**, А. Ф. Дмитрук*

*Национальная академия наук Украины,

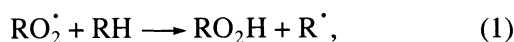
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк

**ОАО “Концерн Стирол”, Горловка

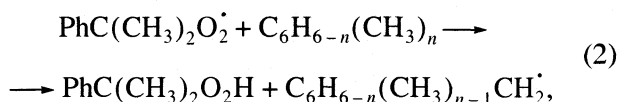
Поступила в редакцию 29.08.2000 г.

Рассчитаны термодинамические параметры и электронные характеристики реагентов и переходного состояния реакции отрыва атома водорода пероксирадикалами от молекул полиметилбензолов. Показано, что учет изменения как энергии разрываемой С–Н-связи, так и потенциала ионизации молекулы является необходимым при описании изменения реакционной способности молекул полиметилбензолов в реакции с пероксирадикалами, т.е. для ряда полиметилбензолов реакционную способность молекул в изученной реакции определяют как термодинамический, так и полярный факторы.

Реакции отрыва атома водорода радикалами являются одними из наиболее важных в химии гомолитических процессов [1–3], они определяют, в частности, скорость и направление многих радикально-цепных процессов. В радикально-цепном окислении органических соединений к ним относятся стадии продолжения цепи пероксирадикалами



приводящая к образованию ключевого продукта процесса – гидропероксида [4]. В настоящее время известны экспериментальные данные по зависимости реакционной способности от структуры молекул в (1) для многих классов органических соединений. Среди них наиболее изучены замещенные в кольце метил-, этил- и изопропилбензолы, в случае которых (для интерпретации связи структура–реакционная способность) применялся практически весь спектр теоретических подходов от эмпирических уравнений до квантовохимических индексов реакционной способности [5]. В частности показано [2], что в случае таких соединений изменение реакционной способности со структурой хорошо описывается в рамках подхода Гаммета [2], причем логарифмы констант скорости реакций лучше коррелируют с σ^+ , а не с σ -константами заместителей. Это позволило предположить наличие структур с переносом заряда в переходном состоянии (ПС) реакции. Особый интерес в ряду таких соединений представляют реакции полиметилзамещенных бензола



в которых метильные группы, являющиеся центрами реакции, вместе с тем действуют как электронодонорные заместители в кольце, приводя к увеличению парциальной реакционной способности при увеличении их числа в кольце [6].

В общем случае, факторы, влияющие на реакционную способность молекул в реакции с радикалами можно разделить на две группы: термодинамические (теплота реакции, энергии рвущихся или образующихся связей) и, так называемые, полярные, связанные со стабилизацией ПС реакции (в частности, в случае участия в нем структур с разделением зарядов). На примере реакций присоединения пероксирадикалов к замещенным стиrolам, было показано [7], что на реакционную способность влияют оба типа факторов. В этом случае изменение энергии активации реакции ряда молекул с одним радикалом (E) можно записать в виде:

$$E = a - b\Delta H - cI, \quad (3)$$

где ΔH – энтальпия реакции, I – потенциал ионизации молекулы, a , b , c – эмпирические константы.

В случае (1) также можно ожидать, что потенциал ионизации молекулы и энергия разрываемой С–Н-связи могут служить теми характеристиками молекулы, которые определяют ее активность в реакции с такими же электрофильными радикалами. Установление влияния отдельных эффектов в теории реакционной способности остается одним из принципиальных и трудно решаемых вопросов. В нашей реакционной серии для этого требуется информация как об энергиях разрываемых С–Н-связей, так и о потенциалах ионизации реагирующих молекул. Экспериментально

Таблица 1. Потенциалы ионизации и рассчитанные разными методами $E_{\text{ВЗМО}}$ молекул алкилароматических соединений (эВ).

RH	$I_{\text{экс}}$	$-E_{\text{ВЗМО}}$		
		PM3	AM1	MINDO/3
MeB	8.82	9.45	9.33	8.93
1,2-Me ₂ B	8.55	9.29	9.17	8.83
1,3-Me ₂ B	8.58	9.31	9.19	8.85
1,4-Me ₂ B	8.48	9.18	9.06	8.73
1,2,4-Me ₃ B	8.27	9.08	8.96	8.68
1,3,5-Me ₃ B	8.76	9.27	9.15	8.87
1,2,4,5-Me ₄ B	8.05	8.95	8.83	8.59
Me ₅ B	7.92	8.92	8.80	8.61
Me ₆ B	7.85	8.87	8.75	8.63
1-MeNph	7.96	8.71	8.58	8.14
2-MeNph	7.96	8.75	8.62	8.18
Flr	7.89	8.84	8.71	8.15
DiPhMn	8.55	9.24	9.34	8.72
Antr	7.38	8.25	8.12	7.61
AcNph	7.73	8.59	8.50	8.07
BiPh	8.23	8.92	8.79	8.25
B	9.25	9.75	9.65	9.18

Результаты статистического анализа

a	-4.7 ± 0.54	3.48 ± 0.59	3.10 ± 1.13
b	1.37 ± 0.09	1.32 ± 0.10	1.33 ± 0.18
R	0.970	0.963	0.884

Обозначения: Me_nB – метилбензолы, MeNph – метилнафталины, Flr – флуорен, DiPhMn – дифенилметан, Antr – антрацен, AcNph – аценафтен, BiPh – бифенил, B – бензол.

же весь набор необходимых электронных и термодинамических параметров измерен лишь для отдельных молекул нашей серии и неизвестен для радикалов, что затрудняет анализ. Параметры, необходимые для количественного описания зависимости констант скорости реакции от структуры молекул, могут быть рассчитаны полуэмпирическими квантовохимическими методами [7].

Целью настоящей работы являлось изучение зависимости экспериментально определенных констант скорости реакции кумилпероксирадикала с молекулами ряда полиметилбензолов от термодинамических и электронных параметров молекул. Так как для решения поставленной задачи необходимо выполнить квантовохимические расчеты многоатомных молекул, практическое решение этой задачи может быть осуществлено лишь с использованием полуэмпирических методов. С целью выбора наиболее оптимального метода нами были выполнены расчеты потенциалов ионизации, теплот образования, энергий разрыва α -C–H-связей

молекул более широкого ряда алкиларенов (тех, для которых экспериментально измерены соответствующие характеристики) тремя наиболее часто используемыми в настоящее время методами: PM3, AM1 и MINDO/3. Полученные результаты сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными в рамках линейных моделей.

В табл. 1 представлены экспериментально определенные ($I_{\text{экс}}$) [8] и рассчитанные методами PM3, AM1 и MINDO/3 энергии высших занятых молекулярных орбиталей ($E_{\text{ВЗМО}}$) молекул, которые следуя теореме Купманса соответствуют потенциалам ионизации. Для ряда полиметилбензолов расчеты методами PM3 и AM1 правильно отражают тенденцию уменьшения потенциала ионизации с увеличением степени замещения (табл. 1). Метод MINDO/3 дает значения потенциалов ионизации, наиболее близкие к экспериментальным, однако, тенденцию изменения I в наиболее важном и принципиальном случае – для пента- и гексаметиленов, указывает неправильно. Значения потенциалов ионизации, определенные экспериментально, были сопоставлены с рассчитанными $E_{\text{ВЗМО}}$ различными квантовохимическими методами по уравнению:

$$I_{\text{экс}} = a + bE_{\text{ВЗМО}}. \quad (4)$$

Полученные значения величин a , b и коэффициентов корреляции R представлены в табл. 1. Наилучшие результаты дает метод PM3; достаточно высокое значение R наблюдается и для метода AM1; метод MINDO/3 дает менее точные результаты.

Были выполнены также расчеты энтальпий образования молекул полиметилбензолов, полиэтилбензолов и молекул производных нафталина (табл. 2), для которых такие данные известны [9]. Сопоставление экспериментально определенных и рассчитанных тремя методами значений теплот образования молекул выполнено в рамках однопараметровой линейной модели (табл. 2):

$$\Delta H_{\text{экс}} = a + b\Delta H. \quad (5)$$

По величинам коэффициентов корреляции хорошие результаты дают методы PM3 и AM1. Плохо коррелируют с экспериментальными данными результаты расчетов в методе MINDO/3.

В [10] были определены разности энергий диссоциации C–H-связей замещенных в положении 9 флуоренов ($\Delta D_{\text{экс}}$). В табл. 3 сопоставлены определенные таким методом $\Delta D_{\text{экс}}$ и рассчитанные квантовохимическими методами энергии диссоциации α -C–H-связей замещенного в положении 9 флуорена. Сопоставление результатов расчетов с экспериментом в рамках уравнения

$$\Delta D_{\text{экс}} = a + b\Delta D \quad (6)$$

Таблица 2. Теплоты образования молекул полиметилбензолов, полиэтилбензолов, алкилнафталинов (кДж/моль)

RH	$\Delta H_{\text{экс}}$	$\Delta H_{\text{м}}$		
		PM3	AM1	MINDO/3
MeB	50.0	58.2	59.6	93.3
1,2-Me ₂ B	19.0	25.0	32.7	83.2
1,3-Me ₂ B	17.3	19.1	27.7	68.1
1,4-Me ₂ B	18.0	19.0	27.5	66.7
1,2,3-Me ₃ B	-13.9	-17.3	5.9	58.9
1,2,4,5-Me ₄ B	-45.30	-50.0	-28.6	44.1
Me ₃ B	-74.5	-70.8	-46.1	69.2
Me ₆ B	-105.8	-93.0	-54.8	92.4
EtB	29.8	38.6	35.3	69.3
1,2-Et ₂ B	-19.0	-14.2	-15.1	41.3
1,3-Et ₂ B	-21.9	-10.7	-20.8	31.2
1,4-Et ₂ B	-19.0	-20.3	-21.1	18.6
1,3,5-Et ₃ B	-74.8	-78.8	-76.7	-28.3
1,2,4,5-Et ₄ B	-123.3	-125.9	-121.5	-38.5
Et ₅ B	-175.3	-168.9	-159.4	-4.4
Et ₆ B	-224.4	-221.3	-195.2	11.1
AcNph	156.6	161.3	177.1	237.4
1-MeNph	116.9	135.2	141.0	222.7
2-MeNph	116.2	130.4	137.3	206.2
1-EtNph	96.7	114.0	119.0	219.7
2-EtNph	96.0	110.4	112.7	187.4
Tetr	27.6	15.7	-0.3	49.2
Результаты статистического анализа				
<i>a</i>		-1.17 ± 0.36	-3.10 ± 0.79	-20.53 ± 4.10
<i>b</i>		0.96 ± 0.02	0.99 ± 0.04	0.97 ± 0.15
<i>R</i>		0.997	0.988	0.822

приведено в табл. 3. Эти данные показывают, что для энергий связи лучшая корреляция наблюдается с результатами расчетов методом MINDO/3. Достаточно хорошая корреляция наблюдается между экспериментальными значениями $\Delta D_{\text{экс}}$ и энергиями диссоциации α -C-H-связей молекул, рассчитанными методом PM3. Худшие результаты получены для метода AM1.

Анализ результатов выполненных расчетов как теплот образования, так и потенциалов ионизации молекул алкиларенов и их соответствия экспериментально определенным величинам, показывает, что метод PM3 является наиболее подходящим для нашей реакционной серии. В дальнейшем анализ зависимости реакционной способности от структуры выполнен нами, основываясь на результатах, полученных этим методом.

При доказательстве влияния полярных факторов на реакционную способность в определенной

реакционной серии, в частности, в реакциях пероксирадикалов с молекулами алкилароматических соединений, принципиальным является вопрос о наличии переноса заряда в переходном состоянии реакции. Поэтому расчету ПС нами было уделено особое внимание.

В качестве модельных нами были выбраны структуры ПС реакций молекул толуола и гексаметиленбензола (наиболее реакционноспособных молекул из данного ряда) с кумилпероксирадикалом и с бензоилпероксирадикалом, который является одним из наиболее реакционноспособных пероксирадикалов. Расчет пути реакции и нахождение геометрии переходных состояний выполняли в приближении неограниченного метода Хартри-Фока (НХФ) методом PM3, используя алгоритм, описанный в [11]. Основные характеристики ПС:

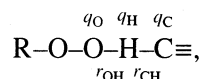


Таблица 3. Изменения в энергиях диссоциации α -С-Н-связей (ΔD , кДж/моль), замещенных в положении 9 флуоренов (9-R-Elr)

R-	$-\Delta D_{\text{экс}}$	$-\Delta D$		
		PM3	AM1	MINDO/3
H-	0	0	0	0
Me-	18.8	25.0	21.7	36.6
CN-	23.9	21.1	20.8	39.7
MeO-	29.3	23.7	11.5	49.7
Me ₂ N-	41.2	32.7	42.1	63.7

Результаты статистического анализа

<i>a</i>		73.09 ± 1.02	74.05 ± 1.94	73.77 ± 0.76
<i>b</i>		0.76 ± 0.16	0.87 ± 0.31	1.55 ± 0.12
<i>R</i>		0.938	0.853	0.991

где q_O , q_H , q_C – заряды на атомах; r_{OH} , r_{CH} – расстояния между соответствующими атомами реакционного центра; величины переноса заряда с молекулы на радикал, а также энтальпии активации реакций и основные характеристики ПС реакции кумилпероксирадикала с молекулой толуола представлены в табл. 4.

Энтальпии активации реакций рассчитаны по уравнению:

$$\Delta H_{\text{ак}} = \Delta H_{\text{ПС}} - \Delta H_p - \Delta H_m, \quad (7)$$

где $\Delta H_{\text{ПС}}$ – теплота образования ПС, ΔH_p и ΔH_m – теплоты образования пероксирадикала и молекулы соответствующего полиметилбензола. Полученные данные о геометрии ПС согласуются с постулатом Хэммонда о том, что для экзотермических реакций ПС должно быть по структуре ближе к исходным веществам, чем к продуктам. Учитывая, что длина С-Н-связи в молекуле толуола равна 1.098 Å, а длина О-Н-связи в образующемся гидропероксиде кумила равна 0.943 Å, можно заключить, что в реакции кумилпероксирадикала с молекулой толуола ПС по структуре ближе к исходным реагентам, чем к продуктам реакции.

Данные по распределению зарядов между атомами молекулы и радикала в ПС позволили рас-

считать величину переноса заряда с молекулы на радикал. Для расчета использовались данные табл. 4, а также учитывалось то, что суммарный заряд на остальной части радикала составляет 0.046, а суммарный заряд на остальной части молекулы 0.107. Результаты выполненных расчетов показывают, что величина переноса заряда с молекулы на радикал для реакции кумилпероксильного радикала с молекулой толуола составляет 0.140. Это подтверждает гипотезу о значимости донорно-акцепторных взаимодействий в реакции кумилпероксирадикала с молекулами метилбензолов.

В ПС реакции кумилпероксирадикала с молекулой гексаметилбензола величина переноса заряда с молекулы на радикал больше, чем в ПС реакции с молекулой толуола. Большой перенос заряда для молекулы с меньшим потенциалом ионизации приводит к большему понижению энтальпии активации реакции и, как следствие, к большему значению парциальной константы скорости. Понижение энергии активации реакции для гексаметилбензола в сопоставлении с толуолом обусловлено как понижением энергии разрываемой С-Н-связи, так и усилением донорно-акцепторного взаимодействия в переходном состоянии реакции в случае гексаметилбензола. Таким образом, учет изменения как энергии разрываемой С-Н-связи, так и потенциала ионизации молекулы представляется необходимым при описании реакционной способности молекул полиметилбензолов в реакции с пероксирадикалом.

В реакции гексаметилбензола с более активным (обладающим большим сродством к электрону, чем кумилпероксильный) бензоилпероксильным радикалом перенос заряда с молекулы на радикал больше, а энтальпия активации существенно меньше (табл. 4). Длина связи О-Н больше, а связи С-Н меньше, чем у ПС реакции кумилпероксирадикала с молекулой гексаметилбензола, т.е. для бензоилпероксильного радикала ПС ближе по структуре к реагентам, чем для кумилпероксильного.

В табл. 5 представлены рассчитанные для полиметилбензолов методом РМ3 значения теплот

Таблица 4. Заряды на атомах (q), расстояния между атомами (r , Å) реакционного центра, перенос заряда с молекулы на радикал (Δq), энтальпии образования ПС реакций ($\Delta H_{\text{ПС}}$, кДж/моль), энтальпии активации реакций (ΔH_a , кДж/моль)

RH	$-q_O$	q_H	$-q_C$	r_{OH}	r_{CH}	$\Delta H_{\text{ПС}}$	$-\Delta q$	ΔH_a
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{OO}^\bullet + \text{RH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH} + \text{R}^\bullet$								
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0.186	0.150	0.117	1.284	1.285	245.9	0.140	96.7
$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$	0.201	0.151	0.121	1.302	1.290	66.5	0.160	68.5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})_2\text{OO}^\bullet + \text{RH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OOH} + \text{R}^\bullet$								
$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$	0.173	0.146	0.083	1.350	1.277	37.1	0.220	56.8

Таблица 5. Теплоты образования молекул (ΔH_m , кДж/моль), радикалов (ΔH_p , кДж/моль), потенциалы ионизации молекул (I , эВ); энергии диссоциации α -С-Н-связей молекул (D_{C-H} , кДж/моль) и константы скорости реакции пероксильных радикалов с молекулами полиметилбензолов, пересчитанные на одну α -С-Н-связь (k_{p12} , л/(моль с), 348 К)

RH	ΔH_m	ΔH_p	I	D_{C-H}	k_{p12}		
					1	2	3
MeB	58.25	165.16	9.45	325.0	0.19	85	35
1,2-Me ₂ B	25.00	129.70	9.29	322.8	0.22	120	—
1,3-Me ₂ B	19.11	125.55	9.31	324.6	0.16	—	—
1,4-Me ₂ B	19.01	124.24	9.18	323.3	0.19	—	—
1,2,4-Me ₃ B	–14.11	89.15	9.08	321.4	0.26	—	—
1,3,5-Me ₃ B	–19.83	85.89	9.27	323.8	0.17	230	—
1,2,4,5-Me ₄ B	–50.05	55.45	8.95	323.6	0.37	340	200
Me ₅ B(1)	–70.78	20.23	8.92	309.1	0.85	580	1700
Me ₅ B(2)	–70.78	22.41	8.92	311.3	—	—	—
Me ₅ B(3)	–70.78	26.58	8.92	315.5	—	—	—
Me ₆ B	–92.94	2.45	8.87	313.5	0.91	680	3200

Обозначения: 1 – радикал PhC(CH₃)₂O₂ [6], 2 – радикал CCl₃CCl₂O₂ [12], 3 – радикал PhC(O)O₂ [13].

образования молекул и радикалов, образующихся из молекул путем отрыва атома водорода от α -углеродного атома, потенциалы ионизации молекул, энергии диссоциации α -С-Н-связей молекул, и парциальные константы скорости реакций пероксильных радикалов с молекулами полиметилбензолов. Ряды реакционной способности полиметилбензолов остаются симбатными при изменении структуры радикалов, при этом селективность бензоилпероксирадикала в исследуемой серии больше чем кумилпероксирадикала (табл. 5). Вследствие неравноценности метильных групп в молекулах 1,2,4-триметилбензола и пентаметилбензола каждая молекула может дать три различных по строению радикала. Для 1,2,4-триметилбензола разница в теплотах образования этих радикалов не превышает значения 2.5 кДж/моль. Значение $D_{C-H} = 321.4$ кДж/моль в табл. 5 является средним арифметическим значений трех энергий связи для α -С-Н-связей метильных групп 1,2,4-триметилбензола.

В пентаметилбензоле энергия С-Н-связи крайних метильных групп [Me₅B(1)] ниже на 6.4 кДж/моль, чем у срединной [Me₅B(3)]. В дальнейших корреляциях с логарифмами констант скорости k_{p12} использовали среднеарифметическую величину $D_{C-H} = 311.2$ кДж/моль. Следует также отметить меньшие значения энергий связи для пента- и гексаметилбензолов по сравнению с другими членами ряда. При строгом подходе, получаемые в результате квантовохимических расчетов параметры можно коррелировать с энергиями активации реакций. В случае (1) положение упрощается вследствие существования [14] для них компенсационной зависимости между логарифмом

предэкспонента и энергией активации. Поэтому в нашем случае в корреляционных уравнениях вместо энергий активации реакций можно использовать логарифмы констант скоростей этих реакций. При статистическом анализе многопараметровых моделей следует обращать внимание на возможность закоррелированности некоторых параметров, что делает неточной оценку вклада каждого из них.

В случае нашей реакционной серии (по результатам расчета) коэффициент корреляции между энергией разрыва С-Н-связи и потенциалом ионизации молекулы составляет меньше 0.8, т.е. мы можем анализировать изменение реакционной способности молекул метилбензолов ($\ln k_{pi}$) с учетом изменения как потенциала ионизации молекулы (I_i), так и энергии рвущейся С-Н-связи (D_i). С учетом изложенного зависимость экспериментальных значений констант скорости (1) для нашего ряда соединений может быть представлена в виде двухпараметровой линейной модели:

$$\ln k_{pi} = a_0 - a_1 D_i - a_2 I_i. \quad (8)$$

Результаты статистической обработки данных табл. 5 по (9) представлены в табл. 6. Величины r -уровней для каждого из параметров меньше 0.05, что указывает на статистическую значимость как энергии разрываемой С-Н-связи, так и потенциала ионизации молекулы в данной регрессионной зависимости.

Оценим долю вкладов каждого из факторов в изменение реакционной способности молекул в ряду толуол-гексаметилбензол. По данным табл. 5 разница между потенциалами ионизации этих крайних в ряду молекул составляет 0.58 эВ, а раз-

Таблица 6. Статистические данные регрессионного анализа зависимости $\ln k_{p12}$ от D_{C-H} и I по (9); $R = 0.961$; $F(2,6) = 35.81$; $p < 0.00046$

Фактор	a_i	$\pm \delta a_i$	$t(6)$	p -уровень
Свободный член	34.91	4.38	7.96	0.0002
D	-0.073	0.020	-3.56	0.0119
I	-1.40	0.56	-2.48	0.0476

ница в энергиях связи – 12 кДж/моль. Учитывая значения коэффициентов a_1 и a_2 уравнения (9) получим, что доля вклада полярного фактора составляет 0.6 (табл. 6), а доля термодинамического фактора (энергии связи) – 0.4. Таким образом, доли изменения энергии разрываемой C–H-связи и потенциала ионизации молекулы являются сопоставимыми по величине. Полученные результаты позволяют заключить, что в ряду полиметилбензолов реакционную способность молекул в реакции с пероксирадикалами определяют как термодинамический, так и полярный факторы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Denisov E. // General Aspects of the Chemistry of Radicals / Ed. by Z.B. Alfassi, N.Y.: John Willey & Sons, 1999. P. 80.
2. Russel G.F. // Free Radicals / Ed. by J.K. Kochi. N.Y.: Wiley, 1973. V. 1. P. 275.
3. Афанасьев И.Б. // Успехи химии. 1971. Т. 15. № 3. С. 385.
4. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 376 с.
5. Опейда И.А., Дмитрук А.Ф., Заречная О.М. // Теорет. и эксперим. химия. 1997. Т. 33. № 1. С. 6.
6. Kucher R.V., Opeida I.A., Matvienko A.G. // Oxodation Commun. 1983. V. 3. № 2. P. 115.
7. Opeida I.O., Suprun W.Ya. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2000. № 2. P. 1273.
8. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
9. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1969. 945 с.
10. Bordwell F.G., Bausch M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 8. P. 1979.
11. Опейда И.А., Дмитрук А.Ф., Заречная О.М. // Теорет. и эксперим. химия. 1993. Т. 29. № 1. С. 37.
12. Кучер Р.В., Флюнт Р.И., Тимохин В.И. и др. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 137.
13. Новак А.М., Кучер Р.В., Опейда И.А. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1977. № 11. С. 996.
14. Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. 1960. № 7. С. 1298.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.979.733

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ (АЦЕТАТ)ХРОМ(III)ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА С ИМИДАЗОЛОМ

© 2002 г. М. Ю. Типугина, Т. Н. Ломова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 16.03.2001 г.

Реакцией комплексообразования мезо-тетрафенилпорфина (H_2TPP) с ацетатом хрома(III) в среде кипящего бензонитрила получен стабильный комплекс хрома состава $(AcO)Cr^{III}TPP$. Спектрофотометрически исследована термодинамика и кинетика реакции (ацетат)хром(III)тетрафенилпорфина с имидазолом в толуоле в политермических условиях. Установлено, что реакция имидазола (Im) с $(AcO)CrTPP$ представляет собой сложный процесс, состоящий из обратимых и необратимой элементарных стадий: двухступенчатого равновесного процесса координации молекулы Im в шестое координационное место и замещения AcO^- на Im в $(AcO)(Im)CrTPP$ с образованием ионной пары $[(Im)_2CrTPP]^+(AcO)^-$ ($K_1 = 2300$ л/моль, константа скорости $k_1 = 2.18$ с $^{-1}$ моль $^{-1}$ л; $K_2 = 820$ л/моль) и необратимого вытеснения AcO^- из первой координационной сферы $(AcO)(Im)CrTPP$ ($k = 2500$ с $^{-1}$ моль $^{-2}$ л 2) вслед за установлением равновесия на первой стадии (K_1); необратимая стадия лимитирует суммарную реакцию $(AcO)CrTPP$ с Im. Показано, что диссоциативный механизм реакции имеет специфические черты по сравнению с классическим диссоциативным механизмом замещения лигандов по Лэнгфорду и Грю. Природа химических превращений в системе $(AcO)CrTPP$ –Im хорошо согласуется с невысокими значениями ΔH° и ΔS° на первой стадии и сменой знака ΔH° – на второй.

Как известно [1], хром (III) является типичным комплексообразователем, для которого характерны комплексы с кислород- и азотсодержащими лигандами. Находясь в составе комплекса с порфирином, занимающим в координационной сфере Cr(III) четырех координационных места, хром(III) способен координировать молекулярные и анионные лиганды [2]. Предварительные исследования [3] показали, что среди порфириновых комплексов высокозарядных ($z > 2$) катионов d-металлов IV–VI групп Периодической системы хром(III)порфирины наиболее чувствительны к воздействию имидазола в среде инертного растворителя – толуола. Реакции металлопорфиринов с азотистыми основаниями играют большую роль в живой природе и технике [4]. До настоящего времени эти реакции остаются малоизученными, в особенности для комплексов многозарядных катионов металлов.

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому изучению скоростей и равновесий реакции (ацетат)хром(III)тетрафенилпорфина с имидазолом (Im).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс хрома(III) с тетрафенилпорфином (H_2TPP) – $(AcO)CrTPP$ – синтезировали по реакции комплексообразования согласно методике [5]: H_2TPP и $Cr(AcO)_3$ в мольном соотношении 1 : 5 и бензонитрил помещали в колбу с обратным холо-

дильником и выдерживали при 468 К в течение 12 ч. Затем смесь охлаждали, растворитель отгоняли под вакуумом. Сухой остаток растворяли в минимальном количестве $CHCl_3$, вносили на колонку с Al_2O_3 II степени активности (по Брокману) и хроматографировали с использованием $CHCl_3$. Выход комплекса 40%.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) комплекса $(AcO)CrTPP$ (λ_{max} , нм (lg ϵ)) в $CHCl_3$: 604 (3.90), 565 (3.99), 525 (3.65), 451 (5.20), 394 (4.34), 358 (4.18); в уксусной кислоте: 602 (3.99), 564 (4.05), 525 (3.70), 449 (5.33), 398 (4.63), 364 (4.45) (соответствует описанному в [6]); ИК-спектр в KBr (ν , см $^{-1}$): колебания связей пиррольных колец – 798 (ν_{C-H}), 1009 (ν_{C-C} , ν_{C-N}), 1342 ($\nu_{C=N}$), 1540 (скелетные колебания); колебания связей бензольных колец – 702, 755 (ν_{C-H}), 1067, 1173 (δ_{C-H}), 1483, 1575 ($\nu_{C=C}$), 3050, 3085 (ν_{C-H}); $O \equiv C \equiv O$ – 1617, Cr–N – 445 (ν). ЭСП регистрировали на приборах СФ-26 и Specord M-400, ИК-спектр – на приборе Specord-75 IR.

Термодинамику реакции $(AcO)CrTPP$ с Im в толуоле исследовали методом спектрофотометрического титрования в политермических условиях. Растворы металлопорфирина в толуоле готовили непосредственно перед использованием. Измерения оптической плотности для серии растворов с $[(AcO)CrTPP] = const$ при различных концентрациях Im проводили на рабочей длине волны, которая располагалась вблизи максимума полосы по-

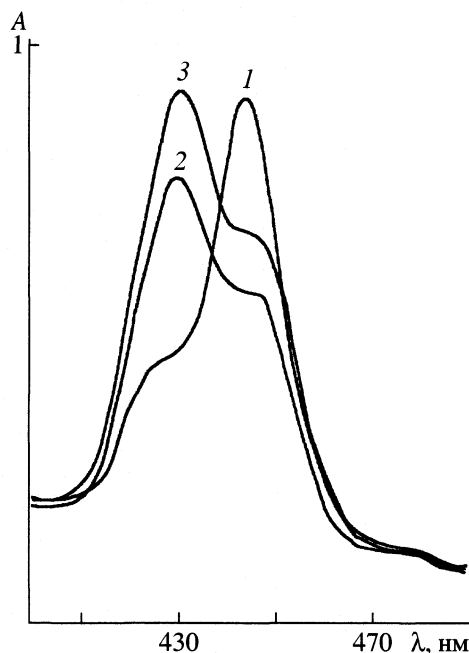


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (AcO)CrTPP в осушенном натрием толуоле (1, 2) и толуоле, насыщенном H_2O (3); $\tau = 5$ (1) и 1440 мин (2).

глощения металлопорфирина (433 нм) или вблизи максимума полосы экстракомплекса (452 нм). Погрешность термостатирования: ± 0.1 К.

Константы устойчивости экстракомплекса (L)MP определяли для трехкомпонентной равновесной системы с использованием уравнения

$$K_p = \frac{(A_p - A_0)/(A_\infty - A_0)}{1 - (A_p - A_0)/(A_\infty - A_0)} \left(c_L - c_{MP}^0 \frac{(A_p - A_0)}{(A_\infty - A_0)} \right), \quad (1)$$

где c_{MP}^0 и c_L – начальные концентрации соответственно металлопорфирина и экстралиганда в растворе в толуоле; A_0 , A_p и A_∞ – оптические плотности на рабочей длине волны для металлопорфирина, равновесной смеси при определенной концентрации лиганда и экстракомплекса. Численные значения констант K_p определяли из уравнения (1) методом наименьших квадратов (МНК) с использованием программы Microsoft Excel. Относительная ошибка в определении K_p не превышала 16%.

Кинетику реакции исследовали спектрофотометрическим методом при 298 К с использованием данных по изменению оптической плотности на рабочей длине волны (452 нм). Константы скорости реакции (AcO)CrTPP с Im в толуоле рассчитывали по уравнению формального первого по-

рядка при условии избытка Im по отношению к металлопорфируну:

$$k_{эф} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_\tau - A_\infty}. \quad (2)$$

Здесь A_0 , A_τ и A_∞ – оптические плотности на рабочей длине волны для металлопорфирина в моменты времени 0, τ и по окончании реакции.

Оптимизацию величины $k_{эф}$ и определение средних квадратичных отклонений проводили с использованием МНК и программ Microsoft Excel и ggh, exe (QB-45) и по методу Гуттенгейма, были получены совпадающие результаты. Относительная ошибка в определении $k_{эф}$ составляла 2–15%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

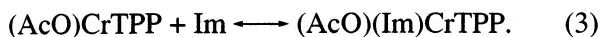
В слабокоординирующих растворителях, таких как хлороформ и уксусная кислота, в ЭСП комплекса (AcO)CrTPP имеется полоса Соре ($B(0, 0)$) с $\lambda_{\max} = 448$ нм. Принадлежность поглощения именно этому электронному переходу подтверждена квантово-химическим расчетом [7]. В свежеприготовленном осушенном металлическим натрием [8] толуоле комплекс (AcO)CrTPP также имеет полосу поглощения с при 448 нм (рис. 1), но за 24 часа максимум полосы постепенно смещается до 431.8 нм. Этот ЭСП устойчив при дальнейшем стоянии раствора (рис. 1, кривая 2) и полностью совпадает со спектром рабочих растворов комплекса в толуоле, осушенном по стандартной методике с помощью NaOH [9] до равновесного содержания воды 8.9×10^{-3} моль/л. При насыщении толуола водой ЭСП не изменяется (рис. 1, кривая 3). Согласно нашим [10] и данным работы [11] в видимой области ЭСП комплекса в толуоле имеется поглощение с $\lambda_{\max} = 543.5$ нм.

На основании приведенных данных можно предположить, что смещение полосы Соре связано с координацией молекулы воды в шестое координационное место (AcO)CrTPP с образованием комплекса (AcO)(H_2O)CrTPP. Однако известно [12], что порфирины хрома(III) легко вступают в редокс-превращения с образованием различных окисленных по макроциклу или металлу форм. Возможно, что происходящее во времени образование органических пероксидов [13] в толуоле способствует прохождению реакции окисления (AcO)CrTPP. Сравнение рис. 1 и данных [11] показывает, что ЭСП (AcO)CrTPP в толуоле, содержащем 8.9×10^{-3} моль/л H_2O , отличается от спектра окисленного комплекса $\text{O}=\text{Cr}^{\text{IV}}\text{TPP}$: у соединения $\text{CrO}^{\text{IV}}\text{TPP}$ в видимой области поглощение отсутствует. Более вероятно предположение об окислении (AcO)CrTPP до π -катион-радикала (X)CrTPP' или с образованием комплекса $\text{Cr}(\text{V})-(\text{X})\text{O}=\text{CrTPP}$, спектральные характеристики которых также

приводятся в работе [11]. Однако из дальнейшего изложения будет ясно, что стехиометрия реакции комплекса Cr с Im, а главное, состав конечного продукта (комплекса $[(\text{Im})_2\text{Cr}^{\text{III}}\text{TPP}]^+(\text{AcO})^-$) не зависит от формы существования исходного комплекса в толуоле. Расшифровка строения этой формы представляет собой трудную задачу, поскольку исследуются растворы металлопорфирина. Таким образом, в случае, если исходный комплекс находится в окисленном состоянии, координация основания Im проходит с восстановлением металлопорфирина.

На рис. 2 приведены ЭСП (AcO)CrTPP в толуоле с добавкой Im при 298 К в зависимости от концентрации последнего. Видно, что в пределах концентраций имидазола от 2.81×10^{-5} до 2.98×10^{-3} моль/л электронные спектры поглощения смесей комплекса с Im представляют собой серию линий, плавно переходящих от спектра одной формы макроциклического комплекса с $\lambda_{\text{max}} = 431.8$ нм к спектру другой с $\lambda_{\text{max}} = 453.0$ нм с сохранением изобестической точки. Несмотря на простоту спектрального проявления реакции с Im, ее нельзя трактовать как одноступенчатый процесс образования комплекса. Это хорошо иллюстрируется видом кривой спектрофотометрического титрования (AcO)CrTPP имидазолом (рис. 2).

Константа равновесия реакции при 298 К, равная $(23 \pm 5) \times 10^2$ л/моль, определена для диапазона C_{Im} от 2.81×10^{-5} до 1.44×10^{-3} моль/л. При более высоких концентрациях Im постоянство констант нарушается. Этому участку на кривой титрования соответствует нарушение монотонности, свидетельствующее о наличии следующей ступени реакции. При обработке экспериментальных данных с использованием зависимости $\lg((A_p - A_0)/(A_\infty - A_0)) - \lg c_L^0$ и МНК ($\text{tg } \alpha = 0.86$, $\rho = 0.989$) определена стехиометрия первой ступени реакции:



Экспериментально установлено, что равновесие (3) достигается в течение 5 мин. Продукт реакции (AcO)(Im)CrTPP оказался неустойчивым во времени. Постепенно при выдерживании во времени равновесных смесей, содержащих обе формы комплекса (рис. 2), ЭСП медленно переходят в свою конечную форму, не идентичную по ЭСП комплексам (AcO)CrTPP и (AcO)(Im)CrTPP (рис. 3). Конечный продукт имеет полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 455.0$ нм, что лишь на 2 нм отличается от положения максимума поглощения экстракоординированного комплекса (AcO)(Im)CrTPP. Существование неустойчивого комплекса состава (AcO)(Im)CrTPP в процессе экстраординации на хромпорфиринах подтверждается на примере

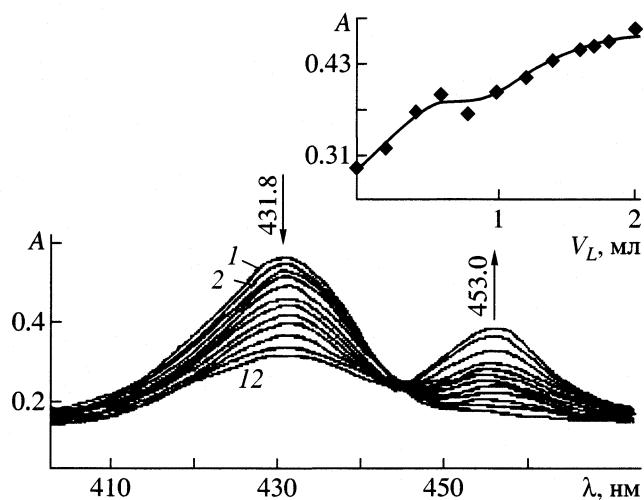


Рис. 2. Электронные спектры поглощения (AcO)CrTPP (1.575×10^{-5} М) в толуоле при различных концентрациях имидазола (1 – 0; 2–12 – 2.81×10^{-5} – 2.98×10^{-3} М) и соответствующая кривая титрования.

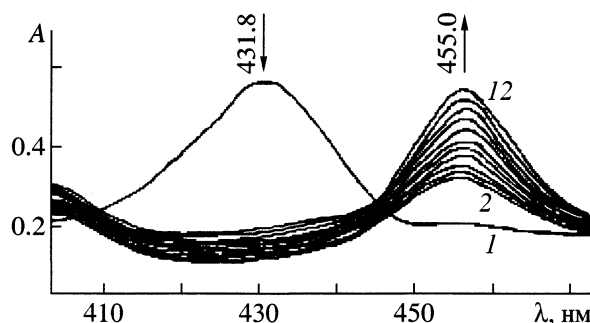
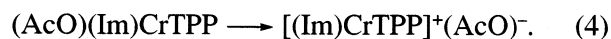


Рис. 3. Электронные спектры поглощения (AcO)CrTPP (1.575×10^{-5} М) в толуоле при различных концентрациях имидазола (конечная форма); 1–12 – см. рис. 2.

других подобных соединений. Авторами [14] приведены данные о нестабильности продукта координирования азотистого основания (пиридина) комплексом $\text{Cr}^{\text{IV}}\text{OTPP}$.

Из рис. 3 видно, что равновесная система (3) приходит к своему конечному состоянию с $\lambda_{\text{max}} = 455.0$ нм не только при избытке Im, но и при эквимолекулярном соотношении (AcO)(Im)CrTPP : Im. Кондуктометрический эксперимент показывает отсутствие электропроводности растворов, спектры которых приведены на рис. 3. Это позволяет предположить протекание во времени необратимой реакции с образованием контактной ионной пары:



Таким образом, на первой стадии реакция (AcO)CrTPP с Im представляет собой сложный

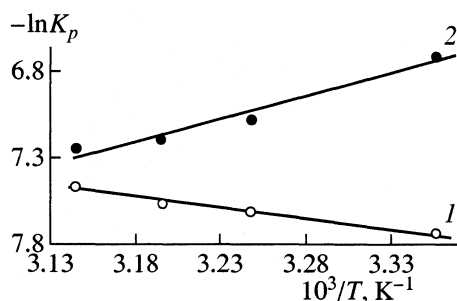
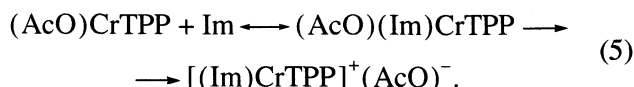
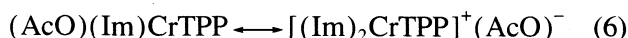


Рис. 4. Зависимости $\ln K_p$ от $1/T$ для реакции $(\text{AcO})\text{CrTPP}$ с Im в толуоле; 1 и 2 на первой и второй стадиях (коэффициент корреляции 0.98 и 0.96 соответственно).

процесс, состоящий из обратимой и необратимой стадий:



При концентрациях Im от 1.44×10^{-3} до 2.89×10^{-3} моль/л в системе $(\text{AcO})\text{CrTPP} - \text{Im}$ при 298 К мгновенно устанавливается равновесие



с константой K_2 , равной $(8.2 \pm 0.4) \times 10^2$ л/моль. Сравнение констант равновесия K_1 и K_2 показывает, что присутствие в первой координационной сфере порфиринового комплекса $\text{Cr}(\text{III})$ одной молекулы Im препятствует координации на второй стадии процесса. Вытеснение AcO^- из координационной сферы в комплексе $(\text{AcO})(\text{Im})\text{CrTPP}$ протекает, как показано выше, не только при избытке Im (уравнение (6)), но и во времени.

Из температурных зависимостей констант равновесия (рис. 4) определены термодинамические параметры реакции $(\text{AcO})\text{CrTPP}$ с Im в толуоле для обеих стадий. На первой стадии реакция представляет собой экзотермический процесс ($\Delta H_1^\circ = -10 \pm 1$ кДж/моль), характеризующийся невысоким положительным значением ΔS° ($\Delta S_1^\circ = 30 \pm 3$ Дж/(моль К)). Вторая стадия протекает эндотермически ($\Delta H_2^\circ = 21 \pm 3$ кДж/моль) и характе-

Эффективные константы скорости формального первого порядка $k_1^{\text{эф}}$ и $k_{(1-2)}^{\text{эф}}$ реакции $(\text{AcO})\text{CrTPP}$ с Im (рабочая длина волны 427 нм) при 298 К

$c_{\text{Im}} \times 10^{-3}$, моль/л	$k_1^{\text{эф}} \times 10^3$, с $^{-1}$	$k_{(1-2)}^{\text{эф}} \times 10^3$, с $^{-1}$
1.44	2.55	0.85
1.88	3.25	1.67
2.16	3.9	2.1

ризуется большим положительным значением ΔS° ($\Delta S_2^\circ = 126 \pm 10$ Дж/(моль К)). Протекание второй стадии реакции (уравнение (5)) во времени и моментальное установление равновесия с константой K_1 позволило спектрофотометрическим методом измерить скорости прямой реакции равновесия (k_1) и процесса превращения $(\text{AcO})(\text{Im})\text{CrTPP}$ в конечный продукт $[(\text{Im})\text{CrTPP}]^+(\text{AcO})^-$ с $\lambda_{\text{max}} 455.0$ нм ($k_{(1-2)}$). Из сравнения k_1 и $k_{(1-2)}$ при одних и тех же невысоких концентрациях Im (таблица) следует, что лимитирующей стадией реакции замещения ацидолиганда AcO^- на Im (5) является диссоциация связи $\text{Cr}-\text{O}$ в промежуточном комплексе $(\text{AcO})(\text{Im})\text{CrTPP}$.

Обработкой МНК линейной зависимости

$$\lg k_{\text{эф}} = \lg k + m \lg [\text{Im}] \quad (7)$$

определены значения истинных констант скорости ($k_1 = 2.18$ с $^{-1}$ моль $^{-1}$ л и $k_{(1-2)} = 2500$ с $^{-1}$ моль $^{-2}$ л 2 соответственно) и порядки реакций по $[\text{Im}]$, которые составили величины $m_1 = 1.03$ и $m_2 = 2.28$.

Время полупревращения в элементарных стадиях с константами k_1 и $k_{(1-2)}$, рассчитанное соответственно по формулам

$$t_1 = 1/k_1 [(\text{AcO})\text{CrTPP}], \quad (8)$$

$$t_{(1-2)} = 1/k_{(1-2)} [(\text{AcO})(\text{Im})\text{CrTPP}]^{n-1}. \quad (9)$$

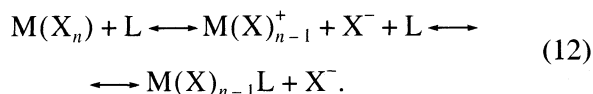
равно 29160 и 1612500 с. Сравнение величин t_1 и $t_{(1-2)}$ показывает, что образование промежуточного комплекса $(\text{AcO})(\text{Im})\text{CrTPP}$ протекает с большей скоростью, чем его последующее превращение в $[(\text{Im})\text{CrTPP}]^+(\text{AcO})^-$.

Закон скорости для рассматриваемых элементарных стадий реакции $(\text{AcO})\text{CrTPP}$ с Im (уравнение (5)) с учетом наличия равновесия с константой K_1 запишется в виде:

$$-d[(\text{AcO})\text{CrTPP}]/d\tau = k_1 [(\text{AcO})\text{CrTPP}][\text{Im}], \quad (10)$$

$$-d[(\text{AcO})(\text{Im})\text{CrTPP}]/d\tau = k_{(1-2)} K_1 [(\text{AcO})\text{CrTPP}][\text{Im}]^2. \quad (11)$$

Следует заметить, что диссоциативный механизм реакции (5) отличается от классического диссоциативного механизма замещения лигандов [15]:



Здесь на первой стадии реакции происходит отщепление уходящего лиганда и затем координация замещающего лиганда. При ассоциативном (по [15]) механизме замещения на первой стадии образуется неустойчивый промежуточный комплекс с расширенной координационной сферой $\text{M}(\text{X})_n\text{L}$, который затем теряет уходящий лиганд

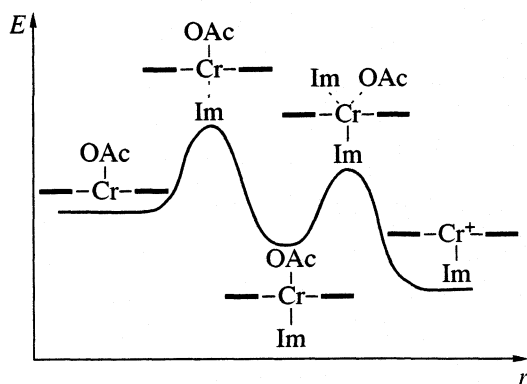


Рис. 5. Предполагаемый энергетический профиль реакции $(\text{AcO})\text{CrTPP}$ с Im на первой стадии, r – координата реакции.

X^- . Механизм замещения AcO^- на Im в $(\text{AcO})\text{CrTPP}$ отличается тем, что вместо неустойчивого комплекса с расширенной координационной сферой образуется сравнительно устойчивый ($K_1 = 2.3 \times 10^3$ л/моль) комплекс $(\text{AcO})(\text{Im})\text{CrTPP}$, медленно диссоциирующий до конечной формы $[(\text{Im})\text{CrTPP}]^+(\text{AcO})^-$ (рис. 5). Необратимость перехода $(\text{AcO})(\text{Im})\text{CrTPP} \rightarrow [(\text{Im})\text{CrTPP}]^+(\text{AcO})^-$ подтверждена экспериментально (рис. 3).

Представленные выше термодинамические характеристики реакции (5) хорошо согласуются с предложенной схемой химических превращений в системе комплекс $\text{Cr}-\text{Im}$. Эндотермичность процесса и большое положительное значение ΔS° на второй стадии (уравнение (6)) указывают на протекание реакции с образованием менее сольватированных частиц по сравнению с реагентами благодаря десольватации Im и координационно насыщенного исходного комплекса $(\text{AcO})\text{CrTPP}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Л.: Химия, 1971. 631 с.
2. Тупугина М.Ю., Ломова Т.Н., Азеева Т.А. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 3. С. 459.
3. Тупугина М.Ю., Ломова Т.Н. // Тез. докл. XIX Всеросс. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Иваново, 1999. С. 162.
4. Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1997. Т. 1. 384 с.
5. Buchler J.W., Rohbock K. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1972. V. 8. № 12. P. 1073.
6. Ломова Т.Н., Волкова Н.И., Березин Б.Д. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 3. С. 626.
7. Gouterman M. // The Porphyrins / Ed. by D. Dolphin. V. 3. N.Y. etc.: Acad. Press, 1978. P. 463.
8. Краткий справочник химика / Под ред. В.И. Перельмана. М.: Химия, 1964. С. 503.
9. Вайсбергер А. и др. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 110 с.
10. Тупугина М.Ю. // Реакции замещения лигандов в ацидопорфириновых комплексах металлов сероводородом, имидазолом и пиридином: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2000. 115 с.
11. Y-H. Lu, Y. Oliver S. // J. Electroanal. Chem. 1998. № 446. P. 25.
12. Inamo M., Sugiura S., Fukujama H., Funahashi S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1994. V. 67. № 7. P. 1848.
13. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
14. Liston D.J., West B.O. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 1568.
15. Лэнгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов. М.: Мир, 1969. 160 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 549.67:541.183:541.128

ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОАЛЮМОСИЛИКАТОВ

© 2002 г. Л. Л. Коробицына, А. В. Восмериков, Н. В. Арбузова, Л. М. Величкина, А. И. Вагин

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии нефти, Томск

Поступила в редакцию 13.04.2001 г.

Синтезированы железосодержащие высококремнеземные цеолиты со структурой пентасил с использованием в качестве структурообразующей добавки бикарбоната аммония. Показано, что с увеличением концентрации железа в цеолите происходит снижение его степени кристалличности и повышение доли побочной фазы. Изучено влияние содержания железа на физико-химические и каталитические свойства цеолита в процессах превращения метанола и прямогонной бензиновой фракции нефти. Установлено, что введение железа в каркас цеолита приводит к снижению его кислотности и повышению в продуктах реакции концентрации алкенов и алканов изостроения. Определено оптимальное содержание модифицирующей добавки в цеолите, при котором стабильность работы катализатора достигает максимального значения.

В последнее десятилетие в научной литературе появился ряд публикаций, посвященных синтезу ферроалюмо- и ферросиликатов со структурой пентасил и изучению их свойств [1–4]. Повышенное внимание исследователей объясняется тем, что модифицирование цеолита железом на стадии гидротермального синтеза приводит к существенным изменениям физико-химических и адсорбционных свойств катализатора, что позволяет направленно изменять его каталитические свойства. Однако, органические соединения, используемые при получении цеолитов в качестве структурообразующих компонентов (алкиламмониевые и алкилфосфониевые основания, амины и диамины, аминоспирты), чаще всего являются токсичными и взрывоопасными веществами, что создает определенные трудности при промышленной реализации способа синтеза. В связи с этим большое значение имеет разработка способов синтеза высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) с использованием в качестве структурообразователей недорогих, доступных и нетоксичных соединений.

Целью настоящей работы являлось получение ВКЦ, модифицированных железом на стадии гидротермального синтеза, с использованием в качестве структурообразующей добавки бикарбоната аммония и изучение их физико-химических и каталитических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез железосодержащих ВКЦ с силикатным модулем $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 60$ осуществляли гидротермальной кристаллизацией щелочных алюмокремнегелей, в которых часть Al замещалась на Fe. Содержание Fe_2O_3 в цеолитах

изменяли от 0.7 до 4.2 мас. %. В качестве источника кремния использовались 30%-ный золь кремневой кислоты и жидкое стекло состава: 9% Na_2O , 29% SiO_2 , 62% H_2O , а источником оксидов алюминия и железа служили растворы их азотнокислых солей. Исходная реакционная смесь имела следующий состав: $(5\text{--}25)\text{Na}_2\text{O}$ $(3\text{--}80)\text{R}$ $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 60SiO_2 $(600\text{--}3500)\text{H}_2\text{O}$, где R-бикарбонат аммония.

Синтез цеолитов проводили в стальных автоклавах при температуре 175°C и длительности кристаллизации 18–48 ч. После окончания кристаллизации продукт промывали и сушили при 100°C в течение 24 ч. В активную H-форму образцы переводили путем двукратного декатионирования 25%-ным водным раствором NH_4Cl с последующим высушиванием при 110°C и прокаливанием в атмосфере воздуха при 540°C в течение 6 ч. Содержание Na_2O в декатионированных образцах составляет менее 0.005%.

Контроль за качеством полученных образцов осуществляли с помощью ИК-спектроскопии, электронно-микроскопического и рентгенофазового анализов; ИК-спектры исследуемых цеолитов снимались на спектрофотометре “Specord-75 IR” в таблетках с KBr (1.2 мг ВКЦ на 300 мг KBr) на воздухе. Рентгенографический анализ образцов проводили на рентгеновской установке ДРОН-3 (Cu-анод, Ni-фильтр). Форма и размер частиц определялись с помощью электронного микроскопа “SEM LEO-420” с разрешением 15 Å. Кислотные свойства полученных цеолитов изучали с помощью метода программированной термодесорбции аммиака (ТПД), позволяющего определить распределение кислотных центров по силе и их концентрацию. Эксперименты проводили по методике, описанной в [5].

Каталитические свойства цеолитов изучали в реакциях превращения метанола и прямогонной бензиновой фракции (н. к. – 180°C) сборной Западносибирской нефти, имеющей состав: 20.9% н-алканов, 63.1% *изо*- и *цикло*-алканов, 16% ароматических углеводородов, октановое число составляло 55 пунктов. Исследования проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора ($V = 5 \text{ см}^3$) при атмосферном давлении, объемных скоростях 1 и 2 ч⁻¹ и температурах 390 и 320–440°C для метанола и прямогонного бензина соответственно. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом. Срок службы Fe-содержащих цеолитных катализаторов в процессе конверсии метанола в углеводороды определяли экспресс-методом, основанным на перемещении максимума теплового фронта реакции по слою катализатора. Температурный фронт регистрировали с помощью автоматизированной системы, обеспечивающей линейное перемещение по слою катализатора железоконстантановой термопары диаметром 1 мм. Методика определения времени стабильной работы катализатора описана в [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соотношение компонентов в исходном гидрогеле и характеристика полученных образцов приведены в табл. 1. Результаты рентгенографических исследований Fe-ВКЦ, синтезированных с использованием бикарбоната аммония, представлены в табл. 2. На основании полученных данных можно заключить, что структура образцов близка к структуре цеолита типа ZSM-5. На рис. 1 представлен электронно-микроскопический снимок железоалюмосиликата К-3. Отчетливо видно, что частицы синтезированного цеолита имеют форму призм (1800–1350–600 нм), в основании которых находятся вытянутые шестиугольники.

На рис. 2 приведены ИК-спектры Fe-содержащих цеолитов. Анализ ИК-спектров показал, что все образцы имеют полосы поглощения в области 450 и 550 см⁻¹, идентичные спектрам цеолитов типа ZSM-5. Полоса поглощения в области 550 см⁻¹, определяющая структуру цеолита, относится к колебаниям по внешним связям тетраэдров AlO_4 и SiO_4 каркаса и обусловлена присутствием двояных четырех-, пяти- и шестичленных колец в каркасе.

Отношение интенсивностей полос поглощения 550 к 450 см⁻¹ позволяет судить о чистоте фазы синтезированных образцов и степени их кристалличности. По мере увеличения концентрации железа в реакционной смеси в ИК-спектрах железоалюмосиликатов, полученных при одинаковых условиях, наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 550 см⁻¹. Степень кристалличности образцов, рассчитанная

Таблица 1. Характеристика железосодержащих цеолитов

Катализатор	Содержание, мас. %		s, %	τ, ч
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		
К	–	2.74	90	48
К-1	0.71	2.27	85	48
К-2	1.13	2.04	79	24
К-3	1.42	1.82	78	24
К-4	1.78	1.59	76	24
К-5	2.13	1.36	69	24
К-6	2.48	1.13	67	24
К-7	2.83	0.90	65	24
К-8	3.18	0.68	62	24
К-9	3.53	0.45	41	24
К-10	3.88	0.22	32	21
К-11	4.23	–	–	18

Обозначения: s – степень кристалличности, τ – время кристаллизации.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния Fe-ВКЦ, синтезированных с использованием бикарбоната аммония

ZSM-5		К-1		К-2	
d, Å	I _{отн.}	d, Å	I, %	d, Å	I, %
11.36	с.	11.13	30	11.13	26
10.20	ср.	10.04	22	10.04	22
9.90	сл.	–	–	–	–
9.14	о. сл.	–	–	–	–
7.54	сл.	–	–	–	–
6.79	о. сл.	6.40	6	6.40	6
6.06	сл.	6.02	4	5.99	10
5.77	сл.	–	–	–	–
5.63	сл.	5.63	11	5.69	11
5.05	сл.	5.05	8	5.05	7
4.30	сл.	4.32	16	4.29	17
3.84	о. с.	3.85	100	3.86	100
3.74	о. с.	3.76	73	3.75	78
3.62	с.	3.46	34	3.46	37
3.50	сл.	3.33	37	3.38	31
3.46	сл.	2.98	30	2.98	22
3.33	сл.	2.75	10	2.75	12
3.07	сл.	2.59	9	2.61	11
3.00	ср.	2.50	10	2.50	9

Обозначения: о. с. – очень слабая; сл. – слабая; ср. – средняя; с. – сильная.

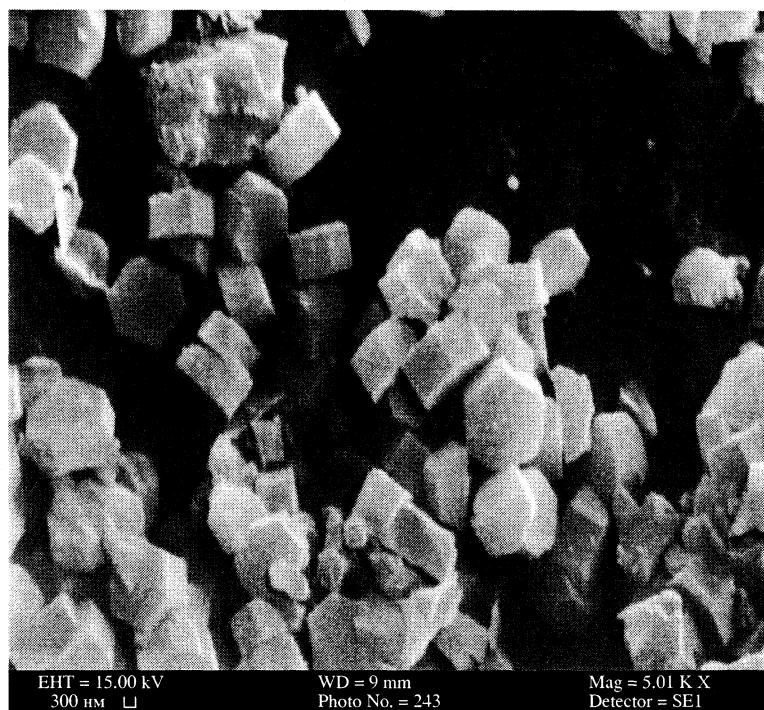


Рис. 1. Микрофотография железоалюмосиликата К-3 (увеличение в 5000 раз).

по отношению интенсивностей полос поглощения I_{550}/I_{450} , снижается от 0.9 до 0.32. С увеличением концентрации вводимого железа в ИК-спектрах образцов возрастает интенсивность полосы поглощения в области 630 см^{-1} , характерной для фазы кристобалита. При полной замене Al на Fe в исходной реакционной смеси образование фазы цеолита для данного силикатного модуля не проис-

ходит (отсутствует полоса поглощения в области 550 см^{-1}), а продуктом кристаллизации является кварц с примесью кристобалита. Увеличение фазы кристобалита в продуктах кристаллизации и снижение степени кристалличности с ростом содержания железа в реакционной смеси указывает на фазовые переходы, происходящие в процессе кристаллизации, скорость которых увеличивается с ростом концентрации железа.

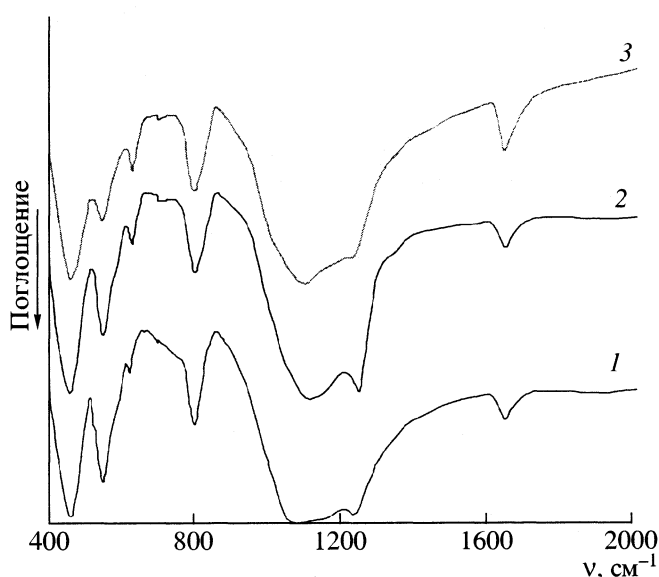


Рис. 2. ИК-спектры цеолитов: К (1), К-1 (2), К-4 (3); ν – волновое число.

Известно [7, 8], что, при прочих равных условиях, скорости нуклеации и роста кристаллов в процессе образования пентасиловых структур определяются активностью используемого при синтезе кремнийсодержащего сырья. На основании проведенных исследований установлено, что скорость кристаллизации ВКЦ, синтезированных как с железом, так и без него, существенно выше, если в качестве источника кремния применяется 30%-ный золь кремневой кислоты. Так, оптимальное время синтеза ВКЦ с максимальной степенью кристалличности (85%) из реакционной смеси, где в качестве источника кремния использовали жидкое стекло, составляет 96 ч, тогда как для достижения степени кристалличности 88% для ВКЦ, полученного с использованием 30%-ного золя кремневой кислоты, достаточно времени синтеза 48 ч. Кроме этого, использование 30%-ного золя кремневой кислоты благоприятно сказывается на встраивании железа в решетку ВКЦ в процессе гидротермального синтеза, о чем свидетельствует более широкий диапазон concentra-

ций вводимого железа, чем при использовании жидкого стекла. Максимальное количество введенного в ВКЦ железа в случае использования 30%-ного золя кремневой кислоты составляет 3.2% (степень кристалличности образца 62%), а при использовании жидкого стекла – 2.55% (степень кристалличности образца 58%).

При дальнейшем повышении концентрации железа в реакционной смеси образование структуры цеолита в продуктах кристаллизации по данным ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа в обоих случаях не наблюдается. Различия в формировании железоалюмосиликатов при использовании разных источников кремния, вероятно, связаны с тем, что в процессе приготовления реакционной смеси из водных растворов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, бикарбоната аммония и жидкого стекла образуется консистентный гидратированный гель неоднородного химического состава. При этом требуется тщательное его перемешивание, как в процессе приготовления, так при последующей кристаллизации. В результате же приготовления реакционной смеси с использованием золя SiO_2 образуется однородный по химическому составу и маловязкий гель.

На рис. 3 приведены спектры термодесорбции для образцов с различным содержанием железа, а в табл. 3 – характеристики их кислотных свойств. Немодифицированный цеолит имеет два типа кислотных центров, о чем свидетельствует наличие двух форм десорбции аммиака на ТД-спектре – слабокислотных с температурой максимума пика $t_{\text{макс}} = 215^\circ\text{C}$ и сильнокислотных с $t_{\text{макс}} = 435^\circ\text{C}$. Концентрация слабых кислотных центров составляет 308.8 мкмоль/г, а сильных – 252.5 мкмоль/г. Введение железа в структуру ВКЦ приводит к уменьшению как концентрации кислотных центров, так и снижению их силы, на что указывает смещение максимумов обоих пиков в низкотемпературную область. Особенно значительное влияние добавка железа в реакционную смесь оказывает на количество образующихся высокотемпературных кислотных центров и их силу. По мере уменьшения содержания алюминия в цеолите и роста концентрации железа происходит увеличение ширины высокотемпературного пика и сглаживание его максимума, что указывает на широкое распределение кислотных центров, содержащих атомы железа, по силе. Таким образом, введение железа в цеолит в процессе гидротермального синтеза приводит к изменению соотношения слабых и сильных кислотных центров катализатора, что сказывается на его каталитических свойствах в превращении метанола и прямогонного бензина.

Ранее было показано [9], что полученные с использованием бикарбоната аммония ВКЦ проявляют высокую каталитическую активность в

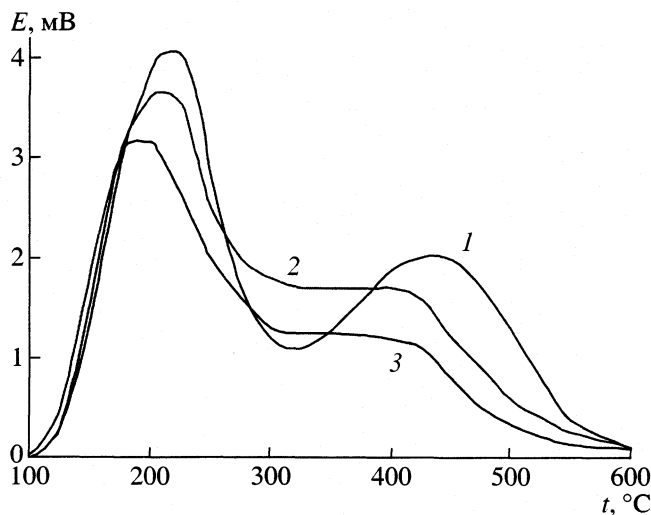


Рис. 3. ТД-спектры цеолитов; E – потенциал, остальные обозначения см. рис. 1.

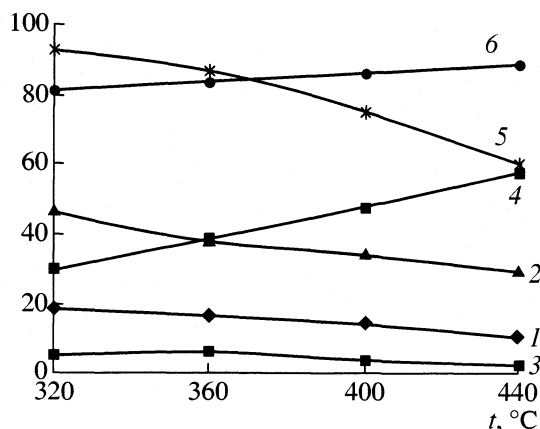


Рис. 4. Влияние температуры процесса на выход (%) углеводородов (1 – алканы, 2 – изо- и цикло-алканы, 3 – алкены), катализата (5) и октановое число (6) при превращении прямогонного бензина на К-5.

процессе конверсии метанола. Основными продуктами реакции являются ароматические и газообразные углеводороды $\text{C}_2\text{--C}_4$. Однако в процессе реакции катализаторы в результате закоксовывания быстро теряют свою каталитическую

Таблица 3. Термодесорбция аммиака на цеолитных катализаторах

Катализатор	$t_I, ^\circ\text{C}$	$t_{II}, ^\circ\text{C}$	c_I	c_{II}	c
К	215	435	308.8	252.5	561.3
К-1	210	395	299.6	246.9	546.5
К-4	200	385	284.8	193.1	477.9

Обозначения: t_I , t_{II} – температуры максимумов пиков для форм I и II; c_I , c_{II} и c – концентрации кислотных центров в формах I, II и суммарная соответственно, мкмоль/г.

Таблица 4. Влияние концентрации железа в цеолите на срок службы (τ , ч) катализатора и выход продуктов конверсии, % (A_I – алкенов, A_{II} – *n*- и цикло-алканов, A_{III} – *изо*-алканов, A_{IV} – аренов)

Катализатор	A_I , %	A_{II} , %	A_{III} , %	A_{IV} , %	τ , ч
К	5.0	45.4	4.6	45.0	17
К-1	7.9	47.9	9.3	34.9	41
К-2	11.9	44.1	10.6	33.4	63
К-3	18.4	37.7	12.2	31.7	193
К-4	20.2	34.5	14.2	31.1	245
К-5	22.7	29.2	17.2	30.9	256

Таблица 5. Влияние температуры процесса на состав газообразных продуктов (x) превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на катализаторе К-5

Продукты	320°C	360°C	400°C	440°C
x , мас. %				
метан	0.3	0.4	0.9	1.8
этан	0.9	1.4	2.9	4.8
этилен	1.2	1.3	1.9	3.0
пропан	50.8	49.8	53.0	52.9
пропилен	3.5	3.8	4.1	6.1
<i>изо</i> -бутан	20.1	19.4	16.1	13.4
<i>n</i> -бутан	15.8	16.0	13.6	12.1
бутены	0.7	0.8	0.8	1.3
<i>изо</i> -пентаны	4.0	4.5	4.3	3.2
<i>n</i> -пентан	2.8	2.7	2.4	1.5

активность, что обусловлено наличием на их поверхности большого количества сильных кислотных центров. Срок службы таких цеолитов составляет 16–18 ч. Согласно данным термодесорбции, введение железа в структуру цеолита приводит к заметному снижению силы и концентрации преимущественно высокотемпературных кислотных центров. Поэтому представляло интерес рассмотреть влияние модифицирования цеолита железом на его каталитические свойства.

В табл. 4 приведены результаты исследований влияния концентрации вводимого в цеолит железа на состав продуктов конверсии метанола и срок его службы. Все катализаторы характеризуются высокой каталитической активностью, степень конверсии метанола составляет 100%. С ростом содержания железа в цеолите наблюдается повышение выхода олефинов, что объясняется снижением активности железосодержащих катализаторов во вторичных реакциях, к числу которых относится, например, реакция перераспределения водорода. Основными продуктами являются ароматические углеводороды C_6 – C_9 и *n*-алканы. С увеличением концентрации железа возрастает

выход алканов *изо*-строения. Ароматические соединения, содержание которых снижается с повышением концентрации железа, представлены в основном изомерами ксилола и толуолом.

Введение железа в цеолит приводит к увеличению срока его службы, и для катализатора, содержащего 2.13 мас. % Fe_2O_3 , он составляет 256 ч. При дальнейшем повышении содержания Fe_2O_3 в цеолите наблюдается снижение его каталитической активности и срока службы. Различие в каталитической активности и стабильности исследуемых образцов можно объяснить как изменением их кислотных характеристик, так и структурными изменениями, происходящими в результате изоморфного замещения кремния на железо в решетке цеолита. Введение железа в структуру цеолитного каркаса и одновременное снижение содержания алюминия приводит к уменьшению концентрации сильных кислотных центров, что подтверждается данными термодесорбции. В результате этого процесс конверсии метанола протекает в более мягких условиях, что приводит к повышению выхода низших олефинов и *изо*-алканов и снижению скорости закоксовывания поверхности катализатора.

Таким образом, оптимальная концентрация железа, введенного в цеолит на стадии гидротермального синтеза, составляет 2.13 мас. %. Срок стабильного действия образца К-5 увеличивается в 15 раз по сравнению с исходным НВКЦ. Для испытаний в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти был выбран цеолит (К-5), который показал высокую каталитическую активность и стабильность в конверсии метанола. На рис. 4 представлены результаты исследований влияния температуры процесса на выход и состав получаемых на катализаторе К-5 бензинов. Видно, что железоалюмосиликат, содержащий 2.13 мас. % Fe_2O_3 , характеризуется высокой каталитической активностью в облагораживании фракции (н.к. – 180°C) нефти. Так, уже при начальной температуре процесса (320°C) на нем образуется бензин с высоким октановым числом. С ростом температуры реакции в продуктах уменьшается количество *n*- и *изо*-алканов, нафтенов, алкенов и увеличивается концентрация ароматических углеводородов. При этом выход бензинов падает, а их октановые числа растут. В составе газообразных продуктов снижается содержание *n*-пентана и его изомеров и повышается концентрация алкенов, а количество низших алканов C_1 – C_4 изменяется незначительно (табл. 5). Основная доля образующихся алканов приходится на пропан и бутаны, а алкенов – на пропилен.

Синтезированный с бикарбонатом аммония и модифицированный железом на стадии гидротермального синтеза катализатор К-5 может быть использован в процессе получения высокоокта-

новых автобензинов из прямогонных бензиновых фракций нефти. Получаемый на нем бензин содержит относительно невысокое количество ароматических углеводородов, в том числе наиболее токсичного из них – бензола (1.4–4.5 об. % при 320–440°C), и большое количество *изо*-алканов C₅₊, являющихся высокооктановыми компонентами, и по основным эксплуатационным характеристикам отвечает требованиям отечественных стандартов, предъявляемым к высокооктановым бензинам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Князева Е.Е., Лимова Т.В., Мегедь Н.Ф. // Химия и технология топлив и масел. 1992. № 2. С. 14.
2. Успенская Л.А., Косолапова А.П., Кустов Л.М. // Там же. 1992. № 2. С. 18.
3. Князева Е.Е., Тельбиз Г.М., Мегедь Н.Ф., Лимова Т.В. // Там же. 1992. № 3. С. 15.
4. Коробицына Л.Л., Величкина Л.М., Антонова Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 60.
5. Восмеригов А.В., Ерофеев В.И. // Там же. 1995. Т. 69. № 5. С. 787.
6. Рябов Ю.В., Ерофеев В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 9. С. 1966.
7. Нефедов Б.К. // Химия и технология топлив и масел. 1992. № 3. С. 2.
8. Лимова Т.В. // Там же. 1992. № 2. С. 10.
9. Коробицына Л.Л., Барбашин Я.Е. Синтез на основе продуктов нефтехимии. Сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 1990. С. 314.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 543.257:547.944.7

КОНСТАНТЫ ПРОТОНИЗАЦИИ ДИТЕРПЕНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ

© 2002 г. Н. Н. Погодаева, Ц. Жапова, А. А. Семенов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Иркутский институт химии

Поступила в редакцию 29.05.2001 г.

Потенциометрическим титрованием хлорной кислотой в среде ацетонитрила определены концентрационные константы протонизации десяти дитерпеновых алкалоидов. На основании анализа полученных констант оценено влияние отдельных заместителей на основные свойства изученных алкалоидов.

Константы протонизации – важная физико-химическая характеристика дитерпеновых алкалоидов, имеющих широкий спектр фармакологической активности [1]. Однако в литературе имеются только разрозненные данные о константах протонизации этих оснований. Как правило, константы протонизации определяли для доказательства положения гидроксильных групп в молекулах аконитовых алкалоидов или продуктах их превращений. Эти константы трудно сравни-

вать, потому что их определяли в различных растворителях [2–7], иногда условия их определения не указаны [3, 5]. В качестве растворителя при титровании дитерпеновых алкалоидов использовали этанол [4], водно-спиртовые растворы [2, 6], воду [7].

В настоящей работе для оценки основных свойств азота пиперидинового кольца потенциометрическим титрованием хлорной кислотой в ацетонитриле определены константы протонизации ряда дитерпеновых оснований:

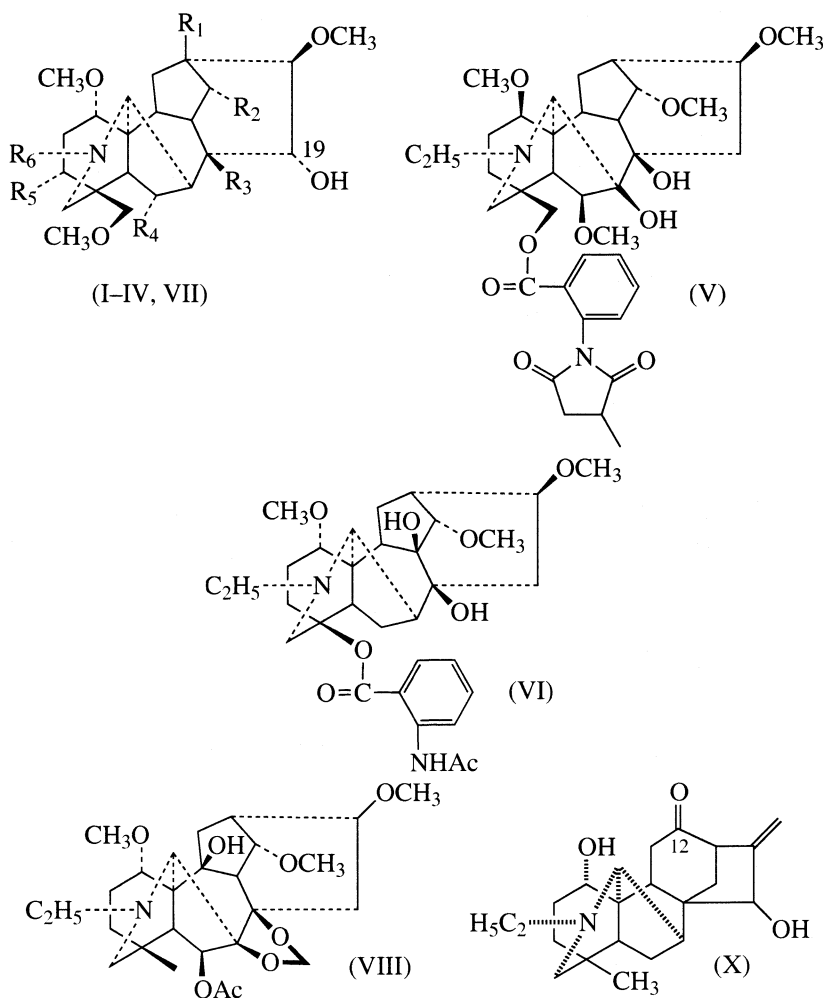


Таблица 1. Радикалы R₁–R₆ для соединений I–IV, VII

Соединение	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
I	ОН	ОВз	ОАс	ОСН ₃	Н	СН ₃
II	Н	ОН	ОН	Н	Н	СН ₃
III	ОН	ОВз	ОАс	ОСН ₃	ОН	С ₂ H ₅
IV	ОН	ОВз	ОАс	ОСН ₃	ОН	СН ₃
VII	Н	ОАс	ОН	Н	Н	С ₂ H ₅

Радикалы R₁–R₆ указаны в табл. 1. В соединениях II, VII вместо ОН-группы в положении 19 находится атом водорода. Строение соединения IX отличается от X тем, что к атому С12 вместо атома О присоединена ОН-группа. Ранее указанный растворитель был успешно использован нами при потенциометрическом титровании алкалоидов аконита байкальского с целью их количественного определения [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I, IV, IX, X были выделены из аконита байкальского, их физико-химические характеристики приведены в [9, 10]. Соединения II, III, V–VIII были любезно предоставлены М.С. Юнусовым, их физико-химические характеристики описаны в [11]. По данным потенциометрического титрования степень чистоты изученных алкалоидов составляет 93–95%. Титрование проводили при 25 ± 1 °С на ионметре универсальном ЭВ-74 с системой электродов стеклянный ЭСЛ-43-07 и хлорсеребряный ЭВЛ-1М-3. Последний заполняли раствором ацетонитрила, насыщенным хлористым серебром. Ацетонитрил очищали по методике [12]. Для титрования использовали 0.005 н. раствор НСlO₄, который готовили из хлорной кислоты (марки “х.ч.”). Нормальность титранта определяли по N,N-дифенилгуанидину (марки “ч.”). Расчет рК проводили по модифицированному уравнению Гендерсона [13]. Точку эквивалентности определяли графическим путем. Метрологические характеристики метода на примере аконитина: $n = 5$; $\Delta \bar{x} = 0.1$, $S = 0.1$, $P = 95$, $x \pm \Delta x = 17.8 \pm 0.1$. На рис. 1 представлены кривые титрования изученных алкалоидов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Константы протонизации (рK_a) исследованных алкалоидов представлены в табл. 2. Восемь из десяти алкалоидов, для которых измерены константы протонизации, основаны на гексациклическом C₁₉-скелете, а два – на C₂₀-скелете. Как видно из табл. 2, наибольшей основностью обладают гипаконитин (I) и талатизамин (II). Оба имеют одинако-

Таблица 2. Константы протонизации дитерпеновых алкалоидов

Алкалоид	рK _a	Алкалоид	рK _a
Гипаконитин (I)	18.3	Лаптаконитин (VI)	16.9
Талатизамин (II)	18.2	Кондельфин (VII)	16.0
Аконитин (III)	17.8	Эльделин (VIII)	15.9
Мезаконитин (IV)	17.3	Напеллин (IX)	16.7
Метилликаконитин (V)	17.1	Зонгорин (X)	16.1

вые заместители в кольце А, которые, вероятно, определяют их основность. Другие заместители расположены далеко от центра протонирования и не оказывают заметного влияния на рK_a.

Гидроксирование кольца А в положение 1 или 3 (соединения III, IV и VII) приводит к уменьшению основности алкалоидов структуры C₁₉ за счет образования Н-связи с атомом азота. Например, для пары гипаконитин (I)–мезаконитин (III) значение ΔрK = 1.0. Замена метоксильной группы в положении 1 (талатизамин II) на гидроксильную (кондельфин VII) приводит к уменьшению основности на 2.2 ед. рK. Замена метильной группы при азоте на этильную приводит к увеличению основности аконитина по сравнению с мезаконитином на 0.5 ед. рK.

Для алкалоидов, основанных на скелете C₂₀, заметное влияние на основность оказывает заместитель в положении 12. Замена карбонильной группы в этом положении в зонгорине (X) на гидроксильную приводит к увеличению основности напеллина (IX) на 0.6 ед. рK. На рис. 2 представлена зависимость рK_a изученных алкалоидов от их потенциалов полунейтрализации ΔE_{1/2} и рK_a. Видно, что зависимость линейна (коэффициент корреляции R = 0.996) с наклоном 60 мВ на единицу рK. Незначительное отличие наклона прямой от

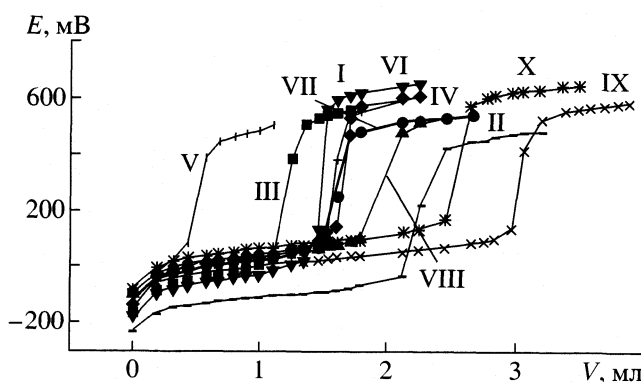


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования алкалоидов: I – гипаконитин, II – талатизамин, III – аконитин, IV – мезаконитин, V – метилликаконитин, VI – лаптаконитин, VII – кондельфин, VIII – эльделин, IX – напеллин, X – зонгорин.

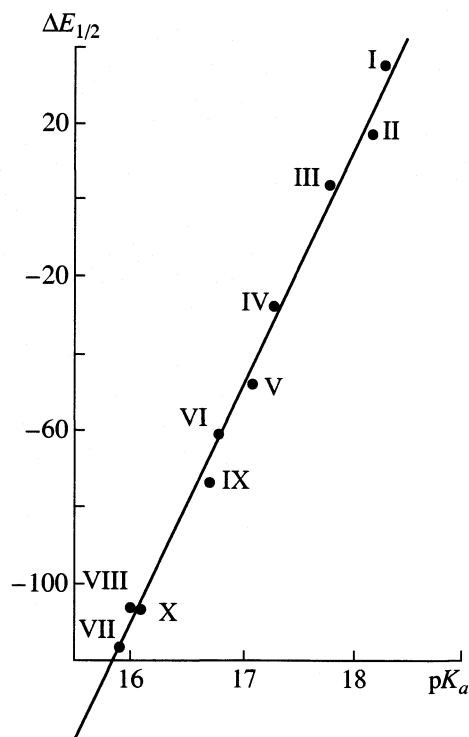


Рис. 2. Зависимость изменения потенциала полунейтрализации от pK_a дитерпеновых алкалоидов, I–X – см. рис. 1.

теоретического значения (59 мВ) свидетельствует об отсутствии факторов, осложняющих титрование алкалоидов в среде ацетонитрила [14], и о том, что он обладает дифференцирующим действием по отношению к дитерпеновым алкалоидам и может быть рекомендован для определения констант протонизации. Ацетонитрил прекрасно растворяет дитерпеновые алкалоиды, что служит еще одним аргументом в пользу данного растворителя. Поскольку при переходе от ацетонитрила к воде $\Delta pK = 8$, изученные алкалоиды должны иметь в воде значения pK_a в интервале от 10 до 8.

Полученные результаты могут быть использованы при выделении дитерпеновых алкалоидов из растений, для оценки их реакционной способности, а в совокупности с другими физико-химическими характеристиками (например, с коэффициентами распределения) для понимания механизма проникновения этих соединений к рецепторам и при исследовании взаимосвязи структура–активность.

Авторы выражают глубокую благодарность М.С. Юнусову за предоставленные образцы алкалоидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bisset N.G. // J. Ethnopharmacology. 1981. № 4. P. 247.
2. Anet R., Klayton D.W., Marion L. // Can. J. Chem. 1957. C. 35. № 4. P. 397.
3. Wiesner K., Ito S., Valenta Z. // Experimentia. 1958. V. 14. № 5. P. 167.
4. Mayer H., Marion L. // Can. J. Chem. 1959. V. 37. № 5. P. 856.
5. Кузовков А.Д., Платонова Т.Ф. // Журн. орган. химии. 1961. Т. 31. № 4. С. 1389.
6. Кузовков А.Д. // Там же. 1959. Т. 29. № 5. С. 1728.
7. Kolthoff J.M. // Biochem. Z. 1925. B. 162. S. 289.
8. Погодаева Н.Н., Жапова Ц., Семенов А.А. // Раст. ресурсы. 1997. № 1. С. 87.
9. Жапова Ц., Модонова Л.Д., Семенов А.А. // Химия природн. соединений. 1985. № 5. С. 717.
10. Жапова Ц., Модонова Л.Д., Семенова А.А. // Там же. 1986. № 3. С. 382.
11. Юнусов С.Ю. Алкалоиды. 3-е изд., испр. и доп. Ташкент: ФАН, 1981. С. 92, 97, 99, 101, 105, 110.
12. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А. Титрование неорганических и органических соединений в неводных растворах. М.: Изд-во МГУ, 1965. С. 61.
13. Шкодин А.М., Каркузани Л.И. // Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. № 12. С. 2795.
14. Быкова Л.Н. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 2. С. 224.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 546.681.19:541.67+541.123.2+621.315.592.4

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ZnSe–CdSe

© 2002 г. И. А. Кировская, Е. М. Буданова

Омский государственный технический университет

Поступила в редакцию 14.05.2001 г.

Исследованы кислотно-основные свойства поверхности твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Se$ и исходных бинарных полупроводниковых соединений (ZnSe, CdSe) с привлечением комплекса методов. Установлена природа кислотно-основных центров, оценены их сила и количественное содержание на образцах системы различного состава. Кислотно-основные свойства сопоставлены с каталитическими по отношению к реакции разложения пропанола-2. Отмечены сходство и различие в кислотно-основных и каталитических свойствах поверхности бинарных полупроводников и твердых растворов. Обнаружены специфические особенности твердых растворов, наиболее заметно проявляющиеся при установлении зависимостей “свойство–состав”.

Сравнительный анализ зависимостей “свойство–состав” (“величина адсорбции молекул-зондов–состав” и “концентрация парамагнитных центров–состав”, “рН изосостояния–состав” и “каталитическая активность–состав”) и обнаруженный определенный параллелизм между ними позволили не только подтвердить природу кислотно-основных центров и механизм соответствующих адсорбционнокаталитических процессов, но и наметить пути к поиску новых активных адсорбентов и катализаторов в [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые для исследований образцы представляли собой монокристаллы ZnSe (100), $Zn_xCd_{1-x}Se$ (100), CdSe (0001), выращенные из газовой фазы [2, 3], и порошки различной степени дисперсности ($s_{уд} = 0.91–1.41$ м²/г). Твердые растворы получали методом изотермической диффузии в эвакуированных запаянных кварцевых ампулах при температуре, ниже температуры плавления бинарных компонентов, и идентифицировали как твердые растворы замещения рентгенографическим, термогравиметрическим и денсиметрическим методами [4].

Адсорбцию молекул-зондов на кислотные (NH₃) и основные (CO₂) центры изучали волюмометрическим методом [5] в интервалах температур 233–473 К и давлений 9–130 Па. Термодесорбционные исследования проводили в режиме программированного нагрева, близкого к линейному, при 293–650 К с привлечением манометрической и масс-спектрометрической регистрации продуктов десорбции [6]. Кинетический анализ спектров термодесорбции базировался на модели дискретной неоднородности поверхностных центров с учетом адсорбционного предсостояния. Парамет-

ры десорбционных комплексов оптимизировали симплекс-методом [7].

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1306 с частотой клистрона 9.41 ГГц при 295 К (эталон – Cu²⁺ [5]), ИК-спектры Фурье – на спектрометре $\int ES-113$ фирмы Bruker с МСТ-детектором в области 800–4000 см^{–1}. Возможности такого прибора позволяли получать не только спектры пропускания, но и разностные спектры в шкале оптической плотности. Среднюю силу кислотно-основных центров поверхности оценивали путем определения рН изоэлектрического состояния в водной среде [8], их каталитическую активность (в реакции разложения изопропанола-2) – с привлечением методов механохимии и ИК-спектроскопии [6, 9, 10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Природа кислотно-основных центров на поверхности образцов системы ZnSe–CdSe различного состава одинакова (см., например, [11–13]). Селенид цинка, по сравнению с селенидом кадмия обладает более кислой поверхностью как в газовой, так и в водной средах. Обратимся к количественным характеристикам адсорбции и термодесорбции соответствующих зондов – основания (NH₃) и кислоты (CO₂), как критериям оценки концентрации и силы апротонных кислотных и основных центров поверхности.

При одинаковых условиях эксперимента (температура, начальное давление адсорбата) величина адсорбции аммиака (α_{NH_3}) на селениде цинка выше, чем на селениде кадмия (таблица, рис. 1). Емкость моно слоя (α_{max}) адсорбированного аммиака, рассчитанная по уравнению Лэнгмюра и опре-

Характеристики кислотно-основных свойств поверхности компонентов системы ZnSe–CdSe

Состав	$\alpha_{\text{NH}_3} \times 10^4$	$\alpha_{\text{CO}_2} \times 10^4$	$\alpha_{\text{mNH}_3} \times 10^4$	$\alpha_{\text{NH}_3}/\alpha_{\text{CO}_2}$	q_{NH_3}	q_{CO_2}	$E_d \text{ NH}_3$		$E_d \text{ CO}_2$		$\theta_0 \text{ NH}_3$	$\theta_0 \text{ CO}_2$	pH
							I	II	I	II			
ZnSe	3.4	0.09	6.3	37.8	55.4	6.9	60 66 ^a 66 ^a	80 70 ^a 84 ^a	60 58 ^a 69 ^b	87 70 ^a 123 ^b	0.61 21 ^a 104 ^a	0.68 2.2 ^a 2.9 ^a	8.05
ZnSe–CdSe 3 : 1	11.4	0.15	21.2	76.0	69.1	20.2	68	78	63	82	0.44	0.29	7.90
ZnSe–CdSe 1 : 1	2.5	0.40	3.9	6.3	8.2	14.6	60	80	61	82	0.23 12.3 ^a	0.26	7.80
ZnSe–CdSe 1 : 3	1.2	0.18	5.4	6.7	30.0	4.1	62	84	62	89	0.32	0.11	7.53
CdSe	0.7	0.34	3.2	2.1	18.1	2.6	61 ^a 61 ^b	70 ^a 64 ^b	66 ^a 63 ^b	96 ^a 102 ^b	0.15 8 ^a 20.5 ^b	1.0 3.6 ^a 3.7 ^b	8.90

Обозначения: α' – величина адсорбции при 295 К и $p \sim 60$ Па, ммоль/м²; α_{m} – емкость монослоя, рассчитанная по уравнению Лэнгмюра, ммоль/м²; q – теплота адсорбции при 273–323 К и $\alpha = 0.5 \times 10^{-4}$ ммоль/м², рассчитанная по уравнению Лэнгмюра, кДж/моль; E_d – энергия активации десорбции, кДж/моль (I и II – номера фаз) с моно- (^a) и поликристаллов (^b); θ_0 – начальное заполнение поверхности, отн. ед.; pH – pH изосостояния.

деляющая предельную концентрацию поверхностных кислотных центров, для ZnSe и CdSe составляет соответственно 6.3×10^{-4} и 3.2×10^{-4} ммоль/м². В обратном соотношении находятся величины адсорбции диоксида углерода ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CdSe}}/\alpha_{\text{CO}_2/\text{ZnSe}} = 1.54$), не превышающие 9×10^{-5} ммоль/м² на CdSe и 5×10^{-5} ммоль/м² на ZnSe (таблица, рис. 1). Предельную концентрацию центров адсорбции CO₂ (емкость монослоя) не удалось оценить из-за сложного характера изотерм адсорбции. Последний обусловлен двойственным электронным проявлением (в зависимости от условий) молекул адсорбата CO₂ и возможным наличием латеральных взаимодействий в адсорбированном слое, несмотря на малую степень заполнения поверхности [14].

В пользу большей кислотности поверхности ZnSe, по сравнению с поверхностью CdSe, свидетельствуют также соотношение величин адсорбции зондов – аммиака и диоксида углерода ($\alpha_{\text{NH}_3}/\alpha_{\text{CO}_2} = 37.8$ на ZnSe и 2.1 на CdSe) и суммарные величины начального заполнения поверхности ($\theta_{01} + \theta_{02}$), полученные при изучении термодесорбции этих же зондов как с моно-, так и поликристаллов ZnSe, CdSe (таблица). О силе электронодонорных и электроноакцепторных центров поверхности судили по величинам теплот адсорбции (q) и энергии активации десорбции (E_d). Теплоты адсорбции аммиака (q_{NH_3}), при существенной их зависимости от температуры, степени заполнения поверхности, всегда выше на селениде цинка, не-

жели на селениде кадмия. Так, при увеличении α_{NH_3} от 0.1 до 1.0 ммоль/м² они принимают значения от 101 до 21 на ZnSe и от 54 до 10 кДж/моль на CdSe (таблица).

В связи с двойственным проявлением диоксида углерода как адсорбата (на различных образцах и в разных температурных условиях меняется соотношение донорной и акцепторной форм), величины q_{CO_2} не могут служить однозначным критерием силы основных центров. Наиболее корректной является оценка силы кислотно-основных центров по величинам энергии активации десорбции E_d , позволяющим судить о прочности каждой адсорбционной формы в отдельности. Из сравнения величин E_{dI} и E_{dII} (I и II – номера фаз) следует, что на поверхности как моно-, так и поликристаллических образцов ZnSe сила кислотных центров выше, а основных ниже, чем на поверхности аналогично приготовленных образцов CdSe.

Большую кислотность поверхности селенида цинка, по сравнению с поверхностью селенида кадмия, можно связать с характеристиками электронодонорных и электроноакцепторных свойств металлических атомов: величины первых потенциалов ионизации I_1 и электростатических потенциалов e/r для атомов Zn и Cd составляют соответственно 9.39, 8.99 и 2.4, 2.0 эВ. При образовании изовалентных твердых растворов и статистическом замещении в кристаллической решетке одного катиона другим логично было бы ожидать линейного или плавного изменения объемных и по-

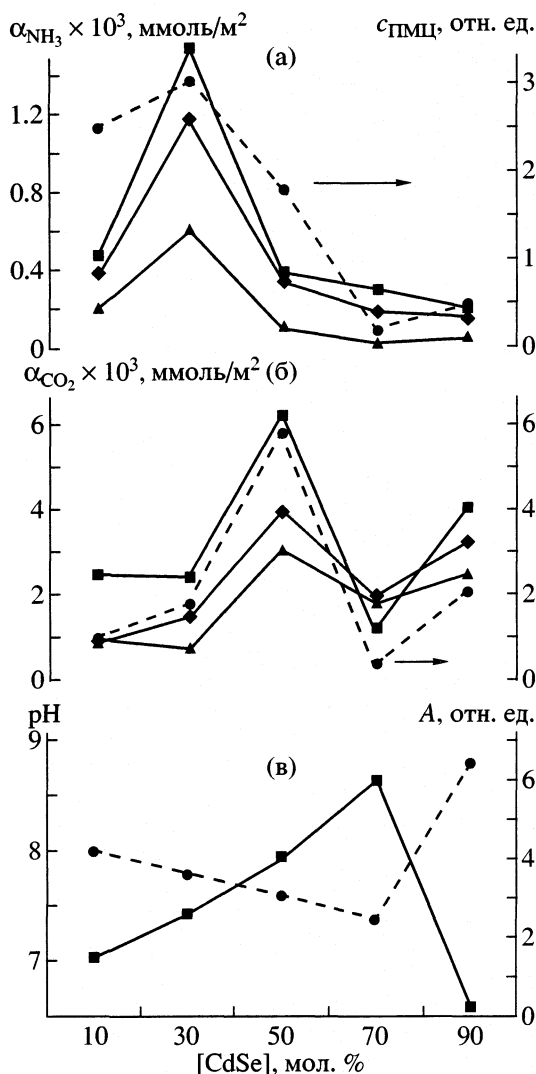


Рис. 1. Диаграммы “поверхностное свойство–состав” системы ZnSe–CdSe. Величины адсорбции NH_3 и CO_2 (α) при $p_0 \sim 60$ Па и 250 (а), 295 (б), 373 К (в); $c_{\text{ПМЦ}}$ – концентрация парамагнитных центров при 295 К; pH – pH изоэлектрического состояния; А – относительная каталитическая активность в реакции дегидратации пропанола-2 при 295 К.

верхностных свойств. Однако в данном случае, за исключением удельной поверхности, изученные свойства с составом изменяются экстремально (рис. 1). Так, по отношению к аммиаку наибольшей адсорбционной активностью и соответственно наибольшей концентрацией льюисовских кислотных центров отличается твердый раствор состава $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Se}$. На нем обнаружена также максимальная сила кислотных центров, о чем свидетельствуют величины E_d и q_{NH_3} .

Наибольшая адсорбционная активность по отношению к CO_2 приходится на эквимоллярный твердый раствор ($\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}$). Подобное отмеча-

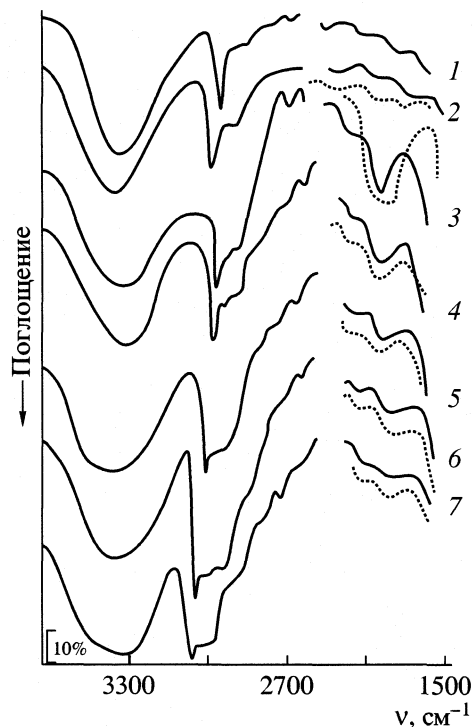


Рис. 2. ИК-спектры пропанола-2: 1 – чистого; сплошная линия – после его контакта с поликристаллами компонентов системы ZnSe–CdSe, пунктирная – после диспергирования в нем этих поликристаллов: CdSe (2), $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Se}$ (3), $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.70}\text{Se}$ (4), $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{Se}$ (5), $\text{Zn}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Se}$ (6), ZnSe (7).

ется и для прочности связи (величин E_d , q_{NH_3}) с небольшим “запаздыванием” по составу. Экстремально изменяется также средняя сила кислотных центров Бренстеда, играющих определяющую роль при низкотемпературной адсорбции в водных растворах: по убыванию силы образцы системы ZnSe–CdSe располагаются в ряд: $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$ (таблица, рис. 1), т.е. наиболее кислой является поверхность твердого раствора состава $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Se}$.

При сопоставлении результатов определения pH изоэлектрического состояния поверхности образцов системы ZnSe–CdSe с результатами [13] обращает на себя внимание удовлетворительное согласие величин для ZnSe (pH 8.05 и 8.1) и некоторое их расхождение для CdSe (9.3 и 8.9 ед. pH). Последнее обстоятельство можно объяснить обнаруженной нами для образцов гексагональной модификации (решетка вюрцита) зависимостью величины pH изоэлектрического состояния поверхности от степени дисперсности. Так, при переходе от грубодисперсного (размер зерен более 100 мкм) к тонкодисперсному (размер зерен менее 50 мкм) образцу CdSe величина pH изоэлектрического состояния поверхности уменьшается (кислотность растет) от 9.0 до 8.85. Это не прису-

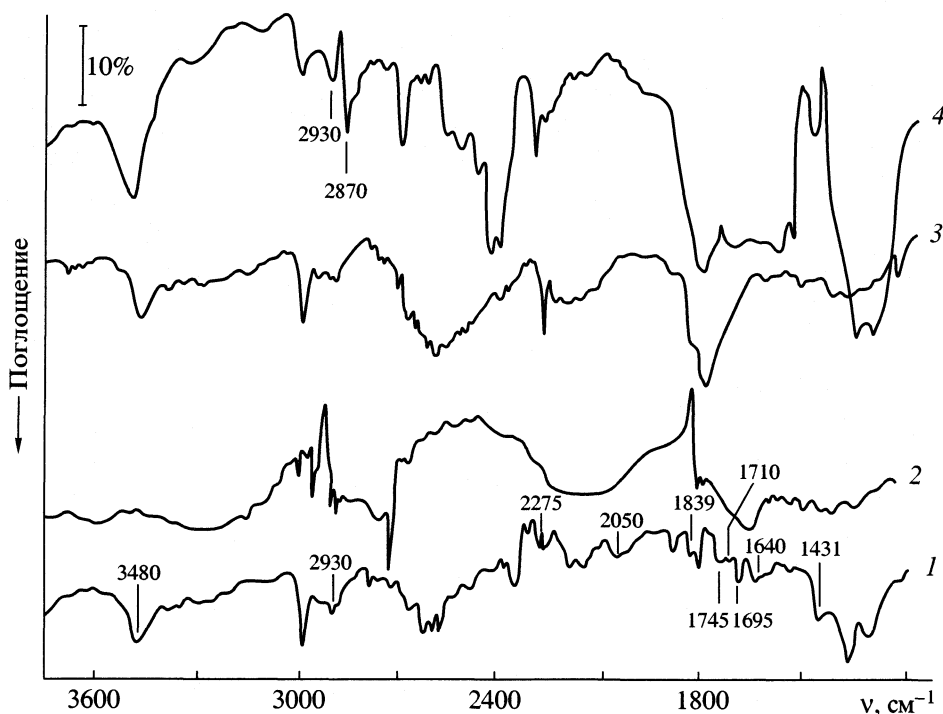


Рис. 3. ИК-спектры систем: пропанол-2 – $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Se}$ после диспергирования (1), пропанол-2 + 5 об. % H_2O (2), пропанол-2 + 5 об. % ацетона (3) и чистого пропанола-2 (4).

ще образцам, кристаллизующимся в кубической структуре сфалерита. Не влияет степень дисперсности и на характер концентрационной зависимости средней силы кислотно-основных центров (рис. 1). Аналогично изменяется с составом и каталитическая активность в реакции разложения пропанола-2 (рис. 1), о которой судили по изменению интенсивности соответствующих полос поглощения в ИК-спектрах.

Сравнительный анализ ИК-спектров чистого пропанола-2, после его 30-ти мин контакта с поликристаллами и после диспергирования в нем таковых (рис. 2) позволяет выделить следующие моменты. Отсутствие во всех случаях полос поглощения групп SeO_4^{2-} , MeOH , Cd^{2+} , Zn^{2+} свидетельствует о ничтожно малой растворимости образцов в изопропиловом спирте. После диспергирования в ИК-спектрах всех образцов, за исключением селенида кадмия, появляется новая полоса поглощения с максимумом при 1650 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям ОН-групп образующейся воды ($\delta_{\text{ОН}}$) и одновременно уменьшается интенсивность поглощения в области $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям ОН-групп пропанола-2. Различная интенсивность полосы поглощения деформационных колебаний воды (1650 см^{-1}) указывает на неодинаковую относительную каталитическую активность образцов системы $\text{ZnSe}\text{--}\text{CdSe}$ различного состава. Она возрастает по мере перехода от ZnSe к

твердым растворам с наибольшим содержанием CdSe . Последний каталитического действия практически не обнаружил, что подтверждает и хроматографический анализ: хроматограммы изопропанола-2 после его контакта с моно-, поликристаллами CdSe и после их диспергирования в нем не содержат продукты разложения.

По сравнению с порошками, при измельчении поликристаллических слитков влияние механохимического воздействия на поверхностную активность заметно. В таком случае свежееобразованная поверхность может даже изменить направление реакции. Так, при измельчении слитка твердого раствора $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Se}$ в ИК-спектре (рис. 3), наряду с полосой поглощения 1645 см^{-1} ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$), появляются полосы поглощения 1695 (отвечающая валентным колебаниям групп $>\text{C}=\text{O}$ связанных водородной связью молекул ацетона – продукта дегидрирования изопропанола-2), 1638 и 1830 см^{-1} , соответствующие колебаниям групп $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ молекул пропилена [9, 10]. При этом значительно уменьшается интенсивность широкой полосы поглощения в области $3450\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями ОН-групп пропанола-2, и ослабевают полосы поглощения 2930 , 2870 см^{-1} , отвечающие $\nu_{\text{ас}}$ и $\nu_{\text{с}}$ изопропиловой группы – CH_3 , свидетельствуя об изменении концентрации исходного реагента (пропанола-2).

Были обнаружены и другие продукты взаимодействия в системах “изопропанол-2–диспергируемый полупроводник”. Об этом свидетельствует появление в ИК-спектре (рис. 3) полос поглощения 2280–2300, 1990–2080, 1795, 1710, 1431, 1055 см^{-1} , отвечающих соответственно валентным колебаниям связей Se–H, C=O (в карбонилах металлов), CdH^+ , Zn–H, Cd–H, Se–O [6, 9, 10, 14]. Причина экстремального характера изменения адсорбционных, кислотно-основных и каталитических свойств с составом в рядах твердых растворов алмазоподобных полупроводников может быть заключена в различной степени упорядоченности, дефектности структуры и соответственно неодинаковом координационном окружении поверхностных атомов, что не может не сказаться на количестве активных центров и прочности адсорбционных связей [4, 15].

При детализации причин экстремальных эффектов полезным остается установление частных корреляций между зависимостями “свойство–состав”. В рассматриваемом случае особо следует выделить корреляции между зависимостями “величина адсорбции–состав” и “концентрация ПМЦ–состав”; “каталитическая активность–состав” и “рН изоэлектрического состояния–состав” (рис. 1). Их наличие подтверждает поверхностное происхождение сигналов ЭПР при контакте образцов с газами, участие парамагнитных центров и кислотных центров Бренстеда в адсорбционном и каталитическом взаимодействиях. Такие взаимосвязи могут оказаться полезными при выявлении составов твердых растворов, являющихся активными адсорбентами и катализаторами, не проводя трудоемких адсорбционно-каталитических измерений [1, 4, 6]. Обнаруженные наиболее поверхностно-активные твердые растворы системы ZnSe–CdSe перспективны как материалы для высокочувствительных сенсоров – датчиков на NH_3 и CO_2 , а также как катализаторы реакций, протекающих по донорно-акцепторному механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская И.А. // Изв. РАН. Неорган. материалы, 1994. Т. 30. № 2. С. 147.
2. Акимов И.В., Дубенкова А.В., Козловский В.И. и др. // Квант. электроника. 1982. Т. 9. № 10. С. 2099.
3. Ахекян А.М., Козловский В.И., Коростелин П.В. и др. // Там же. 1985. Т. 12. № 5. С. 1113.
4. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: ТГУ, 1984. 160 с.
5. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: ИГУ, 1995. 300 с.
6. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: ИГУ, 1988. 220 с.
7. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 564 с.
8. Майдановская Л.Г. Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Изд-во АН Каз. ССР, 1963. С. 212.
9. Кировская И.А., Хомич В.А. Исследование каталитической активности соединений InX в реакции разложения изопропилового спирта. Черкассы, 1986. 6 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ. № 142 хп-86.
10. Кировская И.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 920.
11. Кировская И.А., Буданова Е.М., Юрьева А.В., Трунов С.Н. // Матер. VII Всесоюз. конф. “Химия, физика и техническое применение халькогенидов”. Ужгород: УжГУ, 1988. Т. 1. С. 57.
12. Кировская И.А., Даньшина В.В., Буданова Е.М. // Там же. С. 63.
13. Кировская И.А. // Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 9. С. 1472.
14. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: ИГУ, 1984. 186 с.
15. Кировская И.А. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 194.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.7

ХИМИЧЕСКИЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ГИДРОХИНОНА
В ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

© 2002 г. У. Г. Магомедбеков

Дагестанский государственный университет, Махачкала

Поступила в редакцию 11.07.2001 г.

Приведены результаты по исследованию новых химических колебательных процессов, реализующихся при окислении гидрохинона в присутствии окисгенированных комплексов железа(II) с диметилглиоксимом и аденином в гомогенной среде. Определены пределы концентраций реагента и катализатора, pH и температуры, при которых возникают концентрационные колебания. На основе преобразования Фурье и реконструкции динамики по временной последовательности данных определены частоты колебаний, а также размерности фазового пространства и аттрактора. Рассмотрен возможный механизм протекания процессов и составлена математическая модель, описывающая их кинетику. Проведен качественный анализ и численное решение системы дифференциальных уравнений, моделирующих кинетику реакций. Определены характер стационарного состояния и возможность бифуркации. Показано, что математическая модель удовлетворительно описывает протекающие в системе процессы.

Известно [1], что в гомогенных каталитических системах могут реализоваться сложные режимы превращения промежуточных соединений, определяющие хаотическую пространственно-временную динамику химических превращений. При определенных условиях такая динамика может носить колебательный характер. В данной работе обнаружен колебательный режим протекания процессов окисления гидрохинона (QH₂) в присутствии окисгенированных комплексов железа(II) (Fe_kO₂²⁺) с диметилглиоксимом (ДМГ) и аденином (Adn) в гомогенной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы реагентов готовились растворением точной навески QH₂, Adn и FeSO₄ · 7H₂O (ч. д. а.) в бидистиллированной воде, а в случае с ДМГ – в этаноле. Величину pH в системе устанавливали при помощи трис-буфера и контролировали при помощи иономера ЭВ-74. Катализатор (kt) в виде комплекса железа(II) с ДМГ и Adn готовили в соответствии с [2] при молярном соотношении Fe(II) : ДМГ : Adn = 1 : 2 : 1, а оксигенацию субстрата проводили пропусканием молекулярного кислорода или воздуха через раствор; для каждой серии опытов использовали свежеприготовленный раствор оксигенированного комплекса [Fe(II)–ДМГ–Adn–O₂]. Исследование проводилось в стеклянном реакторе, состоящем из двух ячеек цилиндрической формы, соединенных между собой электролитическим ключом (насыщенный раствор KCl), и помещенном в ультратермостат (точность ±0.1°C); объем реакционной смеси соответство-

вал 20 см³. Концентрационные колебания в системе регистрировались при измерениях потенциала точечного платинового электрода относительно хлорсеребряного в течение времени.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленная на рис. 1 типичная кривая изменения относительного потенциала от времени при окислении гидрохинона в присутствии Fe(II)–ДМГ–Adn–O₂ демонстрирует колебательный характер исследуемого процесса.

Было изучено влияние концентрации реагента (R) и катализатора, температуры и pH среды на основные характеристики (амплитуды и частоты колебаний, индукционный период) осцилляций. Результаты этих исследований представлены в таблице.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что для изучаемой системы характерно наличие индукционного периода – времени выхода реакции на колебательный режим, что, в свою очередь, указывает на автокаталитический характер протекающих процессов. Вместе с этим однозначных зависимостей основных характеристик (индукционных периодов, амплитуд и частот колебаний) от концентрации реагента и катализатора, pH и температуры не наблюдаются. Обнаружено, что концентрационные колебания при окислении гидрохинона в присутствии оксигенированных комплексов железа(II) с ДМГ и Adn в гомогенных средах наблюдаются при: $c_R = 10^{-2}$ – 10^{-4} моль/л, $c_{kt} = 10^{-4}$ – 10^{-5} моль/л, pH 10.5–11.5 и

Основные характеристики окисления гидрохинона

C	α , мВ	τ , мин	d	ν_1 , ч ⁻¹	ν_2 , ч ⁻¹
$C = c_R \times 10^2$, моль/л; $c_{kt} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; $t = 55^\circ\text{C}$; pH 11					
0.375	20 ± 2	6 ± 2	3.4	1.17	4.69
0.50	25 ± 3	9 ± 2	4.0	1.17	
0.625	30 ± 3	9 ± 2	4.0	1.17	2.34
0.75	20 ± 2	12 ± 3	3.8	1.76	4.69
1.00	15 ± 2	10 ± 3	4.0	1.17	2.34
1.25	15 ± 2	10 ± 3	3.9	1.76	4.69
1.50	15 ± 2	10 ± 3	4.0	3.52	4.69
$C = c_{kt} \times 10^5$ моль/л; $c_R = 6.25 \times 10^{-3}$ моль/л; $t = 55^\circ\text{C}$; pH 11					
1.00	15 ± 2	5 ± 1	4.0	1.76	4.69
2.50	20 ± 2	11 ± 3	4.0	1.17	3.52
5.00	25 ± 3	11 ± 3	3.6	1.17	
7.50	26 ± 3	10 ± 3	3.9	3.52	4.69
10.0	30 ± 3	9 ± 2	4.0	1.17	2.34
12.5	12 ± 2	7 ± 2	4.0	3.52	5.86
$C = t$, °C; $c_R = 6.25 \times 10^{-3}$ моль/л; $c_{kt} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; pH 11					
45	15 ± 2	7 ± 2	3.8	1.17	
50	15 ± 2	9 ± 2	4.0	0.59	
55	30 ± 3	9 ± 2	4.0	1.17	2.34
60	25 ± 3	4 ± 1	3.9	1.17	3.52
65	25 ± 3	3 ± 1	3.4	3.52	4.69
70	21 ± 2	3 ± 1	4.0	1.17	2.05
$C = \text{pH}$; $c_R = 6.25 \times 10^{-3}$ моль/л; $c_{kt} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; $t = 55^\circ\text{C}$					
10.5	12 ± 3	10 ± 3	4.0	3.52	5.86
11	30 ± 5	9 ± 2	4.0	0.59	1.17
11.5	30 ± 2	5 ± 1	3.9	0.88	1.46

Обозначения: α – амплитуда колебания, τ – индукционный период, ν_1 и ν_2 – частоты колебаний.

$t = 37\text{--}75^\circ\text{C}$. Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать заключение о том, что обнаружена не описанная ранее колебательная химическая реакция, протекающая в гомогенной каталитической среде.

В результате эксперимента по колебательным процессам получают временной ряд в виде зависимости определенного сигнала от времени. Одной из основных задач в исследовании такого типа процессов является определение того, какого рода временной эволюцией обусловлен этот сигнал. Существует несколько способов, позволяющих идентифицировать динамический режим и устанавливать его характеристики [3, 4]. Одним из приемов, использованных при выполнении настоящей работы, является метод, основанный на дискретном преобразовании Фурье [3].

Анализ фурье-преобразования временного ряда

При интерпретации экспериментальных результатов важно выяснить, какая информация о сигнале $x(t)$ содержится в спектре мощности, т.е. в зависимости $|\hat{x}_k|^2$ от частоты ν ($\nu = k\Delta t$). На практике такая последовательность чисел конечна, содержит n значений и ограничена общей продолжительностью эксперимента $t_{\max} = n\Delta t$.

Спектр функции Фурье, квазипериодической по времени, в общем случае имеет довольно сложный вид. Поэтому при объяснении тех или иных экспериментальных фактов прибегают к определенным упрощениям. В частности, когда квазипериодический сигнал $x(\omega_1 t, \dots, \omega_r t)$ является суммой периодических функций

$$x(\omega_1 t, \dots, \omega_r t) = \sum_{i=1}^r x_i(\omega_i t), \quad (1)$$

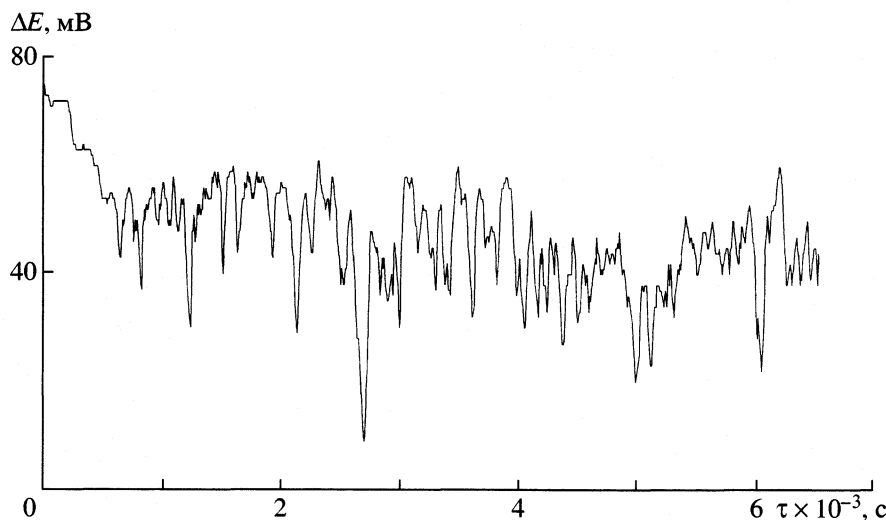


Рис. 1. Зависимость относительного потенциала процесса окисления гидрохинона от времени ($c_R = 6.25 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{kt} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л, $t = 55^\circ\text{C}$, pH 11).

то спектр мощности представляется в виде суммы q спектров каждой из функций $x_i(\omega; t)$. Следовательно, суммарный спектр Фурье квазипериодической функций $x(t)$, нелинейно зависящей от периодических функций переменных $\omega_i t$, будет состоять из множества пиков на частотах $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_q$ и их гармониках, т.е. он содержит компоненты со всеми частотами вида: $|m_1\nu_1 + m_2\nu_2 + \dots + m_q\nu_q|$, где m_i – небольшие целые числа.

Такого типа анализ был проведен для всех временных зависимостей, полученных в работе. Спектр мощности, соответствующий случаю приведенному на рис. 1 представлен на рис. 2, а выделенные в результате данного анализа основные частоты для всех систем даны в таблице. Как показывают эти результаты, в большинстве случаев реализуется двухчастотный режим колебаний. Полученные результаты позволяют сделать следующие заключения: а) наблюдаемые осцилляции являются следствием протекания процесса окисления гидрохинона в колебательном режиме, т.е. указывают на детерминированный характер периодических явлений; б) в рассматриваемых системах число основных частот соответствует двум, следовательно, колебаниям подвергаются как минимум два компонента (исходные вещества, интермедиаты или продукты) реакционной смеси.

Вместе с тем, Фурье преобразование не позволяет произвести различие между динамическим хаосом и случайным сигналом. Это ограничение рассматриваемого подхода вынуждает обратиться к другим существующим методам, которые позволяют охарактеризовать особенности динамики протекающих процессов [4].

Восстановление аттрактора по временной последовательности данных

Анализ динамических особенностей изучаемых систем проводили на основе корреляционной функции аттрактора в виде [4]:

$$c(r) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \theta(r - |X_i - X_j|), \quad (2)$$

где $\theta(x)$ – функция Хевисайда, равная по определению единице при положительных и нулю при остальных значениях x ; отклонение $c(r)$ от нуля служит мерой влияния точки X_i на положение других точек. Размерность аттрактора d (нижняя граница) при сравнительно малых r дается наклоном зависимости $\ln c(r)$ от $\ln r$ в определенном диапазоне r :

$$\ln c(r) = d \ln r. \quad (3)$$

Исходя из полученных экспериментально временных рядов, построена корреляционная функция для всех исследованных систем и условий проведения эксперимента при последовательно возрастающей размерности фазового пространства $n = 2-7$. Полученные зависимости представлены на рис. 3. Используя полученные значения размерностей аттрактора, построены зависимости этих величин от размерности фазового пространства. Типичный график этой зависимости приведен на рис. 4. Обработка экспериментальных данных для всех случаев показала, что величины размерностей аттрактора d не зависят от размерности фазового пространства n при $n \geq 5$ и принимают значения 3.4–4.

Таким образом, полученные при помощи корреляционной функции аттрактора результаты

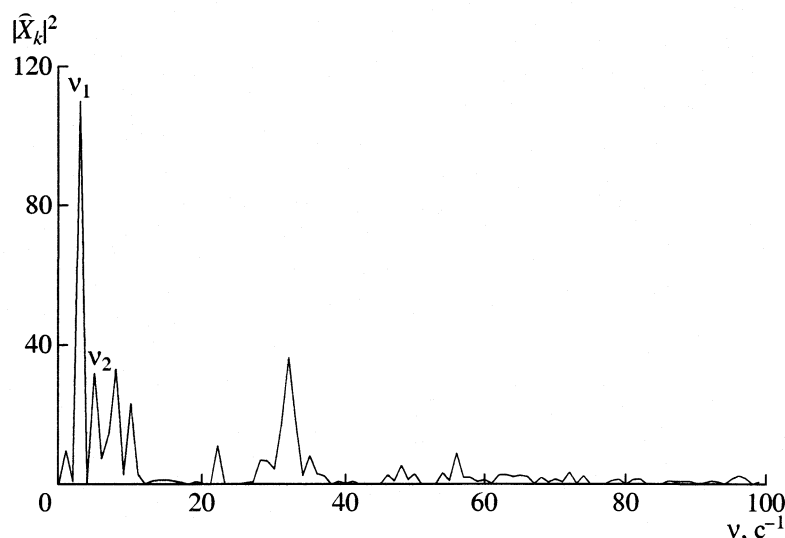


Рис. 2. Спектр мощности временного ряда (условия см. рис. 1).

анализа временных рядов подтверждают сделанное ранее заключение о проявлении детерминистской динамики при исследуемых каталитических процессах. Вместе с этим величины размерностей аттрактора свидетельствует о возможности реализации, наряду с регулярными колебаниями, и динамического хаоса. Значения же размерностей фазового пространства для всех исследованных случаев соответствует пяти. Это, в свою очередь, указывает на то, что в исследуемых системах при моделировании кинетических закономерностей необходимо учитывать число компонентов реакционной смеси, равное пяти.

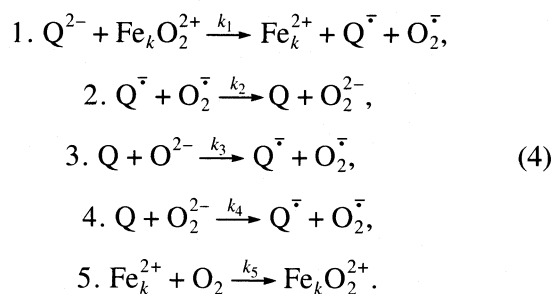
Анализ математической модели

Важной составной частью при интерпретации экспериментальных данных, характеризующихся нетривиальной динамикой, является проблема построения и анализа математических моделей динамики химических процессов [5, 6].

Выбор модельного механизма при окислении гидрохинона в присутствии окисгенированных комплексов железа(II) проводили на основе литературных данных [7–9], исходя из следующих соображений: а) процесс проводился при pH~11, в этих условиях гидрохинон находится преимущественно в форме Q^{2-} [7]; б) возможность образования анион-радикалов типа $Q^{\cdot -}$ и $O_2^{\cdot -}$ подтверждается данными [8]; в) заключение о том, что именно связанный в окисгенированный комплекс кислород выступает в качестве окислителя, сделано в [9]; г) имеющаяся информация об обратимом взаимодействии кислорода с рассматриваемым типом координационных соединений [9] подтверждена также нами опытным путем [2]; д) анализу под-

вергаются результаты по концентрационным колебаниям, полученные до начала процессов полимеризации промежуточных продуктов превращения гидрохинона в исследуемой системе.

С учетом этих предположений схему процесса окисления гидрохинона можно представить в виде:



При анализе данной схемы был учтен тот факт, что на основе реконструкции динамики по временной последовательности данных было по-

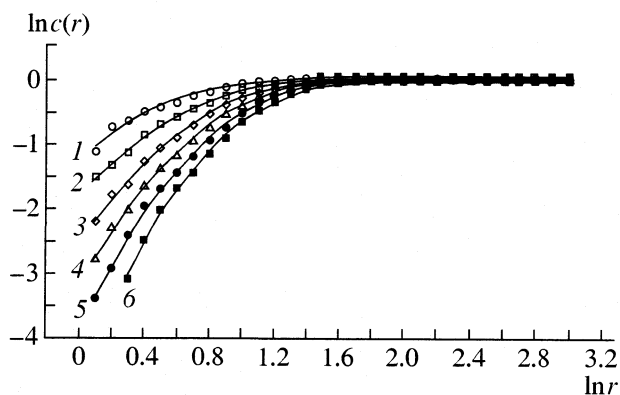


Рис. 3. Зависимости $\ln c(r)$ от $\ln r$ при $n = 2$ (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5), 7 (6) (условия см. рис. 1).

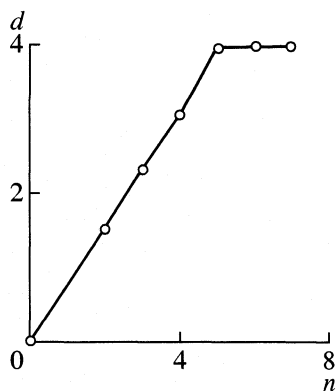


Рис. 4. Зависимость d от n (условия см. рис. 1).

лучено, что количество компонентов, которое необходимо учитывать при рассмотрении кинетики протекающих процессов, соответствует пяти. Ограничением при составлении математической модели было и то, что постоянство концентрации частиц O_2^{2-} определяется обратимостью реакций их образования (реакции 2 и 4 в кинетической схеме), так что $d[O_2^{2-}]/dt \cong 0$ и величина $[O_2^{2-}]$ постоянна.

Поэтому число кинетических уравнений уменьшается до трех, и соответствующая система дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned} dC_x/d\tau &= k_1 c_b (c_a - c_x - c_z) - k_2 c_x c_y + \\ &+ 2k_3 c_z (c_a - c_x - c_z) - k_4 c_z, \\ dc_y/d\tau &= k_1 c_b (c_a - c_x - c_z) - k_2 c_x c_y + k_4 c_z, \\ dc_z/d\tau &= k_2 c_x c_y - k_3 c_z (c_a - c_x - c_z) - k_4 c_z, \end{aligned} \quad (5)$$

где $c_x = [Q^-]$, $c_y = [O_2^{2-}]$, $c_z = [Q]$, c_a и c_b – исходные концентрации реагента и катализатора соответственно, τ – время.

С целью установления характерных особенностей поведения обсуждаемой динамической системы был проведен качественный анализ рассматриваемой динамической системы. Для решения поставленной задачи система уравнений приводилась к безразмерному виду. С этой целью введены обозначения: $x = \omega c_x$, $y = \eta c_y$, $z = \gamma c_z$, $t = \delta \tau$, $a = c_a$, $b = c_b$; значения ω , η , γ и δ выбраны таким образом, чтобы полученные уравнения принимали наиболее простой вид. После введения обозначений $\omega = k_3/k_1$, $\eta = k_2/k_3$, $\gamma = k_4/k_1$, $\delta = k_4$, $\varepsilon = k_4/k_3$, $\varepsilon' = k_1 k_2/k_3 k_4$, $\mu = k_1/k_3$, $\rho = k_1/k_4$, $\xi = k_1 k_3/k_4^2$, соотношения (5) принимают вид:

$$dx/dt = [(a - \mu x - \rho z)b - xy +$$

$$\begin{aligned} &+ 2(\rho \mu^{-1} a - \rho x - \xi z)z + z]/\varepsilon, \\ dy/dt &= [(a - \mu x - \rho z)b - xy + z]/\varepsilon', \\ dz/dt &= xy - (\rho \mu^{-1} a - \rho x - \xi z)z - z. \end{aligned} \quad (6)$$

Данная система уравнений моделирует реакцию в реакторе с полностью загруженной активной зоной, т.е. без подачи в реакционную среду и отвода из нее соответствующих компонентов.

При анализе такого типа систем уравнений в первую очередь необходимо определить число и тип стационарных состояний системы. Решая систему алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} &(a - \mu x - \rho z)b - xy + \\ &+ 2(\rho \mu^{-1} a - \rho x - \xi z)z + z = 0, \\ &(a - \mu x - \rho z)b - xy + z - 2\sigma y^2 = 0, \\ &xy - (\rho \mu^{-1} a - \rho x - \xi z)z - z = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

можно показать, что неподвижная (стационарная) точка является единственной и имеет координаты

$$\bar{x} = a/\mu, \quad \bar{y} = 0, \quad \bar{z} = 0. \quad (8)$$

Характеристический многочлен в линейном приближении для рассматриваемого случая [5] имеет вид:

$$\begin{vmatrix} b\mu - \lambda & a/\mu & b\rho - 1 \\ b\mu & a/\mu - \lambda & b\rho - 1 \\ 0 & -a/\mu & 1 - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (9)$$

а коэффициенты характеристического уравнения $\lambda^3 + A_1 \lambda^2 + A_2 \lambda + A_3 = 0$ с учетом (9) представляются как

$$\begin{aligned} A_1 &= -(b\mu + a/\mu + 1); \\ A_2 &= (ab\rho/\mu + b\mu + 2ab); \quad A_3 = -2ab^2\rho. \end{aligned} \quad (10)$$

Для определения устойчивости особой точки воспользуемся критерием Раунса–Гурвица [5, 6]. С этой целью составим матрицу из коэффициентов характеристического уравнения (9) в виде:

$$\begin{bmatrix} A_1 & 1 & 0 \\ A_3 & A_2 & A_1 \\ 0 & 0 & A_3 \end{bmatrix} \quad (11)$$

В обсуждаемом случае $\Delta_1 = A_1 < 0$; $\Delta_2 = A_1 A_2 - A_3 < 0$; $\Delta_3 = A_3 \Delta_2 > 0$, т.е. особая точка относится к неустойчивому типу и, поэтому в рассматриваемой системе возможно возникновение критических явлений.

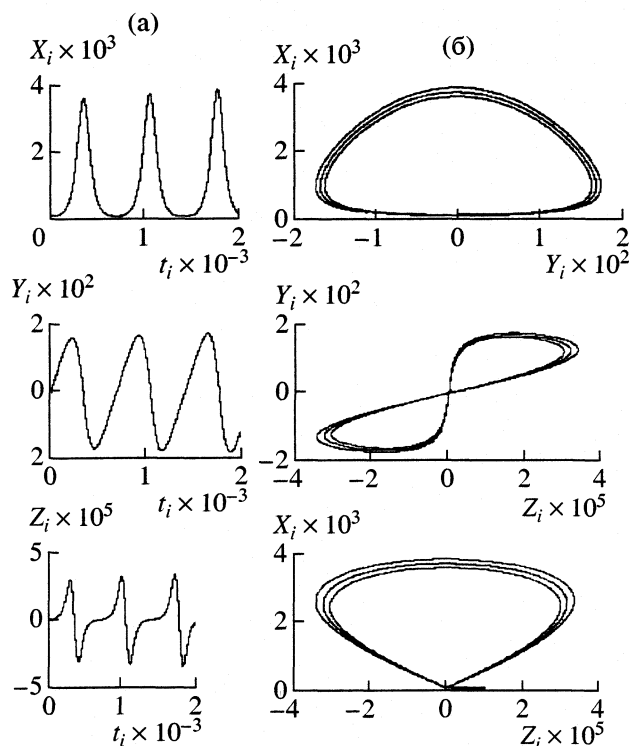


Рис. 5. Зависимости изменения X_i , Y_i и Z_i от времени (а) и фазовые портреты (б) систем ($c_R = 10^{-2}$ – 10^{-4} моль/л; $c_{kt} = 10^{-3}$ – 10^{-4} моль/л; $X_i = [Q^-]$; $Y_i = [O_2^-]$; $Z_i = [Q]$).

Для установления характера неподвижной точки определим знак выражения

$$\Omega = -A_1^2 A_2^2 + 4A_1^3 A_3 + 4A_3 - 18A_1 A_2 A_3 + 27A_3^2. \quad (12)$$

В нашем случае $\Omega > 0$, $A_2 > 0$, $A_3 < 0$, $A_1 A_2 - A_3 < 0$. Следовательно, действительные части корней характеристического уравнения положительны, и поэтому реализуется неподвижная точка типа “неустойчивый фокус”.

Проведенный качественный анализ систем обыкновенных дифференциальных уравнений, моделирующих кинетику окисления гидрохинона, показывает, что реализуется одно стационарное состояние; особой точкой является неустойчивый фокус, вследствие чего возможна бифуркация из этой особой точки в предельный цикл. С целью установления возможности реализации колебательного режима в исследуемой системе был проведен численный анализ математической модели (б). Компьютерное представление частного решения этих уравнений получается после приближенного интегрирования системы с использованием определенного численного алгоритма [10]. При выполнении настоящей работы для реализации решений систем обыкновенных дифференциальных уравнений была использована программа

Mathcad с подпрограммой Rkadapt, которая внутренне адаптирована к шагу интегрирования [11].

В системе уравнений (б) величины ϵ , ϵ' , ξ , ρ и μ являются комбинацией констант скоростей определенных стадий рассматриваемой кинетической схемы, которые были заимствованы из [12, 13] и соответствовали: $k_1 \sim 10^5$, $k_2 \sim 10^8$, $k_3 \sim 10^7$, $k_4 \sim 10^7$ л/(моль с). Параметры ϵ , ϵ' , ξ , ρ , μ принимают значения 1, 0.1, 10^{-2} , 10^{-2} , 10^{-2} соответственно.

Решения при $c_a = 10^{-3}$ – 10^{-2} и $c_b = 10^{-4}$ – 10^{-3} моль/л, представлены на рис. 5. Как показывают эти результаты, в данных пределах концентраций возможна реализация незатухающих колебаний. При изменении концентраций реагента и катализатора имеют место затухающие колебания с особой точкой типа “устойчивый фокус”.

Таким образом, разработанная модель неопи-санной в литературе гомогенной каталитической системы позволяет не только устанавливать качественные характеристики проявления осцилляций, но и определить пределы концентраций их возникновения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарел О., Гарел Д. Колебательные химические реакции. М.: Мир, 1986. 179 с.
2. Магомедбеков У.Г. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. С. 277.
3. Берже П., Помо К., Видаль К. Порядок в хаосе. О детерминистском подходе к турбулентности. М.: Мир, 1991. 368 с.
4. Grasberger P. // Physica D. 1983. V. 9. № 1. Р. 189.
5. Кольцова Э.М., Гордеев Л.С. Методы синергетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1999. 256 с.
6. Малинецкий Г.Г. Структуры. Вычислительный эксперимент: Введение в нелинейную динамику. М.: Эдиториал УРСС, 2000. 256 с.
7. Мамедов Б.А., Рагимов А.В., Гусейнов С. А., Лионгонский Б.И. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 1. С. 7.
8. Вартманян Л.С. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 10. С. 1851.
9. Братушко Ю.И. Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев: Наук. думка, 1987. 168 с.
10. Эберт К., Эдерер Х. Компьютеры. Применение в химии. М.: Мир, 1988. 415 с.
11. Pojman J.A. Studying Nonlinear Chemical Dynamics with Numerical Experiments. Department of Chemistry & Biochemistry. University of Southern Mississippi. 1997. P. 339.
12. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. школа, 1988. С. 64–66.
13. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. IUPAC Subcommittee on Kinetic Data Evolution for Atmospheric Chemistry. Web Version March 2000.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 539.194

ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ОКСАЛИЛХЛОРИДА С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И В МАТРИЦАХ ИЗ КСЕНОНА

© 2002 г. Л. В. Серебренников, А. В. Головкин, Н. А. Уваров,
М. В. Полякова, В. Ф. Шевельков

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

Поступила в редакцию 19.07.2001 г.

Приведены результаты изучения ИК-спектров хемилюминесценции газофазных продуктов жидкостной реакции между оксалилхлоридом и пероксидом водорода. Проведено отнесение спектров к переходам молекул оксида и диоксида углерода, OH, HCl и HOCl. Определены колебательные состояния основных продуктов, заселяемые в результате реакции. Изучена та же реакция в матрицах из ксенона.

В [1, 2] нами была изучена реакция глиоксала с пероксидом водорода. В данной работе исследованы аналогичные реакции производных глиоксала, в частности проведен анализ ИК-спектров поглощения и хемилюминесценции газообразных продуктов реакции оксалилхлорида с пероксидом водорода в жидкой фазе и ИК-спектров поглощения продуктов этой реакции в матрицах из ксенона при 45–50 К. Описываемая система может представлять интерес как активная среда для химического ИК-лазера, что служит обоснованием исследования механизма реакции. В конденсированной фазе при нормальных условиях, в отличие от глиоксала, оксалилхлорид реагирует с пероксидом водорода гораздо менее бурно и для технологической реализации ИК-лазера может оказаться предпочтительней взрывоопасной системы глиоксаль–пероксид водорода. Основной канал приводит к образованию CO_2 и HCl; кроме того, реализуется второй канал этой реакции, приводящий к образованию колебательно-возбужденных молекул CO. Как показано ниже, одним из промежуточных продуктом является молекула OH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка для изучения хемилюминесценции

Вертикальный цилиндрический реактор, снабженный двумя параллельными окнами из селенида цинка, откачивался через патрубок в нижней части водоструйным насосом. Жидкие реагенты дозированно подавались двумя пластиковыми шприцами с электроприводом, синхронно смещающим оба поршня, на размещенный в верхней части реактора стеклянный капилляр, где и проходила реакция. Излучение газообразных продуктов собиралось сферическим зеркальным объективом, установленным за задним окном реактора, и по-

падало на зеркало осветителя фурье-спектрометра IFS-113V с оптикой из KBr для регистрации спектра. Таким образом, реактор был включен в оптическую схему прибора как осветитель. Переделка прибора свелась к прорезке дополнительного окна в вакуумном кожухе прибора, удалению источника света и развороту зеркал осветителя, обеспечивающих попадание параллельного пучка на светодетектор.

Юстировка дополнительного сферического зеркала и зеркал осветителя производилась по максимуму сигнала от нагретой нихромовой проволоки, устанавливаемой в реактор на место стеклянного капилляра. На дне реактора находилась плоская емкость с водой для поглощения растворимых газов, что позволяет избежать накопления в установке взрывоопасных подобных продуктов. Давление в реакторе поддерживалось комбинацией откачки водоструйным насосом в нижней части и напуска (азота или воздуха) через вентиль тонкой регулировки выше области реакции. Постоянный поток газа необходим для удаления образующегося при реакции тумана, поглощающего ИК-излучение колебательно-возбужденных продуктов. Экспериментальным путем было определено, что оптимальное для данной схемы эксперимента давление в реакторе составляет ~0.5 атм. При использовании начального давления, близкого к атмосферному, за счет образования при реакции больших объемов газообразных продуктов происходило интенсивное разбрызгивание реагентов, которые вследствие этого не попадали в зону реакции, а оседали на стенках и окнах реактора, затрудняя регистрацию спектров. При чрезмерно низком давлении струя оксалилхлорида успевала испариться до попадания в реакционную зону, поэтому реакция шла в основном в газовой фазе, а продукты обра-

зовывались не столько в фокусе оптической системы, сколько в отдаленных частях установки. При этом регистрируемый сигнал существенно ослаблялся.

В ряде экспериментов использовалась модифицированная схема установки: между зеркальным сферическим объективом и реактором устанавливался дополнительный источник света (лампа накаливания малой мощности), дающий непрерывный спектр в изучаемой спектральной области. Это позволяло одновременно регистрировать как испускание, так и поглощение газообразных продуктов в зоне реакции. Кроме того, удалось реализовать регистрацию спектров хемилюминесценции в односкановом режиме с привязкой момента сканирования к максимуму суммарного испускания в системе.

Реагенты и реакции

Использованы промышленный пероксид водорода с концентрацией 95–98% и свежеперегнанный оксалилхлорид. Так же, как в случае глиоксаля [2], нам не удалось добиться полной стационарности процесса. Даже при низкой скорости подачи каждого из реагентов (0.5 мл/мин, при меньшей скорости оксалилхлорид успевал испариться до попадания в зону реакции) давление в реакторе менялось синусоидально, т.е. фактически реакция шла в капельном режиме. Газообразные продукты, образовавшиеся при слиянии двух капель реагентов, “сдували” следующие порции реагентов, при этом давление в реакторе (по манометру) возрастало на несколько десятков мм рт. ст. Затем эта “волна” откачивалась насосом, и процесс повторялся. Периодичность скачков давления составляла несколько секунд.

Регистрация спектров хемилюминесценции

Для усреднения условий в зоне реакции спектры регистрировались в течение нескольких минут, при этом общее число сканов составляло от 50 до 100. Время одного скана ~0.1 с, спектральное разрешение 4 или 8 см⁻¹, область 400–40000 см⁻¹. Использовалась стандартная программа вычитания фона. При регистрации в односкановом режиме скан запускался вручную в момент регистрации приемником максимального или половинного суммарного сигнала.

Матричный эксперимент

Жидкий оксалилхлорид очищали перегонкой с дефлегматором длиной 30 см. Свежеперегнанный препарат присоединяли к системе напуска, предварительно вакуумированной для уменьшения контакта C₂Cl₂O₂ с влагой воздуха. Затем систему с веществом снова откачивали (при этом проис-

ходила дополнительная очистка оксалилхлорида от летучих примесей), наполняли ксеноном, перекрывали кран на емкости с веществом и опять откачивали. Эту процедуру повторяли 2–3 раза. Таким образом избавлялись от воздуха, попадающего в систему в момент присоединения колбы приемника с оксалилхлоридом, и продуктов гидролиза оксалилхлорида на воздухе. Окончательно равновесный пар над жидким оксалилхлоридом разбавляли ксеноном до соотношения 1 : 100 или 1 : 20. Газообразный пероксид водорода получали испарением 98%-ного жидкого пероксида в вакуум. Чтобы избавиться от примеси воды, пары над жидкой фазой откачивали форвакуумным насосом, добиваясь установления равновесного давления пероксида, равного 2 мм. рт. ст. 20°C, после чего также разбавляли ксеноном до концентрации 1 : 100 или 1 : 20.

Для исключения гидролиза оксалилхлорида в присутствии следов воды, а также во избежание разложения пероксида до эксперимента, для каждого из реагентов использовалась отдельная система напуска вещества в криостат. Ртутные манометры были отделены от общего объема систем вакуумными кранами и имели отдельную линию откачки, что позволяло измерять давление в системах с минимальными потерями веществ на ртуть. Полученные таким образом реагенты поочередно осаждались на грани медного полированного оптического блока криостата на твердом азоте [3] при 45–50K, образуя реакционный “сэндвич”. ИК-спектры регистрировались в схеме отражения на спектрофотометре IR-75 сразу после напыления, а затем каждые 1–3 часа в течение суток. Количество вещества подбиралось по интенсивности полос поглощения чистого оксалилхлорида (количество пероксида эквивалентно количеству оксалилхлорида). Для уменьшения атмосферных фоновых сигналов диоксида углерода и воды, возникающих вследствие разности хода в оптической схеме установки, в специально герметизированное кюветное отделение прибора устанавливались осушитель и поглотитель CO₂. Для идентификации полос примесей и продуктов гидролиза по аналогичной методике изучены спектры системы оксалилхлорид–вода.

Спектры стабильных продуктов

Реакцию в жидкой фазе для изучения спектров стабильных продуктов проводили следующим образом. Свежеперегнанный оксалилхлорид помещали в пробирку с газоотводной трубкой, в шлифпробирку вставляли капельную воронку с пероксидом водорода. Газоотводную трубку соединяли через ловушку с газовой кюветой. Ловушка необходима для предотвращения попадания капель реакционной смеси в кювету. Сначала систему заполняли парами оксалилхлорида, откачивая воз-

Таблица 1. Наиболее интенсивные линии в односкановых спектрах, для которых наблюдалось усиление

ν , см^{-1}	I , отн. ед.	Отнесение	ν , см^{-1}	I , отн. ед.	Отнесение
Переходы в CO			Переходы в HCl		
3884	50	$P2(9-7)\text{CO}$	2966/2963	3440	$R3(1-0)$
3807/3803	100	$R5-R7(11-9)\text{CO}$	2943	280	$R2(1-0)$
3684	20	$R2(15-13)\text{CO} ?$	2928	1750	$R1(1-0)$
Переходы в OH			2908	2600	$R0(1-0)$
3584	30	$R5(2-1)$	2853	190	$R3(2-1)$
3562	230	$R4(2-1) + Q0(1-0)$	2839	180	$R2(2-1)$
3530	120	$P1(1-0)$	2767	1200	$R4(3-2) + P1(2-1)$
3493	80	$P2(1-0)$	2737	200	$P2(2-1)$
3451	100	$P3(1-0)$	2729	400	$R2(3-2)$
3395	100	$Q0(2-1)$	2700	250	$R0(3-2) + P4(2-1)$
3364	1600	$P1(2-1)$	2677	200	$R5(4-3) + P5(2-1)$
3323	500	$P2(2-1)$	2631	30	$R2(4-3) + P2(3-2)$
3263	250	$R0(3-2)$	2542	10	$R3(5-4)$
3244	150	$P4(2-1)$	2524	100	$R2(5-4)$
3206	400	$P5(2-1)$	2471	250	$P5(4-3)$
3169	20	$P6(2-1)$	2446	15	$P1(5-4)$

Примечание. В спектрах, полученных усреднением по всем фазам реакции, интенсивность (I) наблюдаемых переходов не превышала 0.2 отн. ед.

дух форвакуумным насосом через газовую кювету. Снимали спектр чистого оксалилхлорида, затем из капельной воронки прибавляли избыток (примерно пятикратный) пероксида водорода и собирали газообразные продукты в кювету. Спектры записывали непосредственно во время реакции, а также после выдержки газовой смеси в кювете 12–48 ч. Аналогично получали спектры продуктов гидролиза оксалилхлорида, а также спектры неочищенного оксалилхлорида для регистрации полос продуктов его разложения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры поглощения стабильных продуктов

Для определения суммарного механизма реакции перед изучением спектров хемилюминесценции были получены ИК-спектры поглощения стабильных продуктов. Спектры свежеперегнанного оксалилхлорида содержали, кроме полос оксалилхлорида (1875 , 1810 см^{-1} и практически полное поглощение в области ниже 1000 см^{-1} за счет очень интенсивных полос колебаний $\text{C}-\text{Cl}$), полосы примеси (1180 / 1210 средней интенсивности, очень слабые 1270 и 1350 / 1365 / 1380 и сильную 1450 см^{-1}). После проведения реакции, кроме этих полос, спектр содержал только полосы оксида и диоксида углерода, HCl и плечо средней интенсивности на составной полосе CO_2 в области 2650 см^{-1} , исчезающее при выстаивании кюветы в течение

нескольких часов; вместе с очень слабой полосой в области 1240 см^{-1} оно было отнесено к молекулам HOCl . Кроме того, при длительном выстаивании кюветы наблюдалось исчезновение полос непрореагировавшего оксалилхлорида с одновременным ростом интенсивности очень слабого дублета 1150 / 1175 , триплета 1350 / 1365 / 1380 , очень слабых полос 1540 , 1840 и слабого триплета 2500 / 2315 / 2530 см^{-1} . При этом исчезали полосы 1180 / 1210 и 1450 см^{-1} .

Спектры хемилюминесценции

В спектрах люминесценции наблюдалось большое количество полос во всем регистрируемом спектральном диапазоне (500 – 4000 см^{-1}). Распределение интенсивности по полосам сильно зависело от “фазы” реакции в момент сканирования. Усредненные по всем “фазам” спектры содержали в основном эмиссионные полосы колебательно-вращательных переходов в HCl в области 2000 – 3000 см^{-1} , а также полосы поглощения CO_2 (2340 – 2360) и оксалилхлорида (1875 см^{-1}); поглощение наблюдалось при использовании схемы регистрации с дополнительным источником непрерывного спектра. Односкановые спектры, полученные при различных суммарных энергиях сигнала, оказались более информативными. Все они также содержали полосы поглощения оксалилхлорида, однако, в испускании, кроме линий

Таблица 2. Спектр низкого разрешения (8 см^{-1}) CO в области переходов с $\Delta v = 1$ в односкановом режиме регистрации (интенсивность линии HCl при 2966 см^{-1} составляет 3440 отн. ед.)

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
2125*	P5(2–0)	1986*	P6(6–5)	1770	P8(14–13)
2105	P3(2–1)	1967	P4(7–6)	1736*	P9(15–14)
2093	P6(2–1)	1938	P5(8–7)	1709	P9(16–15)
2070	P5(3–2)	1921 ш.	P9(8–7) + P2(9–8)	1686	P8(17–16)
2058*	P8(3–2)	1877*	P7(10–9)	1653*	P10(18–17)
2041	P6(4–3)	1857*	P6(11–10)	1626	P10(19–18)
2017	P5(5–4)	1828	P6(12–11)		
2000	P3(6–5)	1790*	P9(13–12)		

Примечание. Приведены все разрешенные максимумы. Звездочкой отмечены самые интенсивные (0.5–2 отн. ед.) переходы; ш. – широкая.

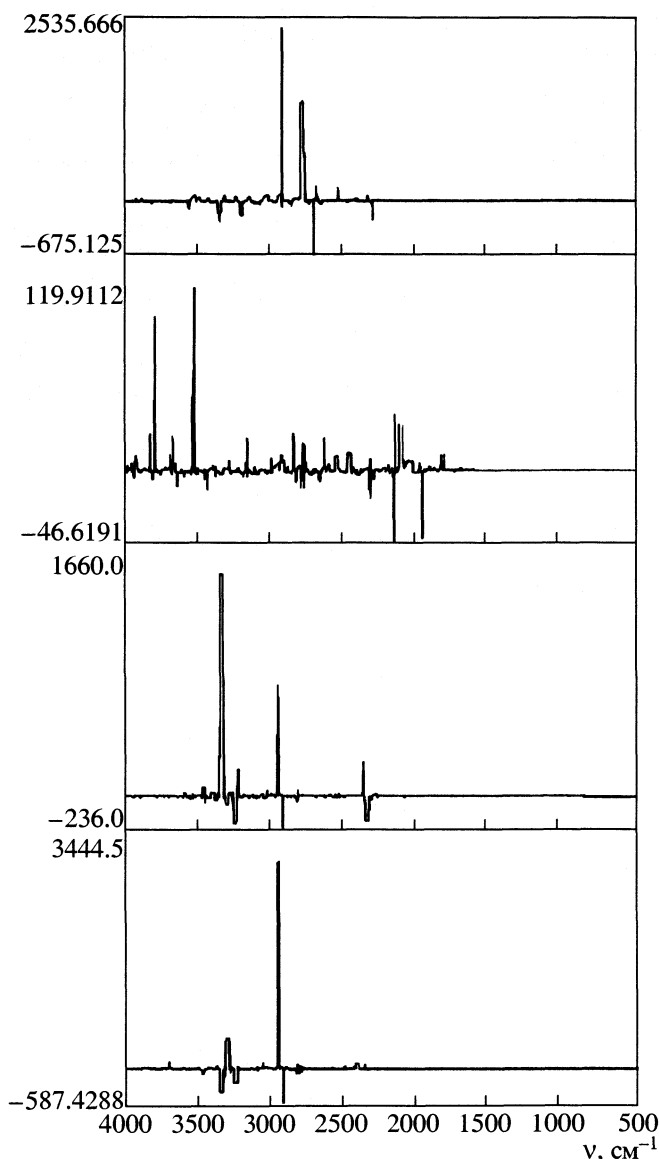
вращательной структуры колебательных переходов HCl (до $\nu' = 5$), содержалось большое число линий CO для переходов с $\Delta v = 1$ и 2 для $\nu' < 20$, ряд линий вращательной структуры молекулы OH для $\nu' < 4$, полосы CO₂ в области антисимметричных и деформационных колебаний а также переходов типа $(n, m, 0) - (n - 1, m + 1, 0)$ в области 720 см^{-1} , полосы 1240 и 740 см^{-1} (по всей вероятности, относящиеся к молекуле HOCl) и полосы в области 1120 , 536 и 506 см^{-1} (отнесение которых не очевидно). При синхронизации скана с максимумом суммарного сигнала в ряде случаев зарегистрировано усиление отдельных линий вращательной структуры молекул CO, OH и HCl на несколько (до 4) порядков. На рисунке 1 приведено несколько таких спектров. По-видимому, определенную роль в этом явлении сыграли окна на реакторе и отверстия в стенке спектрометра, одно из которых вместе с задним сферическим объективом могло образовать оптический резонатор. В табл. 1 приведены линии, на которых в разных односкановых спектрах наблюдалось усиление, в табл. 2 – наблюдавшийся односкановый спектр испускания CO с низким (8 см^{-1}) разрешением, представляющий интерес для оценки заселенности колебательно-возбужденных состояний этой молекулы.

Спектры в матрицах из ксенона

В матрицах из ксенона, содержащих исходный образец оксалилхлорида без дополнительной очистки, наблюдались полосы 2780 (HCl), 2350 , 2280 и 670 (CO₂), 2160 (CO), 1860 , 1780 , 780 и 495 (C₂O₂Cl₂), а также полосы примесей: 1420 , 1350 , 1220 , 1180 , 1160 , 705 , 595 , 570 и 520 см^{-1} . В матрицах из ксенона, содержащих только свежеперегнанный оксалилхлорид, спектр состоял из следующих полос: интенсивной 1780 , относительно слабой 1860 , очень интенсивной 780 см^{-1} , слабой 495 ,

средней 1350 см^{-1} и слабой 1160 см^{-1} . Кроме того, несмотря на все предосторожности, всегда присутствовали полосы CO₂ (670 , 2350 и слабая 2280 см^{-1}), HCl (широкая с максимумом 2780 см^{-1}) и CO (слабая 2160 см^{-1}). В спектрах матриц, содержащих, помимо оксалилхлорида, воду или пероксид водорода, регистрировались полосы, приведенные в табл. 3. При проведении реакции с водой при относительно низких концентрациях реагентов (C₂O₂Cl₂ : H₂O : Xe = 1 : 1 : 100) появляются новые полосы: средняя 2980 , сильная 1100 , очень сильная 1060 и средняя 880 см^{-1} (интенсивность полос оксалилхлорида по мере прохождения реакции уменьшалась, а полосы HCl – увеличилась).

При высоких (1 : 1 : 20) концентрациях дополнительно возникают широкие полосы 1680 – 1720 и 1465 (с полушириной $\sim 20\text{ см}^{-1}$), а также узкие полосы 1380 и 1280 см^{-1} . Наконец, при проведении реакции с пероксидом водорода при соотношении C₂O₂Cl₂ : H₂O₂ : Xe = 1 : 1 : 100, кроме полос, связанных с продуктами реакции гидролиза и перечисленных выше, наблюдалось появление относительно слабых полос 3380 , 3300 , 1940 , 1140 и 430 см^{-1} . В течение всего времени эксперимента (как с водой, так и с пероксидом водорода) монотонно увеличивалось поглощение в области 650 – 800 см^{-1} , однако, никаких новых узких полос в этой области зарегистрировано не было. Кроме того, в некоторых случаях регистрировались слабые полосы 2550 и 2430 см^{-1} , связанные, по всей вероятности, с составными колебаниями продуктов гидролиза. Полосы, отнесенные к примесям в исходном оксалилхлориде, при проведении реакций существенным образом не менялись. Также не наблюдалось существенного увеличения интенсивности полос CO и CO₂. (Количественные измерения интенсивности полос CO₂ в данном случае не слишком надежны вследствие поглощения атмосферы).



Типичные спектры хемилюминесценции в системе оксалилхлорид–пероксид водорода в односкановом режиме регистрации при синхронизации скана с максимумом суммарного сигнала на приемнике излучения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отнесение полос в спектрах матриц и в газовой фазе

Если отнесение спектров хемилюминесценции, основанное на литературных данных и результатах предыдущей работы по системе глиоксаль–пероксид водорода [2], в данной системе не вызывает особенных трудностей и в основном приведено при описании соответствующих спектров, то интерпретация спектров поглощения не так проста. ИК-спектры чистого оксалилхлорида известны [см., например, 4–6], идентификация же новых полос может частично основываться на изучении динамики спектра в зависимости от условий

проведения реакции. При этом последовательность появления новых полос и зависимость их интенсивности от концентрации реагентов позволяют выделить следующие продукты: 1) полосы в матрице из ксенона 1420, 1220, 1180, 595, 570, 520 (соответствующие полосы в спектре поглощения газовой фазы: триплет 1350\1365\1380, 1270 см^{-1}); 2) полосы в матрице из Xe 1350, 1160 (в газовой фазе 1450 и 1180\1220 см^{-1}); 3) полосы в матрице из Xe 2980 1100, 1060 и 880 см^{-1} ; 4) полосы в матрице из Xe 1680–1720, 1465, 1380 и 1280 см^{-1} ; 5) полосы в матрице из Xe 3380, 3300, 1940, 1140 и 430 см^{-1} . Вещества 1 и 2 – примеси в оксалилхлориде, причем 1 практически полностью удаляется при перегонке; 3 – первый продукт гидролиза оксалилхлорида, 4 образуется при реакции с водой при высоких концентрациях, 5 – результат реакции с пероксидом водорода. Конечно, нет никаких гарантий, что для выделенных продуктов зарегистрированы все полосы поглощения – часть полос может маскироваться поглощением других молекул или они могут просто быть слишком слабыми. Следует подчеркнуть, что разделение спектра на группы полос, относящихся к различным молекулам (1–5), основано на изучении динамики спектров при различных условиях и вполне надежно. Однако полученной экспериментальной информации недостаточно для определения строения и состава этих молекул, хотя некоторые предположения могут быть сделаны.

Некоторые предположения о механизме реакции

Рассматривая полученные данные, можно отметить следующие моменты. Во-первых, в спектрах поглощения стабильных продуктов газовой фазы не наблюдалось полос, которые можно было бы соотнести с продуктами матричных реакций, обозначенных выше как 3, 4 и 5. Это указывает на то, что все они являются различными интермедиатами в реакциях оксалилхлорида с водой и пероксидом водорода. Во-вторых, помимо полос интермедиатов, при проведении реакций в матрицах из ксенона надежно зафиксировано увеличение интенсивности полос только для HCl. В-третьих, из спектров хемилюминесценции следует, что одним из основных продуктов реакции с пероксидом водорода является OH. В-четвертых, как по спектрам стабильных продуктов в газовой фазе, так и по спектрам хемилюминесценции зарегистрировано образование CO, CO₂, HCl и HOCl. Суммируя все изложенное выше, можно предположить, что первой стадией реакций является отщепление HCl и образование интермедиатов 3 и 5 для реакций воды и пероксида водорода соответственно:

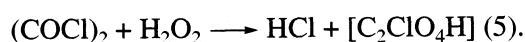
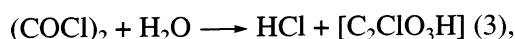


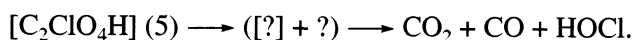
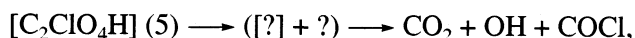
Таблица 3. Полосы продуктов реакции оксалилхлорида (ОХ) с водой и пероксидом водорода в матрицах из ксенона (см^{-1})

I	II	III	IV	Отнесение
			3380 сл., ш.	(5)
			3300 сл., ш.	(5)
	2980 ср.			(3)
2780 ср., ш.				HCl
2350 ср.				CO ₂
2280 сл.				CO ₂
2160 сл.				CO
			1940 ср.–сл.	(5)
1860 ср.				(COCl) ₂
1780 о.с.				(COCl) ₂
		1680–1720 сл.		(4)
		1465 с., ш.		(4)
		1380 ср.		(4)
1350 с.				(2)
		1280 сл.		(4)
1160 ср.				(2)
			1140 ср.–сл.	(5)
	1100 с.			(3)
	1060 о.с.			(3)
	880 ср.			(3)
780 о.с.				(COCl) ₂
670 ср.				CO ₂
495 сл.				(COCl) ₂
			430 сл.	(5)

Обозначения: с. – сильная, о. с. – очень сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, о. сл. – очень слабая, ш. – широкая. Системы: I – перенесенный ОХ в Хе, II и III – ОХ + вода в Хе в соотношении 1 : 1 : 100 и 1 : 1 : 20 соответственно, IV – ОХ + H₂O₂ в Хе (1 : 1 : 100).

Судя по образованию 3 и 5 при матричной реакции без какой-либо дополнительной инициации в ходе межслоевой диффузии, эти процессы идут с низкими энергиями активации. Обсуждение строения интермедиатов только на основании полученных данных, на наш взгляд, преждевременно, хотя некоторые предварительные соображения могут быть сделаны. Например, появление у интермедиата 5 частот в области 3300 см^{-1} указывает на возможность присутствия некарбоксильной группы –ОН, вероятно, и служащей источником радикалов ОН, образующихся при распаде интермедиата и регистрируемых по спектрам хемилюминесценции. Полоса 2980 см^{-1} в 3, напротив, скорее всего, связана с колебаниями –ОН в карбоксильной группе, а сильные полосы 1060 и 1100 см^{-1} – с колебаниями С–С и С–О. Так ли это на самом деле можно, по-видимому, установить только с привлечением независимой информации, тем более, что применимость стандартного структурно-группового анализа, основанного на характеристичес-

ти частот колебаний тех или иных структурных фрагментов, к образующимся в изучаемых реакциях интермедиатам, по меньшей мере, неочевидна. Также в рамках данной работы нет оснований для рассмотрения механизма распада интермедиатов, можно только констатировать суммарные маршруты для 5:



С молекулой COCl, образование которой предполагается в первом канале, может быть связана полоса в области 536 см^{-1} , наблюдавшаяся в спектрах хемилюминесценции. Легко убедиться, что в рамках одного канала распада интермедиата 5 образование всех зарегистрированных продуктов невозможно, таких каналов должно быть не менее двух. Обозначения $([?] + ?)$ в предполагаемой схеме поставлены с целью подчеркнуть возможность многоступенчатого механизма процесса,

приводящего в результате к двум наборам продуктов: HCl^* , CO_2^* , OH^* , COCl^* и HCl^* , CO^* , CO_2^* , HOCl . Значки * поставлены у колебательно-возбужденных молекул, наблюдавшихся в спектрах хемилюминесценции.

Таким образом, при изучении реакции оксалилхлорида с пероксидом водорода получены следующие результаты. На первой стадии, изучения по ИК-спектрам матриц из ксенона, образуется интермедиат состава $[\text{C}_2\text{ClO}_4\text{H}]$ и колебательно-возбужденная (по данным хемилюминесценции) молекула HCl . Распад интермедиата, судя по спектрам хемилюминесценции, осуществляется по двум каналам, причем в одном из них образуется колебательно-возбужденные молекулы OH , CO_2 и (с меньшей определенностью) COCl , а в другом – CO , CO_2 и HOCl . По спектрам хемилюминесценции зарегистрировано излучение молекул OH с колебательных уровней $v' = 1-3$, HCl – $v' = 1-5$ и CO – $v' = 1-19$.

Для ряда переходов OH , HCl и CO наблюдалось испускание аномально высокой интенсивно-

сти, связанное, по всей вероятности, с эффектом усиления в области адиабатического расширения (см. [2]) газообразных продуктов реакции.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32463).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головкин А.В., Серебренников Л.В., Уваров Н.А., Шевельков В.Ф. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1843.
2. Серебренников Л.В., Головкин А.В., Полякова М.В., Шевельков В.Ф. // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 622.
3. Уваров Н.А., Головкин А.В., Серебренников Л.В. и др. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 4. С. 228.
4. Mincu I., Allonche A., Cossu M. et al. // Spectrochim. Acta. P. A. 1995. V. 51. № 3. P. 349.
5. Davidovich C., Monnier M., Schroeder W. et al. // J. Mol. Struct. 1989. V. 197. P. 213.
6. Danielson D.D., Hedberg L., Hedberg K. et al. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 23. P. 9374.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.3/34

ФЛУКТУАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЕЙ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ СОСТАВОВ ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, ВКЛЮЧАЯ ПЕРЕСЫЩЕННЫЕ

© 2002 г. Е. Б. Трейвус

*Институт Земной коры при Санкт-Петербургском государственном университете, Санкт-Петербург**E-mail: treivus@cryst.geol.pu.ru*

Поступила в редакцию 29.03.2000 г.

Установлена типичная кривая концентрационной восприимчивости солей в водном растворе как функция концентрации, которая характеризуется двумя основными перегибами. Связь первого перегиба с поляризацией молекул воды под воздействием ионов соли подтверждена наличием корреляции между значением концентрации в точке перегиба и радиусом иона в рядах галогенидов щелочных металлов. Второй перегиб предшествует переходу раствора в пересыщенное состояние и указывает на границу полной гидратации и начало активного кластерообразования в растворе. Показано, что процесс кластеризации раствора является размытым фазовым переходом II рода. Найдено, что фазовый эффект этого перехода варьирует от долей энергии теплового движения молекул до двукратного ее превышения.

В настоящее время имеются данные об активности воды во всем возможном диапазоне концентраций бинарных водных растворов большого количества электролитов. Они позволяют вычислить параметр, характеризующий флуктуации концентрации в этих средах, и выявить общие тенденции в изменении таких флуктуаций при увеличении концентрации растворов.

В качестве относительной концентрационной восприимчивости растворов, отражающей уровень флуктуаций, взята величина Y_m [1]:

$$Y_m = RT/\mu'_m. \quad (1)$$

Здесь μ'_m – производная химического потенциала растворенного вещества по концентрации m , выраженной в единицах моляльности, при данном давлении p и температуре T , R – газовая постоянная. При малых флуктуациях параметр Y_m , отнесенный к числу Авогадро, равен среднему квадрату флуктуаций концентраций электролита $\overline{\Delta m^2}$ в бинарной закрытой системе [2].

Величину μ'_m/RT вычисляли на основании уравнения Гиббса–Дюгема по формуле

$$\frac{\mu'_m}{RT} = -\frac{55.51 \ln(a_{2w}/a_{1w})}{m_1(m_2 - m_1)}, \quad (2)$$

где m_1 и m_2 – концентрации раствора в начальной и конечной точках интервала составов, a_{2w} и a_{1w} – активности воды в этих точках. Величину интервала $m_2 - m_1$ выбирали таким образом, чтобы в его пределах значение a_w изменялось не более чем на 0.01 или 0.02. Вычисленные значения Y_m относили к середине этого интервала. Наличие в

большинстве случаев тщательно выверенных табличных величин a_w при указанном выше малом шаге между ними позволяет находить данную производную с хорошей точностью.

Прямое вычисление величин μ'_m возможно, очевидно, лишь в том случае, когда имеются сведения о коэффициентах активности γ . Однако такие данные существуют лишь для некоторых пересыщенных растворов. Кроме того, величины γ вычисляют, как известно, исходя из значений a_w . Эти вычисления обладают собственной ошибкой. Поэтому было отдано предпочтение единообразной методике с использованием непосредственно значений a_w .

Остановимся на погрешности вычислений Y_m . При выявлении перегибов на кривых Y_m использовали почти исключительно таблицы [3], в которых значения a_w представлены в пределах двух разрядов после запятой. Соответствующие им величины m найдены в [3] в пределах трех разрядов. Поэтому максимальную среднеквадратичную ошибку в значениях m можно принять равной половине единицы их третьего разряда. Чтобы установить значения m с такой точностью с помощью графической интерполяции, требовалось иметь графики, на которых величины a_w были отложены с неменьшей точностью. Следовательно, можно считать, что значения a_w даны в [3] в пределах трех знаков после запятой (третий знак – ноль). Таким образом, максимальную среднеквадратичную ошибку величин a_w , сообщаемых в [3], следует принять равной 0.0005.

Используя указанные уравнения для Y_m и μ'_m , мы нашли, согласно теории ошибок, выражение

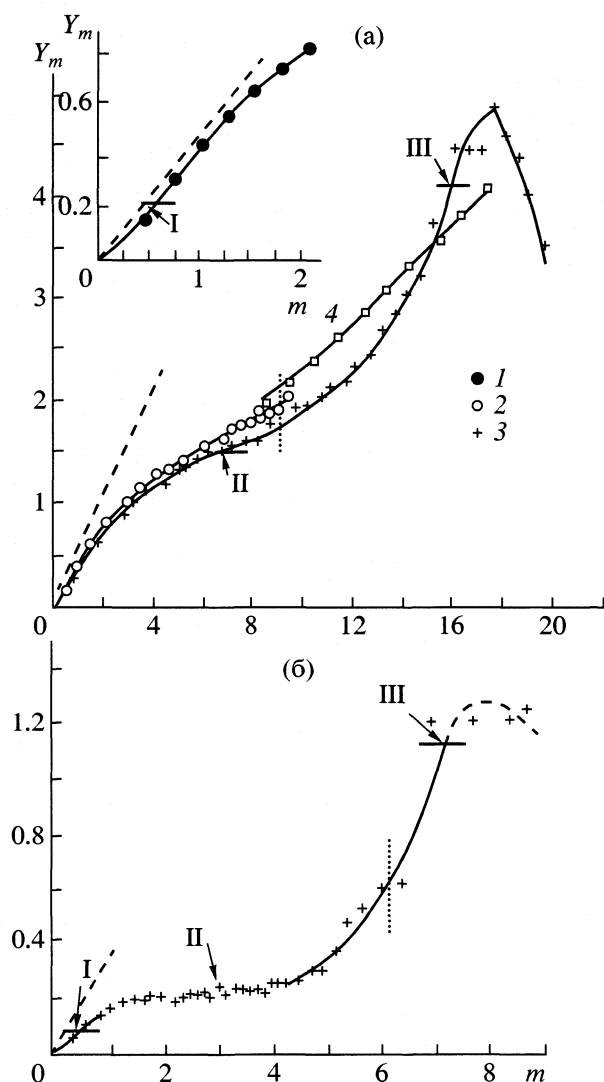


Рис. 1. Восприимчивость водных растворов NaBr (а) и CoI_2 (б) в зависимости от концентрации раствора в координатах моляльности. Штриховая линия – восприимчивость в идеальной системе, вертикальная линия – граница ненасыщенных и пересыщенных сред; а: 1 – данные [3], 2 – [4], 3 – [5], линия 4 – [6]; б – по данным [3].

для среднеквадратичной ошибки σ_{Y_m} параметра Y_m . Далее, учитывая упомянутые выше погрешности для a_w и m , вычислили типичные значения σ_{Y_m} в области малых ($m < 1$) и больших ($m \approx 10$) концентраций растворов. В обоих случаях максимально возможная относительная среднеквадратичная ошибка числа Y_m оказалась $\approx 10\%$. Представляется, что эта оценка σ завышена в области малых концентраций раствора.

Типичные кривые Y_m изображены на рис. 1. Отметим, что линия 4 на рис. 1а представляется недостоверной. Она построена на основании найденного в [6] уравнения для a_w . Эксперименталь-

ные значения a_w в растворах NaBr, использованные для нахождения параметров этого уравнения, в [6] не приведены. Для двух других исследованных в [6] солей имеются графики a_w . Кривые на этих графиках, построенные в соответствии с найденным для каждой из солей уравнением, отклоняются от экспериментальных точек. Причина этого заключается в том, что указанное уравнение является выведенным в [6] теоретическим выражением с индивидуальными для каждого вещества параметрами, подбор которых удастся осуществить лишь приблизительно. Между тем, даже незначительное, на первый взгляд, отклонение найденной кривой для a_w от экспериментальных точек ведет к заметному искажению параметров Y_m и μ'_m в области больших пересыщений. Кроме того, в [6] не сообщается, на каком интервале концентраций пересыщенного раствора NaBr получены значения a_w . В связи с этим протяженность линии 4 на рис. 1а взята произвольной.

На начальном участке линий Y_m (рис. 1) наблюдается возрастание их крутизны, сменяющееся выполаживанием (перегиб I). Указанное выполаживание кривых восприимчивости сменяется новым увеличением их крутизны (перегиб II). Этот перегиб предшествует переходу раствора в пересыщенное состояние. В самой точке насыщения раствора кривая Y_m , как и химический потенциал растворенного вещества, не имеет особенностей. Новое выполаживание этих линий (перегиб III) при больших пересыщениях (рис. 1), за которым следует их максимум, является типичной, но не универсальной особенностью кривых Y_m .

Значения концентраций раствора в точках перегиба находили следующим образом. На графиках увеличенного масштаба устанавливали интервал концентраций (“интервал неопределенности”), левее которого кривая Y_m уверенно имеет одну тенденцию в изменении угла своего наклона, правее этого интервала – другую тенденцию. За точку перегиба принимали середину указанного интервала.

Отметим, что во всех упоминаемых нами работах, помимо указания в некоторых из них значений γ , сообщаются сведения о величинах a_w или осмотическом коэффициенте. В [5] такие данные получены при 20–25°C, в [7] – при 23°C, в остальных работах – при 25°C.

Кривые Y_m для некоторых веществ имеют собственные особенности. Для нескольких солей (KH_2PO_4 [8–10], KIO_3 [11], K_2SO_4 [12, 13]) интервал выполаживания линии Y_m между точками перегиба $m_b(\text{I})$ и $m_b(\text{II})$ является узким, иногда трудно уловимым, и находится в пределах значений m от 0.15 до 1.0. Растворы BeSO_4 [3], CaBr_2 [3], LiI [3, 7] характеризуются тем, что за узким интервалом выполаживания, отмечаемым после точки пере-

гиба I, следуют максимум и далее минимум Y_m , предшествующие второму нелинейному возрастанию восприимчивости и переходу раствора в пересыщенное состояние.

Во всех случаях, когда значения a_w были найдены экспериментально, а не путем экстраполяции на пересыщенный раствор, и с достаточной точностью (это – абсолютное большинство рассмотренных систем), перегибы I и II располагаются в области недосыщения. Отсутствие для ряда солей точки перегиба III и максимума Y_m согласуется с теорией, указывающей на то, что в критической точке раствора $\mu'_m = 0$ [14].

Возрастание крутизны кривой Y_m при малых концентрациях раствора можно объяснить тем, что увеличение содержания соли в растворе ведет к ослаблению связи ее частиц с молекулами воды. Наступающее за точкой I выполаживание кривой Y_m требует своего объяснения. Связать это, например, с уменьшением диссоциации электролита трудно; на линии зависимости степени диссоциации от концентрации раствора, как правило, нет особенностей [15]. Величины $m_b(I)$ не совпадают также со значениями концентраций в точке минимума коэффициентов γ . Нет также корреляции между рядами $m_b(I)$ и γ в точках минимума γ в серии веществ. Как известно, наличие упомянутого минимума γ объясняется конкуренцией близко- и дальнедействующих электростатических сил, влияющих на ионы растворенного вещества. Таким образом, учет этих сил тоже не позволяет объяснить точку перегиба I на кривой восприимчивости.

Перегибу I предлагается следующее объяснение. Одновременно с увеличением концентрации растворенного вещества усиливается поляризация молекул растворителя, объективно проявляющаяся в понижении диэлектрической постоянной гидратной оболочки ионов. Эта поляризация “сдерживает” ослабление связи между частицами электролита и молекулами воды, “притормаживая” в результате рост восприимчивости. Возрастание количества ионов в растворе ведет к тому, что все большая часть молекул растворителя поляризуется. Эффект такой поляризации начинает проявляться за точкой перегиба. В случае 1,1-электролитов уже при концентрации $m = 1$ соседние ионы разделяют всего 3–4 молекулы воды. Таким образом, поляризация этих молекул вполне возможна.

Поляризация молекул воды должна расти с увеличением плотности заряда на ионе, т.е. обратно пропорционально его радиусу в ряду ионов одного заряда. Это означает, что должна быть прямая зависимость между концентрацией раствора в точке перегиба I и радиусом иона, что и подтверждают опытные данные по галогенидам щелочных металлов в рядах с одним и тем же галогеном (рис. 2А). Аналогичные корреляции

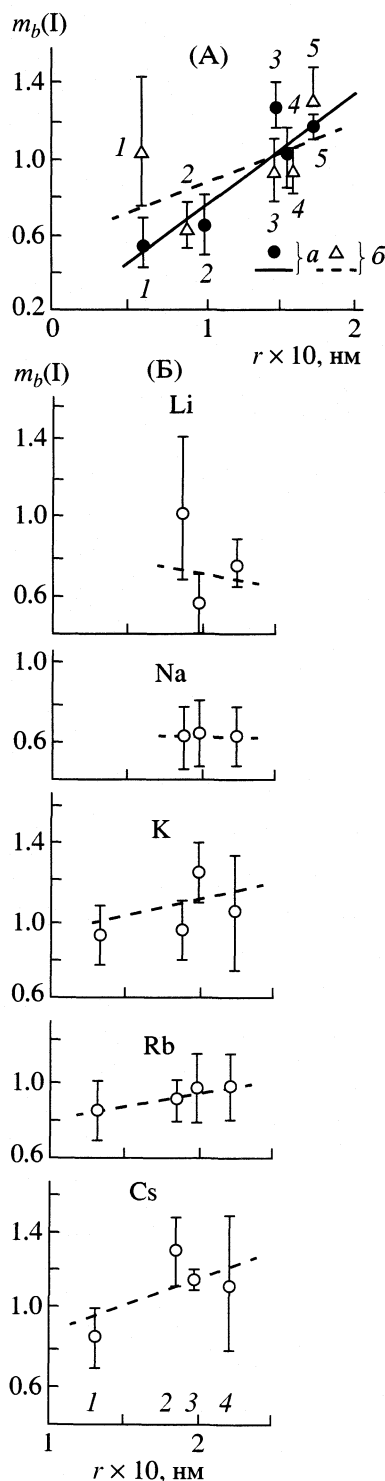


Рис. 2. Зависимости концентрации раствора в точке перегиба I на кривой восприимчивости растворов от радиуса катиона при данном галогене (А) и от радиуса аниона при данном катионе (Б); А: а – бромиды, б – хлориды; 1 – Li, 2 – Na, 3 – K, 4 – Rb, 5 – Cs; Б: 1 – F, 2 – Cl, 3 – Br, 4 – I. Восприимчивость – по [3]. Вертикальные отрезки при точках на этом и следующем рисунках – “интервал неопределенности”.

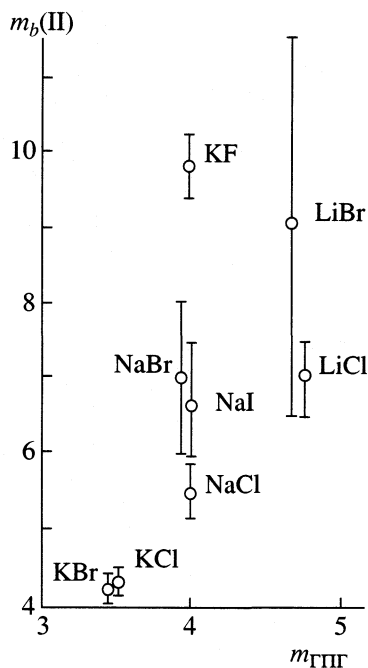


Рис. 3. Корреляция между концентрацией раствора в точке перегиба II и его концентрацией на границе “условной” полной гидратации (ГПГ) для серии водных растворов галогенидов щелочных металлов.

имеют место для фторидов и иодидов. В рядах разных галогенидов при одном и том же катионе эти зависимости не столь однозначны (рис. 2Б), что указывает на наличие каких-то еще эффектов. Использованы значение ионного радиуса для Li при его четверной координации, для остальных ионов – в шестерной координации [16].

В [17] обосновано представление о концентрации раствора $m_{\text{ГПГ}}$ на границе полной гидратации (ГПГ), на которой все молекулы воды вовлечены в первую гидратную сферу либо только катиона, либо только аниона. Величины $m_{\text{ГПГ}}$, представленные в [17] для ряда галогенидов щелочных металлов, рассчитаны при условии, что соль в растворе диссоциирована полностью. Таким образом, реальные значения $m_{\text{ГПГ}}$ должны быть выше (иногда весьма существенно) рассчитанных в [17] уже по одной этой причине. Назовем ГПГ, введенную в [17], “условной”.

За пределами условной ГПГ молекул воды уже недостаточно для первой гидратной сферы и катиона, и аниона. Именно после достижения этой границы должно начаться интенсивное образование ионных пар, разделенных молекулой воды, причем для веществ, образующих кристаллогидраты, в большей степени, так как для структур кристаллогидратов характерно расположение молекул воды между катионами и анионами [18]. Образование контактных ионных пар для таких веществ должно быть маловероятным.

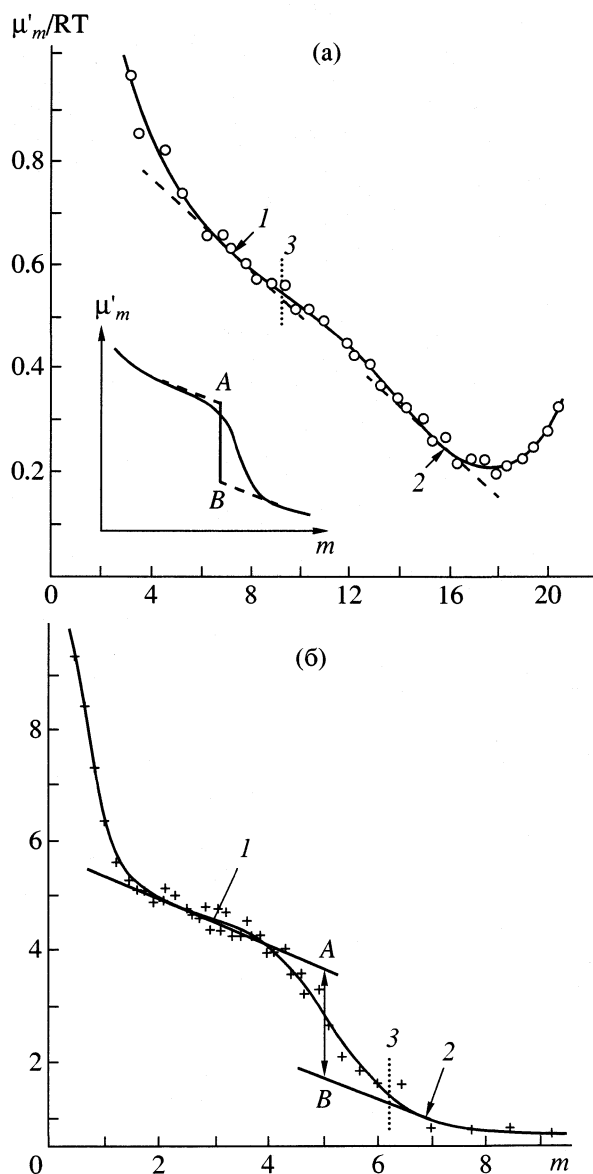


Рис. 4. Относительная производная химического потенциала растворенного вещества в зависимости от концентрации раствора; а – NaBr, б – CoI₂. Наклонные прямые – касательные к кривым в точках 1 и 2. Вертикальный отрезок 3 – граница ненасыщенных и пересыщенных сред. На врезке – схема размытого фазового перехода II рода (сплошная линия) и неразмытого фазового перехода II рода (штриховые линии). Отрезок AB соответствует величине фазового эффекта.

“Истинной” границей полной гидратации назовем концентрацию, начиная с которой устойчивость раствора резко уменьшается, и флуктуации концентрации быстро возрастают, т.е. концентрацию раствора в точке перегиба II. Вместе с тем, понятно, что чем выше концентрация на условной ГПГ, тем выше должна быть концентрация на истинной ГПГ. Это подтверждается на опыте (рис. 3). Обращает на себя внимание то, что для

солей, образующих кристаллогидраты, различие между $m_{\text{ггг}}$ и $m_b(\Pi)$ больше, чем для некристаллогидратов (KF, NaBr в сравнении с NaI и NaCl). Чрезвычайно большой интервал неопределенности в случае раствора LiBr объясняется тем, что в пределах этого интервала кривая Y_m является очень пологой, возрастание параметра Y_m в его пределах сопоставимо с разбросом точек на графике.

Снижение уровня флуктуаций в предельно пересыщенных растворах (рис. 1) должно быть следствием уменьшения подвижности частиц. Аналогичный эффект имеет место в сильно переохлажденных расплавах, в которых он проявляется в уменьшении способности к зарождению кристаллов. Предельная концентрация раствора CoI_2 , для которого установлена величина a_w и соответственно Y_m на рис. 1б, отвечает стехиометрии его кристаллогидрата, образующегося при 25°C ($\text{CoI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Естественно, что такой раствор должен иметь уже стеклообразный характер.

На основании рентгеновских исследований давно установлено, что высококонцентрированные растворы имеют микронеднородное (“квазивтекстическое”) строение [19]. Таким путем выявлено также, например, что насыщенные растворы MgSO_4 принципиально отличаются от разбавленных по своей структуре [20]. Раман-спектроскопическое исследование концентрированных растворов NiCl_2 [21] и NaNO_3 [22] указывает на то, что несколько недосыщенные [21, 22] и пересыщенные растворы [22] представляют собой системы, состоящие из неких “сгустков концентрации” растворенного вещества (кластеров, по наиболее распространенной терминологии), по большей части аморфизованных, в которых могут присутствовать молекулы растворителя, и обедненной растворенным веществом остальной массы жидкости. Между теми и другими микрообластями граница раздела размыта. Такие кластеры сравнительно недолговечны, распадаются и образуются вновь, хотя и существуют физически осязаемое время [23]. По предположению [24], они имеют “жидкоподобный” характер. Высокая оптическая однородность растворов, близких к насыщению, и пересыщенных сред подтверждает представление о неупорядоченном характере этих образований и размытости их границ. Кристаллолюминесценция при спонтанной кристаллизации NaCl и NaOH свидетельствует о том, что зарождение кристаллов проходит через стадию образования “стеклообразных дозародышей” [25].

По результатам экспериментального изучения температурных аномалий вязкости растворов KCl авторы [24, 26] предсказали наличие аномалии на концентрационной кривой вязкости раствора KCl вблизи точки его насыщения при 25°C. Такая аномалия рассматривалась в [24, 26]

как следствие кластерной перестройки жидкости. Для раствора KCl при указанной температуре величина $m_b(\Pi)$ близка к его равновесной концентрации. Таким образом, именно в тех случаях, когда точка перегиба Π находится вблизи концентрации насыщения раствора, может возникнуть иллюзия, что особенности на кривых физических свойств (температурных или концентрационных) характеризуют его переход в пересыщенное состояние.

Кластерообразованием в водных растворах NiCl_2 [21] были объяснены изломы на концентрационных кривых плотности, вязкости и молярного объема этих сред [27]. Указанные изломы для растворов NiCl_2 приходятся на концентрацию $m = 1.3$ [27] (изучение проведено при 20°C). Значение $m_b(\Pi)$ для этого вещества равно 1.8 (25°C). Таким образом, есть основания полагать, что точка перегиба Π соответствует той концентрации раствора, при которой начинается его кластерная перестройка.

Теория кластерного строения высококонцентрированных растворов развивалась в [6, 28–31]. Можно считать, что в настоящее время представления о таком строении указанных растворов получили широкое распространение. Однако между разными авторами нет согласия в том, при каких концентрациях раствора начинается его кластеризация. В некоторых работах [6, 28] предполагается, что она наступает при переходе раствора в пересыщенное состояние. В [31] утверждается, что в одних системах это имеет место при концентрации насыщения, в других – еще в недосыщенных растворах. Авторы [29, 30] пришли к выводу, что кластерообразование начинается еще до точки насыщения раствора. Наличие точки перегиба Π решает данный вопрос, объективно указывая на начало этого процесса. Отметим, что в [29, 30] считается, как само собой разумеющееся без какого-либо обоснования, что кластеры имеют кристаллическое строение.

Возникновение в растворе кластерной структуры рассматривалось как фазовый переход Π рода [24]. Так как кластерная перестройка происходит в некотором концентрационном интервале, то ее следует отнести к размытому фазовому переходу Π рода (РФП Π) [32].

На рис. 4 представлены кривые μ'_m/RT для данных веществ. Точки этих кривых, соответствующие перегибу Π на рис. 1, помечены на рис. 4 стрелкой 1, и к этим точкам проведены касательные. Перегиба в указанных точках на кривых μ'_m/RT нет, так как лишь в частном случае ($\mu'_m/RT = 0$) перегиб на кривой Y_m совпадает с перегибом на кривой $1/Y_m$. Согласно [32], на границах интервала РФП Π касательные к кривой μ'_m параллельны. В соответствии с этим на рис. 4 проведены вторые каса-

тельные к кривым μ'_m/RT в точках 2, параллельные первым. Считаем отсюда, что РФПШ происходит в интервале концентраций раствора между точками 1 и 2. Для сравнения на врезке на рис. 4а изображена схема неразмытого фазового перехода II рода, отличающаяся скачком μ' при равенстве μ'' для обеих фаз в точке фазового перехода.

При концентрациях растворов правее точки 2 практически все растворенное вещество должно быть вовлечено в кластеры (РФПШ завершен). Указывалось [1], что системы, близкие к критическим, должны иметь капельное строение.

Вертикальные отрезки, заключенные между касательными, соответствуют величине фазового эффекта. В случае NaBr она незначительна (различие в положении обеих касательных к кривой μ'_m/RT находится в пределах ошибки его определения). Для растворов CoI_2 величина $\Delta\mu'_m = -2.0RT$, в случае $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ она близка к нулю, для FeCl_3 имеем $\Delta\mu'_m = -0.05RT$ [3], для NaCl — $\Delta\mu'_m = -0.4RT$ [5]. Отрицательный знак этого эффекта предсказывался в [24]. Низкие значения $\Delta\mu'_m$ свидетельствуют в пользу вывода об аморфизованном характере кластеров и размытости границы их раздела с окружающей жидкостью.

На кривой μ'_m/RT , как и на кривой Y_m , в точке, соответствующей равновесной концентрации раствора, отсутствуют какие-либо особенности. По-видимому, именно после завершения кластерной перестройки начинается предположенное выше быстрое уменьшение подвижности частиц в растворе.

Вблизи критической точки раствор должен представлять собой микродвухфазную смесь, состоящую из кластеров, тождественных по составу кристаллогидрату (в частности, $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), и почти чистой воды. Поэтому критическая концентрация раствора этого вещества m_{cr} не может превышать $m = 27.75$. Экстраполяция кривой μ'_m/RT (рис. 4а) от точки 2 до пересечения с осью m приводит к m_{cr} в пределах значений m от 24 до 27. Величина $m_{\text{cr}} = 62.5$, найденная в [6] для этой соли экстраполяцией опытных данных по a_w , выглядит неправдоподобной.

В критической точке бинарного раствора также $\mu''_m = 0$, что следует из равенства нулю энергии Гиббса в этой точке [14, 33]. Это означает, что кривая μ'_m/RT на рис. 4 правее интервала РФПШ должна не только стремиться к нулю, но и выполаживаться. Поэтому отмеченное выше значение m_{cr} , найденное путем экстраполяции кривой μ'_m/RT до ее пересечения с осью m , может быть лишь приближенным.

Таким образом, кривые, характеризующие концентрационную зависимость уровня флуктуаций концентрации в водных растворах солей различного состава, имеют общие особенности, проявляющиеся в их перегибах. Анализ этих особенностей позволяет оценить роль усиления поляризации молекул воды и выявить связь эффекта полной гидратации с развитием таких флуктуаций и кластерообразованием в растворах. Рассмотрение флуктуаций концентрации позволяет решить вопрос о том, при какой концентрации раствора начинает развиваться в нем кластерообразование. Нет оснований связывать возникновение данного процесса с моментом перехода раствора в пересыщенное состояние. Следует считать, что такой процесс возникает до указанного перехода. В теории фазовых переходов анализируется развитие этих процессов почти исключительно в зависимости от температуры. Кластерообразование в солевом растворе дает пример размытого фазового перехода при изменении концентрации. Такого рода переходы должны составить новый класс явлений в теории фазовых переходов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-05-65183).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Т. 5. Ч. 1. М.: Наука, 1995. 605 с.
3. Вознесенская И.Е., Микулин Г.И. // Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. С. 361.
4. Rard J.A., Arches D.G. // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. № 1. P. 170.
5. Cohen M.D., Flagan R.C., Seinfeld J.H. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 17. P. 4563.
6. Izmailov A.F., Myerson A.S., Na H.-S. // Phys. Rev. E. 1995. V. 52. № 4. P. 3923.
7. Richardson C.B., Kurtz C.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6615.
8. Childs C.W., Downes C.J., Plattford R.F. // Austr. J. Chem. 1973. V. 26. № 4. P. 863.
9. Stokes J.M. // Trans. Farad. Soc. 1945. V. 41. № 284. Pt. 11–12. P. 685.
10. Bohenek M., Myerson A.S., Sun W.M. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 179. № 1. P. 213.
11. Масальская Л.П., Ахумов Е.И., Карпенко Г.В., Полторацкий Г.М. // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. № 12. С. 2747.
12. Здановский А.Б. // Труды ВНИИгальургии. 1949. Вып. 21. С. 26.
13. Lenzi F., Tran T.-T., Teng T.-T. // Canad. J. Chem. 1975. V. 53. № 20. P. 3133.
14. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.

15. Соловкин А.С. // Итоги науки и техники. Химия. Сер. Растворы. Расплавы. Т. 1. М.: ВИНТИ, 1975. С. 64–99.
16. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.
17. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
18. Wyckoff R.W.G. Crystal Structure. 2 ed. V. 3. N. Y. etc: J. Wiley & Sons, 1965. 981 с.
19. Самойлов С.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
20. Горбунова Т.В., Баталин Г.И. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 9. С. 924.
21. Fontana M.P. // Solid State Comm. // 1976. V. 18. № 6. P. 765.
22. Rusli I.T., Schrader G.L., Larson M.A. // J. Cryst. Growth. 1989. V. 97. № 2. P. 345.
23. Мишустин А.И. // Вестн. МГУ. Физика, астрономия. 1972. Т. 13. № 5. С. 503.
24. Пунин Ю.О. // Кристаллография и кристаллохимия / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Вып. 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. С. 132.
25. Garten V.A., Head R.B. // J. Cryst. Growth. 1970. V. 6. № 4. P. 349.
26. Франке В.Д., Пунин Ю.О. // Кристаллография и кристаллохимия / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Вып. 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. С. 138.
27. Maisano G., Migliardo P., Wanderlingh F., Fontana M.P. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 12. P. 5594.
28. Ефанов Л.Н. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 9. С. 2382.
29. Polak W., Sangwal K. // J. Cryst. Growth. 1995. V. 152. № 3. P. 182.
30. Polak W., Sangwal K. // Ibid. 1996. V. 160. № 1/2. P. 154.
31. Андреева Т.А., Бондаренко Е.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 11. С. 3122.
32. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига: Зинатне, 1972. 312 с.
33. Русанов А.И. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 12. С. 2989.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 547.979.733

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ ДИССОЦИИИ
МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

© 2002 г. М. Е. Ключева, Т. Н. Ломова, Б. Д. Березин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 20.02.2001 г.

Определены формы существования (нитридо)марганец(V)тетрафенилпорфина и (гидросульфат)марганец(III)тетрафенилпорфина в протонодонорных растворителях (Н-ассоциат или молекулы), изучены закономерности кинетики и механизм диссоциации комплексов в концентрированной серной кислоте. Из опубликованных данных по равновесному составу концентрированной серной кислоты выделены наиболее корректные значения концентраций частиц и с их использованием рассчитаны истинные значения констант скорости, энергии и энтропии активации реакции диссоциации Н-ассоциированных комплексов, а также образующих Н-ассоциат комплексов тетрафенилпорфина (H_2TPP) с трех- и четырехзарядными катионами металлов (Cl) $In^{III}TPP$, (X) $Mn^{III}TPP$ ($X = Cl, CH_3COO$), (O) $Ti^{IV}TPP$, эффективные константы скорости диссоциации которых исследованы ранее. Рассмотрено влияние природы и степени окисления металла на устойчивость комплексов в серной кислоте.

Ранее [1–6] было обнаружено, что комплексы тетрафенилпорфина (H_2TPP) и некоторых его функциональных производных с $In(III)$, $Tl(III)$, $Mn(III)$, $Fe(III)$, $Ti(IV)$, а также $Ag(II)$, образуют в концентрированной (>14 моль/л) серной кислоте при 298 К ассоциат с протоном. Вместе с тем, многие стабильные металлопорфирины существуют в сернокислых растворах в молекулярной форме [1, 2]. Были установлены условия существования Н-ассоциатов металлопорфиринов [1, 6]: отсутствие электроноакцепторных заместителей в макроцикле, наличие в первой координационной сфере σ - или $\sigma\pi$ -донорных ацидолигандов (X) или наличие электронов на e_g -орбиталях катиона металла с электронной конфигурацией d^9 . Были измерены эффективные константы скорости диссоциации в H_2SO_4 Н-ассоциированных металлопорфиринов при 333–363 К [1–5]. Истинные значения констант скорости и параметры активации не были определены.

В настоящей работе продолжено исследование Н-ассоциированных форм металлопорфиринов, впервые изучено состояние в протонодонорных растворителях и кинетика диссоциации в концентрированной серной кислоте комплекса (HSO_4) $Mn^{III}TPP$, а также комплекса катиона марганца с формальным зарядом $5+$ – (нитридо)марганецтетрафенилпорфина (N) Mn^VTPP , представляющего самостоятельный интерес, так как он является структурной моделью азотсвязывающего фермента – нитрогеназы. С использованием корректных данных по составу протонодонорных частиц в серной кислоте различной концентрации [7, 8], пересчитанных для конкретных условий

проведения реакции диссоциации, определены истинные значения констант скорости, энергии и энтропии активации реакции диссоциации комплексов (HSO_4) $Mn^{III}TPP$ и (N) Mn^VTPP . Аналогичные расчеты проведены для комплексов тетрафенилпорфина с трех- и четырехзарядными катионами металлов (Cl) $In^{III}TPP$, (X) $Mn^{III}TPP$ ($X = Cl, CH_3COO$), (O) $Ti^{IV}TPP$ с использованием данных по эффективным константам скорости диссоциации [1, 2, 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс (N) Mn^VTPP синтезировали окислением (Cl) $Mn^{III}TPP$ по методике, использованной в работах [9, 10] для получения нитридных комплексов металлфталоцианинов и марганецтетраазпорфиринов¹. Электронный спектр поглощения (ЭСП) комплекса (N) Mn^VTPP в $CHCl_3$: $\lambda_{max} (lg \epsilon) = 534.5 (4.54), 418.5 (5.50)$. Комплексы (Cl) $MnTPP$ и (HSO_4) $MnTPP$ синтезировали согласно [11]. ЭСП (HSO_4) $MnTPP$ в $CHCl_3$: $\lambda_{max} (lg \epsilon) = 620 (4.06), 581 (4.10), 479 (5.01), 417 (4.71)$.

Концентрацию растворов серной кислоты определяли титрованием с погрешностью менее 0.15%. ЭСП растворов порфиринов регистрировали на спектрофотометрах Hitachi 2000 и СФ-26. Кинетику диссоциации (N) Mn^VTPP и (HSO_4) $MnTPP$ в серной кислоте при 70–90°C изучали спектрофотометрическим методом [12]. Оптимизацию величин эффективных констант скорости ($k_{эф}$) проводи-

¹ Авторы благодарят П.А. Стужина, проводившего синтез комплекса.

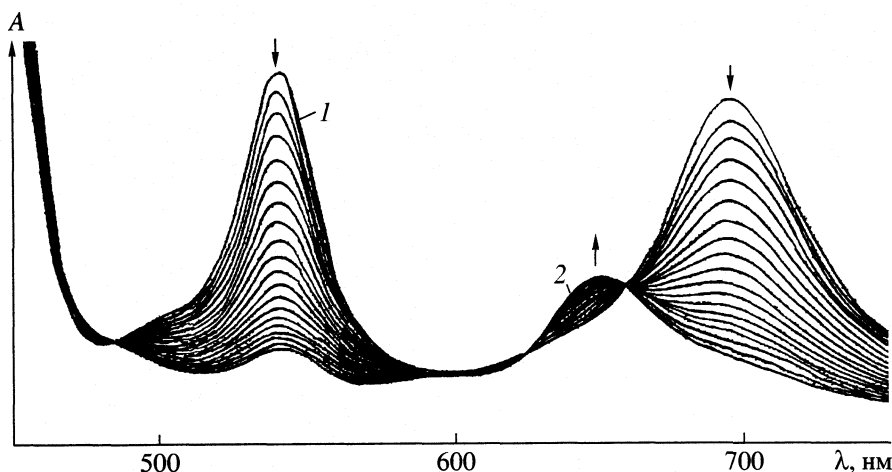


Рис. 1. Изменение ЭСП (N)MnTPP в процессе термостатирования при 363 К в 18.12 М H₂SO₄. Время термостатирования: 1 – 0; 20 – 57 мин.

ли методом наименьших квадратов (МНК) с использованием программы Microsoft Excel и оригинальной программы для микрокалькулятора БЗ-34. Расчет истинных констант скорости k_v^T , обоснование выбора шкалы функций кислотности H_0 при расчете k_v^T и методика определения полного кинетического уравнения реакции рассмотрены ниже. Значения k_v^{298} и $k_{эф}^{298}$ определяли методом экстраполяции зависимости $\lg k - 1/T$ на стандартную температуру, энергию активации – посредством оптимизации линейной зависимости $\lg k - 1/T$ с использованием МНК. Энтропию активации рассчитывали по основному уравнению теории переходного состояния, преобразованному к виду:

$$\Delta S^\ddagger = 19.1 \lg k^T + E/T - 19.1 \lg T - 205. \quad (1)$$

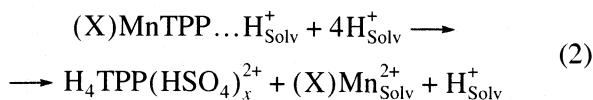
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ЭСП синтезированных марганецпорфиринов соответствуют данным [11, 13] и свидетельствуют об отсутствии примесей в твердых образцах. Известно [12, 14–16], что комплексы порфиринов с металлами диссоциируют лишь в протонодонорных средах. (N)MnTPP не растворяется в разбавленных водных растворах кислот, ледяной уксусной кислоте, ее смесях с серной кислотой и в трифторуксусной кислоте, однако, в гетерогенных условиях реакция диссоциации металлопорфирина с выделением дикациона H_4TPP^{2+} протекает в течение двух месяцев в CH_3COOH , за сутки в растворе $CH_3COOH - 5$ моль/л H_2SO_4 , или за 5 суток в CF_3COOH . В концентрированной водной серной кислоте (N)MnTPP образует ассоциат с протоном растворителя, который идентифициру-

ется по характерному двухполосному ЭСП в длинноволновой области (рис. 1, кривая 1). Положение полос в ЭСП (449, 540 и 695 нм) практически совпадает с таковым для комплексов марганца(III) с тетрафенилпорфином (X)MnTPP [2, 3]. После перекристаллизации (N)MnTPP из концентрированной серной кислоты путем выливания раствора на лед его ЭСП в $CHCl_3$ содержит полосы поглощения, характерные для нитридного комплекса марганец(V)порфирина. Это – первый пример выделения комплекса порфирина из его Н-ассоциата. Ранее все попытки перекристаллизации тетрафенилпорфириновых комплексов металлов со степенями окисления +2, +3 и +4 из сернокислого раствора, где они находятся в форме Н-ассоциата, приводили к мгновенной диссоциации комплекса с выделением двукратно протонированного тетрафенилпорфирина [1, 2, 5, 6].

ЭСП $(HSO_4)MnTPP$ в ледяной уксусной кислоте и ее смесях с H_2SO_4 аналогичны его спектру в апротонных растворителях, содержащих полосу внутримолекулярного переноса заряда при 480 нм и две менее интенсивные полосы в видимой области. При растворении в концентрированной водной серной кислоте наблюдается ЭСП, типичный для Н-ассоциированных комплексов, положение полос совпадает с таковым для хлоридного и ацетатного экстракомплексов, что соответствует общей тенденции слабой чувствительности спектра Н-ассоциата к природе катиона металла и ацидолигандов [2, 3].

При термостатировании сернокислых растворов (N)MnTPP и $(HSO_4)MnTPP$ при температуре выше 330 К протекает реакция диссоциации металлопорфирина по связям Mn–N(порфирина)



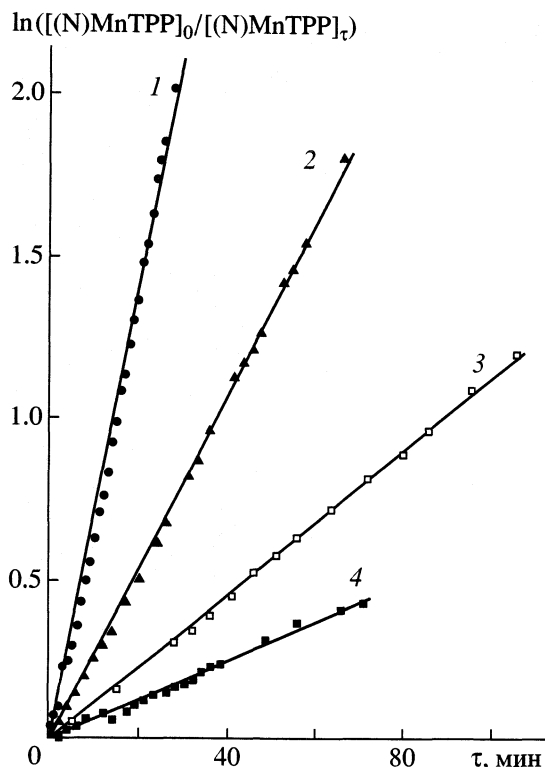


Рис. 2. Зависимости $\ln(c_0/c_t)$ от τ для $(\text{HSO}_4)\text{MnTPP}$ (1, 2) и $(\text{N})\text{MnTPP}$ (3, 4) при различных значениях концентрации H_2SO_4 (1, 2 – 17.60, 3 – 18.05, 4 – 16.43 М) и температуры (1 – 363, 2 – 353, 3, 4 – 343 К).

и постепенный переход Н-ассоциата металлопорфирина в двукратно протонированный сульфированный тетрафенилпорфин, о чем свидетельствуют ЭСП, приведенные на рис. 1 для $(\text{N})\text{MnTPP}$ в качестве примера (четкие изобестические точки, вид спектральной кривой при $\tau = 0$ и 57 мин; кривая 1 относится к исходному $(\text{N})\text{MnTPP}$, кривая 2 – к $\text{H}_4\text{TPP}(\text{SO}_3\text{H})_x^{2+}$ [1–6].

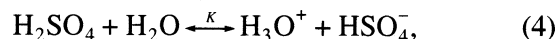
Реакция (2) имеет первый порядок по концентрации металлопорфирина (рис. 2). Эффектив-

ные константы скорости диссоциации (табл. 1) увеличиваются с ростом начальной концентрации серной кислоты. Однако линейная корреляция между значениями $k_{\text{эф}}^T$ и $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ не наблюдается, что приводит к необходимости поиска корреляций $k_{\text{эф}}^T$ с другими физико-химическими параметрами реагента и среды (серной кислоты), а именно с равновесными активностями протогенных частиц в среде концентрированной H_2SO_4 .

При расчете этих параметров принимались во внимание лишь две кислоты – молекулы H_2SO_4 и катионы H_3O^+ , исходя из следующих соображений. Бранд показал [17], что применительно к 90–99.5%-ной (16.6–18.6 моль/л) серной кислоте справедливо соотношение

$$H_0 = \text{const} + \lg \frac{x_{\text{HSO}_4^-}}{x_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + \lg \frac{\gamma_{\text{BH}^+} \gamma_{\text{HSO}_4^-}}{\gamma_{\text{B}} \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}}. \quad (3)$$

Здесь x_i – мольные доли, вычисленные при условии преобладания в системе прямой реакции



$\text{const} = pK = -999.125/T - 5.182$; $pK = \text{const}$ при данной температуре.

Последний член в уравнении (3) оказался постоянным во всей указанной области концентраций серной кислоты [18]:

$$H_0 = \text{const} + \lg(x_{\text{HSO}_4^-}/x_{\text{H}_2\text{SO}_4}). \quad (5)$$

Было показано также, что при условии $x/a = 1$ для каждого вещества, участвующего в реакции (4), и равенстве $K = 50$ в шкале мольных долей уравнение (5) можно распространить на область концентраций H_2SO_4 до 83% [19]. Постоянство соотношений коэффициентов активности кислой и основной форм в рассматриваемом интервале концентраций H_2SO_4 позволяет использовать для вычисления

Таблица 1. Кинетические параметры реакции диссоциации $(\text{N})\text{MnTPP}$ и $(\text{HSO}_4)\text{MnTPP}$ в концентрированной водной серной кислоте

[H ₂ SO ₄] ₀ , моль/л	k _{эф} × 10 ⁴ , с ⁻¹			E _a , кДж/моль	-ΔS [‡] , Дж/(моль К)
	343 К	353 К	363 К		
(N)MnTPP					
16.43	0.92 ± 0.06	2.5 ± 0.1	6.6 ± 0.5	102 ± 4	32 ± 13
17.41			10.1 ± 0.8		
17.64	1.6 ± 0.1	4.3 ± 0.2	11.2 ± 0.6	100 ± 2	33 ± 7
18.05	1.8 ± 0.1	5.0 ± 0.2	12.6 ± 0.6	100 ± 3	32 ± 10
(HSO ₄)MnTPP					
17.60	1.61 ± 0.04	4.18 ± 0.07	10.55 ± 0.07	97 ± 1	43 ± 4

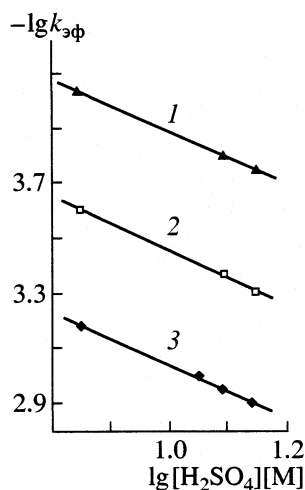
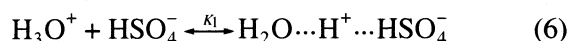


Рис. 3. Зависимости $k_{эф}$ от концентрации неионизированной H_2SO_4 в концентрированной серной кислоте для (N)MnTPP при различных температурах 1 – 343, 2 – 353, 3 – 363 К. Величина достоверности аппроксимации прямых $R^2 = 0.999$.

значений k_v^T равновесные концентрации частиц, а не их активности.

Учет явления ассоциации



при $K_1 = 0.45$ в шкале мольных долей проведен в работе [20], где рассчитан с использованием уравнения (5) ($\text{const}_1 = -8.49$) состав 82–99% серной кислоты при 25°C.

Однако в данном расчете автор [20] использовал шкалу значений H_0 из работы [21], которую, очевидно, нельзя считать самой лучшей по соображениям, изложенным в обзоре [18]. Наилучшее соответствие данных по кислотности серной кислоты во всех диапазонах концентраций (от 0 до 100%) данным других авторов [18] отмечается для шкалы H_0 , предложенной в [22, 23]. При расчете истинных значений кинетических параметров реакции диссоциации металлопорфиринов в серной кислоте мы использовали равновесные концентрации протогенных частиц (H_3O^+ , H_2SO_4), полученные исходя из данной шкалы [7, 8] и вычисленные по уравнению Бранда (5) из значений H_0 при $T > 300$ К [23, 24] (табл. 2). Из табл. 2 видно, что с ростом начальной концентрации серной кислоты увеличивается концентрация неионизированных молекул H_2SO_4 , а концентрация катионов гидроксония убывает. Для области $[H_2SO_4]_0 = 16\text{--}18.5$ моль/л, где $[H_2SO_4]_0 = [H_2SO_4] + [HSO_4^-]$ и можно пренебречь образованием ассоциата $H_3O^+ \cdots HSO_4^-$ – наблюдается линейная корреляция

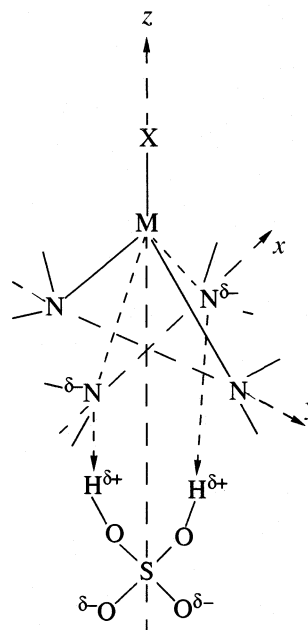


Рис. 4. Схема переходного состояния реагирующей системы (X)MTPP- H_2SO_4 .

$k_{эф}^T$ для (N)MnTPP от концентрации неионизированной серной кислоты (рис. 3). Значения констант скорости k_v^T представлены в табл. 3.

Тангенс угла наклона прямых на рис. 3 близок к 1 (порядок реакции n в табл. 3), т.е. в элементарном акте диссоциации принимает участие одна молекула серной кислоты. Таким образом, реакцию (2) можно описать кинетическим уравнением второго порядка:

$$-d[(N)MnTPP]/d\tau = [(N)MnTPP][H_2SO_4]. \quad (7)$$

Аналогичные кинетические закономерности получены ранее для комплексов (Cl)InTPP, (O)TiTPP, $(CH_3COO)MnTPP$, $(CH_3COO)MnTPP(o-NH_2)_4$, (Cl)MnTPP(β -Br), (Cl)MnTPP(β -Br) $_4$ в серной кислоте [1–3, 5]: кинетическое уравнение второго порядка, реагент – неионизированные молекулы H_2SO_4 (вместо H_3O^+ в случае стабильных металлфталоцианинов), высокие энергии активации и умеренно низкие отрицательные значения $\Delta S^\ddagger$ (вместо больших отрицательных значений у $(X)_{n-2}MPc$). Эти закономерности хорошо трактуются в рамках протолитического бимолекулярного механизма активации, в котором в переходном состоянии (рис. 4) подавляющий вклад в энергию взаимодействия металлопорфирина с H_2SO_4 вносит кислотно-основное взаимодействие $N \cdots HSO_4H \cdots N$, а вклад донорно-акцепторного взаимодействия $Mn \leftarrow SO_4^{2-}$ резко понижен вследствие малого сродства SO_4^{2-} к катионам металлов

Таблица 2. Молярная концентрация ионов гидроксония c_1 ($C_{H_3O^+}$) и неионизированных молекул H_2SO_4 c_2 ($C_{H_2SO_4}$) в концентрированной водной серной кислоте

$[H_2SO_4]_0$, моль/л	298 К		323 К		333 К		343 К		353 К		363 К	
	c_1	c_2	c_1	c_2	c_1	c_2	c_1	c_2	c_1	c_2	c_1	c_2
15.30	13.00	2.30	12.58	2.72	12.43	2.87	12.34	2.96	12.27	3.03	12.33	3.07
15.40	12.86	2.54	12.42	2.98	12.27	3.13	12.17	3.23	12.10	3.30	12.05	3.35
15.50	12.71	2.79	12.24	3.26	12.09	3.41	11.98	3.52	11.90	3.60	11.86	3.64
15.60	12.53	3.07	12.04	3.56	11.89	3.71	1.77	3.83	11.69	3.91	11.65	3.95
15.70	12.34	3.36	11.82	3.88	11.66	4.03	11.54	4.15	11.46	4.24	11.42	4.28
15.80	12.12	3.68	11.58	4.22	11.43	4.37	11.30	4.50	11.21	4.59	11.17	4.63
15.90	11.88	4.02	11.33	4.57	11.17	4.73	11.04	4.86	10.94	4.96	10.90	4.96
16.00	11.62	4.38	11.04	4.95	10.89	5.11	10.75	5.25	10.65	5.35	10.62	5.38
16.10	11.33	4.77	10.75	5.35	10.60	5.50	10.46	5.64	10.35	5.75	10.32	5.78
16.20	11.05	5.15	10.46	5.74	10.30	5.90	10.16	6.04	10.05	6.15	10.03	6.17
16.30	10.76	5.54	10.16	6.14	10.01	6.29	9.87	6.43	9.77	6.53	9.75	6.55
16.40	10.46	5.94	9.85	6.55	9.70	6.70	9.57	6.83	9.48	6.92	9.46	6.94
16.50	10.14	6.36	9.53	6.97	9.38	7.12	9.25	7.25	9.17	7.33	9.16	7.34
16.60	9.82	6.78	9.20	7.40	9.05	7.55	8.93	7.67	8.86	7.74	8.86	7.74
16.70	9.47	7.23	8.86	7.84	8.72	7.98	8.61	8.09	8.54	8.16	8.54	8.16
16.80	9.12	7.68	8.51	8.23	8.38	8.42	8.27	8.53	8.22	8.58	8.23	8.57
16.90	8.76	8.14	8.16	8.74	8.03	8.87	7.94	8.96	7.90	9.00	7.91	8.99
17.00	8.40	8.60	7.81	9.19	7.68	9.32	7.60	9.40	7.57	9.43	7.58	9.42
17.10	8.02	9.08	7.44	9.66	7.32	9.78	7.25	9.85	7.23	9.87	7.25	9.85
17.20	7.59	9.61	7.04	10.16	6.93	10.27	6.87	10.33	6.86	10.34	6.89	10.31
17.30	7.15	10.15	6.64	10.66	6.54	10.76	6.50	10.80	6.49	10.81	6.54	10.76
17.40	6.72	10.68	6.23	11.15	6.16	11.24	6.13	11.27	6.13	11.27	6.18	11.22
17.50	6.30	11.20	5.86	11.64	5.79	11.71	5.76	11.74	5.78	11.72	5.84	11.66
17.60	5.89	11.71	5.49	12.11	5.42	12.18	5.41	12.19	5.43	12.17	5.50	12.10
17.70	5.49	12.21	5.12	12.58	5.07	12.63	5.06	12.64	5.10	12.60	5.17	12.53
17.80	5.10	12.70	4.77	13.03	4.73	13.07	4.73	13.07	4.77	13.03	4.85	12.95
17.90	4.73	13.17	4.43	13.47	4.40	13.50	4.41	13.49	4.46	13.44	4.55	13.35
18.00	4.37	13.63	4.11	13.89	4.09	13.91	4.11	13.89	4.16	13.84	4.25	13.75
18.10	4.06	14.04	3.83	14.27	3.63	14.47	3.74	14.36	3.89	14.21	3.98	14.12
18.20	3.76	14.44	3.56	14.64	3.19	15.01	3.39	14.81	3.63	14.57	3.72	14.48
18.30	3.49	14.81	3.31	14.99	2.78	15.52	3.06	15.24	3.38	14.92	3.48	14.82

[25]. Последнее, как известно [12], резко понижает величину E и $\Delta S^\ddagger$ при активации реагирующей системы $(X)_{n-2}MPC - H_3O^+$, в которой роль сольватирующей частицы выполняет H_2O в составе гидроксония.

Скорость диссоциации $(HSO_4)MnTPP$ измерена при одном составе растворителя (табл. 1). В 17.6 М серной кислоте в пределах ошибки опыта она совпадает со скоростью диссоциации хлоридного и ацетатного комплексов марганца(III), для которых исследована концентрационная (по серной кисло-

те) зависимость [2]. Независимость скорости реакции от природы ацидолиганда свидетельствует о замещении Cl^- и CH_3COO^- на HSO_4^- в концентрированной серной кислоте.

Истинные кинетические параметры (табл. 3) реакций диссоциации металлопорфиринов, скорости диссоциации которых были измерены ранее [1, 2, 5], рассчитаны нами с использованием данных табл. 2. Все эти комплексы существуют в концентрированной серной кислоте в одной и той же форме – в виде ассоциата с протоном и диссо-

Таблица 3. Кинетические и термодинамические параметры реакции диссоциации металлопорфиринов в серной кислоте

Комплекс	T, К	$k_v \times 10^5$, с ⁻¹ моль ⁻¹ л	n	E, кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)	C[H ₂ SO ₄] ₀ , моль/л	$k_{эф}^{298} \times 10^5$, с ⁻¹
(HSO ₄)MnTPP	298	0.0072		98 ± 2	60 ± 6	17.60	0.094
	343	1.3					
	353	3.4					
	363	8.7					
(N)MnTPP	298	0.0060		103 ± 8	45 ± 26	16.43	0.042
	343	1.4	0.95				
	353	3.6	0.99				
	363	10.3	0.95				
(CH ₃ COO)MnTPP	298	0.0047		113 ± 2	14 ± 6	15.30	0.029
	343	1.9 ± 0.3	0.80				
	353	6 ± 1	0.88				
	363	17 ± 3	0.90				
(Cl)MnTPP	298	0.0060		100 ± 5	55 ± 16	17.60	0.07
	343	1.2					
	353	3.1					
	363	8.3					
(Cl)InTPP	298	0.036		75 ± 11	125 ± 32	15.31	0.11
	333	0.9 ± 0.1	0.85				
	343	1.8 ± 0.1	1.05				
	353	4.2 ± 0.3	1.12				
(O)TiTPP	298	0.0134		101 ± 2	46 ± 6	17.07	0.14
	323	0.32 ± 0.01	0.70				
	333	0.97 ± 0.03	0.91				
	343	2.9 ± 0.4	0.81				

цируют в соответствии с одним и тем же кинетическим уравнением, аналогичным уравнению (7). Кинетика диссоциации Н-ассоциированных комплексов Ag^{II}TPP и (CH₃COO)Ti^{III}TPP имеет свою специфику и подробно рассмотрена в [4, 6].

Получение истинных значений констант скорости диссоциации k_v^{298K} для Н-ассоциатов однотипных металлопорфиринов позволяет провести сравнительный анализ их кинетической устойчивости. Величины k_v^{298K} резко убывают в ряду: (Cl)InTPP > (O)TiTPP > (X)MnTPP. Энергия и энтропия активации в указанном ряду возрастают. Значение k_v^{298K} для комплекса титанила в 270 раз меньше, чем для комплекса (Cl)InTPP. Оба металлопорфирина имеют в твердом состоянии одинаковое геометрическое строение. Выход атома металла из плоскости N₄ составляет 0.58 Å для комплексов титанила [26, 27] и 0.61 Å для (Cl)InTPP [28]. Оба комплекса при растворении в концентрированной серной кислоте сохраняют ацидоли-

ганд в составе первой координационной сферы и специфически сольватированы в растворе.

Таким образом, возрастание кинетической устойчивости более, чем на два порядка при переходе от (Cl)InTPP к (O)TiTPP указывает на различную прочность связей металл-азот в этих комплексах. По данным электронной и ИК-спектроскопии в комплексах d⁰-металлов имеет место перенос заряда $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(d_\pi)$ при поглощении кванта света [29]. Однако π-взаимодействие N → M существенно лишь в случае расположения металла в плоскости координирующих атомов азота, например, для комплексов титана(IV) – (X)₂TiTPP [5]. Поэтому более высокую прочность связей M–N в (O)TiTPP по сравнению с (Cl)InTPP следует связать с различной степенью окисления центрального атома (4+ и 3+ соответственно) и более эффективным донорно-акцепторным σ-взаимодействием N → Ti, нежели N → In.

Рост кинетической устойчивости и величины энергии активации в случае комплексов марганца(III) указывает на рост прочности связи Mn–N

по сравнению со связями In–N и Ti–N. Комплекс титана(IV) уступает по устойчивости комплексу марганца(III), несмотря на благоприятствующий стабилизации более высокий эффективный заряд атома металла в комплексе. Это можно объяснить лишь с учетом существенного вклада π -взаимодействия $N \rightarrow M$ в устойчивость комплексов марганца(III).

В концентрированной серной кислоте одной и той же концентрации $\sigma\pi$ -комплексы марганца(III) и марганца(V) с тетрафенилпорфином состава (X)MnTPP диссоциируют с очень близкими скоростями (табл. 3). Близкие значения кинетических параметров реакции диссоциации (Cl)MnTPP и (N)MnTPP указывают на одинаковые условия координационных взаимодействий в них. Действительно, известно [13, 30], что возросший формальный заряд в комплексе марганца(V) оказывает лишь небольшое влияние на длину комплексообразующих связей с порфирином-лигандом. Так, длины связей Mn–N(порфирина) в комплексах (N)Mn^VTMP (где TMP – дианион мезо-тетракис(4-метоксифенил)порфина) и (Cl)MnTPP равны 2.021 и 2.008 Å соответственно. Очевидно, нитридный лиганд N³⁻ передает так много электронной плотности на металл путем σ - и π -комплексообразования, что заряд на атоме металла значительно ниже его окислительного числа. Это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа [13, 31]: в комплексах (N)MnTMP и (Cl)MnTPP длины связи Mn–X (1.512 и 2.363 Å) и расстояния, показывающее смещение катиона марганца из плоскости N₄ макроцикла, (0.388 и 0.27 Å соответственно) существенно различны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г., Шорманова Л.П., Березин Б.Д. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 10. С. 2317.
2. Ломова Т.Н., Ключева М.Е., Березин Б.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. № 12. С. 75.
3. Ключева М.Е., Ломова Т.Н., Березин Б.Д. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 4. С. 537.
4. Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г. // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 10. С. 1691.
5. Ломова Т.Н., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 4. С. 933.
6. Lomova T.N., Tulaeva E.Yu. // Abstr. of VIII Intern. Conf. "Spectroscopy and Chemistry of Porphyrins and their Analogs". Minsk, 1998. P. 56.
7. Зарахани Н.Г., Либрович Н.Б., Винник М.И. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 7. С. 1733.
8. Майоров В.Д., Либрович Н.Б. // Там же. 1973. Т. 47. № 9. С. 2298.
9. Grunewald H., Homborg H. // Z. Naturforsch. 1990. B. 45b. № 4. S. 483.
10. Stuzhin P.A., Hamdush M., Homborg H. // Mendeleev Commun. 1997. № 5. P. 196.
11. Ломова Т.Н., Волкова Н.И., Березин Б.Д. // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. № 4. С. 935.
12. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
13. Hill C.L., Hollander F.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 7318.
14. Березин Б.Д., Ениколопан Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 160 с.
15. Ломова Т.Н., Шорманова Л.П., Ключева М.Е. // Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ Химии СПбГУ, 1997. С. 129.
16. Березин Б.Д. // Там же. С. 94.
17. Brand J.C.D. // J. Chem. Soc. 1950. № 3. P. 1004.
18. Recheester C. H. Acidity Functions. N.Y.; L.: Acad. Press, 1970. P. 33.
19. Deno N.C., Taft R.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 1. P. 244.
20. Качурин О.И. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 9. С. 2245.
21. Paul F., Long R. // Chem. Rev. 1957. V. 57. № 1. P. 1.
22. Рябова Р.С., Медвецкая И.М., Винник М.И. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 2. С. 339.
23. Винник М.И. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 11. С. 1922.
24. Гельбштейн А.И., Шеглова Г.Г., Темкин М.И. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 107. № 1. С. 108.
25. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев: Наук. думка, 1976. 144 с.
26. Gouterman M., Hanson L.K., Khalil G.-E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 11. P. 3142.
27. Scheidt W.R. // The Porphyrins / Ed. by D. Dolphin. N.Y.; San Francisco; L.: Acad. Press, 1978. P. 463.
28. Bull R.G., Lee K.M., Marschall A.G., Trotter J. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. № 6. P. 1463.
29. Ломова Т.Н., Березин Б.Д. // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 2. С. 96.
30. Buchler J.W., Dreher C., Lay K.-L. et al. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 888.
31. Boucher L.J. // Coord. Chem. Rev. 1972. V. 7. P. 289.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.182:535.373

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ХИМИЧЕСКОЕ СВЯЗЫВАНИЕ КИСЛОРОДА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2002 г. Л. В. Левшин*, Г. В. Мельников**, С. Н. Штыков***, И. Ю. Горячева***

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

**Саратовский государственный технический университет

melnik@mail.saratov.ru

***Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Поступила в редакцию 12.03.2001 г.

С использованием пирена в качестве зонда исследованы факторы, оказывающие влияние на связывание кислорода с помощью сульфата натрия в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия в методе фосфоресценции при комнатной температуре. Изучено влияние концентрации сульфата натрия и тяжелого атома на кинетику нарастания сигнала фосфоресценции, ее интенсивность и время жизни триплетного состояния пирена. Установлено, что для реализации процесса связывания кислорода в мицеллярном растворе необходимо его предварительное стационарное или импульсное облучение возбуждающим светом.

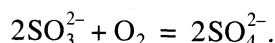
Известно, что протеканию процессов на ртутном электроде в полярографии [1] или пребыванию молекул люминофоров в возбужденном состоянии в люминесценции [2] мешает присутствие растворенного кислорода, который требуется предварительно удалить. Особенно важно тщательное удаление кислорода из раствора при работе с долгоживущими триплетными состояниями молекул, фосфоресценцию которых он эффективно тушит [2–5].

В люминесцентной спектроскопии кислород из раствора удаляют несколькими способами. Описано использование многократного повторения цикла “замораживание раствора – откачка воздуха над его поверхностью – оттаивание” [2], пропускания через раствор инертного (азота или аргона [2–7]) или иного газа (водорода или оксида углерода (IV) [8]), приготовления растворов в вакууме [2], удаления кислорода диффузией через полупроницаемую мембрану [9] или посредством ферментативной реакции [10].

На практике наиболее часто применяют первые два способа удаления кислорода. Их преимущество состоит в том, что в раствор не вводятся какие-либо посторонние вещества, которые могут оказывать влияние на долгоживущие триплетные возбужденные состояния молекул. Существенными недостатками обоих методов, однако, являются длительность эксперимента и необходимость применения специальной аппаратуры. Еще один недостаток проявляется в методе фосфоресценции при комнатной температуре, стабилизированной мицеллами поверхностно-актив-

ных веществ (ПАВ) (МС-ФКТ) [6]: и откачка воздуха, и продувка газом в случае мицеллярных растворов приводят к сильному вспениванию раствора и дополнительно затрудняют эксперимент.

Упростить технику работы при наблюдении ФКТ позволило применение химического способа удаления растворенного кислорода [11]. Он основан на связывании кислорода сульфитом натрия в результате протекания известной окислительно-восстановительной реакции



Данный прием ранее широко использовался в полярографии [1], а также в фотографических проявителях. Способ обескислороживания мицеллярных растворов сульфитом натрия нашел применение при определении методом ФКТ полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) [12–15], пестицидов [16, 17], лекарственных соединений [18–20], средств стимуляции роста растений [21], ионов металлов [22].

Следует отметить, что, несмотря на широкое использование в методе МС-ФКТ сульфита натрия, детального исследования особенностей процесса деоксигенации микрогетерогенной водно-мицеллярной системы не проводилось. В то же время разными авторами установлено, что на реакцию оказывает влияние несколько факторов. Так, в целом ряде работ описана зависимость интенсивности МС-ФКТ от концентрации сульфита натрия [11, 13, 14, 16, 17], а авторами [19, 21] исследовано совместное действие сульфита и ПАВ. Замечено, что увеличение концентрации мицелл

ПАВ, как правило, затрудняет удаление растворенного кислорода [11].

В большинстве указанных работ также отмечается, что удаление кислорода сульфит-ионом протекает эффективно лишь в узком интервале значений pH раствора, однако, эти интервалы в разных работах не совпадают (например, 7.5–8.0 [17], 6.5–7.8 [13] 6.5–7.5 [23]). Неоднократно указывалось, что удаление кислорода протекает во времени [11–14, 24], причем существенное влияние на индукционный период оказывает предварительное облучение раствора [8, 25]. Таким образом, несмотря на внешнюю простоту реакции связывания кислорода сульфитом натрия, процесс этот имеет ряд особенностей, требующих их детального изучения.

В связи с этим цель настоящей работы – изучение факторов, оказывающих влияние на процесс связывания кислорода сульфитом натрия в водном мицеллярном растворе додецилсульфата натрия (ДДС). В качестве индикатора связывания кислорода использовался сигнал ФКТ пирена в мицеллярных растворах ДДС, поскольку в присутствии кислорода фосфоресценция пирена не наблюдается [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пирен (“Fluka”) использовали без дополнительной очистки. Точную навеску пирена растворяли в 0.1 М растворе ДДС в ультразвуковой ванне с контролем полноты процесса растворения по спектру поглощения. Измерение фосфоресценции проводили в водных растворах ДДС (0.05 М), коммерческий препарат (НПО “Синтез ПАВ”) которого содержал более 99% основного вещества. Концентрация пирена составляла 4×10^{-6} М. Для увеличения квантового выхода ФКТ пирена в качестве соединения, содержащего тяжелые атомы, использовали нитрат таллия (I) (“ч. д. а.”). Кислород из раствора удаляли добавлением сульфита натрия (“ч. д. а.”), исходная концентрация водного раствора которого была 0.6 М. Спектры поглощения и оптическую плотность растворов пирена регистрировали на спектрофотометре СФ-46 (ЛОМО, Россия). Интенсивность люминесценции при стационарном возбуждении измеряли на спектрофлуориметре СДЛ-1 (Россия). Время жизни фосфоресценции рассчитывали из кинетических кривых затухания фосфоресценции. Кинетику затухания триплетных состояний изучали на импульсном флуориметре оригинальной конструкции. Стационарное возбуждение растворов осуществляли ртутной лампой ДРШ-100 либо галогеновой лампой КГМ 12-100; импульсное облучение осуществляли лампой ИФП-800. Для возбуждения люминесценции использовали светофильтр УФС-1, фосфоресценцию регистрировали на длине волны 597 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ литературных данных и результаты собственных исследований показали, что на интенсивность сигнала ФКТ и время жизни фосфоресценции молекул пирена, солюбилизированных в мицеллах ДДС, наиболее существенное влияние оказывают следующие факторы: концентрация сульфита натрия, концентрация тяжелого атома таллия (I), а также время предварительного облучения образца.

Влияние концентрации сульфита натрия на процесс удаления кислорода оценивали по двум критериям: увеличению интенсивности ФКТ пирена и изменению времени жизни его триплетного состояния. Зависимости интенсивности фосфоресценции пирена и времени жизни его триплетного состояния от концентрации сульфита натрия в водно-мицеллярных растворах ДДС представлены на рис. 1. Интенсивность МС-ФКТ измеряли при стационарном облучении раствора. Время жизни триплетных состояний пирена, являющееся величиной, обратно пропорциональной константе скорости затухания фосфоресценции, рассчитывали из эксперимента при импульсном облучении его мицеллярных растворов.

Как видно из рис. 1а в присутствии уже небольших концентраций сульфита натрия наблюдается резкое увеличение интенсивности ФКТ пирена, что прямо указывает на уменьшение в растворе концентрации кислорода. Как показало детальное изучение, наибольшая интенсивность фосфоресценции пирена достигается в интервале концентраций сульфита натрия от 0.005 до 0.01 М, что в целом согласуется с данными других авторов. Время жизни фосфоресценции пирена (рис. 1б) при этих условиях имеет минимальное значение.

Из рис. 1 также следует, что дальнейшее повышение концентрации сульфит-ионов постепенно приводит к снижению интенсивности ФКТ и увеличению времени жизни триплетных состояний молекул пирена. В данном случае вступают в силу другие два фактора, уже не связанные непосредственно со снижением концентрации кислорода. Первый обусловлен уменьшением локальной концентрации ионов таллия (I) на поверхности мицелл ДДС, (т.е. вблизи солюбилизированных молекул пирена) вследствие вытеснения их ионами натрия [11, 26], второй – эффектом внутреннего фильтра (вызванным образованием комплекса TiSO_3^- , $K_{\text{уст}} = 48 \pm 3$), поглощающего свет в области 260–290 нм, т.е. в полосе возбуждения пирена [16, 27].

Влияние предварительного облучения. Единого мнения относительно необходимости и цели предварительного облучения раствора люминофора в методе МС-ФКТ при действии сульфита натрия не имеется. В работе [8] отмечается, что

облучение мицеллярного раствора ПАУ при длине волны возбуждения позволяет сократить время достижения максимального сигнала флуоресценции с 15–20 до 5 мин. Авторы [25] на примере МС-ФКТ хелата ниобия с ферроном показали, что облучение раствора солнечным светом позволяет достичь более высокой интенсивности сигнала ФКТ по сравнению как с необлученным, так и с облученным возбуждающим светом раствором. Для аналогичного комплекса алюминия данная зависимость не столь очевидна. В связи с этим не совсем ясно является ли предварительное облучение универсальным фактором, свойственным процессу деоксигенации раствора сульфитом натрия или каждый люминофор имеет свою специфику, и каждая система мицелла–люминофор требует отдельного исследования.

Нами на примере пирена, солюбилизированного в мицеллах ДДС, обнаружено, что связывание кислорода и возникновение ФКТ происходят только при стационарном или импульсном облучении раствора. Если мицеллярный раствор пирена после добавления сульфита натрия содержался в темноте, ФКТ не наблюдалась. Другим подтверждением этого служит то, что после хранения в темноте раствор, содержащий сульфит натрия, дает при облучении такую же кинетику нарастания сигнала флуоресценции, что и свежеприготовленный. Таким образом, в отсутствие облучения реакция связывания кислорода в мицеллярном растворе пирена не протекает. Этот вывод подтверждается данными работы [28], в которой приведены результаты исследования кинетики превращения сульфит-ионов в водных растворах, и сделан вывод, что реакция связывания кислорода ионами SO_3^{2-} протекает по цепному механизму и только при облучении светом.

Нами изучена связь между временем появления сигнала флуоресценции при стационарном облучении мицеллярного раствора пирена, его интенсивностью и концентрацией добавленного сульфита натрия. Из рис. 2 следует, что с ростом концентрации сульфита натрия сокращается время как появления, так и достижения максимального значения интенсивности сигнала флуоресценции пирена. Это связано с увеличением скорости связывания кислорода сульфит-ионами.

Известно, что концентрация кислорода в мицеллярном растворе составляет $(1.3\text{--}1.4) \times 10^{-3}$ М [29]. Тогда из кривой 1 рис. 2 следует, что при концентрации сульфита натрия, меньшей необходимой для полного связывания растворенного кислорода по указанной выше химической реакции, с одной стороны, не достигается максимальной интенсивности ФКТ, а с другой, вследствие недостатка SO_3^{2-} в растворе, кислород воздуха снова проникает в мицеллы. Повышая концент-

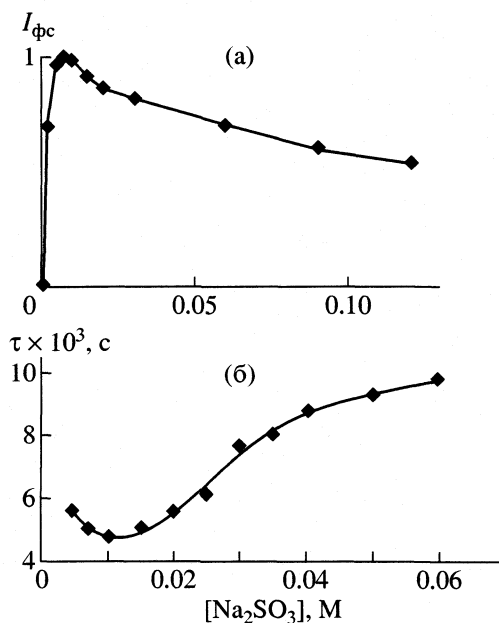


Рис. 1. Зависимости интенсивности флуоресценции (а) и времени жизни (б) триплетных состояний пирена в растворе ДДС от концентрации сульфита натрия, $[\text{TiNO}_3] = 0.0225$ М.

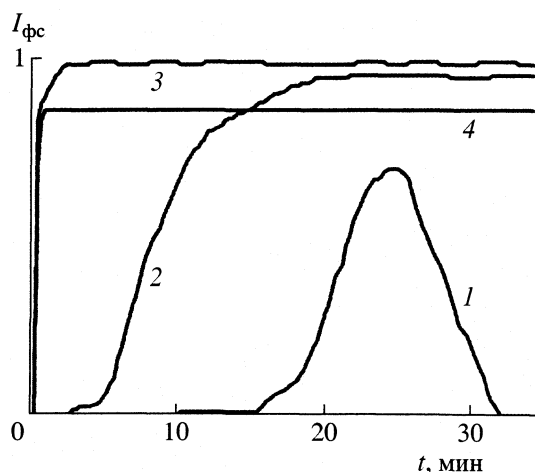


Рис. 2. Зависимости интенсивности флуоресценции пирена в растворе ДДС от времени после начала облучения; $[\text{TiNO}_3] = 0.0225$ М, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]$: 1 – 0.002, 2 – 0.005, 3 – 0.007, 4 – 0.02 М.

рацию сульфита натрия и увеличивая скорость окислительно-восстановительной реакции (кривые 2, 3), мы сокращаем период появления флуоресценции и обеспечиваем защитное (“буферное”) действие восстановителя против проникновения в раствор кислорода.

Влияние концентрации тяжелого атома. Известно, что роль тяжелого атома состоит в увеличении вероятности и скорости процесса интеркомбинационной конверсии энергии электронного возбуждения при переходе молекулы из синглет-

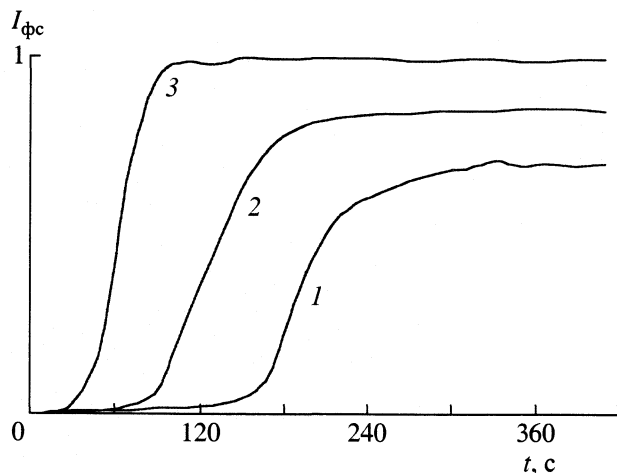


Рис. 3. Зависимости интенсивности фосфоресценции пирена в растворе ДДС от времени облучения и концентрации ионов таллия (I), $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{TlNO}_3]$: 1 – 0.0075, 2 – 0.0150, 3 – 0.0225 M.

ного возбужденного состояния в триплетное и затем из триплетного в синглетное основное [30]. Вследствие этого присутствие тяжелого атома сокращает время жизни триплетных состояний и увеличивает вероятность испускания фосфоресценции, конкурирующей с безызлучательными процессами дезактивации триплетных состояний в растворе [2–5].

Хотя концентрация тяжелого атома не влияет на содержание растворенного кислорода, установлено, что время достижения максимальной интенсивности ФКТ зависит от концентрации таллия (I). Как видно из рис. 3, с ростом концентрации ионов таллия (I) в растворе максимальная интенсивность сигнала фосфоресценции достигается быстрее. По нашему мнению это может быть связано с *тремя* причинами: 1) с сокращением времени жизни триплетных состояний молекул пирена (при увеличении концентрации нитрата таллия от 0.0075 до 0.0225 моль/л время жизни триплетных состояний пирена уменьшается от 12 до 9.6 мс), что делает их менее чувствительными к тушению остаточным кислородом; 2) с каталитическим действием катиона таллия (или образующегося сульфита таллия TlSO_3^-), как, например, для ионов Co^{2+} [31]; 3) с ростом концентрации тяжелого атома происходит увеличение заселенности триплетного состояния молекул пирена, что видно из увеличения интенсивности фосфоресценции. В свою очередь, это может приводить к росту вероятности переноса энергии с триплетных состояний пирена на молекулы остаточного кислорода, в результате чего образуется синглетный кислород, который, однако, не участвует в тушении триплетного состояния [32].

Таким образом, спектрально-люминесцентное исследование процесса химического связывания кислорода в мицеллярных растворах ДДС сульфитом натрия позволило установить, что для его эффективной реализации предварительно необходимо стационарное или импульсное фотооблучение раствора. Показано, что увеличение концентрации сульфита натрия в растворе сокращает время достижения максимальной интенсивности сигнала фосфоресценции пирена вследствие увеличения скорости связывания молекулярного кислорода сульфит-ионами. Зависимости интенсивности фосфоресценции и времени жизни триплетного состояния пирена от концентрации сульфита натрия имеют экстремальный характер. Уменьшение интенсивности ФКТ при концентрации сульфита натрия в мицеллярном растворе больше 0.025 моль/л связано с вытеснением ионов таллия с поверхности мицелл ДДС. Установлено, что на интенсивность и время затухания фосфоресценции влияет также концентрация в растворе внешнего тяжелого иона таллия (I) и предположены возможные причины этого явления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32649а) и Министерства образования (грант Е00-5.0-253).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова Е.Н., Галлай З.А., Финогенова З.М. Методы полярографического и амперометрического анализа. М.: Изд-во МГУ, 1963. С. 96.
2. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 98.
3. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. С. 107.
4. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешикова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. С. 190.
5. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Наука, 1972. С. 311.
6. Kalyanasundaram K., Grieser F., Thomas J.K. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 54. № 3. P. 501.
7. Rollie M.E., Patoney G., Warner I.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. № 1. P. 1.
8. Zhang H.R., Zhang J., Wei Y.S et al. // Anal. Chim. Acta 1997. V. 357. P. 119.
9. Rollie M.E., Patoney G., Warner I.M. // Anal. Chem. 1987. V. 69. № 1. P. 180.
10. Vanderkooi J.M., Maniara G., Green T.J., Wilson D.F. // J. Biol. Chem. 1987. V. 262. № 12. P. 5476.
11. Diaz-Garsia M.E., Sanz-Medel A. // Anal. Chem. 1986. V. 58. № 7. P. 1436.
12. Ramis Ramos G., Khasawneh I.M., Garcia-Alvarez-Coque M.C., Winefordner J.D. // Talanta. 1988. V. 35. № 1. P. 41.

13. Jin W.J., Liu C.S. // *Microchem J.* 1993. V. 48. № 1. P. 94.
14. Wei Y., Jin W., Liu C. et al. // *Spectrochim Acta. Pt A.* 1997. V. 53. P. 1405.
15. Левишин Л.В., Штыков С.Н., Горячева И.Ю., Мельников Г.В. // *Журн. прикл. спектроскопии.* 1999 Т. 66. № 2. С. 201.
16. Wei Y., Jin W., Zhu R. et al. // *Talanta.* 1994. V. 41. № 10. P. 1617.
17. Panadero S., Gomez-Hens A., Perez-Bendito D. // *Anal. Chem.* 1994. V. 66. № 6. P. 919.
18. Munoz de la Pena A., Espinosa Mansilla A., Murillo Pulgarin J.A. et al. // *Talanta.* 1999. V. 48. P. 1061.
19. Segura Carretero A., Cruces Blanco C., Canabate Diaz B., Fernandez Gutierrez A. // *Analyst.* 1998. V. 123. № 5. P. 1069.
20. Tong A.J., Wu Y.G., Li L.D. // *Talanta.* 1996. V. 43. P. 1429.
21. Segura Carretero A., Cruces Blanco C., Ales Barrero F., Fernandez Gutierrez A. // *J. Agric Food Chem.* 1998. V. 46. № 2. P. 561.
22. Diaz Garcia M.E., Fernandez de la Campa M.R., Hinz W.L., Sanz-Medel A. // *Mikrochim. Acta.* 1988. V. 111. P. 269.
23. Zhang H.R., Wei Y.S., Jin W.J., Liu C.S. // *Chin. Chem. Lett.* 1997. V. 8. № 4. P. 339.
24. Jin W.J., Wei Y.S., Duan W.S., Liu C.S. // *Anal. Chim. Acta.* 1994. V. 287. P. 95.
25. Sanz-Medel A., Martinez Garcia P.L., Diaz Garcia M.E. // *Anal Chem.* 1987. V. 59. № 5. P. 774.
26. Kim H., Crouch S.R., Zabik M.J., Selim S.A. // *Ibid.* 1990. V.62. № 21. P. 2365.
27. Nugara N.E., King A.D. // *Ibid.* 1989. V. 61. № 13. P. 1431.
28. Hayon E., Treinin A., Wilf J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V. 94. № 1. P. 47.
29. Turro N.J., Gratzel M., Brawn A.M. // *Angew. Chem.* 1980. B. 92. S. 712.
30. Kasha M. // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. № 1. P. 71.
31. Hobson D.B., Richardson P.J., Robinson P.J. et al. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. 1.* 1986. V. 82. P. 869.
32. Kautsky H. // *Trans. Faraday Soc.* 1939. V. 35. № 213. P. 869.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.034.6:547.256.2:547.256.81:547.256.82

ЭНЕРГИИ ДИМЕРИЗАЦИИ И СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ МЕТИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ АЛЮМИНИЯ

© 2002 г. А. К. Баев*, И. Н. Черняк**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

**Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 27.03.2001 г.

Определены p – T – x -зависимости для растворов систем триметилалюминий–триметилиндий и триметилгаллий–триметилиндий и рассчитаны энтальпии и энтропии процесса испарения. Показано, что в образующихся сольватах выполняются неравенства в энергиях диссоциации специфических взаимодействий $D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{Al}} < D_{\text{Al-CH}_3 \rightarrow \text{In}} < D_{\text{Al-CH}_3 \rightarrow \text{Al}} < D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{In}}$, $D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}} \text{ (6.3)} < D_{\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}} \text{ (6.55)} < D_{\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{In}} \text{ (7.8)} < D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{In}} \text{ (8.42 кДж/моль)}$. Обосновано, что отрицательное отклонение на изотермах давления пара от закона Рауля имеет место и в том случае, когда энергия взаимодействия между разнородными молекулами меньше средней энергии взаимодействия однородных молекул.

В основе описания структур неэлектролитов лежит гипотеза Крестова [1] о доминирующем влиянии структур компонентов в растворах. Эта гипотеза предусматривает выделение нескольких областей растворов, в которых определяющей выступает структура чистых компонентов или их смеси. Совокупность наблюдаемых изменений в растворах отражается на энергетических характеристиках. Как следствие этого исследования растворов с изменением равновесных давлений пара обеспечивает получение обширной информации об энергетических и структурных изменениях. Использование структурно-энергетического соответствия позволяет описать взаимное расположение частиц в растворе и охарактеризовать структуру числами координации и взаимной координации, и с другой стороны, связать ее с потенциальной энергией межчастичных взаимодействий и отразить энергетическую неравноценность различных структурных образований. В результате появляется возможность вскрыть природу специфических взаимодействий в растворах алкильных соединений и получить их энергетическую характеристику [2–5]. Именно этой проблеме посвящена настоящая работа, которая является продолжением ранее выполненных исследований. Поэтому – цель работы состоит в измерении p – T – x -зависимостей растворов двойных систем метильных соединений алюминия, галлия и индия, установлении термодинамических свойств процесса испарения и анализе структурных изменений в растворах.

Равновесие жидкость–пар и поведение в парах алкильных соединений алюминия, галлия и индия изучено достаточно полно. Для триметилалюми-

ния установлены энтальпия и энтропия испарения $\Delta_v H^\circ(T) = 41.3 \pm 0.2$ кДж/моль, $\Delta_v S^\circ(T) = 104.3 \pm 0.5$ Дж/(К моль) и процесса диссоциации димера $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(T) = 88.4 \pm 0.9$ кДж/моль, $\Delta_{\text{dis}} S^\circ(T) = 114.9 \pm 2.2$ Дж/(К моль) [6]. Метильные соединения галлия и индия переходят в пар без полимеризации [7, 8]. Термодинамические характеристики процесса их испарения равны $\Delta_v H^\circ(T) = 33.3 \pm 0.3$, 42.1 ± 4.1 кДж/моль, $\Delta_v S^\circ(T) = 93.3 \pm 1.0$, 102.7 ± 2.6 Дж/(К моль) [7, 8]. Рентгеноструктурный анализ кристалла триметилиндия обосновал наличие группировок из четырех атомов индия, образующих квадрат и тригональные единицы триметилиндия, расположенные в плоскости, перпендикулярной плоскости In_4 [9]. Тетрамерная единица удерживается группами расположенными в направлении линий, соединяющих атомы индия, а расстояние $(\text{H}_3\text{C})_3\text{In}-\text{CH}_3$ (3.1 Å) указывает на образование слабой ковалентной связи. Более определенные представления о структуре алкилов элементов третьей группы установлены для триметилгаллия. В твердом состоянии он имеет структуру искаженной тригональной бипирамиды с межатомным расстоянием $\text{Ti}-\text{Ti}$, равным 5.46 ± 0.01 и 5.63 ± 0.01 Å. Расстояние $\text{Ti}-\text{C}$ собственных алкильных групп составляет 2.22–2.30 и 2.34 Å [10]. Метильные группы координирующихся молекул расположены почти перпендикулярно к искаженной плоскостной структуре $\text{Ti}(\text{CH}_3)_3$ с расстоянием 3.16 и 3.31 Å с образованием межмолекулярной связи $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Ti}-\text{CH}_3\text{Ti}$. Эти данные позволяют принять для алкилов галлия и индия в жидком состоянии структуру тригональ-

ной бипирамиды с пятью межмолекулярными связями $R_3M \rightarrow R$ [2].

Наличие цепей в жидком триметилалюминии и полная димеризация в парах указывают на разрыв двух межмолекулярных связей при переводе в пар молекулы $Al_2(CH_3)_6$, и поэтому $D_{Al-CH_3 \rightarrow Al}$ равны 20.75 кДж/моль. Снижение числа координирующихся молекул приводит к значительному увеличению энергии диссоциации в димере $Al_2(CH_3)_6$. Из этого следует, что увеличение числа координирующихся молекул до пяти при растворении триметилалюминия в триметилиндии с образованием структуры тригональной бипирамиды существенно понизит энергию межмолекулярного взаимодействия триметилалюминия с алкилом индия. Поэтому можно предположить, что энергия $D_{Al-CH_3 \rightarrow Al}$ в тригональной бипирамиде может составлять две пятых величины энтальпии испарения и, следовательно, может быть равна 16.8 кДж/моль. Можно также предположить, что в пар переходит мономерная молекула и процесс полимеризации осуществляется в парах, в этом случае $D_{Al-CH_3 \rightarrow Al} = \Delta_v H^\circ/n$, т.е. 10.30 кДж/моль. Учитывая тригонально-бипирамидальную структуру жидких алкилов галлия и индия с реализующимися пятью межмолекулярными взаимодействиями, и мономерность в паре, энергию диссоциации $D_{\Delta-CH_3 \rightarrow \Delta}$ получаем из энтальпии испарения ($\Delta_v H^\circ/5$) исходных соединений, значения 6.53 и 8.42 кДж/моль соответственно. Эти величины следует отнести к предельным, так как не учтены дисперсионные взаимодействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены в статических условиях с мембранным нуль-манометром. Давление пара измерены манометром марки МЧР-3 с ценой деления 0.1 мм рт. ст. при фиксированных температурах с точностью термостатирования ± 0.1 К. Исходные соединения содержали 99.9 мол. % основного вещества. Составы растворов готовили в мембранной камере дистилляцией с применением цельнопаянной стеклянной системы, которую предварительно очищали от адсорбированной на стекле влаги прогреванием в вакууме с использованием цеолитного насоса. Частичное испарение компонентов не сказывалось на составе исходных растворов. До начала и после окончания эксперимента мембранную камеру охлаждали до температуры жидкого азота и по давлению пара могли судить о возможности протекания побочных процессов при нагревании системы. Экспериментально измеренные давления пара обрабатывали по методу наименьших квадратов с использованием программы Statistica 7.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные давления насыщенного пара растворов различного состава систем $Al(CH_3)_3$ – $In(CH_3)_3$, $Ga(CH_3)_3$ – $In(CH_3)_3$ (табл. 1, 2) имеют обычную параболическую форму, хорошо воспроизводящуюся при нагревании и охлаждении, она описывается уравнением $\lg p = -A/T + B$, коэффициенты которого приведены в табл. 3.

Изотермы давления пара системы триметилалюминий – триметилиндий имеют положительное отклонение от закона Рауля. Совершенно другой характер имеют зависимости давления пара от состава раствора системы триметилиндий – триметилгаллий. На основании современных представлений о причинах положительного и отрицательного отклонения на изотермах давления пара от закона Рауля следует предположить существенное различие в энергиях межмолекулярного взаимодействия триметилиндия с триметилалюминием и триметилгаллием. Оно может быть вызвано различием структуры жидкого триметилалюминия и с другой стороны, жидких триметилгаллия и триметилиндия со структурой тригональной бипирамиды.

Полученные результаты могут быть объяснены на основе представлений о структурно-энергетическом соответствии образующихся структур сольватов и характера специфических взаимодействий, реализующихся в сольватах при взаимном растворении компонентов. Термодинамические характеристики процесса испарения растворов систем, вычисленные из данных по давлению пара (табл. 3), предполагают выполнение анализа специфического взаимодействия в реализующихся структурах сольватов с определенными допущениями, которые не окажут существенного влияния на достоверность вытекающих выводов.

Количественную характеристику взаимодействия в растворах на всем протяжении составов компонентов системы дает зависимость $\Delta_v H^\circ(T) = f(x)$. При положительном отклонении на изотермах давления пара в системе триметилалюминий – триметилиндий имеет место отрицательное отклонение от аддитивной величины энтальпии испарения растворов (рис. 1).

Растворение триметилиндия сопровождается снижением энтальпии в области 0–20 мол. % триметилиндия на 1.3 кДж/моль и растворении триметилалюминия в пределах тех же концентраций приводит к величине равной 0.90 кДж/моль. Оба значения находятся за пределами погрешности и, следовательно, они отражают малые различия в энергиях взаимодействия в двух структурах растворов, образующихся при взаимном растворении компонентов. Резкое снижение энтальпии испарения в области растворов 0–20 мол. % второго компонента обусловлено разрушением структуры жидкости и образованием структуры сольва-

Таблица 1. Зависимость давления пара (мм рт. ст.) от температуры (К) системы триметилалюминий–триметилиндий

<i>T</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>p</i>
<i>x</i> = 0.0707		<i>x</i> = 0.1680		<i>x</i> = 0.4694		<i>x</i> = 0.5916		<i>x</i> = 0.6864		<i>x</i> = 0.7275	
311.95	27.6	310.05	24.6	359.95	193.1	331.25	58.1	359.95	218.4	367.65	284.5
316.55	35.3	314.35	30.1	364.45	226.3	335.85	72.6	362.35	231.0	369.15	301.2
320.65	42.7	319.65	38.8	367.65	252.4	344.45	102.7	364.95	262.6	369.75	307.6
325.15	52.5	323.95	47.6	372.25	301.5	348.35	122.6	367.05	280.0	371.75	326.0
329.35	63.2	325.15	49.6	377.25	354.1	352.65	145.3	368.75	288.5	372.95	338.4
333.35	77.9	331.55	65.4	381.65	408.8	357.35	171.4	370.45	314.8	373.95	350.8
337.65	92.40	336.15	81.3	386.55	484.4	361.75	204.3	372.35	333.7	374.65	370.8
341.95	113.0	340.55	98.8	390.65	551.4	366.35	244.7	374.15	349.9	375.95	382.6
347.55	135.0	345.15	117.5	394.75	627.8	371.75	289.5	375.15	374.2	376.95	393.6
352.15	171.2	353.45	166.4	398.65	702.5	378.15	365.0	377.25	403.2	378.35	412.5
358.15	206.4	358.05	197.5					378.15	419.0		
360.85	246.2	362.75	236.0					379.65	432.0		
367.15	283.7	366.75	275.8					381.15	452.9		
367.75	290.4	369.55	302.8								
370.85	327.1	373.45	341.9								
		378.35	403.6								
		383.45	474.6								

Обозначения: *x* – содержание In(CH₃)₃, мол. доли.**Таблица 2.** Зависимость давления пара (мм рт. ст.) от температуры (К) системы триметилгаллий–триметилиндий

<i>T</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>p</i>
<i>x</i> = 0.1527		<i>x</i> = 0.4220		<i>x</i> = 0.6485				<i>x</i> = 0.8422	
271.65	50.4	316.45	168.3	363.95	372.9	378.15	517.2	369.25	277.2
276.05	62.3	319.25	180.3	365.85	389.6	380.45	538.8	373.65	319.9
280.25	79.0	323.05	216.4	367.55	404.1	381.85	558.0	378.15	364.8
284.75	98.2	327.75	257.2	369.05	413.7	383.95	584.4	382.65	417.9
292.35	138.5	329.85	275.4	371.15	435.2	385.35	607.2	387.35	480.6
299.25	187.5			373.25	452.9	387.15	631.3	391.35	547.3
				374.85	468.4	389.35	657.3	393.55	590.7
				376.45	496.7	391.15	689.8		
						392.85	715.3		

Обозначения: см. табл. 1.

та, в котором реализуются менее прочные межмолекулярные взаимодействия в сравнении с существующими в исходных жидких компонентах. В случае растворения триметилиндия, сольват со структурой тригональной бипирамиды (сольват I), в котором реализуются три специфических взаимодействия $\text{Al}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Al}$ собственными метильными группами и, две $\text{Al}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{In}$, направленные к центру плоскостного треугольника молекулы триметилиндия. Принципиально раствор данной структуры может получиться при 16.5 мол. % триметилиндия, и при полном разрушении структу-

ры жидкого триметилалюминия. Однако последующее понижение энтальпии испарения отражает изменения, вызываемые разрушением более прочных взаимодействий $\text{Al}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Al}$. Растворение триметилалюминия сопровождается образованием сольвата (сольват II) с сольватирующей молекулой триметилиндия. В данной структуре сольвата с тригональной бипирамидой появляются три связи $\text{Al}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{In}$ за счет взаимодействия собственных метильных групп триметилалюминия и две связи $\text{In}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Al}$ при координации двух молекул триметилиндия перпендикулярно к

Таблица 3. Коэффициенты уравнений $\lg p = A/T - B$, энтальпии (кДж/моль) и энтропии (кДж/(моль К)) процесса испарения системы двойных систем триметилалюминий–триметилиндий и триметилгаллий–триметилиндий

x	A	B	$\Delta_v H^\circ(T)$	$\Delta_v S^\circ(T)$	T, K
$Al(CH_3)_3-In(CH_3)_3$					
0.0000	2155.0 ± 13.00	8.33 ± 0.04	41.26 ± 0.25	104.34 ± 0.77	311–371
0.0707	2108.6 ± 18.00	8.21 ± 0.05	40.37 ± 0.34	102.04 ± 0.96	
0.1680	2100.8 ± 5.90	8.16 ± 0.02	40.22 ± 0.11	101.08 ± 0.38	
0.4696	2092.5 ± 8.60	8.10 ± 0.02	40.07 ± 0.16	99.93 ± 0.38	
0.5916	2108.0 ± 12.30	8.13 ± 0.35	40.36 ± 0.24	100.51 ± 6.70	
0.6864	2108.0 ± 36.00	8.19 ± 0.70	40.36 ± 0.69	101.66 ± 13.40	
0.7275	2112.0 ± 17.10	8.20 ± 0.04	40.44 ± 0.33	101.85 ± 0.77	
1.0000	2195.0 ± 0.34	8.24 ± 0.20	42.03 ± 0.01	102.61 ± 3.83	
$Ga(CH_3)_3-In(CH_3)_3$					
0.0000	1704.0 ± 9.00	8.07 ± 0.04	32.63 ± 0.17	99.36 ± 0.77	271–300
0.1527	1687.7 ± 16.70	7.91 ± 0.06	32.31 ± 0.32	96.29 ± 1.15	
0.4220	1729.6 ± 75.70	7.68 ± 0.20	33.12 ± 1.45	91.89 ± 3.83	
0.6485	1889.0 ± 15.40	7.58 ± 0.04	36.17 ± 0.29	89.98 ± 0.77	
0.8422	1953.4 ± 27.10	7.73 ± 0.07	37.40 ± 0.52	92.85 ± 1.34	
1.0000	2195.0 ± 0.34	8.24 ± 0.20	42.03 ± 0.01	102.61 ± 3.83	369–394

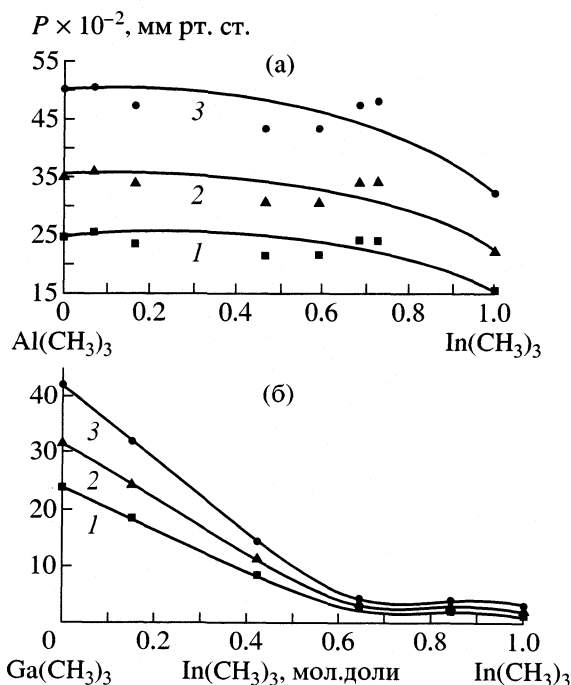
Обозначения: см. табл. 1.

плоскости треугольника молекулы триметилалюминия. Изменения в энтальпии испарения, вызываемые растворением триметилалюминия в триметилиндии, мало отличаются от наблюдаемых при растворении триметилиндия. Окончательное снижение энтальпии испарения при взаимном растворении компонентов завершается при 40–50 мол. % триметилиндия, когда в растворе практически исчезают структуры сольватов I и II, т.е. образуется структура с равномерным чередованием молекул триметилиндия и триметилалюминия, образование которого можно отнести к “смешанному димеру”. На это указывает предельно низкое значение энтропии испарения раствора (99.9 кДж/(К моль), т.е. в растворах указанных составов полностью завершились структурные изменения и исчезли более прочные межмолекулярные взаимодействия, реализующиеся в жидких компонентах. Как следствие этого, энтальпия испарения понизилась до 40.05 кДж/моль и уменьшилась на 1.55 кДж/моль в сравнении с аддитивной величиной. Чтобы четко представить какие сведения можно получить из зависимостей $\Delta_v H^\circ(T) = f(x)$ обратимся к факту снижения энтальпий испарения при взаимном растворении компонентов. Это дает основание полагать, что образующиеся в сольвате I связи менее стабильны по сравнению с $D_{Al-CH_3 \rightarrow Al}$, реализующейся в жидком триметилалюминии,

$$3D_{In-CH_3 \rightarrow Al} + 2D_{Al-CH_3 \rightarrow Al} < 4D_{Al-CH_3 \rightarrow Al} \quad (1)$$

Соответственно, в сольвате II сумма энергий специфических взаимодействий меньше суммы энергий того же числа межмолекулярных взаимодействий в жидком триметилиндии

$$3D_{Al-CH_3 \rightarrow In} + 2D_{Al-CH_3 \rightarrow Al} < 5D_{In-CH_3 \rightarrow In} \quad (2)$$

**Рис. 1.** Изотермы давления пара в системах: триметилалюминий–триметилиндий: (а) и триметилгаллий–триметилиндий (б) при 363.15 (1), 373.15 (2), 383.15 К (3).

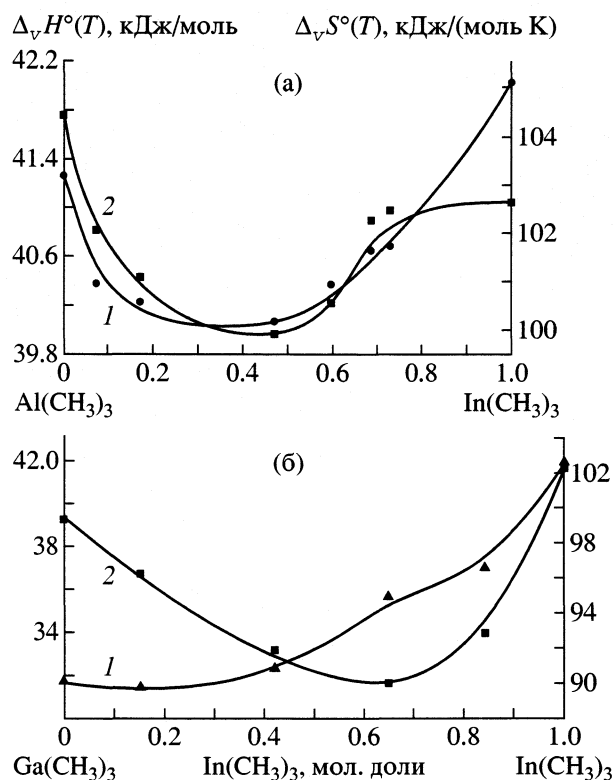


Рис. 2. Зависимости энтальпии (1) и энтропии (2) испарения от состава систем триметилалюминий–триметилиндий (а) и триметилгаллий–триметилиндий (б).

По графику видно, что для сольватов со структурой I, II и компонентов имеются относительно небольшие количественные расхождения в энтальпиях испарения, убывающие в ряду:

$$\begin{aligned}
 & 3D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{Al}} + 2D_{\text{Al-CH}_3 \rightarrow \text{In}} < \\
 & \quad (\text{сольват I}) \\
 & < 3D_{\text{Al-CH}_3 \rightarrow \text{In}} + 2D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{Al}} < \\
 & \quad (\text{сольват II}) \\
 & < 4D_{\text{Al-CH}_3 \rightarrow \text{Al}} < 5D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{In}}.
 \end{aligned} \quad (3)$$

Информация о влиянии сольватирующего агента на энтальпию испарения раствора вытекает из уравнения (3) и сводится к донорным свойствам атома углерода метильных

$$\begin{aligned}
 & D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{Al}} < 2D_{\text{Al-CH}_3 \rightarrow \text{In}} < 3D_{\text{Al-CH}_3 \rightarrow \text{In}} < \\
 & \quad (\text{сольват I}) \quad (\text{сольват II}) \\
 & < 4/5 D_{\text{Al-CH}_3 \rightarrow \text{Al}} \quad (8.26) < \\
 & < D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{In}} \quad (8.42 \text{ кДж/моль})
 \end{aligned} \quad (4)$$

групп в триметилиндии, триметилалюминии и акцепторным свойствам атомов алюминия и индия в тех же молекулах, именно сочетание этих свойств обеспечивает неравенства (2–4). Сложный состав

пара над раствором ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$, $\text{In}(\text{CH}_3)_3$) не позволяет выполнить оценочный расчет энергий диссоциации специфических взаимодействий $D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{Al}}$ и $D_{\text{Al-CH}_3 \rightarrow \text{In}}$.

Представленные неравенства отражают меньшие значения энергий взаимодействия между молекулами исходных компонентов в растворе, чем энергии межмолекулярных взаимодействий в жидких компонентах. Уменьшение средней энергии взаимодействия в растворе ведет к увеличению вероятности перехода молекулы из жидкой в паровую фазу и, как следствие этого, имеет место положительное отклонение на изотермах давления пара [11] и отрицательное на зависимости $\Delta_v H^\circ(T) = f(x)$ (рис. 2а). Как хорошо видно из рис. 2б, на зависимости $\Delta_v H^\circ(T) = f(x)$ системы триметилгаллий – триметилиндий, имеется отрицательное отклонение от аддитивной величины с минимумом в точке, отвечающей сольвату I. Как ясно из предыдущего, из экспериментальных термодинамических данных следует неравенство по суммарным значениям энергий специфических взаимодействий в растворах и жидких компонентах

$$\begin{aligned}
 & 5D_{\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}} \quad (6.55) \geq \\
 & \geq 3D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}} + 2D_{\text{Al-CH}_3 \rightarrow \text{In}} < \\
 & \quad (\text{сольват I}) \\
 & < 3D_{\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{In}} + 2D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}} < \\
 & \quad (\text{сольват II}) \\
 & < 5D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{In}} \quad (8.42 \text{ кДж/моль}).
 \end{aligned} \quad (5)$$

Поскольку эксперимент указывает на сходимость в пределах погрешности энтальпий испарения триметилгаллия и раствора со структурой сольвата I, мы вправе не учитывать установленные различия. Не учитывая также различия, которые вносятся сольватирующими агентами в энергии межмолекулярных взаимодействий в сольватах I и II, мы можем упростить неравенство (5)

$$\begin{aligned}
 & D_{\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}} \quad (6.55) \geq \\
 & \geq D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}} < D_{\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{In}} < \\
 & \quad (\text{сольват I}) \quad (\text{сольват II}) \\
 & < 5D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{In}} \quad (8.42 \text{ кДж/моль}).
 \end{aligned} \quad (6)$$

Это неравенство в наглядном виде показывает, что энергия диссоциации специфического взаимодействия в сольватах зависит от взаимной ориентации молекул, донорных свойств атома углерода метильной группы и акцепторных свойств атома элементов молекул компонентов. Подход к расчету энергий диссоциации межмолекулярных взаимодействий находится все еще на самой начальной стадии разработки. Наличие минимума на

зависимости $\Delta_v H^\circ(T) = f(x)$ в области сольвата I и выполнение неравенства (6) приводит к выводу, что разность в энергиях $3D_{\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}} - 3D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}}$ компенсируется вкладом $D_{\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{In}}$. В принципе, энтальпия испарения весьма чувствительна к образующимся в сольвате специфическим взаимодействиям. Еще более чувствительна к энергии специфического взаимодействия энтропия испарения как характеристика структурных изменений, зависящая от числа и энергии реализующихся связей [12]. Поскольку число образующихся межмолекулярных взаимодействий в сольватах остается неизменной, то минимум на зависимости $\Delta_v S^\circ(T) = f(x)$ при 60 мол. % триметилиндия отражает полное отсутствие в структуре наиболее прочных взаимодействий $\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{In}$ и, конечно, $\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}$. Если принять, что мы хорошо представляем, как устроены чистые компоненты и сольваты в растворе, то адекватную истинную структуру для раствора с 60 мол. % триметилиндия принимаем за тригональную бипирамиду с $2D_{\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{In}} + 3D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}}$, и энтальпией испарения 35.0 кДж/моль. Рассчитывая состав пара по закону Рауля, мы получаем энергии диссоциации $D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}} = 6.3$ кДж/моль и $D_{\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{In}} = 7.8$ кДж/моль. Эти значения подтверждают неравенство (6).

$$D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}} (6.3) < D_{\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}} (6.55) < D_{\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{In}} (7.8) < D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{In}} (8.42 \text{ кДж/моль}). \quad (7)$$

В определенном смысле мы можем рассматривать полученные результаты как подтверждение влияния сольватирующего агента на энергию специфических взаимодействий в сольватах растворов системы триметилгаллий – триметилиндий. Кроме того они показывают, что средняя энергия двух типов специфических межмолекулярных взаимодействий $1/2(D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}} + D_{\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{In}}) = 7.0$ кДж/моль меньше средней величины энергий диссоциации связей $1/2(D_{\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}} + D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{In}}) = 7.5$ кДж/моль при условии отрицательного отклонения на изотермах давления пара. Как следствие этого, необходимо скорректировать существующее положение о причинах положительного отклонения на изотермах давления от закона Рауля [11]. Эта упрощенная трактовка не имеет конкретных подтверждений на величинах энергий диссоциации реализующихся межмолекулярных взаимодействий в растворах.

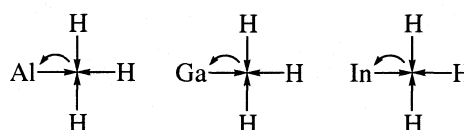
На основе эксперимента приходим к двум основным выводам:

1. Отрицательное отклонение на изотермах давления пара от аддитивной величины имеет место в том случае, когда энергия взаимодействия

между разнородными молекулами в растворе меньше, чем энергия взаимодействия однородных молекул.

2. Отрицательное отклонение на изотермах давления пара от аддитивной величины проявляется в случае, когда размеры молекул компонентов раствора значительно отличаются друг от друга и на энтальпиях испарения проявляется отрицательный знак отклонения с нечетко выраженным минимумом вблизи концентраций к более летучему компоненту.

Известную помощь в рассуждениях, связанных с обсуждением неравенства (7) в энергиях специфических взаимодействий может оказать использование представлений о дативной связи в алкильных соединениях [2]. В метильных соединениях алюминия, галлия и индия электронная плотность смещается к атому углерода [2] и существенно неподеленная $2s^2$ -электронная пара атома углерода приобретает более отрицательный



заряд. В результате атом углерода метильной группы проявляет донорные свойства в межмолекулярном взаимодействии [3–5]. Избыток электронов на атоме углерода снижается частично из-за дативной связи [2–5]. В результате, энергия межмолекулярного взаимодействия зависит от донорных свойств атома углерода концевых метильных групп и возможности распределения электронов на p_z -орбиталях атомов элементов подгруппы алюминия. Противоположно направленное изменение стабильности энергий диссоциации $D_{\text{Э-CH}_3}$ ($D_{\text{Al-CH}_3} = 280 \pm 4$, $D_{\text{Ga-CH}_3} = 247 \pm 4$, $D_{\text{In-CH}_3} = 155 \pm 4$ кДж/моль [13] и $D_{\text{Э-CH}_3 \rightarrow \text{Э}}$ в жидких метильных соединениях ($D_{\text{Al-CH}_3 \rightarrow \text{Al}} (6.55) = 10.3$, $D_{\text{Ga-CH}_3 \rightarrow \text{Ga}} = 6.55$, $D_{\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{In}} = 8.42$ кДж/моль) отражают снижение роли дативной связи и, как следствие этого, стабилизацию энергии межмолекулярного взаимодействия. Стабилизация связи $\text{In-CH}_3 \rightarrow \text{In}$ обязана повышенным донорным свойствам атома индия в триметилиндии в сравнении с аналогичными свойствами в триметилгаллии. Это согласуется с данными неравенства (7). Отметим также, что в более надежной интерпретации следует учитывать не оцененную нами среднюю величину энергии диссоциации специфического взаимодействия в сольвате, а конкретное взаимодействие, образуемое собственными метильными группами и центральным атомом сольватируемой молекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М. и др. Современные проблемы химии растворов. М: Наука, 1986. 262 с.
2. Баев А.К. // Коорд. химия. 1995. Т. 22. № 5. С. 399.
3. Баев А.К. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 7. С. 1214.
4. Баев А.К. // Там же. 1997. Т. 42. № 4. С. 662.
5. Баев А.К., Черняк И.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 980–985.
6. Виталев С.Е., Баев А.К. // Изв. Высш. учебн. заведений. 1993. Т. 36. № 6. С. 36.
7. Баев А.К., Соколовский А.Е. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 9. С. 1476–1481.
8. Баев А.К., Соколовский А.Е. // Журн. хим. термодинамики и термохимии. 1993. № 2. С. 173.
9. Поссон М. Химия металлорганических соединений. М.: Мир, 1970. 238 с.
10. Sheldrick G.M., Sheldric W.S. // J. Chem. Soc. Section A. 1970. P. 28.
11. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987. 246 с.
12. Баев А.К. // Общая и прикладная химия. Минск: Высш. школа, 1972. Вып. 5. С. 35.
13. Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С. Термодинамика металлоорганических соединений. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского университета, 1996. С. 297.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 546.57+541.12

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ СЕРЕБРА
В РАСТВОРАХ ТИОКАРБАМИДА

© 2002 г. Л. Ф. Козин, А. К. Богданова

Национальная академия наук Украины, Институт общей и неорганической химии, Киев

Поступила в редакцию 21.06.2001 г.

Исследованы кинетика и механизм растворения металлического серебра в растворах тиокарбамида в присутствии окислителя – сульфата железа(III). Определены зависимости скорости растворения серебра от pH раствора, соотношения концентрации железа(III) и тиокарбамида, температуры. Рассчитаны константы скорости реакции растворения серебра ($k_i = 2.3 \times 10^{-4} - 9.6 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) при 283–298 К, константы равновесия реакций растворения серебра при окислении формамидиндисульфидом и Fe(III) в растворах тиокарбамида, соответственно равные 4.75×10^6 и 1.95×10^3 . Определен порядок реакции комплексообразования по карбамиду, равный двум или трем в зависимости от его концентрации. Из температурной зависимости констант скорости рассчитана энергия активации ($E_a = 68.84 \text{ кДж/моль}$), свидетельствующая о кинетическом контроле растворения серебра в кислых карбамидных растворах в присутствии окислителя – ионов железа(III) (для области адсорбционного ингибирования $E_a = 26.06 \text{ кДж/моль}$). Образующиеся на поверхности серебра адсорбционные слои исследованы методами оже-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Для растворения металлических золота и серебра из различного сырья используют щелочные цианидные растворы с окислителем (кислород или пероксид водорода). Использование цианидных растворов в широких масштабах создает экологические проблемы в целых регионах. Кроме того, недостатком цианидов является их способность взаимодействовать с сульфидами меди, свинца, цинка и др., что придает им способность к растворению в природных водах и, как следствие, приводит к рассеиванию в окружающей среде. В связи с этим изыскиваются новые альтернативные более реакционноспособные и экологически чистые химические реагенты для растворения серебра и золота (тиокарбамид, гипохлорит, аммиачно-тиосульфатные комплексы и др. [1]). В основе способов перевода металлического серебра и золота в водные растворы лежат процессы растворения металлов в растворах комплексообразователей в присутствии окислителей. Скорость растворения металлов лимитируется различными факторами (pH, температура, природа окислителя и др.). В [2] исследовано растворение серебра в водных растворах тиокарбамида (ТК) методом вращающегося диска в присутствии окислителей: бромата и бихромата калия, сульфата железа(III). Был обнаружен эффект торможения растворения серебра в растворах ТК. Однако кинетика и механизм растворения серебра в тиокарбамидных растворах практически не исследованы.

Поэтому представляло интерес изучить кинетику и механизм растворения серебра в растворах

ТК при различных экспериментальных условиях (pH, концентрация ТК и окислителя Fe(III), температура) и определить кинетические и термодинамические параметры процесса растворения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика изучения кинетики и механизма растворения металлического серебра не отличалась от использованной при изучении растворения золота в растворах ТК [3]. При исследовании кинетики растворения серебра использовали металлический серебряный (99.9998 мас. %) электрод с рабочей поверхностью 6.32 см^2 , вращающийся со скоростью $\omega = 180 \text{ об/мин}$. В качестве окислителя использовали сульфат железа(III) квалификации “х. ч.”. Растворы ТК и Fe(III) готовили на бидистиллированной воде. Исследования проводили в герметично закрытой стеклянной ячейке, термостатируемой с точностью $\pm 0.5 \text{ К}$. Объем исследуемого раствора в ячейке составлял 40 мл. Перед проведением экспериментов через раствор в ячейке пропускали аргон высокой чистоты в течение 20 мин, а затем погружали исследуемый образец серебра в раствор и прекращали подачу аргона. Кинетические кривые растворения серебра строили на основе данных о количестве перешедшего в раствор серебра за определенный отрезок времени. Количество растворившегося серебра в растворе определяли гравиметрическим или атомно-адсорбционным методами. Адсорбционные слои продуктов окисления серебра, образующиеся на поверхности образца, исследовали методами оже-

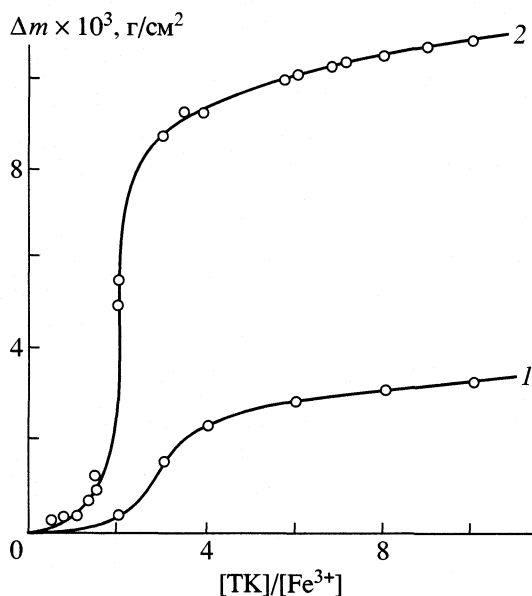


Рис. 1. Зависимость изменения массы образца серебра при его растворении в тиокарбамидных растворах, содержащих 0.046 М Fe(III) и переменные концентрации тиокарбамида (ТК) при 298 К, pH 1.0–1.15, времени контакта 5 (1) и 25 мин (2).

спектроскопии (оже-спектрометр JAMP-10S фирмы JEOL, Япония) и рентгеновского структурного анализа (дифрактометр ДРОН-УМ1 в монохроматическом CuK_α -излучении). В качестве монохроматора использовали монокристалл графита, установленный на диафрагмированном пучке.

На рис. 1 приведена зависимость изменения массы образца серебра при его растворении в карбамидном растворе при различном соотношении компонентов – тиокарбамида и сульфата железа(III) (ТК/Fe(III)), pH 1.0–1.15 и времени контакта $\tau = 5$ и 25 мин. Концентрация окислителя

серебра – ионов Fe(III) – во всех исследованных в данном случае растворах была постоянная и равная 0.046 моль/л. Концентрацию ТК в растворе изменяли от 0.0499 ($[\text{TK}]/[\text{Fe(III)}] = 1.08$) до 0.502 моль/л ($[\text{TK}]/[\text{Fe(III)}] = 10.91$). Отношение $[\text{TK}]/[\text{Fe(III)}] = 10.91$ является максимальным из исследованных. В этом случае наибольшее количество растворенного серебра в растворе составило 77.9 мг в опыте (2.705 г/л), что отвечало 54.51% от возможного (142.90 мг Ag). Анализ полученных результатов показал, что механизм растворения серебра в тиокарбамидных растворах несколько отличается от механизма растворения золота [3].

На рис. 2 приведена зависимость количества растворяющегося серебра от pH тиокарбамидного раствора. Как видно, зависимость Δm от pH имеет колоколообразный вид. На рис. 3 представлены зависимости изменения массы образца серебра от времени контакта при различных температурах в тиокарбамидном растворе. Видно, что изменение массы образца серебра в исследуемом растворе при 298 К не достигает предельного значения даже при $\tau = 22.5 - 50$ мин. Из полученного углового коэффициента этих зависимостей следует, что скорость растворения серебра $v = 1.67 \times 10^{-6}$ г/(см² с); при 292 К и $\tau > 25$ мин она уменьшается до $v = 2.67 \times 10^{-8}$ г/(см² с), а при 283 К – достигает нуля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных кинетических данных следует, что механизм растворения серебра в тиокарбамидных растворах можно представить следующи-

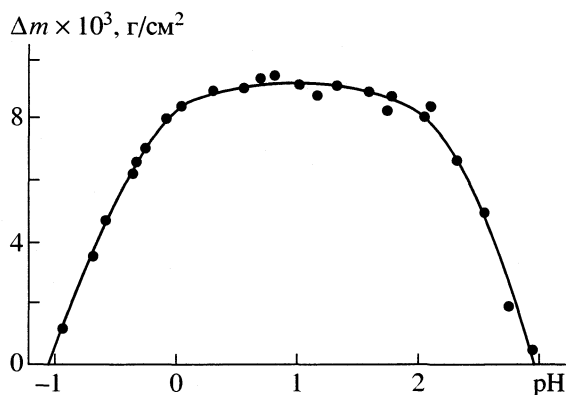


Рис. 2. Зависимость от pH изменения массы образца серебра при его растворении в тиокарбамидных растворах состава $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 - 0.225$ М, Fe(III) – 0.046 М ($[\text{TK}]/[\text{Fe}^{3+}] = 4.9$) при 298 К, время контакта серебра с раствором $\tau = 25$ мин.

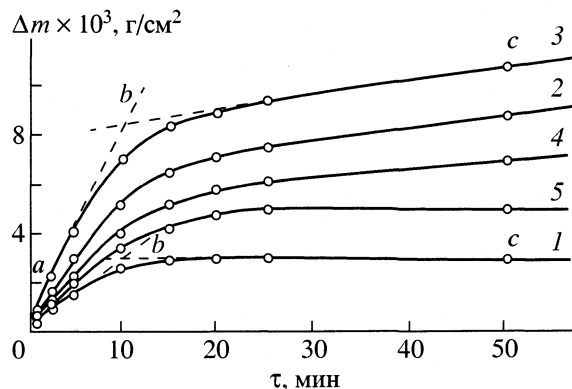
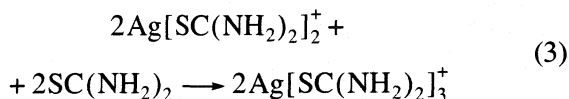
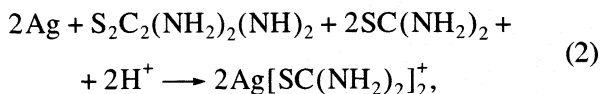
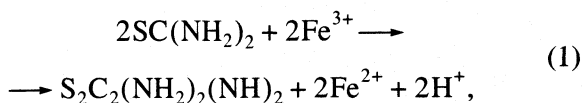
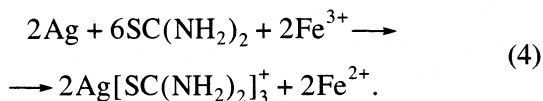


Рис. 3. Зависимости изменения массы образца серебра от времени контакта с раствором тиокарбамида и ионов железа(III) состава $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 - 0.225$ М, Fe(III) – 0.046 М при pH 0.95–1.0 и различных температурах: 1 – 283, 2 – 292, 3 – 298, 4 – 308, 5 – 323 К.

ми последовательными реакциями трехстадийного процесса:



с суммарным уравнением

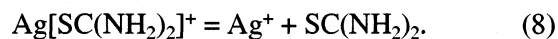


На первой стадии ионы Fe(III), как и в случае золота [3], окисляют ТК с отщеплением ионов H^+ и образованием формамидиндисульфида, который на второй стадии окисляет серебро с образованием комплексного иона дитиокарбамида серебра $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+$, а на третьей стадии образуется комплексный ион тритиокарбамида $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$. Этот механизм реакции был подтвержден определением порядка реакции растворения серебра в тиокарбамидном растворе. Определение порядка реакции по ТК проводили по методу Вант-Гоффа [4] с использованием уравнения

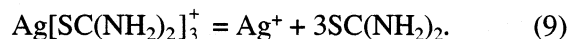
$$\lg v = \text{const} + n \lg c_{\text{ТК}}, \quad (5)$$

где v – скорость реакции растворения серебра в данный момент времени τ_1 при заданной концентрации ТК. Специально поставленными экспериментами установлено, что порядок реакции по карбамиду зависит от его концентрации в исследуемой системе. Известно, что в системе $\text{Ag}^+(\text{ТК})_n$ координационное число комплексных ионов по тиокарбамиду $n = 1, 2$ и 3 [5]. Следовательно, реакция растворения серебра по тиокарбамиду может быть первого, второго и третьего порядка. Обработка результатов эксперимента при $c_{\text{ТК}} = 0.05, 0.1$ и 0.15 М в соответствии с уравнением (5) показала, что порядок реакции растворения серебра по ТК равен двум (1.98–2.04). Это свидетельствует об образовании по реакции (2) комплексного иона $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+$. При $c_{\text{ТК}} = 0.20$ – 0.30 М порядок реакции по ТК равен трем, что свидетельствует об образовании по реакциям (3) и (4) комплексных ионов $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$. Образующиеся комплексные ионы $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ и $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$ обладают высокой стойкостью. Растворимость тиокарбамидных комплексов в водном растворе возраста-

ет в ряду: $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+ < \text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+ < \text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$. При растворении серебра в исходном карбамидном растворе в первую очередь образуются хорошо растворимые комплексные ионы $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$ и $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+$, диссоциирующие по следующим уравнениям [6, 7]:



Суммарное уравнение имеет вид



Реакция диссоциации (6) эндотермична и ее энтальпия равна $\Delta H_D = 128.3$ кДж [7]. Константу нестойкости возможных равновесий в системе $\text{Ag}[(\text{ТК})_n]$ можно представить уравнением

$$K_{\text{Ag}[(\text{ТК})_n]} = [\text{Ag}^+][\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^n / [\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_n]^+. \quad (10)$$

Среднее значение константы нестойкости (K_H) тиокарбамидного комплекса $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$ согласно [6], равно 7.24×10^{-14} . По данным [8], константа нестойкости тиокарбамидного комплекса $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$ равна 3.16×10^{-13} . Рассчитанное нами значение K_H из данных [6] для комплексного иона $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ при высоких концентрациях ионов Ag^+ (10^{-2} М) и ТК (0.1–1.0 М) оказалось равным 3.0×10^{-11} .

Особенностью растворения серебра в растворе ТК является участие в реакциях (1) и (2) водородных ионов. Поэтому на скорость растворения серебра оказывает влияние pH раствора (см. рис. 2), что обусловлено склонностью ТК к протонизации в растворах в соответствии с уравнением



Отношение концентрации протонированных молекул ТК к непротонированным (исходным) описывается уравнением [9]

$$\lg ([\text{ТКН}]^+ / [\text{ТК}]) = pK_0 - H_0, \quad (12)$$

где H_0 – функция кислотности Гаммета, а pK_0 – константа протонирования ТК. По данным [9], значение $pK_0 = 1.55$ – 1.59 . Отсюда следует, что константа равновесия реакции (11) при pH 1 равна

$$K_p = [\text{ТКН}]^+ / [\text{ТК}][\text{H}^+] = 0.257\text{--}0.282, \quad (13)$$

следовательно, $[\text{ТКН}]^+ < [\text{ТК}]$. Протонизация молекул ТК приводит к образованию положительно заряженных частиц ТКН^+ , что создает энергетические затруднения при взаимодействии с окисли-

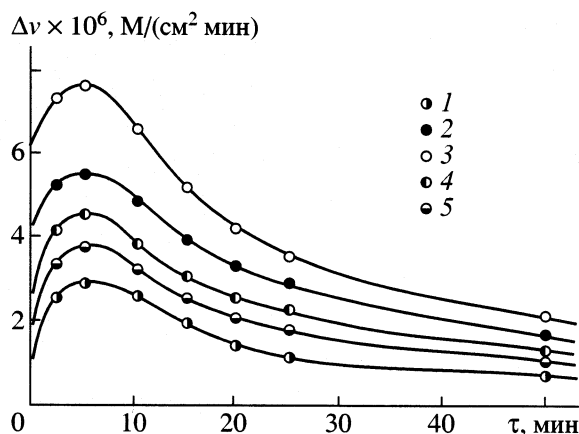


Рис. 4. Зависимости скорости растворения серебра от времени контакта с раствором тиокарбамида и ионов железа(III); условия и обозначения см. рис. 3.

телем (ионами Fe^{3+}) при образовании формамидиндисульфида. В этом причина отсутствия пропорциональности между изменением массы серебра от времени $\tau > 7$ мин (см. рис. 3, отрезки ab и bc) вследствие образования адсорбционных слоев на реакционной поверхности серебра. Обработка экспериментальных данных показала, что зависимость концентрации серебра в растворе описывается уравнением, соответствующим реакции первого порядка

$$c = c_{\text{пред}}(1 - e^{-k\tau}), \quad (14)$$

где $c_{\text{пред}}$ – предельная концентрация ионов серебра в растворе (моль/л), достигнутая в конце эксперимента при $\tau_{\text{пред}} = 50$ мин; k – константа скорости реакции первого порядка, с^{-1} ; τ – время протекания реакции.

Анализ экспериментальных результатов рис. 3 по методу наименьших квадратов показал, что для 283, 292 и 298 К величина $c_{\text{пред}} = 7.86 \times 10^{-3}$; 2.305×10^{-2} и 2.83×10^{-2} моль/л соответственно, а константы скорости $k_{283} = 2.31 \times 10^{-4}$; $k_{292} = 6.91 \times 10^{-4}$ и $k_{298} = 9.60 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (стандартное отклонение $s = 7.5 \times 10^{-6}$; коэффициент корреляции $r = 0.995$). Полученное значение константы скорости растворения серебра в тиокарбамидном растворе $k_{298} = 9.60 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ превышает в 6.53 раза константу скорости растворения золота $k_{298} = 1.47 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в растворе 0.4 М ТК и 0.36 М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [3]. Следовательно, при совместном присутствии золота и серебра в рудах серебро при выщелачивании тиокарбамидными растворами на начальном этапе будет растворяться с большей скоростью по сравнению с золотом. Однако, как будет показано ниже, образующиеся на поверхности серебра адсорбционные слои ингибируют скорость растворения серебра.

При повышении температуры до 308 и 323 К (см. рис. 3) количество растворяющегося серебра

Δm уменьшается. Рассчитанные значения скорости растворения серебра при исследованных температурах (283–325 К), приведенные на рис. 4, свидетельствуют о том, что с увеличением времени контакта серебра с раствором ТК скорость растворения серебра уменьшается. Максимальная скорость растворения серебра достигается в течение 5–6 мин, а затем плавно снижается. Расчет показывает, что при 298 К уже через 50 мин скорость растворения уменьшается на 73.3%. Такое поведение серебра в тиокарбамидных растворах в присутствии ионов Fe(III) обусловлено образованием на поверхности серебра пленки из продуктов реакции, которая имеет адсорбционную природу.

Рассчитанная из температурной зависимости приведенных выше констант скорости, определенных из начального хода кинетических кривых (для 283–298 К), энергия активации (E_a) оказалась равной 68.84 кДж/моль. Полученное значение E_a свидетельствует о том, что растворение серебра в тиокарбамидных растворах лимитируется кинетическими ограничениями. Значение энергии активации, рассчитанное для участка адсорбционного ингибирования скорости растворения серебра ($\tau = 50$ мин), равное 26.06 кДж/моль, характерно для реакций, скорость которых лимитируется диффузионными ограничениями доставки реагентов к реакционной поверхности.

На рис. 5 приведены электронная оже-спектрограмма (на глубине слоя $470 \pm 10 \text{ \AA}$) и микрофотографии адсорбционных поверхностных слоев на серебре. Из рис. 5 следует, что в адсорбате на поверхности проявляются только серебро и сера. Электронный оже-спектральный анализ показал (анализу подвергали как ровную поверхность с тонкодисперсными кристаллами (рис. 5б), так и отчетливо выраженный кристалл (см. рис. 5в)), что при контакте металлического серебра с кислым раствором ТК и Fe(III) ($[\text{TK}] = 0.225 \text{ М}$, $[\text{Fe(III)}] = 0.046 \text{ М}$, H_2SO_4 до pH 0.95–1.0) при 298 К и времени контакта 120 мин толщина пленки на поверхности пластинки серебра достигает 250–300 мкм. Из образцов рис. 5в образуются мелкокристаллические и отчетливо выраженные относительно крупные шестигранные кристаллы.

Состав пленки на металлическом серебре определяли также послойно путем удаления атомов при бомбардировке поверхности образца ионами аргона в течение $\tau = 1.0$; затем 2.0 и 5.0 мин, трижды по 10.0 мин и один раз 20 мин. В течение минуты с поверхности образца серебра стравливали $10 \text{ \AA}$ слоя пленки. За 57 мин с поверхности адсорбционного слоя стравилось $\sim 570 \pm 6 \text{ \AA}$. Количественный анализ пленки на поверхности серебра методом оже-спектроскопии показал, что в пленке содержатся только серебро и сера, причем соотношение $\text{Ag} : \text{S}$ соответственно равно (ат. %):

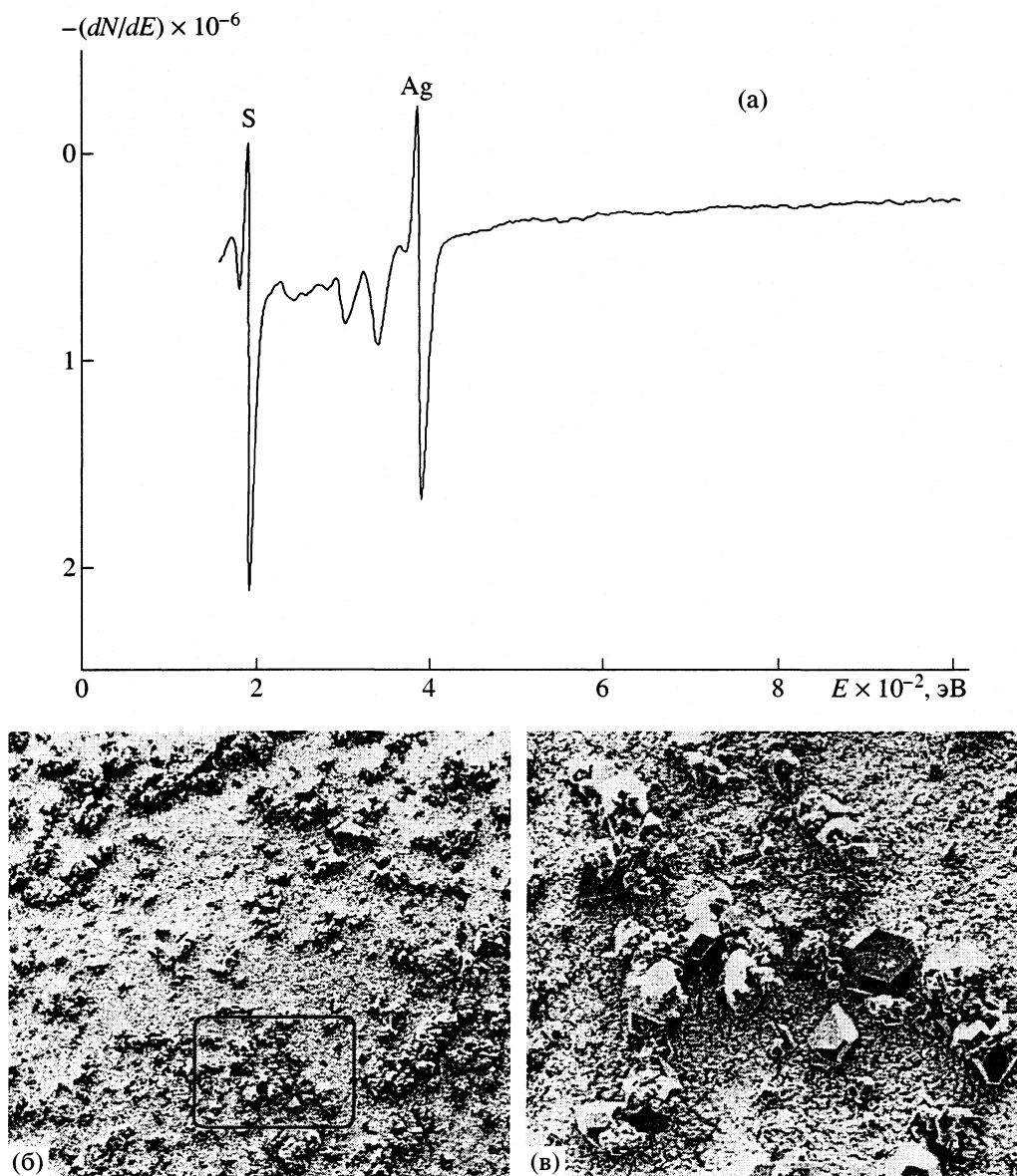


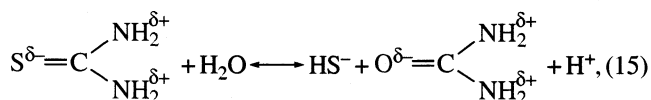
Рис. 5. Электронная оже-спектрограмма (а) и микрофотографии (б и в – увеличение в 120 и 360 раз соответственно) поверхностного адсорбционного слоя, образующегося при растворении серебра в растворе тиокарбамида состава $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 - 0.225 \text{ M}$, $\text{Fe}(\text{III}) - 0.046 \text{ M}$ при $\text{pH } 2.0$, скорости вращения $\omega = 180 \text{ об/мин}$ и времени контакта $\tau = 120 \text{ мин}$.

66.5 : 33.3 = 1.997 ($\tau = 0.0$); 57.7 : 42.2 = 1.37 ($\tau = 0.20$); 43.6 : 56.3 = 0.77 ($\tau = 7.0$); 44.6 : 55.3 = 0.81 ($\tau = 17.0$); 53.2 : 46.7 = 1.14 ($\tau = 27.0$); 54.5 : 45.4 = 1.20 ($\tau = 37.0$); 59.5 : 40.4 = 1.47 (57.0 мин). Следовательно, в поверхностном слое, обращенном к раствору, при $\tau = 0.0, 2.0, 5.0$ и 10 мин соотношение $\text{Ag} : \text{S} = 1.997 - 0.77$, т.е. близко к стехиометрии поверхностного соединения Ag_2S ($\text{Ag} : \text{S} = 2$) и AgHS ($\text{Ag} : \text{S} = 1$). При $\tau = 20.0$ мин отношение $\text{Ag} : \text{S} = 1.47$, что указывает на наличие в адсорбционной пленке смеси сульфидов Ag_2S и AgHS . Их появление обусловлено каталитическим разложением ди- и тритиокарбаматов серебра в адсорбционных слоях с участием каталитически-актив-

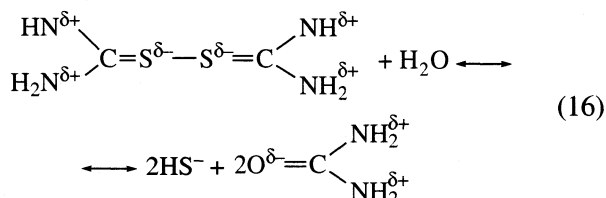
ной поверхности серебра. Следовательно, образующиеся на поверхности серебра адсорбционные слои состоят из сульфидов серебра Ag_2S и AgHS . Сульфиды серебра обладают малой растворимостью в воде ($\text{Pr}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 2.0 \times 10^{-50}$). Образование пленки сульфидов и гидросульфидов серебра на поверхности серебра приводит к ее пассивации и снижению скорости растворения металла и, как следствие, к более низкому извлечению серебра из руд по сравнению с извлечением золота. По данным [10] в сернокислом растворе ТК (0.169 M ТК, 0.2 M H_2SO_4) извлечение золота из руд составляет

99.8%, а извлечение серебра в раствор близкого состава составило только 55.0%.

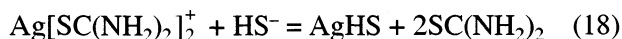
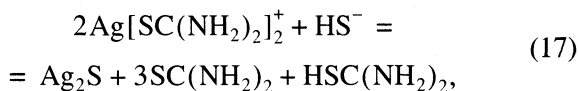
При проведении рентгеноструктурного анализа адсорбционного слоя на поверхности серебра выявлены четкие максимумы, характерные для серебра кубической структуры с $a = 4.086 \text{ \AA}$ и дифракционные пики, принадлежащие Ag_2S моноклинной структуры (пр. гр. C_{21}/h $a = 7.862 \text{ \AA}$, $b = 6.931 \text{ \AA}$, $c = 4.229 \text{ \AA}$, $\beta = 99.61^\circ$). Кроме максимумов, отвечающих структуре металлического серебра и его дисульфида (Ag_2S), наблюдаются пики, характерные для AgHS . Нам представляется вероятным следующий механизм образования адсорбционных пленок, состоящих из сульфидов (Ag_2S) и гидросульфидов серебра (AgHS). Известно, что в кислых водных растворах сульфид-ионы присутствуют в виде гидросульфид-ионов SH^- ($K_{D_1} = 1.0 \times 10^{-7}$), поскольку вторая константа диссоциации H_2S меньше на шесть порядков ($K_{D_2} = 2.5 \times 10^{-13}$). Образование сульфид-ионов может протекать в водном растворе в результате гидролиза ТК:



а также формамидиндисульфида



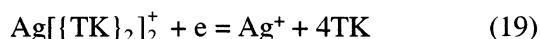
с образованием в последнем случае двух молекул мочевины и двух ионов HS^- . Энтальпия образования Ag_2S составляет $\Delta_f H^\circ = -137.23 \text{ кДж/моль}$, что ниже значения энтальпии смешения 1 М ТК с AgNO_3 ($\Delta H_{\text{см}}^\circ = -128.45 \text{ кДж/моль}$ [7]). Поэтому в системе $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+ | \text{HS}^-$ наблюдается обменное равновесие в соответствии с уравнениями:



с образованием сульфидов серебра и протонированной молекулы ТК. Более положительное значение энтальпии образования молекул тиокарбамида, равное $\Delta_f H^\circ(\text{TK}) = -88.28 \text{ кДж/моль}$, также свидетельствует о возможности гидролиза ТК и разложения его с образованием сульфидов сере-

бра ($\Delta_f H^\circ(\text{Ag}_2\text{S}) = -137.23 \text{ кДж/моль}$) и о сдвиге равновесия реакций (17) и (18) вправо.

Образование пленок на поверхности серебра и золота, которые ингибировали скорость растворения этих металлов в цианидах, отмечали многие исследователи [2, 3, 11]. В работе [2] при исследовании кинетики растворения серебра в водных растворах ТК методом вращающегося диска в присутствии окислителей (бромата и бихромата калия, сульфата железа(III)) также обнаружено образование пленок из продуктов реакции, тормозящих скорость растворения серебра. Установлено, что серебро при постоянной концентрации ионов железа(III), равной 0.015–0.025 г-ион/л, 298 К и числе оборотов диска $\omega = 0.67 \text{ об/с}$ без тиокарбамида растворяется со скоростью $v = (6.8\text{--}7.2) \times 10^{-9} \text{ г-ат/(см}^2 \text{ с)}$. При введении в эти растворы ТК скорость растворения серебра снижается до $\sim 1 \times 10^{-10} \text{ г-ат/(см}^2 \text{ с)}$ вследствие образования на поверхности диска трудно растворимой видимой серой пленки, которая, по мнению авторов, состоит из продуктов растворения серебра и продуктов гидролиза ионов Fe(III) . По нашим данным, пленка на поверхности серебра состоит только из сульфидов серебра (Ag_2S и AgHS). При увеличении концентрации тиокарбамида выше 0.04 М скорость растворения серебра возрастала и достигала постоянного значения при $c_{\text{TK}} \geq 0.2 \text{ М}$ вследствие образования комплексных ионов серебра $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+$. Комплексообразование серебра с ТК приводит к сдвигу стандартного потенциала полуреакции серебра



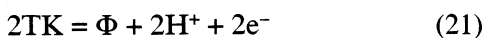
(где $[\text{Ag}\{\text{TK}\}_2]^+ = [\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2]^+$) в отрицательную сторону до значения $E^0 = 0.026 \text{ В}$ (н. в. э.) [12]. В простых некомплексобразующих средах стандартный потенциал полуреакции



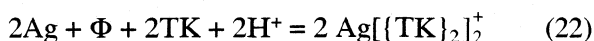
равен $E^0 = 0.800 \text{ В}$ (н. в. э.) [12]. Большая разность потенциалов реакций (19) и (20) свидетельствует об образовании прочных тиокарбамидных комплексов серебра [6–8]. Механизм растворения серебра в растворах ТК аналогичен механизму растворения золота, рассмотренному в работе [3]. Потенциал нулевого заряда поверхности серебра равен $E_{q=0} = -0.64 \text{ В}$ (н. в. э.) [13]. Измеренные потенциалы серебра в тиокарбамидных растворах ($c_{\text{TK}} = 0.05, 0.1, 0.2, 0.225 \text{ М}$; $[\text{Fe(III)}] = 0.046 \text{ М}$) оказались равными $E_p = -0.05, -0.08, -0.010, -0.011 \text{ В}$ (н. в. э.). Следовательно, в растворах ТК, содержащих 0.046 М Fe(III) поверхность серебряного электрода заряжена положительно. Исходя из сопоставления отрицательного значения потен-

циала нулевого заряда $E_{q=0} = -0.64$ В [13] со стандартным (E_{AgTK}^0) и равновесными потенциалами серебра в тиокарбамидных растворах ($E_{p, \text{AgTK}}$) следует, что поверхность электрода имеет высокий положительный энергетический потенциал. На положительно заряженной поверхности серебряного электрода (пластинке) сорбируются отрицательно заряженные молекулы ТК и формамидиндисульфида. Последнее обусловлено тем, что в указанных молекулах атомы серы имеют по две неразделенные электронные пары [3], которые индуцируют отрицательный заряд на димерных атомах серы молекулы ТК, ориентируют их к положительно заряженной поверхности и обуславливают электростатическое взаимодействие при контакте серебра с раствором.

Процесс растворения серебра в тиокарбамидном растворе в присутствии окислителя – ионов Fe(III) – имеет электрохимическую природу. Стандартный окислительный потенциал реакции Fe(III)/Fe(II) в тиокарбамидном растворе равен $E_{\text{FeTK}}^0 = 0.22$ В [14]. Стандартный электродный потенциал полуреакции образования формамидиндисульфида (Ф)



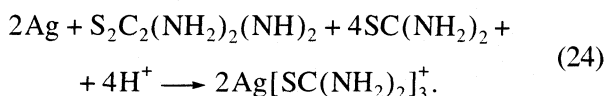
равен $E_{\text{TK}}^0 = 0.42$ В [15]. Константа равновесия реакции образования Ф по уравнению (21), равная $K_{p, \text{Ф}}^0 = 6.7 \times 10^{10}$ [3], свидетельствует о сдвиге равновесия вправо – в сторону образования Ф. Значения стандартных потенциалов полуреакций серебра $\text{Ag(I)}/\text{Ag}^0$ ($E_{\text{AgTK}}^0 = 0.026$ В) и Ф ($E_{\text{TK}}^0 = 0.42$ В) в карбамидных растворах использовали для расчета константы равновесия реакции растворения серебра



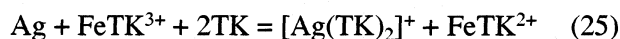
по уравнению [16]

$$\lg K_p^0 = nF/2.303RT(E_{\text{AgTK}}^0 - E_{\text{TK}}^0), \quad (23)$$

где n – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции, $n = 1$; F – число Фарадея; R – газовая постоянная; T – температура (298 К); ($E_{\text{AgTK}}^0 - E_{\text{TK}}^0$) = $\Delta E^0 = 0.394$ В. Расчет показал, что $K_p^0 = 4.75 \times 10^6$. Близкое значение можно получить, если использовать $E^0 = 0.395$ В для суммарной реакции (2) и (3), описываемой уравнением



Константу равновесия реакции окисления серебра ТК комплексом Fe(III)



рассчитывали по уравнению (23) с использованием значений потенциалов ($E_{\text{FeTK}}^0 - E_{\text{AgTK}}^0$) = (0.22 В – – 0.026 В) = 0.194 В. Расчет показал, что константа равновесия реакции (26) равна $K_p^0 = 1.95 \times 10^3$.

Сопоставление констант равновесий (22) и (25) показывает, что окисление серебра с помощью Ф протекает более полно. Так же, как и в случае золота Ф термодинамически способен полностью окислять серебро до одновалентных ионов с образованием тиокарбамидных комплексных катионов $\text{Ag}[(\text{TK})_2]_2^+$ и $\text{Ag}[(\text{TK})_2]_3^+$. Однако образование на поверхности серебра адсорбционной пленки, состоящей, как было показано выше, из сульфидов и гидросульфидов серебра (Ag_2S и AgHS), ингибирует скорость растворения серебра. Следует отметить, что образование гидросульфидов характерно для металлов Ib подгруппы (Cu, Ag, Au) Периодической системы элементов Д.И. Менделеева [17]. При исследовании кинетики и механизма растворения серебра в тиокарбамидном водном растворе экспериментально наблюдается частичное разложение карбамида с выделением не только сульфид- (S^{2-}) и гидросульфид-ионов (HS^-), но и элементной серы (S_n^0). Поэтому дальнейшие исследования следует направить на стабилизацию ТК в водных растворах с целью предотвращения его разложения с выделением сульфид-ионов (S^{2-}), гидросульфид-ионов (HS^-) и элементной серы, которые ингибируют процесс растворения серебра. Преимущества тиокарбамида – экологически чистого растворителя металлического золота (и как показано в данной работе, серебра) рассмотрены в [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минеев Г.Г., Панченко А.Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1994.
2. Лодейщиков В.В., Шамис Л.А., Каковский И.А. и др. // Изв. вузов. Цветн. металлургия. 1975. № 2. С. 77.
3. Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А.К. // Теорет. и эксперим. химия. 2000. Т. 36. № 5. С. 296.
4. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. школа, 1988. 391 с.
5. Курнаков Н.С. // Журн. Рос. физ.-хим. о-ва. 1893. Т. 25. С. 565.
6. Пилипенко А.Т., Лисецкая Г.С. // Укр. хим. журн. 1953. Т. 19. № 1. С. 81, 84.

7. Яцимирский К.Б., Асташева А.А. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 10. С. 1539.
8. Fyfe W.S. // J. Chem Soc. 1955. № 3. P. 1032.
9. Головнев Н.Н., Зорина Н.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 460.
10. Zegara C.R., Huyhua J.C., Gundiler I.H. // Precious and rare metal technologies. Amsterdam; Oxford; N.Y.: Elsevier, 1989. P. 209.
11. Коростышевский Н.Б. // Цветн. металлургия. Итоги науки и техники. Т. 17. М.: ВИНТИ, 1987. С. 3.
12. Milazzo G., Caroli S. Tables of Standard Electrode Potentials. N.Y.: John Wiley & Sons, 1978.
13. Andersen T., Andersen J., Eyring H. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73, № 11. P. 3562.
14. Zhu Tun, Zhou Ling // Proc. of the First Intern. conf. in hydrometallurgy (ICHM'88). N.Y.: Pergamon Press, 1989. P. 513.
15. Preisler P.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. 71. № 8. P. 2849.
16. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев: Наук. думка, 1989.
17. Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М.: Наука, 1991.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК

АНАЛИЗ ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ ШПИНЕЛЬ–ГАУСМАНИТ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Mn_{3-x}B_xO_4$ ($B = Al, Cr$)

© 2002 г. М. А. Иванов*, В. Л. Лисин**, Н. К. Ткачев***, А. Я. Фишман**, К. Ю. Шуняев**

*Национальная академия наук Украины, Институт металлофизики, Киев

**Российская академия наук, Уральское отделение,

Институт металлургии, Екатеринбург

***Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург

E-mail: shun@ural.ru

Поступила в редакцию 21.06.2001 г.

Предложена простая микроскопическая модель расчета границ области ограниченной растворимости в смешанных кристаллических системах с кооперативным эффектом Яна–Теллера, где ян-теллеровские ионы замещаются орбитально невырожденными ионами. Исследована возможность описания в рамках одного механизма (ян-теллеровского межцентрового взаимодействия) совокупности двух фазовых превращений: структурного и распада. Проведено сопоставление фрагментов экспериментальных фазовых диаграмм (области шпинель–гаусманит) с теоретическими расчетами для твердых растворов $(Mn^{2+})[Mn_{2-x}^{3+}B_x^{3+}]O_4$, где $B = Al, Cr$.

Исходное соединение Mn_3O_4 при высоких температурах обладает кубической структурой шпинельного типа с распределением катионов, близким к нормальному [1]. Катионы Mn^{2+} занимают тетра-узлы, а ионы Mn^{3+} находятся в окта-позициях. С понижением температуры (при 1170°C) в чистом соединении приходит структурный фазовый переход (ФП) первого рода из кубической (шпинельной) фазы в фазу с тетрагональной симметрией – гаусманит. Хорошо известно, что этот фазовый переход обусловлен кооперативным эффектом Яна–Теллера и связан с наличием в кристалле орбитально вырожденных ионов Mn^{3+} [2, 3].

Из общей теории фазовых равновесий следует, что при любых замещениях в системе с фазовым переходом первого рода на фазовой диаграмме температура–концентрация должна появиться двухфазная область, внутри которой сосуществуют фазы с высокой и пониженной симметрией [4, 5]. Такая двухфазная область всегда имеет место в твердых растворах оксидов $Mn_{3-x}A_xO_4$. Большой экспериментальный материал по фазовым диаграммам указанных манганитов со структурой шпинели суммирован в монографии [1]. Рассмотрены изовалентные и неизовалентные замещения марганца алюминием, хромом, цинком, железом, никелем, кобальтом, магнием, титаном и т.д.; исследовано влияние распределения катионов по неэквивалентным позициям на топологию области ограниченной растворимости, проанализированы процессы распада в метастабильных состояниях. В то же время

этот экспериментальный материал до сих пор не получил адекватного теоретического описания.

Простейшая модель для описания области ограниченной растворимости в системах этого типа была предложена в работе [6]. В ней ян-теллеровские ионы Mn^{3+} описывались трехъямным адиабатическим потенциалом, а при расчете энергии Гельмгольца ян-теллеровской подсистемы принимались во внимание три самых низких вибронных уровня, отвечающих минимумам этого потенциала. Эффекты туннельного расщепления считались пренебрежимо малыми на фоне расщеплений этих уровней кооперативным ян-теллеровским взаимодействием. В указанной модели однозначно определены величины скачков параметра порядка (тетрагональной деформации) и энтропии при структурном фазовом переходе. Однако оба параметра оказались заметно меньше наблюдаемых в Mn_3O_4 . Как следствие, рассчитанные в [6] области ограниченной растворимости раствора $Mn_{3-x}Zn_xO_4$ были существенно уже полученных экспериментально (ширина области ограниченной растворимости прямо пропорциональна скачку энтропии при ФП первого рода в чистом растворителе, по крайней мере, при не слишком высоких концентрациях замещающих ионов [4]).

Поэтому дальнейшее развитие теории может быть связано с использованием модели ян-теллеровского иона, позволяющей получить параметры структурного фазового перехода в чистом соединении, близкие к экспериментально наблюдаемому. Это даст возможность, во-первых, описать

не только качественно, но и количественно, границы двухфазной области шпинель–гаусманит. Во-вторых, что более существенно, появится основа для исследования возможных типов топологии фазовых диаграмм несмешиваемости в ян-теллеровских системах с замещающими ионами, имеющими различные электронное строение, заряд и характер размещения по неэквивалентным позициям. Все это важно также и в связи с тем, что ян-теллеровские кристаллы являются одними из немногих систем, допускающих микроскопическое описание на основе известного механизма структурного фазового превращения [7, 8].

В настоящей работе использован вариант описания ян-теллеровской подсистемы в рамках модели, предложенной Канамори [9]. В ней ян-теллеровские ионы рассматриваются как простейшие двухуровневые состояния, которые взаимодействуют между собой за счет однородных упругих деформаций. В такой модели могут быть описаны структурные фазовые превращения, как первого, так и второго рода. При этом масштаб изменений параметра порядка и энтропии при структурном фазовом переходе определяется ангармоническим взаимодействием на ян-теллеровском ионе. В результате удастся достигнуть удовлетворительного согласия с экспериментальными данными для кристаллов Mn_3O_4 .

При описании явления несмешиваемости в рамках данной работы мы ограничились рассмотрением случая наиболее простых изовалентных замещений иона Mn^{3+} ионами Al^{3+} и Cr^{3+} в Mn_3O_4 . Рентгеноструктурные исследования катионных распределений указанных систем показывают, что практически все трехвалентные ионы находятся в окта-позициях. В результате эти растворы могут рассматриваться как квазибинарные, так как замещения в них происходят в одной подрешетке.

МОДЕЛЬ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Наиболее простая модель описания структурных фазовых превращений в кооперативном ян-теллеровском ферроэластике, как отмечалось выше, была предложена Канамори [9]. В ней считается, что взаимодействие ян-теллеровских ионов с однородной (неполносимметричной) деформацией $e_{\text{JT}} = e_{zz} - (e_{xx} + e_{yy})/2$ является основным механизмом формирования эффективного межцентрового взаимодействия. Учет других механизмов парного взаимодействия (квадруполь-квадрупольного, обмена через оптические фононы и акустические фононы с волновым вектором $k \neq 0$, сверхобмен и др.) ян-теллеровских ионов в реальных кристаллах, не меняя картины явления, приводит лишь к некоторому изменению параметров теории. В соответствии с [9], гамильтониан ян-

теллеровской подсистемы может быть записан в виде

$$\hat{H} = \sum_s (Ve + p\Omega K e^2) \hat{\sigma}_s^z, \quad \hat{\sigma}^z = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где V – константа взаимодействия ян-теллеровских ионов с однородной деформацией $e \equiv e_{\text{JT}} = e_{zz} - (e_{xx} + e_{yy})/2$, p – параметр ангармонического взаимодействия, Ω – объем кристалла, приходящийся на один орбитально вырожденный ион, K – затравочный модуль упругости, описывающий упругую энергию кристалла для деформации $e \equiv e_{\text{JT}}$ в отсутствие ян-теллеровской подсистемы, суммирование ведется по всем вырожденным центрам с номерами s .

Вклад ян-теллеровского взаимодействия в энергию Гельмгольца рассматриваемой системы в расчете на один ян-теллеровский ион описывается следующим выражением в отсутствие эффектов замещения:

$$F_{\text{JT}} = \frac{1}{2} K \Omega e^2 - k_B T \ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{Ve + p\Omega K e^2}{k_B T} \right), \quad (2)$$

где k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура. Равновесное значение однородной деформации e_{eq} , которое при заданной температуре соответствует минимуму энергии Гельмгольца (2), определяется уравнением

$$z = (1 + 2pz) \operatorname{th}((z + pz^2)/t). \quad (3)$$

Здесь введены величина относительной деформации $z = e_{\text{eq}}/e_0$ ($e_0 = V/(K\Omega)$ – деформация при $T \rightarrow 0$ К) и безразмерный температурный параметр $t = k_B T/Ve_0 = K\Omega k_B T/V^2$.

В отсутствие ангармонизма (при $p = 0$) модель Канамори описывает структурный фазовый переход второго рода, т.е. превращение происходит без скачкообразного изменения энтропии (и энтальпии), а также тетрагональной ян-теллеровской деформации e . При $p \neq 0$ фазовый переход происходит по типу превращения первого рода, причем скачки указанных величин тем больше, чем больше абсолютная величина параметра ангармонизма.

Зависимости температуры структурного перехода, скачков энтропии и параметра $\sigma = \langle \sigma^z \rangle = \operatorname{th}((z - pz^2)/t)$, через который выражается равновесная деформация $e_{\text{eq}} = e_0 \sigma / (1 - 2p\sigma)$, от параметра ангармонизма p представлены на рис. 1. Видно, что при возрастании $|p|$ скачок параметра σ в точке перехода стремится к единице, а энтропия перехода – к асимптотическому значению $k_B \ln 2$. Температура перехода с ростом ангармонизма также возрастает.

Экспериментальное значение энтропии перехода шпинель–гаусманит в чистом Mn_3O_4 составляет $\sim 0.9k_B$. Видно (рис. 1), что при $p = (-0.1 \dots -0.3)$ модель Канамори обеспечивает нужный порядок

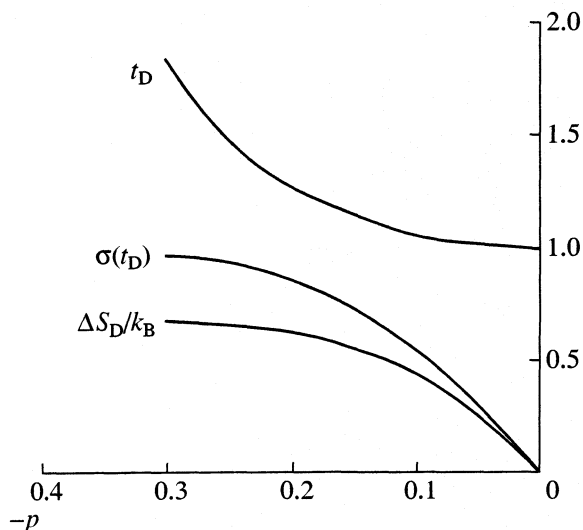


Рис. 1. Рассчитанные зависимости температуры перехода (t_D), скачков параметра порядка ($\sigma(t_D)$) и энтропии перехода от величины ангармонизма.

величины скрытой теплоты перехода. Небольшое количественное расхождение данных эксперимента и расчета не принципиально и возможно, не относится к ян-теллеровскому вкладу в энергию Гельмгольца оксида. Таким образом, выбранная модель структурного фазового перехода служит удобной отправной точкой при исследовании фазовых равновесий в твердых растворах с ян-теллеровскими ионами [10].

ТЕРМОДИНАМИКА КВАЗИБИНАРНОЙ ОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ С ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИМИ ИОНАМИ

Обобщение модели Канамори на случай квазибинарной системы $A_{x_{JT}}B_{1-x_{JT}}$ (x_{JT} – концентрация ян-теллеровских ионов в растворе) не вызывает

трудностей. В таком приближении могут рассматриваться многокомпонентные твердые растворы, замещение в которых затрагивает только подрешетку ян-теллеровских ионов. Для оксидных систем на основе Mn_3O_4 такая ситуация реализуется, если имеет место нормальное распределение катионов в решетке, а замещение ионов Mn^{3+} в октапозициях изовалентно.

Вклад эффектов расщепления вырожденных центров в энергию Гельмгольца твердого раствора F должен быть пропорционален их концентрации x_{JT} в квазибинарной системе. Энергия F включает также конфигурационный вклад, который можно аппроксимировать приближением идеального раствора. В результате имеем

$$F = NVe_0f, \quad f = f_{JT} + f_{id},$$

$$f_{JT} = \frac{z^2}{2} - x_{JT}t \ln \left(2 \operatorname{ch} \left(\frac{z - pz^2}{t} \right) \right), \quad (4)$$

$$f_{id} = -t[x_{JT} \ln x_{JT} + (1 - x_{JT}) \ln (1 - x_{JT})], \quad (5)$$

$$z = x_{JT}(1 - 2pz) \operatorname{th}((z - pz^2)/t), \quad (6)$$

где N – полное число катионов в рассматриваемой подрешетке ($N = N_A + N_B$), N_A и N_B – числа ян-теллеровских (A) и замещающих их ионов (B) соответственно.

При расчете энергии Гельмгольца F и различных ее производных в первую очередь решалось уравнение (6), описывающее зависимость тетрагональной ян-теллеровской деформации $e_{eq} = e_0z$ (где $e_0 = V/K\Omega$) от состава и температуры. При этом температура T_D структурного фазового превращения из кубической в тетрагональную фазу находилась из равенства энергий Гельмгольца указанных фаз для каждого из рассматриваемых значений x_{JT} . Отметим, что модель Канамори приводит к наличию области существования метастабильного “перегретого” тетрагонального состояния с $z \neq 0$ при $T > T_D$. Концентрационная зависимость рав-

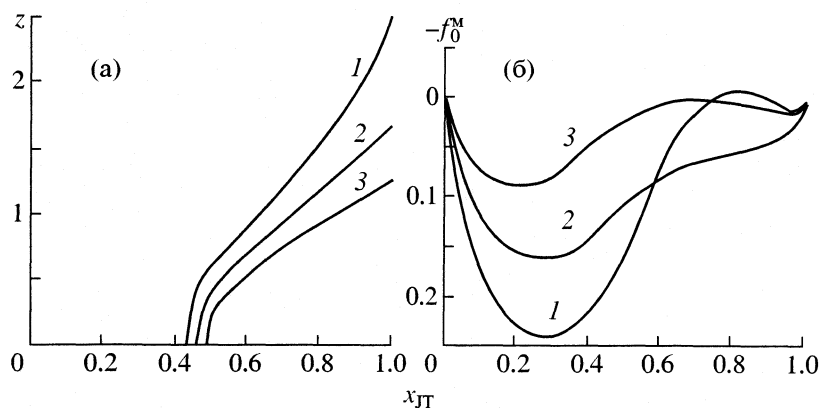


Рис. 2. Рассчитанные концентрационные зависимости равновесной деформации (а) и свободной энергии (б); а: $t = 0.5$ и $p = -0.3$ (1), -0.2 (2) -0.1 (3); б: $p = -0.1$ и $t = 0.4$ (1), 0.5 (2), 0.75 (3).

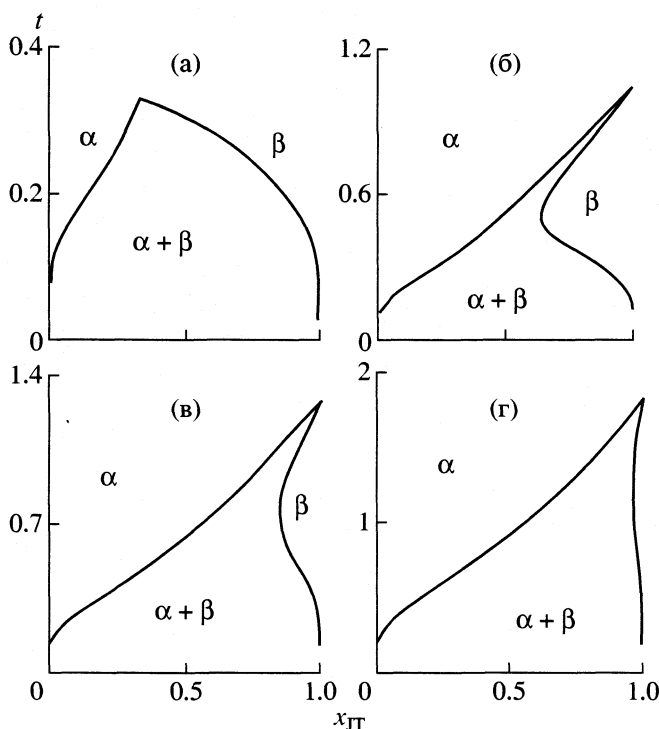


Рис. 3. Рассчитанные бинодали при различных значениях параметра ангармонизма; $p = 0$ (а), -0.1 (б), -0.2 (в), -0.3 (г). Индексы α и β относятся к кубической и тетрагональной фазам соответственно.

новесной ян-теллеровской деформации в квази-бинарной системе со случайным распределением смешиваемых ионов представлена на рис. 2а при различных значениях параметра ангармонизма p . Видно, что с ростом $|p|$ область концентраций, в которой существует тетрагональная фаза, существенно расширяется. Однако это вовсе не означает, что система будет устойчивой по отношению к распаду во всей этой области.

Концентрационные зависимости энергии Гельмгольца смешения

$$f^M = f(x_{JT}) - x_{JT}f(1) - (1 - x_{JT})f(0)$$

рассматриваемой системы при трех различных температурах представлены на рис. 2б. Хорошо видны характерные для расслаивающихся систем области “вогнутости” на приведенных кривых, причем ширина этих областей увеличивается с понижением температуры. Характерные концентрации, определяющие границы между однофазными (кубической или тетрагональной) и двухфазной областями при заданной температуре, отвечают точкам, которые имеют общую касательную для двух “вогнутых” участков на концентрационной зависимости энергии Гельмгольца [5].

КОНФИГУРАЦИЯ ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ

Бинодали или кривые сосуществования фаз определяются стандартной системой уравнений – равенством химических потенциалов компонентов смеси. К этим двум уравнениям должно быть добавлено уравнение состояния (6), описывающее величину тетрагональной деформации решетки при $T < T_D$. Химические потенциалы компонентов рассматриваемого твердого раствора равны

$$\frac{\mu_A}{k_B T} = \frac{z^2}{2t} - \ln \left[2 \operatorname{ch} \left(\frac{z - pz^2}{t} \right) \right] + \ln x_{JT}, \quad (7)$$

$$\frac{\mu_B}{k_B T} = \frac{z^2}{2t} + \ln(1 - x_{JT}).$$

Таким образом, имеем следующую систему уравнений для расчета двух ветвей бинодали $x_\alpha(t)$ и $x_\beta(t)$:

$$\begin{cases} \mu_A(t, x_\alpha, 0) = \mu_A(t, x_\beta, z_\beta), \\ \mu_B(t, x_\alpha, 0) = \mu_B(t, x_\beta, z_\beta), \\ z_\beta = x_\beta(1 - 2pz_\beta) \operatorname{th}((z_\beta - pz_\beta^2)/t). \end{cases} \quad (8)$$

Рассчитанные для систем с различными значениями параметра p бинодали показаны на рис. 3. Видно, что в случае структурного фазового перехода второго рода ($p = 0$) область расслоения имеет куполообразный вид, причем выше $t = 1/3$ происходит полное смешивание компонентов. При этом на фазовой диаграмме $t - x_{JT}$ трикритической является точка $(1/3, 1/3)$. При $p \neq 0$ диаграмма приобретает типичный для систем со структурным фазовым переходом первого рода “клювообразный” вид, причем тетра-ветвь бинодали (нижняя) носит ярко выраженный ретроградный характер. Двухфазная область сосуществования кубической и тетрагональной фаз с ростом $|p|$ закономерно расширяется, так как энтропия структурного фазового перехода чистого компонента А при этом растет. Область гомогенности тетра-фазы заметно сужается. Кубическая ветвь бинодали менее чувствительна к величине ангармонизма.

ФРАГМЕНТ ШПИНЕЛЬ–ГАУСМАНИТ

ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ



Термодинамика систем $(\text{Mn}^{2+})[\text{Mn}_{2-\epsilon}^{3+}\text{B}_\epsilon^{3+}]\text{O}_4$ в случае, когда замещениями в тетра-подрешетке пренебрегается и не учитываются различия в размерах ян-теллеровского иона и иона-допанта, может быть описана в рамках квазибинарной модели раствора. На рис. 4 показаны рассчитанные на

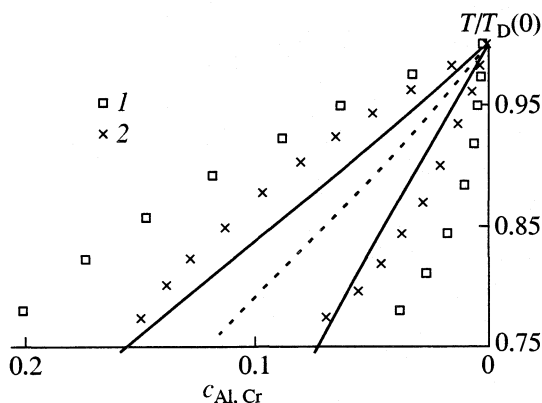


Рис. 4. Экспериментальные [1] (точки) и рассчитанные при $p = -0.2$ (линии) области ограниченной растворимости в системах $(\text{Mn}^{2+})[\text{Mn}_{2-c}^{3+}\text{Al}_c^{3+}]\text{O}_4$ (1) и $(\text{Mn}^{2+})[\text{Mn}_{2-c}^{3+}\text{Cr}_c^{3+}]\text{O}_4$ (2); пунктир – рассчитанная линия структурных фазовых переходов.

основе результатов настоящей работы кривые бинадали и проведено сопоставление с экспериментальными данными [1]. В расчете было использовано значение параметра ангармонизма $p = -0.2$. По-видимому, ошибка эксперимента сопоставима с различием между данными для $\text{Mn}_{3-c}\text{Al}_c\text{O}_4$ и $\text{Mn}_{3-c}\text{Cr}_c\text{O}_4$, так как в самой монографии [1] считается, что фазовые диаграммы двух рассматриваемых систем в координатах $T^* - x_{\text{JT}}$, где $T^* = T/T_D(\text{Mn}_3\text{O}_4)$, ничем не отличаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учитывая, что в настоящей работе использовалась достаточно простая модель ян-теллеровской подсистемы и пренебрегалось другими, кроме ян-теллеровского, взаимодействиями между ионами, можно сделать вывод об удовлетворительном согласии расчетных и экспериментальных данных. Развитая модель может стать основой для расчетов фазовых диаграмм более слож-

ных многокомпонентных систем с орбитально вырожденными ионами и анализа возможных типов фазовых равновесий в них. Проведенное рассмотрение показало, что традиционная проблема интерпретации фазовых диаграмм несмешиваемости может достаточно успешно решаться. Вместе с тем хорошо просматриваются перспективы более точного описания фазовых границ – учет дополнительных взаимодействий для ян-теллеровских и орбитально невырожденных ионов и переход к более строгим по сравнению со среднеполевым методом описания этих взаимодействий.

Авторы признательны Ю.В. Голикову за интерес к работе и полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32335) и грантов “Ведущие научные школы” (№ 00-15-97420, 00-15-97388).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 398 с.
2. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 1. 356 с.
3. Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 328 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука. 1976. 584 с.
5. Пригожин И.Р., Дэфей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
6. Захаров Р.Г., Петрова С.А., Ткачев Н.К. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 8701.
7. Берсукер И.Б., Полингер В.З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. 366 с.
8. Кугель К.И., Хомский Д.И. // УФН. 1982. Т. 136. № 4. С. 621.
9. Kanamori J. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 5. P. 14S.
10. Иванов М.А., Ткачев Н.К., Фишман А.Я. Оксиды. Физико-химические свойства. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2000. С. 197–200.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1;538.27

ВЕКТОРНЫЙ ОПЕРАТОРНЫЙ ФОРМАЛИЗМ ДЛЯ ОПИСАНИЯ
ИМПУЛЬСНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ЯМР© 2002 г. Ю. Е. Черныш, Г. С. Бородин, М. С. Коробов, Б. С. Лукьянов,
П. Б. Чепурной, В. Ю. Вдовиченко, Н. В. Станкевич, Ю. М. КоробовНаучно-исследовательский институт физической и органической химии
Ростовского государственного университета

E-mail: nmr@ipoc.rsu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2000 г.

Явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР) могут быть описаны несколькими различными теоретическими моделями, причем математический аппарат для некоторых из них весьма сложен. Однако для химика, который хочет использовать ЯМР-спектроскопию как инструмент для решения структурных проблем, простота – вероятно наиболее привлекательная особенность любой предложенной модели, при условии, что обработка результатов подходит для большинства обычных экспериментов.

Рассмотрим слабосвязанную гомоядерную двухспиновую (IS) систему. Так как проблема симметрична относительно I - и S -спинов, мы можем сосредоточиться на переходе от I к S , который даст один кросс-пик, понимая, что аналогичный переход от S к I генерирует другой кросс-пик. Начальный $(\pi/2)_x$ импульс располагает оба вектора (обозначенные f и s) вдоль оси y , затем они свободно прецессируют в течение периода эволюции t_1 , приобретая углы прецессии:

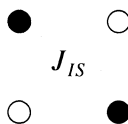
$$\alpha(f) = (2\pi\delta_I + \pi J_{IS})t_1,$$

$$\alpha(s) = (2\pi\delta_I - \pi J_{IS})t_1.$$

Второй селективный $(\pi/2)_x$ импульс последовательности действует как считывающий импульс, преобразуя распределения населенностей в наблюдаемый сигнал S -спина, который прецессирует в течение периода обнаружения t_2 согласно

$$M(t_1, t_2) = M_0 \sin(2\pi\delta_I t_1) \sin(2\pi J_{IS} t_1) \times \\ \times \sin(2\pi\delta_S t_2) \sin(\pi J_{IS} t_2),$$

в измерении F_2 , это – антифазный дублет, с центром в δ_S и константой расщепления J_{IS} . Таким образом, кросс-пик, который представляет перенос поляризации от I к S , дает характерную дважды антифазную квадратную картину:



Импульс $\pi/2$ по S -спинам имеет промежуточный эффект, распределяя намагниченность I -спина равномерно между четырьмя координатами

$(\delta_I \pm 1/2J_{IS}, \delta_I \pm 1/2J_{IS})$. Суммируя намагниченность членов $M_0 \sin \alpha(f)$ и $M_0 \sin \alpha(s)$, получаем:

$$M_0 \sin[(2\pi\delta_I + \pi J_{IS})t_1] + M_0 \sin[(2\pi\delta_I - \pi J_{IS})t_1].$$

Стандартное тригонометрическое тождество дает:

$$2M_0 \sin(2\pi\delta_I t_1) \cos(\pi J_{IS} t_1),$$

которое представляет синфазный дублет (J_{IS}) с химическим сдвигом δ_I в измерении F_1 . Эта намагниченность продолжает прецессировать в $\delta_I \pm 1/2J_{IS}$ в течение периода детектирования t_2 , давая синфазную квадратную структуру в COSY-спектре. Если фаза спектрометра откорректирована так, что кросс-пики представляют сигналы поглощения, то диагональные пики представляют сигналы дисперсии по обоим измерениям.

Векторный операторный формализм (ВОФ) для АХ-системы, в котором спиновые операторы I_x, I_y, I_z представлены как векторы [1], демонстрируется ниже. Рассмотрим двухимпульсную последовательность, используемую в стандартном COSY-эксперименте [2–6]

$$[90_x^\circ - t_1 - 90_x^\circ - t_2]_n.$$

После начального 90_x° импульса векторы намагниченности АХ-системы лежат по оси y . В течение следующего периода эволюции t_1 все четыре вектора отмечаются по частоте. В конце периода t_1 второй 90_x° импульс будет вращать y -компоненты к z -оси, а x -компоненты будут оставаться в xy -плоскости. Кроме того, необходимо учитывать перенос когерентности между компонентами по цепям J -связанной спиновой системы.

Так, например, I_x^A -компонента, будет модулироваться суммарным углом:

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 = (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4)t_1,$$

где ω_i – угловая частота i -ой резонансной линии. Это приводит к фазовой модуляции всех четырех частот в течение последующего периода свободной прецессии t_2 (в нашем случае). Таким образом, каждая из частот прецессии, отмечается всеми четырьмя резонансными частотами. Другими словами, второй импульс смешивает все резонансные частоты возбужденной спиновой системы. Первое преобразование Фурье спада свободной индукции приводит к спектрам (рис. 1а), отличным от полученных с использованием смешивающего импульса (рис. 1б).

Эти спектры различаются по фазе из-за когерентного переноса по путям скалярной связи. Тогда второе преобразование Фурье каждого набора этих спектров приводит к структуре (рис. 2), так как каждый из них оказывается помеченным всеми четырьмя частотами. Ниже дается анализ COSY-эксперимента для AX-спиновой системы для случая MUSEX-возбуждения.

Рассмотрим следующую двухимпульсную последовательность [7]:

$$[90_x^\circ - t_1 - 90_x^\circ(A)]_n.$$

Здесь 90_x° – неселективный импульс по оси x , $90_x^\circ(A)$ – селективный импульс, возбуждающий только ядро А по оси x .

Первый импульс, как обычно, облучает оба ядра AX-спиновой системы. Известно, что спад свободной индукции [FID] сигнала отклика, состоит из четырех резонансных частот. Вид спектра, полученный после преобразования Фурье FID, представлен на рис. 1а.

Второй смешивающий импульс переносит когерентность по цепям J -связи. Если бы импульс был неселективным, результат был бы аналогичен рис. 2. В случае второго селективного импульса, облучающего только ядро А, картина значительно меняется, т.е., если AX-спиновая система находится под MUSEX-возбуждением [2, 3, 8], то вид спектра будет наблюдаться таким, как это изображено на рис. 3.

Такой вид спектра отличается от стандартного COSY-спектра. Это можно объяснить на основе поведения AX-спиновой системы под действием двух импульсов, второй из которых возбуждает только ядро А. При этом второй импульс, как это было отмечено выше, смешивает все четыре когерентности при условии, что облучаются все четыре перехода. Если возбуждать только дублет А, перенос когерентности между переходами A_1 и A_2 не происходит, так как “каналы” X_1 и X_2 не гото-

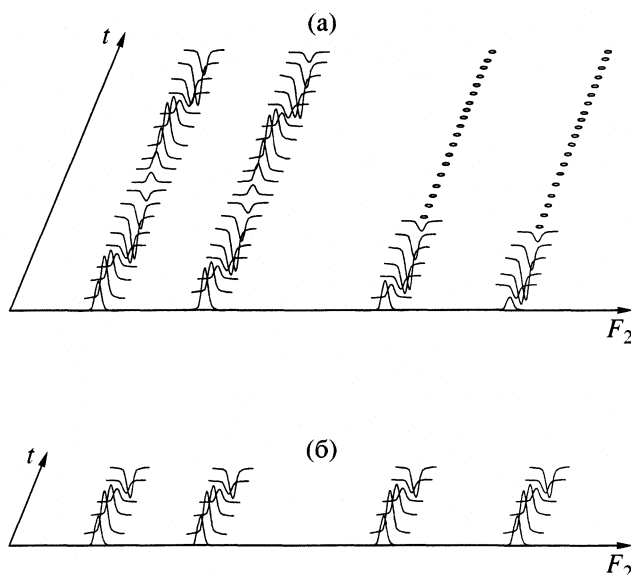


Рис. 1. Первое преобразование Фурье спада свободной индукции; (а), (б) см. текст.

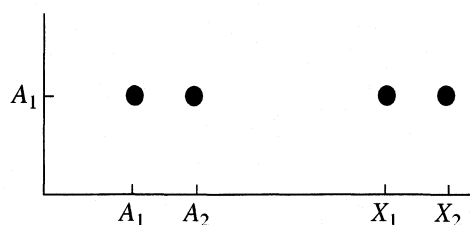


Рис. 2. 2М-спектр сигнала A_1 после второго преобразования Фурье.

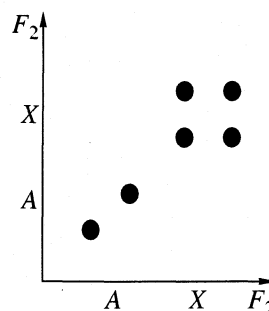


Рис. 3. Конечный спектр для импульсной последовательности $(NSP - SP(A))_n$. Здесь NSP – неселективный импульс, $SP(A)$ – селективный импульс для ядра А.

вы к переносу из-за отсутствия их когерентных состояний.

Таким образом, A_1 - и A_2 -сигналы, по-видимому, модулируются вновь их собственными частотами. Следовательно, конечный спектр будет содержать две диагональные резонансные линии (рис. 3). В то же самое время, диа-пик ядра Х наблюдается как квадратная структура. Так как “Х”-переходы не облучаются вторым импульсом,

то нет никакого переноса когерентности между А-переходами. Однако второй $90^\circ(A)$ -импульс, возбуждающий А-ядро переносит остающиеся "Х"-когерентности между ними через J-связи.

Резонансный сигнал Х-ядра изображен на рис. 3. Другими словами, общий вектор Х-спина модулируется обеими частотами X_1 и X_2 , но векторы A_1 и A_2 отмечаются только их собственными частотами. Эволюция вектора A_1 (рис. 3) протекает согласно модуляции $\sin \omega_1 t_2$, а вектора A_2 – согласно модуляции $\sin \omega_2 t_2$ [9–11]. Такой подход может быть расширен для любой последовательности.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-33364 и № 00-03-32415).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feynman R.P., Leighton R.B., Sands M. // The Feynman lectures of Physics. London: Addison-Wesley Publishing Company, 1993. V. 3. P. 129.
2. Chernysh Yu.E., Stankevich N.V., Vdovichenko V.Yu. et al. // App. Magn. Reson. 1999. V. 16. P. 309.
3. Chernysh Yu.E., Borodkin G.S., Sukhonenko E.V., Nivorozhkin L.E. // J. Magn. Reson. 1992. V. 96. P. 131.
4. Berger S. // Progress in nuclear Resonance Spectroscopy. 1997. V. 30. P. 137.
5. Freeman R. Spin Choreography. Basic Steps in High Resolution NMR. Oxford: Oxford University Press, 1998. P. 65.
6. Sorensen O.W., Eich O.W., Leviit M.H. et al. // Prog. NMR. Spectrosc. 1983. V. 16. P. 163.
7. Chernysh Yu.E., Borodkin G.S., Lukyanov B.S. et al. // Molecular Dynamics and phase Transition. Extended Abstracts of the Specialised International Colloque AMPERE. Sept. 18–23. 1999. Vilnius: Lithuania, p. 48.
8. Chernysh Yu.E., Borodkin G.S., Nivorozhkin L.E. // Appl. Magn. Reson. 1993. V. 5. P. 69.
9. Bendel M.R., Doddrell D.M., Pegg D.T., Hull W.E. // High Resolution Multipulse NMR Spectrum Editing and Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer. Brochure printed in W. Germany, 1985.
10. Черныш Ю.Е., Вдовиченко В.Ю., Лукьянов Б.С. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1704.
11. Черныш Ю.Е., Лукьянов Б.С., Бородкин Г.С. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 7. С. 1339.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124:546.11.2

Ab initio РАСЧЕТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕНЗОЛА И ЭТИЛЕНА С ПРОТОНИРОВАННЫМИ ВОДНЫМИ КЛАСТЕРАМИ

© 2002 г. Ю. А. Борисов*, Ю. А. Золотарев**

*Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: yabor@ineos.ac.ru

**Институт молекулярной генетики, Москва

E-mail: zolya@img.ras.ru

Поступила в редакцию 22.05.2001 г.

Методом теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка в базисе 6-31G* выполнены ab initio расчеты взаимодействия протонированных водных кластеров $H^+(H_2O)_n$ при $n = 1, 2, 3$ (как модели кислотных центров (МКЦ)) с молекулами бензола и этилена. Показано, что при $n = 1$ протон МКЦ полностью переносится на молекулу бензола с образованием аренииевого иона, координированного с депротонированным МКЦ, при $n = 2$ и 3 МКЦ взаимодействуют с π -системой молекулы бензола с образованием межмолекулярных комплексов. Установлено понижение энтальпии комплексообразования бензола и этилена с МКЦ в ряду $n = 1, 2, 3$. В отличие от бензола для этилена характерно образование межмолекулярных π -комплексов достаточно симметричного строения при $n = 1, 2, 3$ без переноса протона от МКЦ к C_2H_4 . Установлена линейная зависимость между энергией образования комплекса (МКЦ – органическая молекула) и энергией отрыва протона от МКЦ.

Твердые кислотные катализаторы играют важнейшую роль в переработке нефтепродуктов и в химической промышленности. Каталитические свойства твердых кислотных катализаторов, таких как цеолиты, гетерополикислоты, сульфированные оксиды металлов, во многом определяются структурой и свойствами их кислотных центров [1]. Модификация кислотных центров твердых катализаторов позволяет в широких пределах изменять скорость и селективность происходящих на них реакций. Особое место в модификации свойств кислотных катализаторов занимает использование явления спилловера водорода [2]. Введение в каталитическую систему металла платиновой группы и газообразного водорода позволяет получить высокоэффективные катализаторы изомеризации углеводородов, имеющие селективность 95–99% [3]. В ряде работ было показано, что под действием спилловера водорода возникают новые кислотные центры бренстедовского типа [4–6]. Реакция изомеризации происходит на этих центрах. Процессы в условиях спилловера водорода ускоряются в присутствии H_2O [4, 7]. Явление спилловера водорода сопровождается возникновением отрицательного заряда на металле платиновой группы и переносом протона на неорганический носитель, что приводит к образованию в поверхностном слое проводимости и возникновению полупроводниковых свойств [8–10].

Взаимодействие воды с цеолитами исследовалось многими авторами [11–16]. Оценивалась воз-

можность образования иона гидроксония и ионов $(H_2O)_nH^+$. Недавно показано, что введение органического растворителя при сорбции на цеолите может значительно изменить его кислотные свойства [17]. Исследование возникающих карбениевых ионов в цеолитах – одна из центральных проблем гетерогенного катализа [18, 19]. Бренстедовские кислотные центры твердых катализаторов ответственны за образование протонированных форм и протекание на них реакций с образованием карбениевых ионов [20, 21]. Процессы, происходящие при спилловере водорода на гетерополикислотах и сульфированных оксидах металлов все еще остаются малоизученными.

Цель настоящей работы – теоретическое исследование взаимодействия молекул бензола и этилена с бренстедовскими кислотными центрами различной силы. В качестве модельных кислотных центров выбраны протонированные кластеры воды $(H_2O)_nH^+$ с $n = 1, 2, 3$. Нейтральные и протонированные водные кластеры типы $(H_2O)_n$ и $(H_2O)_nH^+$ изучались теоретическими [22–24] и экспериментальными методами [25, 26]. Нами они выбраны для моделирования кислотных центров и изучения их взаимодействия с органическими молекулами.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Расчеты ab initio выполнены методом теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка

Таблица 1. Расчетные характеристики МКЦ1–МКЦ3

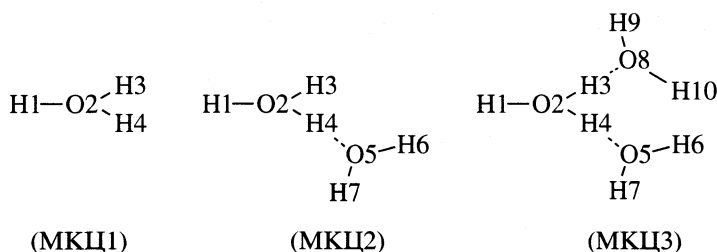
МКЦ	$R(\text{O}-\text{H})$, Å	$q(\text{H})$	$-q(\text{O})$	$-E$, а. е.	PA , ккал/моль	PA^* , ккал/моль
МКЦ1	0.991	0.570	0.709	76.4776	175.8	163.1 (165.0)
МКЦ1	0.979	0.520	0.825	152.4103	205.7	196.6
МКЦ3	0.978	0.510	0.838	228.6124	226.5	220.7

Обозначения: $R(\text{O}-\text{H})$ – расстояние $\text{O}-\text{H}$, $q(\text{H})$ и $q(\text{O})$ – эффективные заряды на атомах водорода и кислорода кислотного центра, E – значения полных энергий, PA и PA^* – энергии отрыва протона от МКЦ без учета и с учетом нулевых колебаний соответственно.

(MP2) с использованием базиса 6-31G* [27]. Расчеты проводились с полной оптимизацией геометрии по программе GAUSSIAN-98 [28] на суперкомпьютерах CRAY Y-90 (Национальный Энергетический Исследовательский Суперкомпьютерный Центр, Беркли, Калифорния, США).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве модельных кислотных центров (МКЦ) нами рассмотрены гидроксоний ион (МКЦ1), рассмотренный нами ранее [29–32]; димер воды с присоединенным протоном (МКЦ2) и тример воды с присоединенным протоном (МКЦ3).



Поскольку для расчета энергии взаимодействия МКЦ с органическими молекулами (бензол, этилен) необходимы расчеты не взаимодействующих систем тем же методом, что и расчет комплексов, мы очень сжато приведем эти результаты. Все три модельные структуры обладают положительным зарядом.

В табл. 1 приведены некоторые рассчитанные параметры МКЦ. Рассчитанное значение $PA^* = 163.1$ ккал/моль для МКЦ 1 соответствует экспериментальному значению в газовой фазе, равному 165.0 ккал/моль [33].

Характеризуя строение МКЦ2, следует отметить, что атом водорода H4 в этой структуре расположен на одинаковом расстоянии от атомов кислорода O2 и O5. Можно отметить также, что расчеты *ab initio* в приближении Хартри–Фока не приводят к такому строению, водород расположен ближе к одному атому кислорода (O2 или O5). Такое различие обусловлено важностью эффектов электронной корреляции для мостиковой структуры МКЦ2. Рассчитанное для этой структуры расстояние между кислородными атомами O2–O5 составляет 2.419 Å в согласии с соответствующим расстоянием для иона H_5O_2^+ в гетерополикислотах, экспериментально найденным с помощью нейтронографии, равным 2.414 Å [34]). Как следует из наших расчетов, расстояние между кислородными атомами в димере воды (H_2O)₂

значительно больше и составляет 2.929 Å. Ранее с помощью *ab initio* расчетов было показано, что при взаимодействии димера воды с мостиковой гидроксильной группой цеолитов возможно образование адсорбированного иона H_5O_2^+ и незаряженного кластера (H_2O)₂ [14]. При переходе от кластера к иону также наблюдалось сближение атомов O воды от 2.82 и 2.70 Å (MP2 и DFT соответственно) для незаряженной структуры до 2.59 и 2.55 Å для заряженной структуры [14]. При переходе от H_3O^+ к (H_2O)₂H⁺ и (H_2O)₃H⁺ происходит уменьшение положительного заряда на атомах. Энтальпия взаимодействия H_2O с H_3O^+ и (H_2O)₂H⁺ составляет 40.0 и 28.7 ккал/моль соответственно.

Из табл. 1 видно, что при переходе от МКЦ1 к МКЦ2 и МКЦ3 энергия отрыва протона значительно увеличивается и превышает соответствующее значение для оксидных алюмосиликатных катализаторов, например для цеолита (284 ккал/моль [35]). Модельные кислотные центры МКЦ1–МКЦ3 являются более кислыми по сравнению с мостиковыми OH-группами алюмосиликатов.

При взаимодействии брэнстедовского кислотного центра возможен полный перенос протона на молекулу органического вещества. Такой процесс определяется силой кислотного центра и сродством к протону взаимодействующей молекулы. Сродство к протону бензола, толуола, фенилаланина и этилена было сопоставлено с энер-

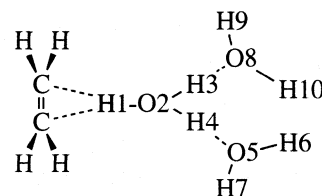
Таблица 2. Значения полных энергий (E , а.е.) и сродства к протону (PA , ккал/моль) этилена, бензола, толуола и фенилаланина

Вещество	$-E$	PA	Тоуол	$-E$	PA	Фенилаланин	$-E$	PA
Этилен	78.5430	162.3	<i>орто</i>	270.9312	189.9	<i>орто</i>	553.5757	182.2
Бензол	231.4577	183.6	<i>мета</i>	270.9255	186.3	<i>мета</i>	553.5739	181.1
			<i>пара</i>	270.9324	191.0	<i>пара</i>	553.5780	183.6

гией отрыва протона от кислотных центров МКЦ1–МКЦ3. Для этого были использованы результаты расчетов нейтральных молекул и протонированных форм бензола, толуола, и этилена методом теории возмущений Меллера–Плессе в работах одного из авторов [36, 37]. Для молекулы фенилаланина нами проведены дополнительные расчеты методом MP2 с использованием базиса 6-311G*. В табл. 2 приведены значения полных энергий протонированных этилена, бензола, толуола и фенилаланина.

Экспериментальные значения сродства к протону молекул бензола, толуола и этилена равны соответственно 180.0, 187.7 и 162.6 ккал/моль [33]. Анализ результатов расчетов длин связей C–H в аренииевых ионах показывает, что позиции присоединения протона с большим сродством соответствует более короткое расстояние C–H и меньшая величина эффективного заряда на водороде. Для фенилаланина атомы водорода, присоединенные к C-атому, имеют различные значения длин связей C–H и величины эффективных зарядов. Особенно это заметно для *орто*-изомера (вследствие неэквивалентности положений атомов водорода). Водород с большим значением $R(C-H)$ в *орто*-изомере, координируется с атомом азота (расстояние N...H равно 2.7 Å). Сопоставление рассчитанных нами величин сродства к протону показывает следующее. В толуоле и фенилаланине, в соответствии с общими теоретическими соображениями, более выгодно присоединение протона в *пара*-положение, затем в *орто*-положение и наименее выгодно в *мета*-положение. Сравнение величин сродства к протону с энергиями отрыва протона от модельных кислотных центров показывает, что значение PA всех рассмотренных ароматических молекул превосходит энергию отрыва протона от МКЦ1, поэтому следует ожидать для МКЦ1 полного переноса протона с МКЦ1 на ароматическую молекулу. Это и подтверждается расчетами. Для МКЦ2 энергия отрыва протона превосходит сродство к протону рассмотренных ароматических молекул на 10–15 ккал/моль. В данном случае не должно происходить полного переноса протона с МКЦ2 на ароматическую молекулу. Тем более это относится к модельному центру МКЦ3, где различие в энергиях составляет ~40–50 ккал/моль.

Протон присоединяется к молекуле этилена, образуя π -комплекс, причем такая форма взаимодействия характерна только для незамещенного этилена. При замещении атомов водорода в этилене на группы, имеющие электрофильный или нуклеофильный характер, строение протонированной формы резко меняется – это уже взаимодействие протона с одним из атомов углерода [36]. Форма присоединения π -типа характерна для взаимодействия этилена с МКЦ1–МКЦ3. При взаимодействии этилена с МКЦ1 не происходит переноса протона с МКЦ1 на этилен в начальной стадии, т.е. при образовании межмолекулярного комплекса. На схеме для примера представлена нумерация атомов в комплексе этилена с МКЦ3:

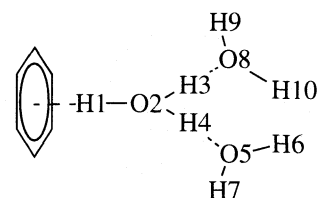


Здесь плоскость молекулы этилена расположена перпендикулярно связи Н1–О2. В табл. 3 приведены некоторые расчетные характеристики комплексов этилена с МКЦ1, МКЦ2 и МКЦ3. Видно, что при переходе от МКЦ1 к МКЦ3 энергия взаимодействия этилена с модельным кислотным центром (ΔE) монотонно уменьшается. Энергия ΔE оказывается связанной с величиной PA для МКЦ простой зависимостью:

$$\Delta E = 0.2559PA - 64.69 \text{ ккал/моль.}$$

Для рассмотренных модельных кислотных центров расстояние между активным протоном и атомами углерода этилена возрастает, а расстояние О–Н уменьшается.

Ниже приведена структура комплекса бензола с МКЦ3:



В табл. 3 указаны основные вычисленные характеристики комплексов бензола с МКЦ1–МКЦ3. При взаимодействии модельного МКЦ1 с

Таблица 3. Основные расчетные характеристики комплексов этилена и бензола с МКЦ1–МКЦ3 (R , Å; ΔE , ккал/моль)

МКЦ	$R(C-H1)$	$R(H1-O2)$	$R(C=C)$	$-E$, а. е.	$-\Delta E$	$R(C-H1)_{min}$	$R(H1-O2)$	$-E$, а. е.	$-\Delta E$
	Этилен					Бензол			
МКЦ1	1.940	1.059	1.350	154.7941	20.1	1.159	1.783	154.7941	22.0
МКЦ2	2.092 2.084	1.016	1.347	231.0402	11.1	2.267	0.997	384.2210	16.5
МКЦ3	2.159	1.002	1.345	307.2767	7.3	2.168	0.994	460.4566	12.1

Обозначение: $R(C-H1)_{min}$ – минимальное расстояние между кислотным атомом водорода и атомом углерода бензольного кольца.

молекулой бензола происходит полный перенос протона с МКЦ1 на ароматическую систему. Перенесенный протон при этом координируется с остатком МКЦ1, образуя достаточно прочный межмолекулярный комплекс. При взаимодействии МКЦ с молекулой бензола координируются два атома водорода МКЦ2 и один атом водорода МКЦ3. Энергия комплексообразования бензола с МКЦ понижается в ряду $n = 1, 2, 3$ и приблизительно линейно зависит от величин энергий отрыва протона от соответствующих МКЦ (PA). Для молекулы бензола эта зависимость имеет следующий вид:

$$\Delta E, \text{ ккал/моль} = 0.1531PA - 47.23.$$

Если полученную линейную зависимость для ΔE экстраполировать на значение энергии отрыва протона от цеолита HZSM, равное 284 ккал/моль [38], то оказывается, что энергия взаимодействия бензола с этим цеолитом составит – 3.7 ккал/моль. Полученная оценка оказывается близкой к рассчитанной энергии комплексообразования между бензолом и модельным кластером цеолита, который был представлен формулой: $(OSiH_3)_3Si-OH-Al(OSiH_3)_3$. Расчет, выполненный методом функционала электронной плотности, показал, что бензол с модельным кластером цеолита образует устойчивые комплексы с симметричным строением, энтальпия которых составляет –1.5 ккал/моль [35]. Из наших расчетов также следует, что с уменьшением кислотности МКЦ комплекс с бензолом переходит от σ - (МКЦ1) к π -строению (МКЦ3). Можно отметить, что, согласно полученной зависимости ΔE от PA , этилен с цеолитом HZSM не должен образовывать устойчивых комплексов, так как энергия их взаимодействия составляет 8 ккал/моль и является “отталкивательной”.

Из наших расчетов следует, что в зависимости от силы модельных кислотных центров меняется соотношение энергий комплексообразования для бензола и этилена. Энергия взаимодействия МКЦ1 с бензолом или этиленом оказывается близкой, при взаимодействии МКЦ2 с бензолом выделяется больше энергии, чем при взаимодействии с этиленом. Изменяя кислотные свойства катализатора, можно изменять их селективность по отношению к бензолу и этилену.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-34443) и Министерства образования Российской Федерации (грант Е00-12.0-120). Время на суперкомпьютере CRAY J-90 было предоставлено Тихоокеанской Северо-Западной Национальной Лабораторией США (контракт DE-AC06-76RLO 1830).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corma A. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 559.
2. van Santen R.A., Kramer G.J. // Ibid. 1995. V. 95. P. 637.
3. Conner W.C., Falconer J.T. // Ibid. 1995. V. 95. P. 759.
4. Stumbo A.M., Grande P., Delmon B. // Stud. Surf. Sci. and Catal. 1997. V. 112. P. 211.
5. Roland U., Braunschweig T., Roessner F. // J. Mol. Catal. Chem. 1997. V. 127. P. 61.
6. Roessner F., Roland U., Braunschweig T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. № 10. P. 1536.
7. Ebitani K., Konno H., Konishi H., Hattori H. // J. Catal. 1992. V. 135. P. 60.
8. Gutsze A., Roland U., Karger H.G. // Stud. Surf. Sci. and Catal. 1997. V. 112. P. 417.
9. Holmberg M., Lundström I. // J. Appl. Surf. Sci. 1996. V. 93. P. 67.
10. Kosheleva L.S. // Russ. Chem. Bull. 1995. V. 44. P. 236.
11. Lentys A., Warecka G., Derewinski M., Lercher J.A. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4837.
12. Marchese L., Chen J., Wright P.A., Thomas J.M. // Ibid. 1993. V. 97. P. 8109.
13. Pelmenchikov A.G., van Santen R.A. // Ibid. 1993. V. 97. P. 10678.
14. Krossner M., Sauer J. // Ibid. 1996. V. 100. P. 6199.
15. Nusterer E., Blochil P.E., Schwartz K. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 253. P. 448.
16. Haw J.F., Xu T., Nicolas J.B., Gogguen P.W. // Nature. 1997. V. 389. P. 832.
17. Nicolas J.B., Haw J.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 11804.
18. Xu T., Barich D.H., Goguen P.W. et al. // Ibid. 1998. V. 120. P. 4025.
19. Liu X., Lu K., Thomas J.K. et al. // Ibid. 1994. V. 116. P. 11811.
20. Beck L.W., Xu T., Nicolas J.B. // Ibid. 1995. V. 117. № 46. P. 11594.

21. Yang M., Nakamura I., Fujiimoto K. // J. Appl. Catal., General. 1996. V. 144. P. 221.
22. Xantheas S.S., Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 8037.
23. Xantheas S.S. // Philosophical Magazine. 1996. V. B73. P. 107.
24. Bondybey V.E. Recent Theoretical and Experimental Advances in Hydrogen-Bonded Clusters. Crete. Greece. NATO Advanced Study Institute, 1997. P. 12.
25. Borgis D. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 284. P. 71.
26. Kebarle P. // Mass. Spectrom. 1997. V. 32. № 9. P. 915.
27. Moller C., Plesset S. // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 618.
28. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 98. Revision A. 5. Gaussian Inc. Pittsburgh PA, 1998.
29. Борисов Ю.А., Золотарев Ю.А., Ласкателев Е.В., Мясоедов Н.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. С. 1852.
30. Борисов Ю.А., Золотарев Ю.А. // Там же. 1999. № 8. С. 1448.
31. Золотарев Ю.А., Борисов Ю.А. // Там же. 1999. № 6. С. 1051.
32. Zolotarev Yu.A., Borisov Yu.A., Myasoedov N.F. // J. Phys. Chem. 1999. V. 103. P. 4861.
33. Szulejko J.E., McMahon T.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 7839.
34. Brown G.M., Noe-Spirlet M.R., Busing W.R., Levy H.A. // Acta Crystallogr. 1977. V. B33. P. 1038.
35. Nicholas J.B., Haw J.F., Besk L.W. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 12350.
36. Борисов Ю.А. // АН. Сер. хим. 2000. № 8. С. 1333.
37. Борисов Ю.А. // Там же. 2000. № 11. С. 1847.
38. Datka J., Boczar M., Rymarowics // J. Catal. 1988. V. 114. P. 368.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128

ДИНАМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ
АКТИВАЦИИ Н–Н-СВЯЗИ КЛАСТЕРОМ Ni₂

© 2002 г. В. М. Мамаев*, С. Я. Ищенко**, М. Н. Градобоев*, Д. А. Леменовский*

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,

* Химический факультет,

** Механико-математический факультет

Поступила в редакцию 30.05.2001 г.

В результате теоретического исследования динамического строения продукта реакции активации Н–Н-связи кластером Ni₂ представлены плотности вероятности пространственного распределения при 300 К. Показано, что со значительной плотностью вероятности (~0.8) активированная Н–Н-связь занимает большое пространство, в пределах расстояний от –0.5 Å до +0.5 Å между центрами масс Н–Н и Ni–Ni.

Одна из наиболее важных химических проблем – создание каталитических циклов для селективного преобразования углеводородов. Ключевыми стадиями таких циклов являются реакции активации Н–Н-, С–Н- и С–С-связей [1–4]. Теоретические исследования подобных реакций, как правило, ограничиваются статической квантово-химической моделью, когда о механизме химической реакции судят на основе расчетов энергии и геометрии структур стационарных точек потенциальных энергетических поверхностей путем решения электронного уравнения Шредингера. С другой стороны, с использованием техники молекулярных пучков была наглядно показана волновая природа не только электронов, но и атомов, молекул и ядер [5]. Таким образом, с экспериментальной точки зрения, при теоретическом исследовании геометрического строения молекулярных систем (МС) необходимо учитывать волновые свойства не только электронов, но и ядер.

В связи с этим очевидно, что для анализа МС недостаточно ограничиться процессом оптимизации. Для исследования строения МС на первом этапе необходимо построить поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Затем, на втором этапе, на основе построенной ППЭ решается ядерное уравнение Шредингера. Подобный метод исследования динамического строения наиболее популярен для трех- и четырехчастичных МС [6–9].

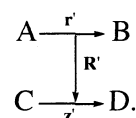
В данной работе исследовано динамическое строение продукта реакции активации Н–Н-связи кластером Ni–Ni.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчеты ППЭ из 300 точек выполнялись методом функционала плотности (DFT) [10, 11]. Мы использовали компьютерную программу, важное

преимущество которой состоит в приближенном представлении кулоновской и обменно-корреляционной составляющих энергии на основе разложения электронной плотности во вспомогательном базисе [12]. Основным базис состоит из сгруппированных гауссовых функций: {311} для Н, {842111/63111/411} для Ni; вспомогательный базис для представления электронной плотности – из несгруппированных: (4s1p) для Н и (7s5p4d4f5g) для Ni.

Общая система координат для взаимодействия двух двухатомных молекул имеет следующий вид [7, 8]:



В нашем случае C, D ≡ Ni; A, B ≡ Н. Здесь z', r', R' – векторы Якоби для четырехчастичной системы. Масс-взвешенные векторы z, r, R представляют следующим образом:

$$z = \sqrt{\frac{(m_C m_D)}{\mu(m_C + m_D)}} z',$$

$$r = \sqrt{\frac{(m_A m_B)}{\mu(m_A + m_B)}} r',$$

$$R = \sqrt{\frac{(m_A + m_B)(m_C + m_D)}{\mu(m_A + m_B + m_C + m_D)}} R',$$

где m_A, m_B, m_C, m_D – масса частиц.

Приведенная масса μ выражается в виде:

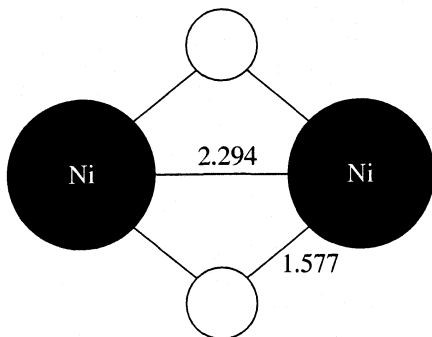
$$\mu = \left(\frac{m_A m_B m_C m_D}{m_A + m_B + m_C + m_D} \right)^{1/3}.$$

Квантово-механический гамильтониан в масс-взвешенных координатах получается в результате преобразования классической кинетической энергии с добавлением потенциальной функции

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial z'^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right) + V(z, r, R).$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ механизма реакции активации Н–Н-связи кластером Ni_2 в приближении гамильтониана реакционного пути (ГРП) [13] показал, что движение вдоль реакционного пути (РП) связано с изменением расстояния R' между центрами масс Н–Н и Ni–Ni (с сохранением симметрии C_{2v}). При этом происходит безбарьерное образование псевдоромбического продукта с минимальной энергией при $R' \sim 0.2$ Å. Заметим, что синглетное состояние МС на 6.6 ккал/моль ниже триплетного. Ниже представлено классическое строение МС:



Мы исследовали смещение МС в диапазоне $R' = 0-1.5$ Å с сохранением симметрии C_{2v} (симметрия D_{2h} при $R = 0$). При этом происходит изменение (кроме R') только двух координат z' и r' – расстояний Ni–Ni и Н–Н. Вследствие незначительного изменения z' (в пределах 4%) мы построили двумерную потенциальную функцию $V(r', R')$ при фиксированной координате $z' = 2.294$ Å и с сохранением симметрии C_{2v} (рис. 1). При этом координата r' изменялась от 1.0 до 2.9 Å с интервалом 0.1 Å; координата R' – от 0 до 1.5 Å также с интервалом 0.1 Å. Заметим, что при движении вдоль РП с изменением координаты R' в диапазоне от -0.5 до $+0.5$ Å энергия МС изменяется всего на 0.6 ккал/моль (рис. 2).

Приведенная масса в нашем случае равна $3.0725m_{\text{H}}$, масс-взвешенные координаты $R = 0.800R'$, $r = 0.403r'$. Волновые функции $\psi_i(r, R)$ получены решением двумерного уравнения Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right) + V(r, R) \right] \psi(r, R) = E \psi(r, R).$$

Оно решалось вариационным методом Ритца в базисе 100×100 тригонометрических функций с

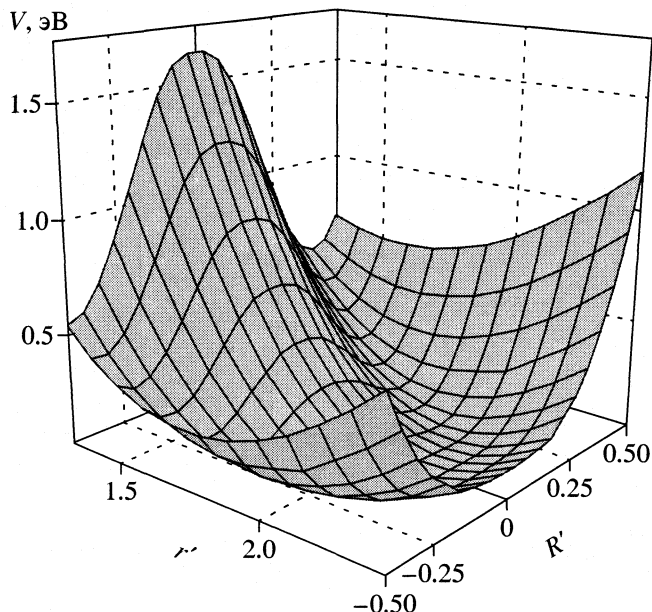


Рис. 1. Двумерная поверхность потенциальной энергии в окрестности продукта реакции активации Н–Н-связи кластером Ni_2 в зависимости от расстояния между центрами масс Н–Н и Ni–Ni (R' , Å) и расстояния Н–Н (r' , Å) – $V(R', r')$.

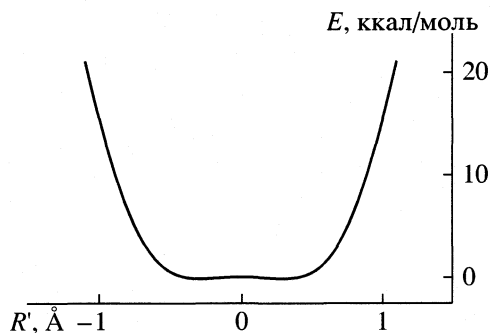


Рис. 2. Путь минимальной энергии в окрестности продукта реакции активации Н–Н-связи кластером Ni_2 в зависимости от расстояния между центрами масс Н–Н и Ni–Ni (R' , Å).

точностью расчета собственных значений не менее 10^{-5} см^{-1} [14].

Колебательные уровни энергии и их заселенности при 300 К по Максвеллу–Больцману представ-

Энергии (E) колебательных уровней (n) продукта реакции окислительного присоединения молекулы водорода к кластеру Ni_2 и их заселенность (МВ) при 300 К по Максвеллу–Больцману

n	E , эВ	МВ, %
0	0.140	74.2
1	0.171	22.4
2	0.222	3.0
3	0.279	0.3
4	0.342	0.03
5	0.395	~0.0

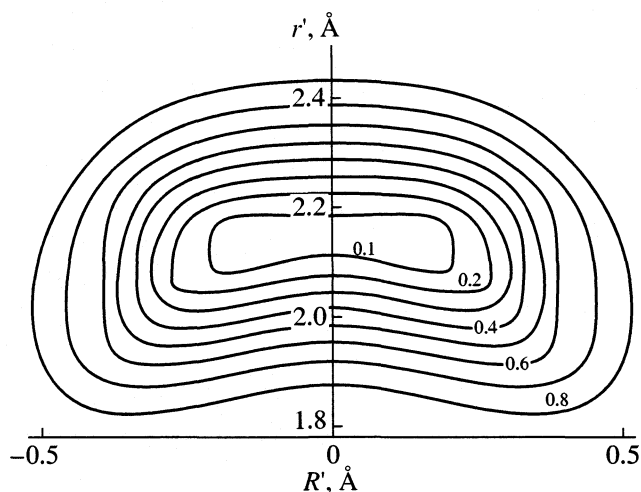


Рис. 3. Динамическое строение продукта реакции активации Н–Н-связи кластером Ni_2 , представленное распределением плотности вероятностей. Цифра каждой контурной линии представляет суммарную вероятность существования МС внутри данного контура.

лены в таблице; заселенными являются в основном только три первых колебательных уровня.

На рис. 3 представлены плотности вероятности пространственного распределения активированной Н–Н-связи при 300 К. Плотности вероятности были получены после учета заселенности колебательных уровней энергии E_n по Максвеллу–Больцману. Заметно существенное различие между динамическим (квантовым) и классическим строением продукта. При классическом подходе активированная Н–Н-связь находится на фиксированном расстоянии $R' \sim 0.2$ Å от кластера Ni–Ni. Результаты динамического исследования позволяют сделать вывод, что со значительной плотностью вероятности (~ 0.8), активированная

Н–Н-связь занимает большое пространство в диапазоне R' от -0.5 до $+0.5$ Å и r' от 1.9 до 2.4 Å.

Эти данные являются исключительно важными для исследования и создания каталитических циклов преобразования углеводородов, например, гидрирования олефинов, не только кластерами переходных металлов, но и биметаллическими комплексами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koga N., Morokuma K. // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 5. P. 823.
2. Carroll J.J., Haug K.L., Weisshaar J.C., et al. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 38. P. 13955.
3. Maseras F., Lieder A., Glot E., et al. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 2. P. 601.
4. Zhang X.-X., Wayland B.B. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 17. P. 7897.
5. Smith K.F. Molecular Beams. L.: Methuen & CO. LTD, 1955.
6. Kuppermann A. // Theoret. Chem. Advances and Perspectives. 1981. V. 6A. P. 79.
7. Echave J., Clary D.C. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 1. P. 402.
8. Clary D.C. // Ibid. 1991. V. 95. № 10. P. 7298.
9. Gross A., Scheffler M. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 4. P. 2493.
10. Perdew J.P., Byrke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
11. Ernzerhof M., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 11. P. 5029.
12. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. № 1–3. P. 151.
13. Miller W.H. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 20. P. 3811.
14. Иценко С.Я., Мамаев В.М., Топалер М.С. // Докл. АН. Физ. химия. 1992. Т. 324. № 4. С. 815.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 538.126

УЧЕТ НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДЛЯ СВЯЗАННЫХ
ОСЦИЛЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ГРУБОГО
ПРИБЛИЖЕНИЯ БОРНА–ОППЕНГЕЙМЕРА

© 2002 г. И. В. Михайлов, Н. Ф. Степанов

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

Поступила в редакцию 23.07.2001 г.

На конкретных примерах различного рода связанных осцилляторов рассмотрено решение задач учета неадиабатического взаимодействия с использованием волновых функций грубого приближения Борна–Оппенгеймера, взятых при нескольких фиксированных наборах переменных медленной подсистемы. Показано, что предлагаемый подход приводит к количественно правильным результатам. Отмечены возможные способы улучшения результатов, получаемых в рамках данного подхода.

Ранее [1] было предложено использовать при учете неадиабатических поправок волновые функции одного электронного состояния, взятые при нескольких фиксированных ядерных конфигурациях. Было отмечено, что для ряда модельных задач о двумерных осцилляторах такой подход позволил получить достаточно точные результаты, так что его развитие могло бы оказаться полезным и для более реалистичных задач. Предварительно, однако, необходимо остановиться несколько детальнее на том, что собой представляет такой подход и пояснить подробнее его особенности на основе рассмотрения простейших задач. Настоящая работа преследует именно эти цели. Сначала будут прослежены различные приближения (достаточно подробно для одной из таких задач), представлены аналитические выражения для собственных значений и волновых функций, а также для матричных элементов неадиабатического взаимодействия на примере модельных задач о связанных осцилляторах, а затем будут обсуждены качественные аспекты поведения адиабатических потенциалов и соответствующих матричных элементов и высказано несколько общих замечаний по поводу такого рода задач.

СВЯЗАННЫЕ ОСЦИЛЛЯТОРЫ И ОБЩАЯ
СТРУКТУРА ЗАДАЧИ

В качестве модельных двумерных систем были рассмотрены системы двух гармонических осцилляторов, связанных посредством потенциала $V(x, y)$

$$\hat{H} = \hat{h}_x + \hat{h}_y + V(x, y) = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}\omega_x^2 x^2 - \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2}\omega_y^2 y^2 + V(x, y), \quad (1)$$

где ω_x и ω_y – соответствующие гармонические частоты колебаний несвязанных осцилляторов. Будем далее предполагать, что переменная x относится к быстрой подсистеме (что соответствует электронным переменным в молекулярных задачах), а переменная y – к медленной. В адиабатическом приближении волновые функции быстрой подсистемы обозначим символами φ_m , φ_n и т.п., а функции медленной подсистемы – символами χ .

При учете неадиабатического взаимодействия волновые функции состояний быстрой подсистемы оказываются связанными между собой следующими матричными элементами:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_m | -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2} | \varphi_n \rangle_x = \\ = -\frac{1}{2} \left\{ \delta_{mn} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \langle \varphi_m | \frac{\partial^2}{\partial y^2} | \varphi_n \rangle_x + 2 \langle \varphi_m | \frac{\partial}{\partial y} | \varphi_n \rangle \frac{\partial}{\partial y} \right\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь первое слагаемое в фигурных скобках отвечает оператору кинетической энергии медленной подсистемы. Второе слагаемое представляет обычно малые величины, не играющие качественно определяющей роли. Третье слагаемое дает, как правило, основной вклад в неадиабатическое взаимодействие состояний. При использовании же грубого приближения Борна–Оппенгеймера (все функции быстрой подсистемы заданы в одной точке, так что производные по переменной y отсутствуют) неадиабатическая связь обуславливается величинами $\langle \varphi_m | \hat{H}_x | \varphi_n \rangle_x$, где $\hat{H}_x$ – гамильтониан быстрой подсистемы:

$$\hat{H}_x = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}\omega_x^2 x^2 + \frac{1}{2}\omega_y^2 y^2 + V(x, y). \quad (3)$$

Таблица 1. Уровни энергии, полученные с помощью теории возмущений при использовании волновой функции основного состояния быстрой подсистемы с набором из пяти точек (0; 1.52; 1.92; 2.12; 2.29). Вариант А: $\omega_x = 1.3$, $\omega_y = 0.7$, $\alpha = 0.1$

(k, i)	E_0	$E_0 + E_2$	$E_0 + E_2 + E_4$	E_{ex}
(1.0)	1.026 579	1.025 464	1.025 452	1.025 451
(1.1)	1.776 834	1.774 017	1.773 967	1.773 965
(1.2)	2.523 840	2.517 897	2.517 731	2.517 722
(1.3)	3.268 158	3.258 697	3.258 318	3.258 288
(2.0)	3.732 753	3.715 897	3.715 192	3.715 129
(1.4)	4.010 201	3.997 171	3.996 711	3.996 671
(2.1)	4.683 746	4.638 952	4.634 256	4.634 669
(1.5)	4.750 290	4.733 761	4.735 675	4.734 972
(2.4)	7.449 740	7.319 110	7.310 404	7.309 453
(3.1)	7.590 659	7.479 283	7.472 333	7.471 081
(2.5)	8.349 899	8.195 425	8.183 694	8.181 734

Обозначения: E_0 – энергии нулевого приближения, E_2 – поправки к энергиям второго порядка, E_4 – поправки четвертого порядка, E_{ex} – точные значения энергии.

В рамках предлагаемого подхода, когда волновая функция системы записывается в виде

$$\Psi(x, y) = \sum_k \varphi(x, y_k) \chi_k(y) \quad (4)$$

и суммирование ведется по нескольким точкам, в которых определены функции грубого приближения, производные по переменной y от функций $\varphi(x, y_k)$ будут опять-таки отсутствовать, коль скоро эти функции от y не зависят. Поэтому казалось бы, что данное приближение отношения к нарушению адиабатического приближения не имеет, а скорее имеет отношение к дискретному представлению полной волной функции $\Psi(x, y)$. Однако это не совсем так, поскольку в выражении (4) функции χ_k зависят от переменной y как таковой.

Уравнения, определяющие функции $\chi_k(y)$, будут иметь вид

$$\sum \left[-\frac{1}{2} S_{lk} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + H_{lk} - E S_{lk} \right] \chi_k = 0, \quad (5)$$

где

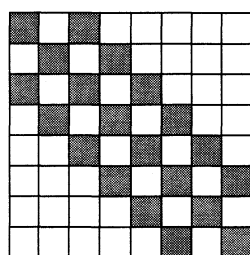
$$S_{lk} = \langle \varphi(x, y_l) | \varphi(x, y_k) \rangle_x \text{ и} \quad (6)$$

$$H_{lk} = \langle \varphi(x, y_l) | \hat{H}_x | \varphi(x, y_k) \rangle_x.$$

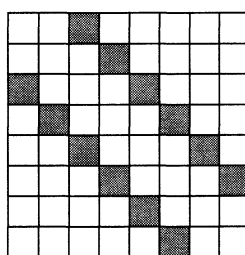
Отметим, что при всех использованных в [1] потенциалах связывания для определяющих неадиабатическое взаимодействие величин H_{lk} удалось получить выражения вида $H_{lk} = f(y) S_{lk}$ с весьма компактной по форме функцией $f(y)$.

Использование линейного вариационного метода для решения (5) приводит к обобщенному вековому уравнению $\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c}$, где вектор-столбец $\mathbf{c}$ составлен из коэффициентов линейной комбинации $\chi_k = \sum_i c_{ki} \theta_i$ заданных “колебательных” базисных функций θ_i . Эти коэффициенты, как и номера строк и столбцов матриц $\mathbf{H}$ и $\mathbf{S}$ имеют два индекса: первый из них – индекс k или l – нумерует точки y_k , а второй – индекс i или j – функции “колебательного” базиса θ . При расчетах выделялись блоки, пронумерованные “колебательными” индексами, внутри же блоков велась нумерация по точкам y_k , что приводило к компактному виду матрицы $\mathbf{S}$, в которой ненулевыми были лишь диагональные блоки (причем все эти блоки одинаковы).

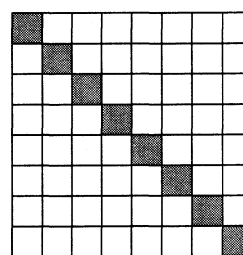
При такой нумерации вековое уравнение можно разбить на несколько уравнений меньшей размерности. Если воспользоваться теорией возмущений и в нулевом приближении взять лишь диагональные блоки $\mathbf{H}^{(0)} = \langle i | \mathbf{H} | i \rangle_y$ и $\mathbf{S}^{(0)} = \langle i | \mathbf{S} | i \rangle_y$, а возмущение определить как $\mathbf{V} = \langle i | \mathbf{H} | j \rangle_y$ (при этом блоки $S_{ij} = \langle i | \mathbf{S} | j \rangle_y \equiv 0$), то невозмущенная задача сведется к решению нескольких (по числу базисных функций) обобщенных вековых уравнений размерности, равной числу выбранных точек в представлении (4). На схеме



(H)



(V)



(H⁽⁰⁾)

показан вид матриц $\mathbf{H}^{(0)}$, $\mathbf{V}$ и $\mathbf{H}$ ($\mathbf{H} = \mathbf{V} + \mathbf{H}^{(0)}$) для потенциала $V(x, y) = \alpha x^2 y^2$, а в табл. 1 приведены получающиеся в этом случае уровни энергии в нулевом

приближении и с учетом поправок второго и четвертого порядков (вид матрицы $\mathbf{V}$ в этом случае определяет равенство нулю всех нечетных поправок).

ПРОСТЕЙШАЯ МОДЕЛЬ СВЯЗАННЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

Как уже было сказано в [1], при рассмотрении задач о связанных осцилляторах было использовано три различных потенциала связывания. Останемся детальнее на системе с простейшим из этих потенциалов, а именно с потенциалом $V(x, y) = \alpha xy$, отвечающим повороту параболоида двумерного осциллятора с одновременным изменением раствора по разным направлениям. Физически разумные значения параметра α отвечают тому случаю, когда потенциал остается неотрицательным определенным, т.е. при условии $\omega_x^2 \omega_y^2 \geq \alpha^2$. Еще в 1972 г. было показано [2], что обычное адиабатическое разделение переменных для такой задачи весьма мало чувствительно к соотношению частот осцилляторов и остается применимым даже в изотропном случае. Аналогичное утверждение оказалось справедливым и в рассматриваемом приближении, причем не только для данного потенциала V , но и для других обсуждаемых ниже потенциалов связывания.

Гамильтониан быстрой подсистемы (для координаты x) будет записываться следующим образом:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{2} \omega_x^2 \tilde{x}^2 + \frac{1}{2} \left(\omega_y^2 - \frac{\alpha^2}{\omega_x^2} \right) y^2, \quad (7)$$

где переменная $\tilde{x}$ параметрически зависит от координаты y :

$$\tilde{x} \equiv \tilde{x}(y) = x + \frac{\alpha y}{\omega_x^2}. \quad (8)$$

Собственные функции имеют столь же простой вид, что и обычные функции гармонического осциллятора, но с той же параметрической зависимостью от переменной y медленной подсистемы:

$$\begin{aligned} \varphi_{n_x}(x|y) &= \\ &= \left[\frac{\omega_x^{1/2}}{\pi^{1/2} 2^{n_x} n_x!} \right]^{1/2} H_{n_x}(\sqrt{\omega_x} \tilde{x}) \exp\left(-\frac{1}{2} \omega_x \tilde{x}^2\right). \end{aligned} \quad (9)$$

В адиабатическом приближении потенциал в операторе Гамильтона для медленной подсистемы имеет вид

$$U_{n_x}(y) = \frac{1}{2} \left(\omega_y^2 - \frac{\alpha^2}{\omega_x^2} \right) y^2 + \left(n_x + \frac{1}{2} \right) \omega_x, \quad (10)$$

а в грубом приближении Борна–Оппенгеймера он сводится к следующему:

$$W_{n_x}(y) = \frac{1}{2} \omega_y^2 y^2 - \frac{\alpha^2 y_0}{\omega_x^2} y + \left(n_x + \frac{1}{2} \right) \omega_x + \frac{\alpha^2 y_0^2}{2 \omega_x^2}. \quad (11)$$

Следовательно, в обычном адиабатическом приближении при заданном α и переменном n_x имеем систему вложенных гармонических потенциалов (парабол) с минимумом в точке $y = 0$, тогда как в грубом приближении Борна–Оппенгеймера также получаются параболы, но положение их минимумов зависит от выбора точки y_0 и определяется выражением

$$y_{\min} = \alpha^2 y_0 / (\omega_x^2 \omega_y^2). \quad (12)$$

Как уже было сказано, при этом имеет смысл рассматривать только такие величины α , для которых справедливо неравенство $|\alpha| < \omega_x \omega_y$, так что $|y_{\min}| < |y_0|$. В частности, если выбрать $y_0 = 0$, то для потенциала грубого приближения Борна–Оппенгеймера приходим к простому выражению

$$W_{n_x}(y) = \frac{1}{2} \omega_y^2 y^2 + \left(n_x + \frac{1}{2} \right) \omega_x, \quad (13)$$

аналогичному тому, что получается в обычном адиабатическом приближении, но с силовой постоянной, не зависящей от параметра связывания α (коль скоро условие $y_0 = 0$ фактически означает отсутствие связывания осцилляторов).

Матричные элементы неадиабатического взаимодействия с функциями адиабатического приближения имеют вид:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \langle n_x | \frac{\partial^2}{\partial y^2} | n_x \rangle &= \left(n_x + \frac{1}{2} \right) \frac{\alpha^2}{2 \omega_x^2}; \\ -\frac{1}{2} \langle n_x \pm 2 | \frac{\partial^2}{\partial y^2} | n_x \rangle_x &= -\frac{\alpha^2}{4 \omega_x^3} \left\{ [(n_x + 1)(n_x + 2)]^{1/2} \right. \\ &\quad \left. [n_x(n_x - 1)]^{1/2} \right\}, \\ -\langle n_x \pm 1 | \frac{\partial}{\partial y} | n_x \rangle_x \frac{\partial}{\partial y} &= \pm \frac{\alpha^2}{\omega_x^{3/2}} \left\{ \frac{[(n_x + 1)/2]^{1/2}}{[n_x/2]^{1/2}} \right\} \frac{\partial}{\partial y} \end{aligned} \quad (14)$$

(остальные матричные элементы равны нулю).

При использовании же грубого приближения Борна–Оппенгеймера состояния быстрой подсистемы связаны следующими ненулевыми матричными элементами:

$$\langle n_x \pm 1 | \hat{H}_x | n_x \rangle_x = \frac{\alpha}{\sqrt{2} \omega_x} (y - y_0) \begin{Bmatrix} (n_x + 1)^{1/2} \\ n_x^{1/2} \end{Bmatrix}. \quad (15)$$

Недиагональные матричные элементы H_{kl} для представления (4) таковы:

$$\begin{aligned} H_{kl} &= \\ &= \left(\frac{1}{2} \omega_y^2 y^2 + \left(n_x + \frac{1}{2} \right) \omega_x + \frac{\alpha^2}{2 \omega_x^2} (y_k y_l - (y_k + y_l) y) \right) S_{kl}, \end{aligned} \quad (16)$$

тогда как диагональные матричные элементы полностью совпадают с тем, что получается в

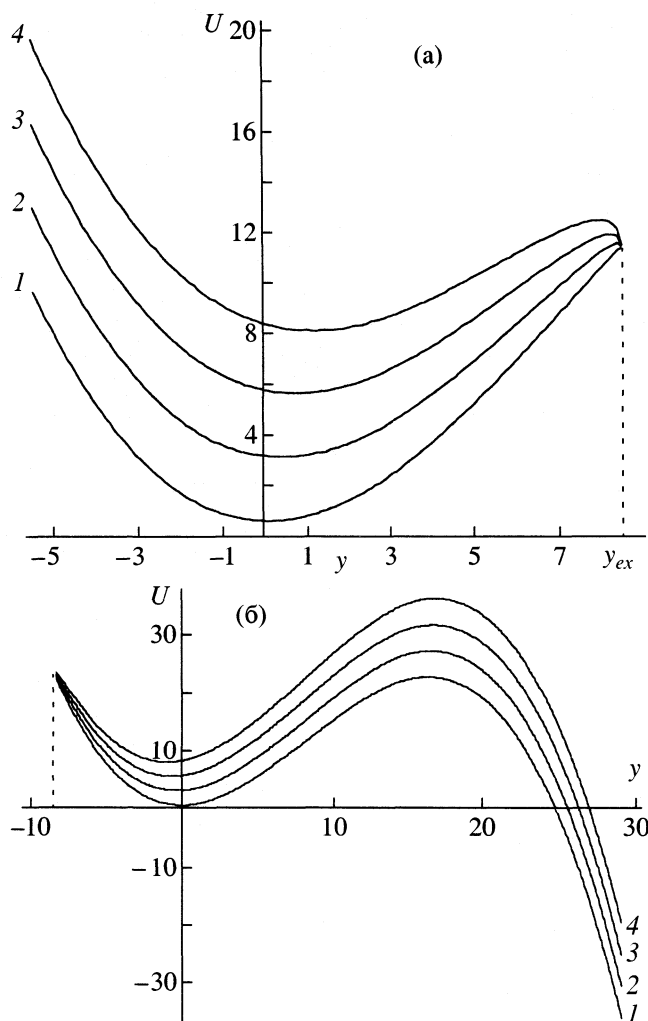


Рис. 1. Адиабатические потенциальные кривые. Вариант В; $\omega_x = 1.3$; $\omega_y = 0.7$; $\alpha = -\beta = -0.1$; $y_{ex} = 8.45$ (а), -8.45 (б); $n_x = 0$ (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4).

грубом приближении Борна–Оппенгеймера. Неадиабатическое связывание волновых функций быстрой подсистемы для данного состояния, заданных в различных точках $y_i, y_k, \dots$, фактически осуществляется последним слагаемым в выражении для недиагонального матричного элемента

$$U_{kl} = \left\{ \frac{\alpha^2}{2\omega_x^2} [y_k y_l - (y_k + y_l)y] \right\} S_{kl}, \quad (17)$$

для которого можно усмотреть некоторую аналогию с тем, что получается при переходе от оператора импульса (скорости), обычно фигурирующего в операторе неадиабатического взаимодействия, к оператору координаты с помощью соответствующего коммутатора с гамильтонианом (поскольку $[H(y), y] = -d/dy$).

БОЛЕЕ СЛОЖНЫЕ СЛУЧАИ СВЯЗИ

В качестве более сложных случаев связи осцилляторов были рассмотрены две задачи с гамильтонианом (1) и потенциалами $V(x, y)$ следующего вида:

$$V_A(x, y) = \alpha x^2 y^2 \text{ и } V_B(x, y) = \alpha(x^2 y + \beta y^3). \quad (18)$$

Оба эти потенциала неоднократно ранее использовались в литературе [3, 4], в частности, гамильтониан с потенциалом V_B – хорошо известный гамильтониан Хенона–Хейлеса. Характерным для них является то, что системы уровней энергии осцилляторов, связанных этими потенциалами, разделяются по четности состояний на независимые – четные и нечетные – части. Как и в предыдущем случае, разделение на быструю и медленную подсистему в этих двух случаях показывает весьма низкую чувствительность к соотношению частот осцилляторов.

Гамильтонианы быстрой подсистемы имеют вид:

$$\hat{H}_x = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \tilde{\omega}_x^2(y) x^2 + \frac{1}{2} \omega_y^2 y^2, \quad (19)$$

где

$$\tilde{\omega}_x(y) = (\omega_x^2 + 2\alpha y^2)^{1/2} \text{ для потенциала } V_A \text{ и}$$

$$\tilde{\omega}_x(y) = (\omega_x^2 + 2\alpha y)^{1/2} \text{ для потенциала } V_B.$$

Собственные функции этих операторов имеют тот же вид, что и обычные функции гармонического осциллятора:

$$\begin{aligned} \Phi_{n_x}(x|y) &= \\ &= \left[\frac{\sqrt{\tilde{\omega}_x(y)}}{\sqrt{\pi} 2^{n_x} n_x!} \right]^{1/2} H_{n_x}(\sqrt{\tilde{\omega}_x(y)} x) \exp\left(-\frac{1}{2} \tilde{\omega}_x(y) x^2\right), \end{aligned} \quad (20)$$

причем H_{n_x} суть полиномы Эрмита.

Адиабатические потенциалы для медленной подсистемы таковы:

$$U_{n_x}^A(y) = \frac{1}{2} \omega_y^2 y^2 + \left(n_x + \frac{1}{2}\right) (\omega_x^2 + 2\alpha y^2)^{1/2} \text{ и} \quad (21a)$$

$$U_{n_x}^B(y) = \frac{1}{2} \omega_y^2 y^2 + \alpha \beta y^3 + \left(n_x + \frac{1}{2}\right) (\omega_x^2 + 2\alpha y)^{1/2}. \quad (21б)$$

В первом случае это система вложенных кривых, имеющих минимум в точке и близких к параболам при малых α . Во втором случае форма потенциала существенно зависит от соотношения параметров α и β . Так при $\alpha < 0$ и $\beta = -\alpha$ качественная картина поведения потенциальных кривых показана на рис. 1а. Если $\alpha > 0$ и $\beta = -\alpha$, то будем иметь систему кривых, изображенную на рис. 1б, полезную, например, при изучении резонансов.

Матричные элементы неадиабатического взаимодействия также зависят от параметров потенциала и приводят подчас к достаточно интересной форме потенциалов. В случае потенциала связывания V_A диагональная поправка

$$-\frac{1}{2}\langle n_x | \frac{\partial^2}{\partial y^2} | n_x \rangle = (n_x^2 + n_x + 1) \frac{\alpha^2}{4\tilde{\omega}_x^4(y)} y^2 \quad (22)$$

имеет вид, изображенный на рис. 2, и может придавать потенциалам довольно интересную форму при больших величинах α , когда получаются кривые с тремя минимумами (рис. 3). Недиагональные матричные элементы неадиабатического взаимодействия связывают состояние $|n_x\rangle$ с ближайшими одинаковыми по четности соседями сверху и снизу. Величины

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2}\langle n_x \pm 2 | \frac{\partial^2}{\partial y^2} | n_x \rangle_x = \\ & = \mp \left(\frac{\alpha^2 y^2}{\tilde{\omega}_x^4} - \frac{\alpha}{4\tilde{\omega}_x^2} \right) \left\{ \begin{aligned} & [(n_x + 1)(n_x + 2)]^{1/2} \\ & [n_x(n_x - 1)]^{1/2} \end{aligned} \right. \end{aligned} \quad (23a)$$

естественным образом несколько превосходят величины

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2}\langle n_x \pm 4 | \frac{\partial^2}{\partial y^2} | n_x \rangle_x = \\ & = -\frac{\alpha^2 y^2}{8\tilde{\omega}_x^4} \left\{ \begin{aligned} & [(n_x + 1)(n_x + 2)(n_x + 3)(n_x + 4)]^{1/2} \\ & [n_x(n_x - 1)(n_x - 2)(n_x - 3)]^{1/2}, \end{aligned} \right. \end{aligned} \quad (23b)$$

но заметно меньше (особенно при небольших α) матричных элементов

$$-\langle n_x \pm 2 | \frac{\partial}{\partial y} | n_x \rangle_x = \pm \frac{\alpha y}{2\tilde{\omega}_x^2} \left\{ \begin{aligned} & [(n_x + 1)(n_x + 2)]^{1/2} \\ & [n_x(n_x - 1)]^{1/2}. \end{aligned} \right. \quad (24)$$

Вид всех матричных элементов, как функций y , показан на рис. 2. В силу того, что $\tilde{\omega}_x$ линейно зависит от y при больших значениях y , все перечисленные выше матричные элементы стремятся к нулю при $|y| \rightarrow \infty$.

Не будем выписывать аналитических выражений для матричных элементов неадиабатического взаимодействия в варианте В, отметим лишь, что характерная форма их зависимости показана на рис. 4 (здесь $y_{ex} = -\omega_x^2/2\alpha$, см. рис. 1а).

Потенциалы грубого приближения Борна–Оппенгеймера при небольших значениях параметра α в обоих случаях оказываются весьма близки к потенциалам адиабатического приближения $U_{n_x}(y)$, особенно если сравнивать промежутки, разделяющие потенциальные кривые для соответствующих

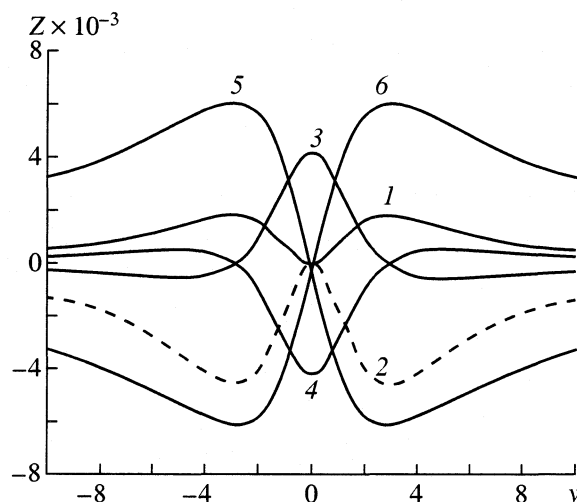


Рис. 2. Матричные элементы ($Z \times 10^3$) неадиабатического взаимодействия для основного состояния ($n_x = 0$) быстрой подсистемы. Вариант А; $\omega_x = 1.3$; $\omega_y = 0.7$; $\alpha = 0.1$; 1 – диагональная поправка $\langle 0 | \partial^2 / \partial y^2 | 0 \rangle_x$, 2 – матричный элемент $\langle 0 | \partial^2 / \partial y^2 | 4 \rangle_x$, связывающий основное состояние с четвертым, 3 и 4 – уменьшенные в пять раз матричные элементы $\langle 0 | \partial^2 / \partial y^2 | 2 \rangle_x$ и $\langle 2 | \partial^2 / \partial y^2 | 0 \rangle_x$, 5 и 6 – уменьшенные в десять раз матричные элементы $\langle 0 | \partial / \partial y | 2 \rangle_x$ и $\langle 2 | \partial / \partial y | 0 \rangle_x$.

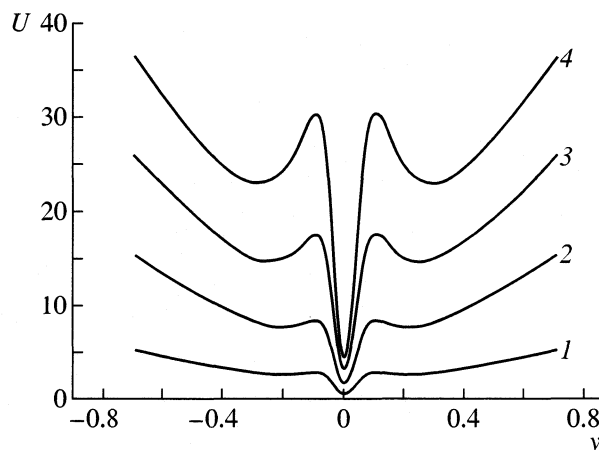


Рис. 3. Адиабатические потенциалы с учетом диагональных поправок. Вариант А; $\omega_x = 1.3$; $\omega_y = 0.8$; $\alpha = 100$; $n_x = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4).

n_x . Различия оказываются не слишком существенными при выборе точек y_0 из достаточно широкого интервала значений. В варианте А потенциал грубого приближения Борна–Оппенгеймера имеет вид

$$\begin{aligned} W_{n_x}(y) = & \frac{1}{2} \left[\omega_y^2 + \left(n_x + \frac{1}{2} \right) \frac{2\alpha}{\tilde{\omega}_x(y_0)} \right] y^2 + \\ & + \left(n_x + \frac{1}{2} \right) \frac{\omega_x^2 + \alpha y_0^2}{\tilde{\omega}_x(y_0)}, \end{aligned} \quad (25)$$

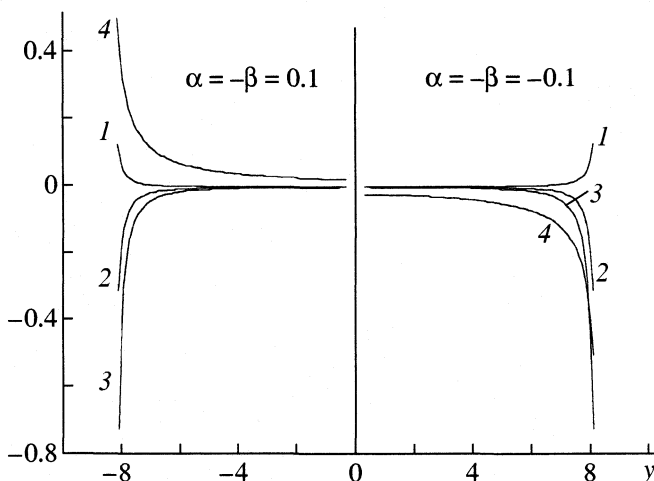


Рис. 4. Матричные элементы неадиабатического взаимодействия для основного состояния ($n_x = 0$) быстрой подсистемы. Вариант В; $\omega_x = 1.3$; $\omega_y = 0.7$; 1 – диагональная поправка $\langle 0 | \partial^2 / \partial y^2 | 0 \rangle_x$, 2 – матричный элемент $\langle 0 | \partial^2 / \partial y^2 | 4 \rangle_x$, связывающий основное состояние с четвертым, 3 – $\langle 0 | \partial^2 / \partial y^2 | 2 \rangle_x$, 4 – $\langle 0 | \partial / \partial y | 2 \rangle_x$.

т.е. здесь мы имеем набор парабол с минимумом в точке $y = 0$, мало отличающихся от кривых $U_{n_x}(y)$, пока параметр α не становится слишком большим. В варианте В потенциал имеет несколько более сложную форму

$$W_{n_x}(y) = \frac{1}{2} \omega_y^2 y^2 + \alpha \beta y^3 + \left(n_x + \frac{1}{2} \right) \frac{\alpha}{\tilde{\omega}_x(y_0)} y + \left(n_x + \frac{1}{2} \right) \frac{\omega_x^2 + \alpha y_0}{\tilde{\omega}_x(y_0)}. \quad (26)$$

Для рассматривавшихся значений α и β (от -0.1 до 0.1) форма этих потенциалов совпадает с формой кривых $U_{n_x}(y)$ за исключением того, что адиабатические потенциалы сходятся в точке y_{ex} , а потенциалы грубого приближения продолжают свой рост и при больших (меньших) y .

В рамках предложенного в [1] подхода матричные элементы оператора $\hat{H}$ в обоих вариантах имеют вид:

$$\hat{H}_{kl} = \left(h_y + \left(n_x + \frac{1}{2} \right) \frac{\tilde{\omega}_x^2(y) + \tilde{\omega}_x(y_k) \tilde{\omega}_x(y_l)}{\tilde{\omega}_x(y_k) + \tilde{\omega}_x(y_l)} \right) S_{kl}. \quad (27)$$

Здесь интегралы перекрытия $S_{kl} \equiv \langle \phi_n(x|y_k) | \phi_n(x|y_l) \rangle_x$ определяются следующим выражением:

$$S_{kl} = \frac{\sqrt{2} n!}{2^n} \frac{(\tilde{\omega}_x(y_k) \tilde{\omega}_x(y_l))^{1/4}}{(\tilde{\omega}_x(y_k) + \tilde{\omega}_x(y_l))^{n+1/2}} \sum_{m=0}^{(n-\gamma)/2} (-1)^{(n-\gamma)/2-m} \times \frac{(16 \tilde{\omega}_x(y_k) \tilde{\omega}_x(y_l))^{m+\gamma/2} (\tilde{\omega}_x(y_k) - \tilde{\omega}_x(y_l))^{n-2m-\gamma}}{((n-\gamma)/2-m)! ((n-\gamma)/2-m)! (2m+\gamma)!},$$

где

$$\gamma = \begin{cases} 0 & \text{при } n = 2s, \\ 1 & \text{при } n = 2s+1 \end{cases} \text{ и } s = 0, 1, 2, \dots$$

ЗАДАЧИ БОЛЬШЕЙ РАЗМЕРНОСТИ

Чтобы не ограничиваться только одномерным случаем, была рассмотрена также задача о трех связанных осцилляторах с гамильтонианом

$$\hat{H} = \hat{h}_x + \hat{h}_y + \hat{h}_z + V(x, y, z) \quad (28)$$

и с квадратичными по координате быстрого колебания x потенциалами $V(x, y, z)$: $\alpha x^2 y^2 + \beta x^2 z^2 + \alpha y^2 z^2$, $\alpha x^2 y^2 z^2$ и тому подобными, сохраняющими простой гармонический вид волновых функций быстрой подсистемы. Представление (4) с ϕ_0 оказалось таким же действенным и для этой модельной задачи, где выбор точек происходит на плоскости (y, z) .

В качестве более сложных примеров были использованы квартичные силовые поля трехатомных молекул HNO [5], HCN^+ и NHC^+ [6], когда x, y, z суть внутренние координаты (два межъядерных расстояния и валентный угол). Здесь вид $V(x, y, z)$ уже не позволял записать волновую функцию быстрой подсистемы, в качестве которой выступала функция колебания Н–Н или Н–С, в виде только одной гармонической функции. Поэтому функции $\phi_n(x|y, z)$ получались как разложения по системе собственных функций квадратичной части гамильтониана. Модель имитировала задачу о колебаниях трехатомной нелинейной молекулы АВС с гамильтонианом

$$\hat{H} = \hat{T}_Q + V(x, y, z). \quad (29)$$

Для кинетического оператора известен самый общий вид [7, 8] во внутренних координатах, однако мы ограничились вариантом с постоянными коэффициентами

$$\hat{T}_Q = \sum_{x, y, z} g_{ij} \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j},$$

где g_{ij} – элементы матрицы G , обратной матрице кинетической энергии. Кроме того, мы ограничились представлением всех колебаний (в том числе и деформационного) в виде одномерных гармонических функций и не проводили переход к декартовым координатам, что выглядело бы вполне естественным в задаче с разделением переменных из-за отсутствия смешанных производных. Так или иначе представление (4) с функцией основного состояния и для этой модели продемонстрировало свою состоятельность, что подтверждает содержимое табл. 2.

Таблица 2. Сходимость уровней в модельной задаче о колебаниях трехатомной молекулы ABC при использовании представления (4) с функцией основного состояния быстрой подсистемы

K	(n_x, n_y, n_z)						
	(0,0,0)	(0,0,1)	(0,1,0)	(0,0,2)	(0,1,1)	(1,0,1)	(2,0,0)
1	2.43	2.62	2.32	5.03	5.25		
2	0.0088	0.043	0.033	0.072	0.067	21.91	
3	0.0003	0.005	0.003	0.008	0.010	0.18	23.6
4	0.0000	0.001	0.001	0.003	0.004	0.01	1.5
5		0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	
E_{ex}	3057.8339	1572.685	1601.567	3138.439	3160.819	4389.41	5602.75

Примечание. Набор точек (x, y) : (0, 0), (0.2; 0.2), (0.3; 1.5), (−0.1; −0.3), (0.9; 0.9). Силевое поле взято для молекулы HNO, быстрая подсистема – валентное колебание Н–Н (внутренняя координата x). В левой колонке указано число K использовавшихся точек на плоскости (y, z) , где y – длина связи N–O (Å), а z – деформационный угол $\angle \text{HNO}$ (рад.). Приведены отличия (в см^{-1}) получающихся уровней энергии от точных, т.е. тех, которые дает вариационный расчет без разделения переменных.

Таким образом, для задач о связанных гармонических осцилляторах (двух, трех, а также по всей видимости для любого числа осцилляторов), где роль потенциала ангармонического связывания играет силевое поле вида $\sum_{i,j,k,\dots} c_{ijk\dots} x^i y^j z^k \dots$, представление (4) с волновой функцией основного состояния быстрой подсистемы, судя по всему, может быть использовано как достаточно полное и обоснованное, а набор функций $\phi_0(x|y_1)$, $\phi_0(x|y_2)$, $\phi_0(x|y_3)$, $\phi_0(x|y_4)$, ..., где y – совокупность переменных медленной подсистемы, при адекватном подборе точек y_k в состоянии справиться с ролью базиса волновых функций быстрой подсистемы.

Таким образом, использование волновых функций одного или нескольких состояний быстрой подсистемы, полученных в грубом приближении Борна–Оппенгеймера и взятых для нескольких конфигураций медленной подсистемы, позволяет, как показывают простейшие примеры, построить удовлетворительное приближение как к точным собственным значениям, так и к точным собственным функциям.

Сама по себе идея подобного построения восходит к попытке введения аналога приближения самосогласованного поля при записи волновой функции в виде произведения

$$\Psi(q, Q) = \Phi(q)\chi(Q), \quad (30)$$

вариационным определением функций Φ и χ и последующем переходе к линейной комбинации таких функций:

$$\Psi(q, Q) = \sum_i \Phi_i(q)\chi_i(Q). \quad (31)$$

При этом функции Φ определяются для некоторой усредненной (фиксированной) конфигурации медленной подсистемы, а функции χ – для медленной подсистемы, находящейся в усредненном

поле быстрой подсистемы. Задание функций грубого приближения Борна–Оппенгеймера также отвечает фиксированным конфигурациям медленной подсистемы (подсистемы ядер для молекулярных задач), что фактически и определяет указанную аналогию.

В тех случаях, когда функции быстрой подсистемы медленно меняются с изменением переменных Q , можно использовать их представление в виде линейной комбинации произведений функций типа (4), причем функции χ при этом могут быть некоторыми аналитически заданными функциями Q , например, в виде разложения по степеням Q с небольшим числом членов в таком разложении. Если же встречается точка псевдопересечения (ради простоты рассматриваем одну переменную Q), то волновые функции быстрой подсистемы могут быть заданы, например, в виде

$$\begin{aligned} \Phi_1(q, Q) &= \\ &= \frac{Q_1 - Q}{Q_1 - Q_0} \phi_1(q, Q_0) + \frac{Q - Q_0}{Q_1 - Q_0} \phi_2(q, Q_1), \end{aligned} \quad (32a)$$

$$\begin{aligned} \Phi_2(q, Q) &= \\ &= \frac{Q - Q_0}{Q_1 - Q_0} \phi_1(q, Q_1) + \frac{Q_1 - Q}{Q_1 - Q_0} \phi_2(q, Q_0) \end{aligned} \quad (32b)$$

при $Q_0 \leq Q \leq Q_1$, а при $Q < Q_0$ и при $Q > Q_1$ функция Φ_1 совпадает с $\phi_1(q, Q_0)$ и с $\phi_2(q, Q_1)$ соответственно, а функция Φ_2 – с $\phi_2(q, Q_0)$ и с $\phi_1(q, Q_1)$ соответственно. В качестве функций, осуществляющих более гладкий переход от ϕ_1 к ϕ_2 , могут быть использованы и, например, такие функции, как

$$f(Q) = \frac{1}{2}[1 + \text{erf}(\alpha Q)],$$

где $\text{erf} x$ – обычный интеграл вероятностей, либо аналогичные им.

Подобного типа приближения мы надеемся исследовать более детально в дальнейшем. Отметим только лишь при этом, что в отличие от колебательных задач задачи, связанные с разделением электронных и ядерных переменных, обладают дополнительной достаточно существенной особенностью, обусловленной спецификой кулоновского потенциала, что приводит к появлению условий каспа, нарушаемых в рамках грубого приближения Борна–Оппенгеймера.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-33232) и Программы “Университеты России. Фундаментальные исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов И.В., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. В печати.
2. Жилинский Б.И., Степанов Н.Ф. // Теор. и эксперим. химия. 1972. Т. 8. № 5. С. 672.
3. Tung Nguyen Dang T. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 5019.
4. Frey G., Holdship S.J. // Mol. Phys. 1988. V. 64. P. 191.
5. Dateo C.E., Lee T.J., Schwenke D.W. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 5853.
6. Lee T.J., Dateo C.E., Gazdy B., Bowman J.M. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 8937.
7. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд-во иностр. лит. 1960. 357 с.
8. Carter S., Handy N.C. // Mol. Phys. 1986. V. 57. P. 175.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 620.183.48

СТРУКТУРА И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАТОНКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИНУКЛЕОТИДЫ

© 2002 г. Н. В. Аполонник*, В. И. Коробков*, М. М. Монтрель**

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

**Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики, Пущино

E-mail: nva@physch.chem.msu.su

Поступила в редакцию 09.07.2001 г.

Многослойные пленки, содержащие чередующиеся слои полинуклеотида (ДНК или полицитидиловой кислоты) и полиаллиламина, изготовлены методом поочередной адсорбции на кварцевых и стеклянных подложках. На основе УФ-спектров этих пленок оценена средняя толщина одного слоя полианиона, которая оказалась на порядок больше диаметра молекулы исследуемого полимера. Методом авторadiографии изучено взаимодействие с пленками одновалентного катиона $^{137}\text{Cs}^+$. Обнаружено, что многослойные пленки высоко проницаемы для этого катиона, а его содержание в пленке увеличивается с ростом числа двойных слоев. Установлено значительное влияние на сорбцию радионуклида знака электрического заряда поверхностного слоя многослойной пленки. Связывание ионов цезия с пленками осуществляется путем ионного обмена на ионы натрия, входящие в состав пленки. Полученные результаты означают, что содержание ионов натрия в изучаемых пленках очень мало, т.е. пленки практически не содержат низкомолекулярной соли. Натрий присутствует в них только в качестве противоиона полинуклеотида, а двойные слои полимеров не являются четко выраженными из-за взаимного проникновения молекул одного слоя в другой.

Многослойные ультратонкие пленки, содержащие биополимеры, являются одним из новых видов современных материалов, которые активно исследуются в последние годы. Предполагаемые области их использования – микроэлектроника, нелинейная оптика, биосенсоры и др. Для изготовления пленок применяются, главным образом, два метода: Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [1, 2] и поочередной адсорбции (ПА) [3–5]. Мультислойные пленки, содержащие ДНК и некоторые синтетические полинуклеотиды, были получены с помощью обоих этих методов, исследованы элементы их структуры и взаимодействие с различными лигандами [6–9].

Несмотря на достаточно большое количество сконструированных к настоящему времени мультислойных пленок, в том числе содержащих белки и нуклеиновые кислоты, некоторые важные вопросы их строения и адсорбции ими низкомолекулярных веществ остаются неясными. Так, например, для пленок полианион–поликатион, изготавливаемых из водно-солевых растворов, содержащих низкомолекулярные соли, имеются противоположные мнения относительно включения этих низкомолекулярных солей в состав пленки. При изучении связывания нуклеиновых мономеров пленками полицитидиловая кислота–полиаллиламин было обнаружено, что связывание некоторых лигандов определяется не только

формированием ими водородных связей с основаниями полинуклеотида, но и электростатическим взаимодействием с обоими полимерными компонентами пленки [5].

Цель данной работы – выяснение характера взаимодействия многослойных ПА-пленок с некоторыми нуклеиновыми мономерами и ионами металла из окружающего пленку водно-солевого раствора, которые могут специфически и неспецифически связываться с нуклеиновым компонентом пленки. Кроме того предполагалось выявить факторы, влияющие на связывание пуриновых нуклеотидов мультислойными ПА-пленками, состоящими из чередующихся молекулярных слоев полиаллиламина и полицитидиловой кислоты и оценить ионообменные свойства этих пленок. Рассматривалась также проницаемость пленок различной толщины для ионов щелочных металлов на примере иона цезия, для чего использовался радионуклид ^{137}Cs в сочетании в методом авторadiографии [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления пленок использовали следующие реактивы: Na-соль дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) с молекулярной массой 10^7 Да и коэффициентом молярной экстинкции $\epsilon_{260} = 6600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (фирмы “Sigma”), Na-соль по-

лицитидиловой кислоты (полиЦ) с молекулярной массой 10^5 Да (фирмы "Sigma"), Полиэтиленмин (ПЭИ) и гидрохлорид полиаллиламина (ПАА) (фирмы "Aldrich"). Навески каждого из этих веществ растворяли в 10 мМ растворе NaCl с таким расчетом, чтобы концентрации рабочих растворов полимеров были равны 0.5 мг/мл.

Многослойные пленки изготавливали методом поочередной адсорбции поликатиона и полианиона на полированных кварцевых или стеклянных подложках. Порядок изготовления пленок состава полиЦ–ПАА был следующим. Кварцевую подложку помещали в раствор ПЭИ и выдерживали в нем 20 мин, в результате на поверхности подложки образовывался первый вспомогательный положительно заряженный слой полимера. Избыток ПЭИ удаляли промыванием подложки в 10 мМ растворе NaCl. Затем подложку помещали в рабочий раствор полиЦ и также выдерживали в нем 20 мин, в результате чего поверхность пленки перезаряжалась, становясь отрицательной. После этого пленку на подложке вновь отмывали в 10 мМ NaCl, помещали в раствор ПАА и весь процесс поочередного осаждения слоев поликатиона и полианиона повторяли сначала. Таким образом были изготовлены пленки, отличающиеся природой полианиона (полиЦ или ДНК), числом двойных слоев (от 1 до 50), знаком электрического заряда поверхностного слоя пленки и материалом подложки (кварц или стекло).

Количество полинуклеотида нанесенного на кварцевую подложку контролировали по величине УФ-поглощения пленки в области 250–280 нм, поскольку ПЭИ и ПАА в этом диапазоне спектра не поглощают. Для уменьшения отражения и рассеяния светового пучка при спектрофотометрических измерениях образец погружали в кварцевую 1 см кювету, заполненную 10 мМ раствором NaCl. Регистрировали УФ-спектры на спектрофотометре "UVIKON 950".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оценка средней толщины полимерного слоя

Технология изготовления многослойных пленок состоит в следующем. Первый слой на твердой подложке формирует ПЭИ, поверх которого поочередно наносятся слои полианиона и поликатиона. Знак заряда внешнего (поверхностного) слоя зависит от природы полимера, его образующего. Ранее предполагалось [3], что при такой сборке многослойные пленки имеют строго организованную структуру из параллельных слоев полимеров. Однако реальная структура многослойных пленок может значительно отличаться от предполагаемой [4, 7]. Основное отличие заключается в значительной неоднородности толщин слоев поликатиона и полианиона в пленке как

вдоль поверхности одного слоя, так и для разных слоев одного и того же компонента. Об этом свидетельствует отсутствие выраженных максимумов на кривых малоуглового рентгеновского рассеяния многослойных полиэлектролитных пленок, изготовленных методом поочередной адсорбции [8], в отличие от многослойных лэнгмюровских пленок [9]. Возможно также взаимное проникновение молекул одного полимера в соседний слой другого в процессе изготовления пленки [7]. Тем не менее представляется, что все же можно говорить о некоей средней толщине слоя в ПА пленках. Оценка этой величины была проведена нами с помощью УФ-спектров поглощения пленок полиЦ–ПАА, содержащих разное количество двойных слоев (16, 32 и 48).

Следующие экспериментальные факты и предположения лежали в основе этой оценки.

1. УФ-спектры индивидуальных компонентов пленок показали, что в диапазоне 200–330 нм поглощение обусловлено только цитозиновыми основаниями молекул полиЦ, а у использованного в качестве второго компонента ПАА, а также ПЭИ, поглощение отсутствовало.

2. Согласно полученным нами ИК-спектроскопическим данным количество воды в пленках полиЦ–ПАА, помещенных в атмосферу с высокой относительной влажностью, практически не возрастает с увеличением ее от 90 до 100%. Поскольку указанные выше пленки нерастворимы в водно-солевых растворах, мы предположили, что их толщина в водном растворе такая же, как и в атмосфере высокой влажности.

3. Коэффициент оптического поглощения хромофоров (нуклеиновых оснований) в пленке считали таким же, как и в водных растворах.

4. Молекулы обоих полимерных компонентов предполагались плотно упакованными в соответствующих слоях, в частности объем, занимаемый одним остатком полиЦ, считали равным объему одного соответствующего нуклеотида в высоко-влажностной В-форме ДНК.

5. Толщина слоя полинуклеотида предполагалась одинаковой как вдоль каждого слоя, так и для всех слоев в пленке.

В соответствии с этими условиями, средняя толщина слоя (d) в пленках оценивалась следующим образом. Пусть V – объем, занимаемый хромофорами, обуславливающими регистрируемое УФ-поглощение пленки, т.е. основаниями полиЦ, в части пленки, находящейся в световом пучке. Тогда количество хромофоров в нем равно: $n = cVN_A$, где c – концентрация хромофоров, моль/л, а N_A – число Авогадро. В тоже время: $n = V/v$, где v – объем, приходящийся на один хромофор полинуклеотида, дм^3 . Это значение может быть рассчитано из кристаллографических данных [11]. Приравняв правые части этих выражений, полу-

чим: $c = 1/(N_A v)$. При выполнении условий 1–5, в соответствии с законом Ламберта–Бэра: $c = A/(\epsilon dm)$ и, следовательно, $\epsilon dm/A = N_A v$, где ϵ – коэффициент молярной экстинкции ($M\text{ см}^{-1}$), A – величина оптической плотности в максимуме полосы УФ-поглощения полинуклеотида, m – число слоев, получаем формулу для расчета средней толщины (d) полимерного слоя:

$$d = AN_A v / \epsilon m.$$

Для шести приготовленных пленок, содержащих различное количество слоев, величина d имела значение $204.5 \pm \pm 6.6 \text{ \AA}$. Это примерно в 10 раз больше, чем диаметр двойной спирали полиЦ в кислой среде и соответственно во столько же раз больше толщины мономолекулярного слоя полинуклеотида, если бы его молекулы были уложены горизонтально на плоской поверхности.

Величина $\sim 200 \text{ \AA}$ значительно (в 5–6 раз) превышает таковую, полученную ранее для ПАА-пленок ПАА с другими нуклеиновыми кислотами: ДНК, полиУ и полиА, с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния [6, 7]. Это различие может, на наш взгляд, быть вызвано прежде всего значительной нейтрализацией отрицательного заряда полиЦ при протонировании цитозиновых оснований в кислой среде для выбранных нами условий приготовления пленок (см. выше). Столь большая величина толщины слоя полинуклеотида свидетельствует о весьма сложном характере его укладки в слое. Если эта укладка такая же, как в неорганизованной пленке собственно полиЦ, что возможно в условиях полного разделения слоев полиЦ и ПАА, то многослойная пленка (полинуклеотид-поликатион) должна содержать определенное количество низкомолекулярной соли NaCl из поддерживающего электролита, как это имеет место в пленках и волокнах полинуклеотидов.

Для проверки этой гипотезы, а также для выяснения роли электростатических взаимодействий заряженных низкомолекулярных лигандов с пленками, состоящими из чередующихся противоположно заряженных слоев полимеров, нами исследовано взаимодействие многослойных полиэлектролитных пленок с ионами цезия.

Сорбция радионуклида цезия многослойными пленками

При изучении сорбции использовали раствор нитрата цезия с удельной радиоактивностью 5×10^{-6} Кюри/мл. Раствор радионуклида объемом ~ 20 мкл наносили капиллярной пипеткой на полимерную пленку в виде отдельных капель. Параллельно проводили холостой опыт – такой же объем раствора радионуклида наносили на пустую подложку. Капли выдерживали на образцах фиксированное время (2 или 15 мин.) Затем рас-

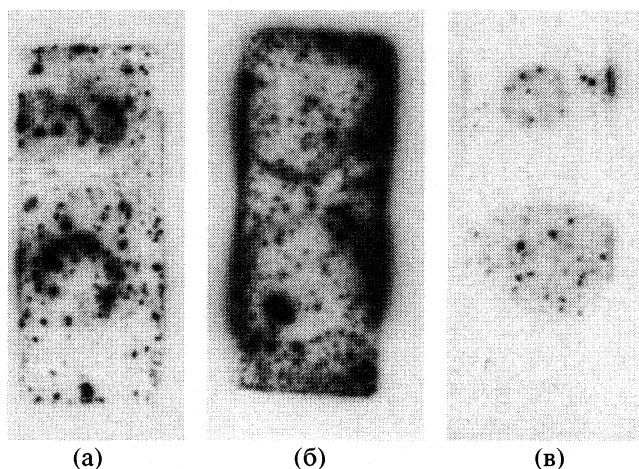


Рис. 1. Авторадиограммы, иллюстрирующие сорбцию ^{137}Cs пленкой полиЦ–ПАА на кварцевой подложке (продолжительность сорбции 2 мин; пленка после сорбции была промыта в дистиллированной воде): распределение ^{137}Cs в пленках, содержащих 3 (а), 15 (б) двойных слоев, с отрицательным поверхностным зарядом (полиЦ) и 15 двойных слоев, с положительным поверхностным зарядом, ПАА (в).

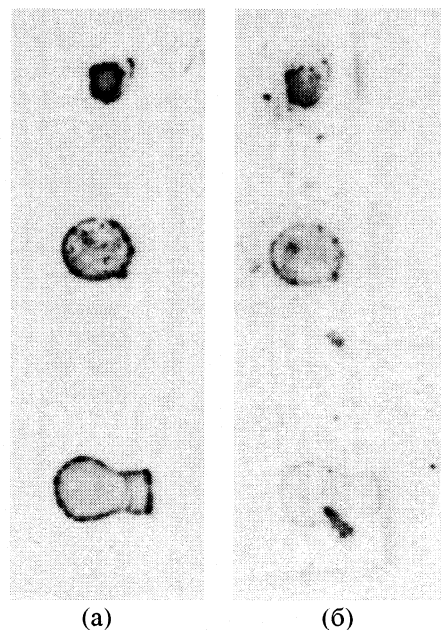


Рис. 2. Авторадиограммы, иллюстрирующие сорбцию (а) и десорбцию (б) ^{137}Cs пленкой полиЦ–ПАА, содержащей 50 двойных слоев (продолжительность сорбции 2 мин; без промывания).

твор радионуклида удаляли, пленку на подложке промывали в 50 мл дистиллированной воды и высушивали на воздухе. Картины распределения атомов радионуклида по поверхности образца – авторадиограмму – регистрировали с помощью радиографической пленки типа Retina–ХВМ (далее называемую детектором). Авторадиограммы

пленок полиЦ – ПАА, содержащих 3 и 15 пар слоев с поверхностным слоем полиЦ представлены на рис. 1а и 1б соответственно. Наблюдается два вида почернения: одно слабое и однородное по всей площади нанесенных капель, другое – в виде точек и пятен различной формы гораздо большей интенсивности, причем последние расположены по всей площади образца, включая края подложки. Сложный характер распределения радионуклида ^{137}Cs в образцах указывает на возможное участие различных механизмов, отвечающих за ту или иную локализацию ионов цезия. Так, появление радионуклида за пределами первоначально нанесенных капель объясняется по-видимому их промыванием в дистиллированной воде. В тех случаях, когда такая процедура не проводилась, площадь почернения детектора соответствовала смоченному раствором радионуклида участку подложки (рис. 2а). Аналогичные результаты нами получены и в холостом опыте: при нанесении радионуклида на поверхность кварцевой подложки без пленки. Это означает, что за время двухминутного контакта раствора радионуклида с пленкой не происходит распространения ионов цезия вдоль пленки и вдоль кварцевой подложки.

Точечная локализация ^{137}Cs , по-видимому, обусловлена дефектами, имеющимися на поверхности кварцевых подложек. Большое их количество образовалось и на шлифованных торцах подложек. Эти дефекты и служили ловушками катионов цезия. В пользу данного объяснения говорит тот факт, что точечное распределение ^{137}Cs отчетливо выявлялось после промывания образцов как на участке кварцевой подложки без пленки, так и на участке, покрытом полиэлектролитной пленкой. Однако картина точечного распределения менялась после процедуры десорбции радионуклида в 10 мМ раствор NaCl (рис. 2б). Следует отметить, что точечная локализация ^{137}Cs наблюдалась только для пленок, нанесенных на кварцевые подложки.

На стеклянных подложках зарегистрировано однородное распределение радионуклида. В этом случае участки с однородным почернением – как для пленок с различным числом слоев, так и для подложек без пленки – видны также за пределами площади, занятой нанесенным раствором. Меньшая интенсивность почернения таких участков по сравнению с величиной почернения на площади, смоченной раствором радионуклида, позволяет предположить, что за 15 мин контакта раствора радионуклида с пленкой происходит диффузия катионов цезия вдоль соответствующих смачиваемых поверхностей. Из этого следует, что полиэлектролитная пленка высокопроницаема для ионов цезия, несмотря на наличие в ней двойных электрических слоев. Ионы цезия связываются со стеклянной подложкой в результате ионного

обмена и количество сорбированного цезия определяется количеством высоко подвижных ионов, способных принять участие в реакции ионного обмена.

При продолжительности сорбции 15 мин все катионы ^{137}Cs успевают обменяться на ионы натрия и магния, содержащиеся в составе стекла подложки. Отсутствие же заметного связывания ионов цезия пленками свидетельствует о крайне малом количестве в них ионов натрия, несмотря на достаточно высокую концентрацию последних (10 мМ NaCl) в водных растворах полимеров, из которых изготавливались пленки. Еще одной особенностью образцов на стеклянной подложке является отсутствие признаков вторичной сорбции цезия из промывной воды: на автордиограммах не выявляются контуры краев образцов, а также отсутствуют точечные скопления ^{137}Cs . Это можно объяснить тем, что в результате ионного обмена практически все ионы цезия достаточно прочно связываются стеклянной подложкой и за сравнительно короткое время промывания в дистиллированной воде не успевают перейти в раствор (по крайней мере в заметном количестве).

Таким образом, закономерности сорбции катионов цезия многослойными полиэлектролитными пленками состоят в следующем: отчетливо выражено влияние толщины пленки на количество сорбированного ^{137}Cs (пленка с большим числом слоев (рис. 1а, 1б) сорбирует большее количество цезия; знак электрического заряда поверхностного слоя пленки значительно влияет на общую сорбцию радионуклида образцов (рис. 1б, 1в); автордиограммы пленок на кварцевых подложках демонстрируют два вида почернения детектора: однородное и точечное (рис. 1). Однородное почернение наблюдаемое на площади, смоченной раствором радионуклида, можно отнести к сорбции ^{137}Cs собственно пленками. Природа же точечных скоплений атомов радионуклида пока не вполне понятна. На интенсивность этого однородного почернения почти не влияет знак заряда поверхностного слоя пленки (рис. 1б, 1в).

Десорбция радионуклида

Десорбция ^{137}Cs из образцов на кварцевых подложках происходит в два этапа. В первую минуту почти половина радионуклида переходит в раствор, а в течение последующих 15 мин образец теряет практически все количество сорбированного ^{137}Cs (рис. 2а, 2б). При этом интенсивность точечных скоплений резко уменьшается, в то время как более слабое однородное почернение детектора почти не изменяется и поэтому становится гораздо более выраженным на фоне точечных скоплений. Это согласуется с высказанным выше предположением о том, что именно однородное

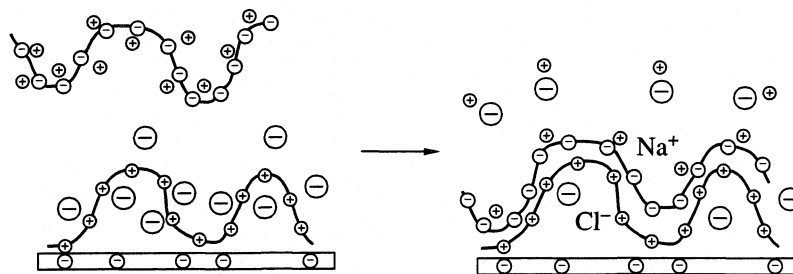


Рис. 3. Схема сборки двойного слоя полиэлектролитной пленки.

почернение детектора отражает распределение ионов ^{137}Cs в многослойной полиэлектролитной пленке. Значит и распределение ионов натрия в пленке, обмениваемых на цезий, также было однородным, то есть скопления натрия в ней отсутствуют. Низкая интенсивность однородного почернения по площади нанесенных капель позволяет предположить, что обмениваемые ионы натрия в пленке – это противоионы полинуклеотида, оставшиеся в его слоях после образования ионной связи полинуклеотида с поликатионом (ПАА). При достаточно большой толщине каждого слоя полиЦ ($\sim 200 \text{ \AA}$) малое количество противокатионов натрия, оставшихся в пленке, означает, что слои полиЦ и ПАА глубоко проникают друг в друга и компенсируют большую часть зарядов друг друга (рис. 3). Подобное взаимное проникновение слоев известно для некоторых типов полиэлектролитных пленок [7]. Противоионы натрия и хлора первоначально связанные соответственно с полинуклеотидом и ПАА, высвобождаются при этом в раствор.

Таким образом, использование метода автордиографии позволило показать высокую проницаемость полиэлектролитных пленок для ионов щелочного металла и взаимодействие последних с противокатионами одного из компонентов пленки, происходящее по механизму ионного обмена; это взаимодействие обусловлено особенностями строения многослойных пленок.

Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку проекта (код проекта № 01-03-32570).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Langmuir–Blodgett films / Ed. by G. Roberts, N.Y.: Plenum Press, 1900. 453 p.
2. Львов Ю.М., Фейгин Л.А. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 800.
3. Decher G., Hong J.-D. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 1430.
4. Decher G. // Science. 1997. V. 277. P. 1232.
5. Львов Ю.М., Сухоруков Г.Б. // Биол. мембраны. 1997. Т. 17. С. 229.
6. Lvov Yu., Decher G., Sukhorukov G.B. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 5396.
7. Sukhorukov G.B., Mohwald H., Decher G., Lvov Yu. // Thin Solid Films. 1996. V. 284, 285. P. 220.
8. Sukhorukov G.B., Montrel M.M., Petrov A.I., Shabarchina L.I., Sukhorukov G.B. // Biosens. Bioelectr. 1996. V. 11. P. 913.
9. Montrel M., Apolonnik N.V., Sukhorukov B.I. // Material Science and Engineering. C. 1999. V. 8, 9. P. 511.
10. Бабилова Ю.Ф., Гусаков А.А., Минаев В.М., Рябова Г.Г. // Аналитическая автордиография. М.: Энергоатомиздат, 1985. 258 с.
11. Shinbo K., Suzuki K., Kato K., Kaneko F., Kobayashi S. // Thin Solid Films. 1998. V. 327–329. P. 209.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.549.67;542.93

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ИНТЕГРАЛЬНЫХ ТЕПЛОТ АДСОРБЦИИ ВОДЫ НА ЦЕОЛИТАХ

© 2002 г. Т. М. Гулиев

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 14.08.2001 г.

На основании результатов исследования ~60 цеолитов установлена корреляция между количеством регидратируемой воды $a_{\text{рег}}$ (без учета количества преадсорбированной воды) и теплотой регидратации Q_i цеолитов. В соответствии с этим разработана методика определения (расчета) интегральных теплот адсорбции воды Q_i для дегидратированных при различных температурах природных и синтетических цеолитов.

Интерес к природным и синтетическим цеолитам постоянно растет, находятся все новые области их применения. В 1995 г. только в США было получено около 700 патентов по синтезу и применению цеолитов, а общее число публикаций по цеолитам превысило 2500 [1]. Для решения проблем, связанных с применением цеолитов в качестве сорбентов и катализаторов в разных областях промышленности используются различные методы исследования (термостойкость, термическая дегидратация и энергии регидратации и адсорбции различных веществ).

Дороговизна и трудности важных адсорбционно-энергетических исследований¹ принуждают искать упрощенные и относительно быстро проводимые методы. Настоящая работа посвящена разработке методики упрощенного нахождения важных адсорбционно-энергетических характеристик природных и синтетических цеолитов из данных термической дегидратации – регидратации и лишь одного значения $Q_i(T)$ для исследуемой системы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА

Теплоту смачивания (погружения) определяли с помощью микрокалориметра Тиана–Кальве фирмы “Setaram” и дифференциального автоматического калориметра ДАК-1-1. Для проведения адсорбционно-калориметрических исследований использовали методику [2]. Измерения интегральных теплот адсорбции воды проводили в стеклянных ампулах диаметром 6–8 мм с навесками образца цеолита 20–60 мг. Ампулу с образцом припаивали к вакуумной установке и откачивали при заданной температуре в течение 4 ч, после чего отпаивали, с другого конца в ампулу заливали

необходимое количество жидкости (воду), вставляли стеклянную палочку и ампулу опускали в калориметр. Все измерения проводили при 25°C. После достижения нулевого хода калориметра перегородку ампулы разбивали, и смачивающая жидкость проникала в адсорбент. Таким образом, после каждой температурной откачки в течение 4 ч измеряли интегральную теплоту адсорбции Q_i и потом строили зависимости $Q_i = f(T)$. Расчет интегральных теплот адсорбции проводили по следующей формуле:

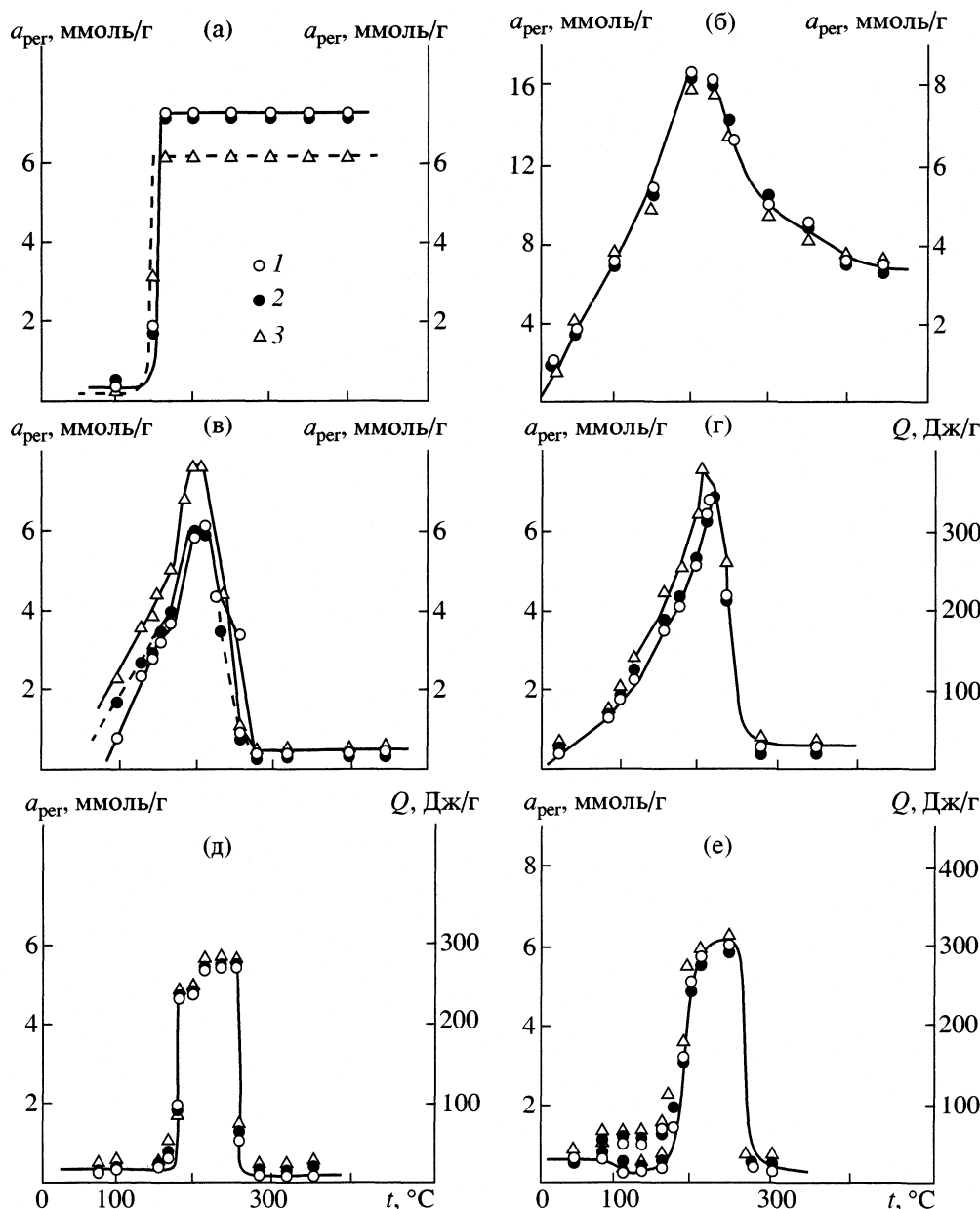
$$Q_i = IK_p(1 - I/I_0)\tau,$$

где I – ток компенсации, K_p – константа Пельтье, τ – время компенсации, I_0 – предельный ток, полученный из калибровочного графика при 25°C. Поскольку в калориметре имеются две ячейки, то для них значения Q_i вычисляются отдельно с $K_p = 3.89$ и 3.94 , $I_0 = 223$ и 226 для первой и второй ячеек соответственно.

Зависимости дегидратации и регидратации цеолитов от температуры откачки регистрировали на весовой адсорбционно-вакуумной установке с пружинными весами Мак-Бена–Бакра [3]. Следует отметить, что калориметрические исследования интегральных теплот адсорбции проводили параллельно с измерениями изменения массы образца в идентичных условиях вакуумно-термической обработки. После откачки в течение 4 ч при каждой температуре измеряли величины адсорбции, а при $p/p_s = 0.5$ и 25°C, где p – равновесное давление, p_s – давление насыщенных паров воды. Следует отметить, что после откачки в течение 4 ч изменения массы не происходит. Отсюда следует, что кинетика дегидратации и значение a не зависят от длительности времени их температурной обработки.

На основании данных о дегидратации и регидратации находим количество регидратируемой воды ($a_{\text{рег}}$, ммоль/г) без учета количества преадсорбированной воды после каждой температуры

¹ Например, для получения одного достоверного значения теплоты смачивания Q_i необходимо затратить ~20 ч рабочего времени, тогда как за это время можно исследовать, почти всю область термической дегидратации цеолита.)



Экспериментальные (1) и расчетные (2) значения интегральных теплот адсорбции и количество регидратированной воды (3) (без учета количества преадсорбированной воды) для различных цеолитов: а – натролита, б – NH_4 -натролита, в – сколецита, г – мезолита, д – томсонита, е – Na-томсонита.

откачки. Можно найти количество регидратируемой воды и по другому методу. Построим изотермы адсорбции при различных температурах откачки, при $p/p_s = 0.5$ возьмем значения a_{per} и построим зависимость a_{per} от температуры откачки (рисунок).

Нами исследовано ~60 цеолитов. В данной работе приведены результаты для некоторых из них.

Сравнение кривых зависимостей от температуры значений Q_i и a_{per} для натролита, NH_4 -натролита, сколецита, мезолита, томсонита и Na-томсонита (рисунок) показывает, что они хорошо согласуются во всей области температур откачки. Следует отметить, что в отличие от натролита в

NH_4 -натролите [4], сколеците и мезолите зависимость $a_{\text{per}}(T)$ носит экстремальный характер, как и кривые Q_i для NH_4 -натролита [4], сколецита [2] и мезолита [5]. Отметим, что наблюдаемая в [6] аномалия на кривых $a_{\text{per}}(T)$ характерно также для кривых $Q_i(T)$ как для томсонита (на рисунке не приведены) так и для Na-томсонита. На кривых $a_{\text{per}}(T)$ и $Q_i(T)$ после нескольких тренировок (откачки при 200°C и регидратаций при 25°C) исчезают минимумы. Усредненное значение $\bar{K}$ для томсонита составляет ~48 кДж/моль и во всей температурной области (25–500°C) меняется всего на $\pm 7.1\%$.

Экспериментальные и расчетные теплоты регидратации (Q_i , Дж/г), количество регидратированной воды (без учета количества преадсорбированной воды) $a_{\text{рег}}$ (ммоль/г) и константы K (кДж/моль) в зависимости от температуры откачки цеолитов

t , °C	$a_{\text{рег}}$	Q_i (опыт)	Q_i (расчет)	K (опыт)	t , °C	$a_{\text{рег}}$	Q_i (опыт)	Q_i (расчет)	K (опыт)
натролит, $\bar{K}_{\text{расч}} = 59.8$ кДж/моль					NH ₄ -натролит, $\bar{K}_{\text{расч}} = 26.55$ кДж/моль				
100	0.2	12.0	11.96	60.0	25	1.9	55.0	50.4	28.90
150	3.2	192.0	191.4	60.0	50	3.7	100.0	98.2	27.0
166	6.0	360.0	359.0	60.0	100	6.4	170.0	169.9	27.3
200	6.0	360.0	359.0	60.0	150	10.0	270.0	265.5	27.0
250	6.1	360.0	365.0	59.0	200	16.0	420.0	424.8	26.3
300	6.1	357.0	365.0	59.0	225	15.8	410.0	419.5	26.0
350	6.1	360.0	365.0	58.0	250	13.9	355.0	369.1	25.5
400	6.1	360.0	365.0	58.0	300	9.4	250.0	249.6	26.2
сколецит, $\bar{K}_{\text{расч}} = 38.4$ кДж/моль					350	8.4	230.0	223.0	27.4
100	2.25	42.0	86.4	18.7	400	7.85	184.0	208.4	23.6
130	3.55	117.0	136.3	33.0	450	7.2	176	191.2	24.5
146	3.8	138.0	145.9	36.3	500	7.0	170	185.85	24.3
					томсонит, $\bar{K}_{\text{расч}} = 48$ кДж/моль				
150	4.3	146.0	165.2	34.0	75	0.23	11.5	11.4	50.0
170	5.0	184.0	192.0	36.8	100	0.36	15.3	17.03	42.0
190	6.85	275.0	263.0	40.1	148	0.36	15.3	17.03	42.0
200	7.5	292.0	288.0	38.9	165	0.98	25.0	47.0	25.5
210	7.65	300.0	294.0	39.2	172	1.8	100.0	87.0	55.5
230	4.3	213.0	165.1	49.5	180	4.63	227.0	222.0	49.02
255	0.9	40.0	35.0	44.4	200	4.7	223.0	226.0	47.45
270	0.75	29.4	29.0	39.2	210	5.5	257	264	46.7
280	0.38	15.1	11.0	38.7	232	5.62	268.0	270.0	47.7
320	0.38	15.1	11.0	38.7	244	5.44	268.0	261.0	49.3
350	0.38	15.1	11.0	38.7	248	5.4	261.0	259.0	48.3
450	0.38	15.1	11.0	38.7	256	1.4	50.0	67.0	35.7
мезолит, $\bar{K}_{\text{расч}} = 40.5$ кДж/моль					280	0.18	8.6	8.6	47.8
25	0.3	13.0	12.2	43.0	310	0.18	8.6	8.6	47.8
83	1.4	58.24	57.0	42.0	350	0.18	8.6	8.6	47.8
100	2.0	87.4	81.0	43.5	Na-томсонит, $\bar{K}_{\text{расч}} = 46$ кДж/моль				
120	2.9	105.0	117.4	36.0	50	0.6	25.0(30.0)	27.6	42.0(50.0)
155	4.5	171.0	182.2	38.0	85	0.9(1.3)	30.0(40.0)	41.0(59.0)	33.0(30.8)
180	5.0	200.0	202.5	40	110	0.48(1.2)	20.0(45.0)	22.0(55.0)	42.0(38.0)
200	6.3	254.0	255.2	35.3	135	0.35(1.1)	15.0(50.0)	16.0(50.0)	43.0(45.5)
210	7.5	320.0	303.8	42	160	0.48(1.2)	20.0(70.0)	22.0(55.0)	42.0(58.3)
220	7.0	282.0	283.5	41	175	1.8(2.1)	70.0(80.0)	83.0(96.0)	38.9(44.4)
240	5.2	220.0	210.6	42.3	190	3.5	160.0	156.0	45.7
280	0.7	28.0	28.4	40.0	200	5.38	250.0	249.0	46.5
350	0.7	29.0	28.4	41.4	213	5.87	280.0	270.0	47.7
					250	5.75	300.0	264.0	52.2
					280	0.5	20.0	23.0	40.0
					300	0.5	20.0	23.0	40.0

Примечание. В скобках приведены значения, полученные после тренировки образцов при 200°C.

В заключение укажем, что, зная характер кривых $a_{\text{рег}}(T)$ (проходят через максимум, минимум, имеют плато или другую особенность), можно предвидеть, что и кривые $Q_i(T)$ будут иметь аналогичные особенности. В соответствии с этим и разработана методика расчета (определения) интегральных теплот адсорбции воды $Q_i(T)$ для природных и синтетических цеолитов при любой температуре дегидратации (25–600°C) цеолита. Таким образом, для расчета $Q_i(T)$ после любой температуры откачки необходимо знать зависимость $a_{\text{рег}}(T)$, провести одно экспериментальное измерение интегральной теплоты адсорбции $Q_i(T_0)$ и соответствующего количества регидратируемой воды $a_{\text{рег}}(T_0)$. Предполагаемое уравнение расчета интегральных теплот адсорбции можно записать следующим образом:

$$Q_i(T) = a_{\text{рег}}(T)[Q_i(T_0)/a_{\text{рег}}(T_0)]. \quad (1)$$

Поскольку соотношение $Q_i(T_0)/a_{\text{рег}}(T_0)$ для определенного цеолита практически постоянно, то обозначаем его через константу K , тогда

$$Q_i(T) = Ka_{\text{рег}}(T). \quad (2)$$

Следует обратить внимание, что значение K равно $\bar{Q}$ – среднемольной интегральной теплоте при данной температуре:

$$K = Q_i(T_0)/a_{\text{рег}}(T_0) = Q_i(T)/a_{\text{рег}}(T) = \bar{Q}$$

или

$$K = Q_i(T)/a_{\text{рег}}(T). \quad (3)$$

Отметим, что если величина Q_i измеряется при 200°C, то значение $a_{\text{рег}}$ соответственно берется также при 200°C, т.е. $K = Q_i(200^\circ\text{C})/a_{\text{рег}}(200^\circ\text{C})$. Кроме того, по этой же методике (уравнение (3)) можно найти $a_{\text{рег}}$, зная значение Q_i после каждой температуры откачки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По уравнению (1) для натролита, NH_4 -натролита, сколецита, мезолита, томсонита и Na -томсонита рассчитаны значения Q_i , по уравнению (3) – значения K . Экспериментальные и расчетные данные приведены в таблице.

На рисунке сопоставлены расчетные и экспериментальные значения теплот адсорбции различных цеолитов дегидратированных при разных температурах. Расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными для образцов натролита, как прошедших термовакуумную обработку при температурах, соответствующих увеличению адсорбционной способности, так и при других температурах. Во всей температурной области значение K практически постоянно (меняется незначительно всего на 0.5%) и составляет ~59.8 кДж/моль.

Температурная зависимость расчетных значений Q_i для NH_4 -натролита носит экстремальный характер, как и кривая Q_i экспериментальных

данных. Уравнение (1), как видно из рисунка, применимо как для натролита, так и для NH_4 -натролита. Для NH_4 -натролита во всей температурной области константа $K \sim 26.55$ кДж/моль ($\pm 4.5\%$). Сопоставление расчетных и экспериментальных значений Q_i показывает, что различие между ними составляет ± 8.5 Дж/г. Таким образом, значения K практически не зависят от температуры откачки, но зависят от точности измерения Q_i и $a_{\text{рег}}(T)$.

Со сколецитом картина немного иная, поскольку он – чисто кальциевый цеолит, механизм его дегидратации носит сложный характер [2], и наблюдается значительное расхождение экспериментальных данных в случае откачки 100 и 255°C. По-видимому, это связано с экспериментальными ошибками. Согласно проведенной корреляции, этой аномалии не должно быть. В интервале 230–255°C на кривой $a_{\text{рег}}(T)$ в отличие от $Q_i(T)$ не наблюдается перегиба. Вследствие этого наблюдается расхождение экспериментальных и расчетных значений Q_i . Значения K для сколецита в среднем составляет ~38.4 кДж/моль. Для сколецита отклонение Q_i от средних значений составляет ± 13.35 Дж/г.

В отличие от сколецита в мезолите между расчетными и экспериментальными значениями не наблюдается значительного расхождения. Константа K для мезолита составляет ~40.5 кДж/моль. Хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных показывает применимость этого уравнения и для мезолита.

В томсоните и Na -томсоните расчетные и экспериментальные значения Q_i очень хорошо согласуются. Аномалия наблюдается и для экспериментальных, и для расчетных значений. Отклонение Q_i от средних значений составляет для томсонита ~4.5 Дж/г, а для Na -томсонита ~5.4 Дж/г.

В заключение отметим, что предложенное уравнение (1) применимо для расчета интегральных теплот адсорбции на цеолитах группы натролита и некоторых их ионно-обменных формах. Было интересно рассмотреть и обсудить аналогичные результаты для цеолитов группы гейландита, анальцита и других в исходной форме и в различных катионных модификациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garces J.M. // Proc. 12th Intern. Zeolite Conf. / Ed. by M.M. Treacy et al. MRS, Warrendale, 1999. V. 1. P. 551.
2. Гулиев Т.М., Исириян А.А., Мирзай Д.И., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1484.
3. Гулиев Т.М. // Матер. V Всеросс. симп. с участ. иностр. ученых. "Современные теоретические модели адсорбции в пористых средах" М., 1999. С. 38.
4. Гулиев Т.М., Мирзай Д.И., Ахмедов В.Н., Исириян А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 359.
5. Гулиев Т.М., Исириян А.А., Мирзай Д.И., Серпинский В.В. // Там же. 1988. № 7. С. 1683.
6. Гулиев Т.М., Исириян А.А., Мирзай Д.И., Серпинский В.В. // Там же. 1989. № 9. С. 2121.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.182.021 + 548.734.842.6

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕБАЯ СТЕРЖНЕВИДНЫХ И ПЛАСТИНЧАТЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

© 2002 г. М. Н. Магомедов

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

E-mail: danterm@datacom.ru

Поступила в редакцию 22.01.2001 г.

Предложен метод расчета температуры Дебая (Θ) для прямоугольного параллелепипеда с произвольным отношением длины бокового ребра к длине ребра квадратного основания (f). Отмечено, что поверхность является свободной, а атомы взаимодействуют посредством парного потенциала Ми–Леннард–Джонса. Получены выражения Θ для стержня и пластины произвольных размеров. Обнаружено, что у “рыхлых” микроструктур величина Θ для макростержня или макропластины биатомной толщины может быть значительно больше, чем величина Θ для макрокристалла кубической формы. Отмечено, что расчетов величины Θ для пластин хорошо согласуются с оценками температуры Дебая, полученными для монокристаллов пленок различных ГЦК-веществ (PACS 63.70 + h , 68.55 + b , 68.70 + w).

В последние годы усилился интерес к зависимостям от размеров различных свойств кристалла малого размера, или нанокристалла (НК). Это связано как с прикладными (минитюаризация элементов электронных устройств), так и с фундаментальными (эволюция свойств вещества при переходе от атома к массивному кристаллу) задачами физики. Полученные к настоящему времени результаты достаточно полно отражены в [1–5]. Вместе с тем, в большинстве теоретических подходов используется предположение либо о сферической, либо о кубической форме НК. Вне рассмотрения остались пластинчатые (но не двухмерные) и стержневидные (но не одномерные) трехмерные НК. Между тем, форма кристалла сильно влияет на функциональный вид размерной зависимости различных свойств НК. В данной работе это будет показано на примере зависимости температуры Дебая (Θ) от размеров НК со свободной поверхностью.

Рассмотрим прямоугольный параллелепипед, основанием которого является квадрат. Длина стороны квадрата содержит N_{po} сферических атомов, а на боковом ребре укладывается N_{ps} атомов, причем отношение

$$f = N_{ps}/N_{po} \quad (1)$$

определяет “параметр формы” системы: при $f < 1$ система имеет пластинчатую, при $f > 1$ стержневидную, а при $f = 1$ кубическую форму. Число атомов в системе

$$N = N_{po}^2 N_{ps} = f N_{po}^3. \quad (2)$$

В [6] для данной системе предложен метод расчета зависимости среднего координационного чис-

ла (k_n) от числа атомов и параметра формы. Полученная зависимость имеет следующий вид:

$$k_n(N, f) = k_n(\infty) [1 - (2f^{1/3} - f^{-2/3})/N^{1/3} + (2f^{-1/3} + f^{2/3})/N^{2/3} - 1/N], \quad (3)$$

где $k_n(\infty)$ – координационное число в объеме макрокристалла. Диагональ прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием определяется выражением:

$$d = c(N_{ps}^2 + 2N_{po}^2)^{1/2} = c(f^2 + 2)^{1/2} (N/f)^{1/3}, \quad (4)$$

где c – расстояние между центрами ближайших атомов в кристалле.

Таким образом зависимость относительного координационного числа ($k_n^* = k_n/k_n(\infty)$) от относительного диаметра ($d^* = d/c$) и формы НК имеет вид:

$$k_n^*(d^*, f) = 1 - (2 + f^{-1})/N_{po} + (2f^{-1} + 1)/N_{po}^2 - 1/(fN_{po}^3), \quad (5)$$

где число атомов на ребре квадратного основания

$$N_{po} = (N/f)^{1/3} = d^*/(f^2 + 2)^{1/2}. \quad (6)$$

В рамках рассматриваемой модели параметр формы может принимать значения, лежащие в интервале

$$2/N_{po} \leq f \leq N_{ps}/2, \quad (7)$$

где левое значение определяет биатомную пластину ($N_{po} = (N/2)^{1/2}$), а правое – стержень, квадратное основание которого состоит из четырех ато-

мов, а длина его $N_{ps} = N/4$. Таким образом (7) примет вид:

$$2/\text{INT}[(N/2)^{1/2}] \leq f \leq (1/2)\text{INT}[N/4], \quad (8)$$

где функция $\text{INT}[x]$ определяет целую часть величины x . Введение данной функции обусловлено тем, что величины N , N_{po} , N_{ps} могут принимать только целочисленные значения. Данная “квантованность” этих величин является очень важным свойством НК системы. Минимальное же значение, которое может принимать N в нашей модели равно числу атомов в минимально возможной трехмерной системе: $N_{\min} = 8$.

В [6] было показано, что для любых значений N и d функции (3) и (5) имеют максимум при $f = 1$, т.е. для кубической формы НК. Таким образом, куб является самой устойчивой (энергетически выгодной) формой НК.

Исходя из приближенной взаимосвязи

$$[\Theta^*(N, f)]^2 = [\Theta(N, f)/\Theta(\infty)]^2 \equiv k_n^*(N, f) \quad (9)$$

и выражения (5), в [6] была рассчитана зависимость $\Theta^*(d, f)$ для кубической ($f = 1$), пластинчатой ($f = 0.5$) и стержневидной ($f = 2$) форм НК. Сравнение расчетных значений с экспериментальными оценками температуры Дебая для Хе, Al, Pb, Ag, Au, Pd, V, α -Fe, In показало хорошее согласие. В связи с этим в данной работе получено более точное выражение для $\Theta^*(N, f)$, учитывающее не только изменение среднего числа ближайших соседей в НК, но и различие формы потенциальной ямы для атомов в объеме и на поверхности системы.

Выражение для расчета температуры Дебая в случае массивного n -мерного кристалла получено в [7]. Оно апробировано для простых веществ в [7–9] и показало хорошее согласие с экспериментом. В [10–12] эта методика обобщена на случай бинарных кубических кристаллов типа АВ и успешно использована при расчете температуры Дебая. Поэтому мы воспользовались методом расчета температуры Дебая из [7–12] и методом учета ограниченности НК определенной формой из [6] для получения функциональной зависимости $\Theta(N, f)$.

Допустим, что атомы системы взаимодействуют посредством парного потенциала Ми–Леннарда–Джонса [7, 9, 13, 14]

$$\varphi(r) = [D/(b-a)] \times \{a[r_0/(c+r)]^b - b[r_0/(c+r)]^a\}, \quad (10)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциальной ямы, b и a – параметры, характеризующие жесткость и дальное действие потенциала; в объеме кристалла каждый атом колеблется внутри симметричной потенциальной ямы, образованной ближайшими соседями. Тогда, рассмат-

ривая взаимодействие данного атома с двумя ближайшими к нему соседними, можно полагать, что центральный атом колеблется в потенциальной яме, образованной “отталкивательными ветвями” парных потенциалов взаимодействия [7]

$$v(r) = [D^*a/2(b-a)] \times \{[r_0/(c-r)]^b - 4(r_0/c)^b + [r_0/(c+r)]^b\}, \quad (11)$$

где D^* – эффективная глубина потенциальной ямы, учитывающая наличие “нулевых колебаний” в рассматриваемой одномерной трехатомной модели

$$D^* = D - (k_B \Theta/4), \quad (12)$$

где k_B – постоянная Больцмана.

Для малых колебаний квадрат основной частоты определяется выражением [14, с. 796]

$$v^2(n, \varphi) = (1/2n\pi^2 m) \times \sum_{i=1} k_i [(1/r_i)\varphi'(r_i) + (1/2)\varphi''(r_i)], \quad (13)$$

где m – масса атома, k_i – i -е координационное число (суммирование идет по всем координационным сферам). При учете взаимодействия только ближайших соседей, и приняв во внимание, что (11) описывает взаимодействие атома сразу с двумя диаметрально противоположными соседями (т.е. $k_n \varphi(r) = (k_n/2)v(r)$), можно получить:

$$v^2(n, k_n, \varphi) = (k_n/8n\pi^2 m) v''(r=0), \quad (14)$$

$$v''(r=0) = [D^*ab(b+1)/(b-a)r_0^2](r_0/c)^{b+2},$$

где $k_n = k_n(\infty)$ – координационное число в объеме НК.

Для атома находящегося на свободной поверхности, исходя из двухатомной линейной модели, имеем:

$$v^2(n, k_n, \varphi) = (k_n/4n\pi^2 m) \varphi''(r=0),$$

$$\varphi''(r=0) = v''(r=0)L, \quad (15)$$

$$L = 1 - [(a+1)/(b+1)](c/r_0)^{b-a}.$$

Функция $L(a, b, r_0, c)$ изменяется в интервале: $0 \leq L \leq 1$. Причем $L = 0$, в том случае когда межатомное расстояние достигнет точки перегиба потенциала (10): $c_m = r_0[(b+1)/(a+1)]^{1/(b-a)}$. Данная точка характеризует предел прочности межатомной связи для атома на поверхности НК, а значение c_m/r_0 хорошо совпадает со значением параметра Линдемманна (для температуры плавления, T_m). Таким образом, в (15) полностью учитываются все эффекты ангармонизма на свободной поверхности НК (в приближении “взаимодействия только ближайших соседей”).

Для трехмерного параллелепипеда средний (по всем N атомам системы) квадрат основной частоты определяется по методу [6]:

$$\begin{aligned} N \langle v^2 \rangle = & (N - 4N_{ss} - 2N_{so} - 8N_{fo} - 4N_{fs} - 8) \times \\ & \times v^2(n=3, k_n, v) + (4N_{ss} + 2N_{so}) \times \\ & \times [v^2(n=2, k_n(2), v) + \\ & + v^2(n=3, [k_n - k_n(2)]/2, \varphi)] + \\ & + (8N_{fo} + 4N_{fs})[v^2(n=1, k_n(1), v) + \\ & + v^2(n=3, [k_n - k_n(1)]/4, \varphi)] + 8v^2(n=3, k_n/8, \varphi). \end{aligned} \quad (16)$$

Первое слагаемое учитывает то, что с частотой $v^2(n=3, k_n, v) = (k_n/24\pi^2 m) v''(r=0) = v_0^2$ колеблются только те атомы, которые лежат внутри объема системы; $N_{ss} = N_{fo} N_{fs}$ и $N_{so} = N_{fo}^2$ – число атомов на поверхности боковой грани и грани основания (без учета атомов на ребрах и вершинах); $N_{fs} = N_{ps} - 2$ и $N_{fo} = N_{po} - 2$ – число атомов на боковом ребре и на ребре основания (без учета атомов в вершинах) параллелепипеда.

Второе слагаемое в (16) учитывает колебания атомов на поверхности граней. Частота колебания параллельно плоскости поверхности определяется выражением

$$\begin{aligned} v^2(n=2, k_n(2), v) = \\ = [k_n(2)/16\pi^2 m] v''(r=0) = [3k_n(2)/2k_n] v_0^2, \end{aligned} \quad (17)$$

где $k_n(2)$ – число ближайших атомов лежащих в плоскости поверхности. Если же рассматривать колебания атома на грани, вектор смещения которых не параллелен поверхности, тогда имеем

$$\begin{aligned} v^2(n=3, [k_n - k_n(2)]/2, \varphi) = \\ = \{[k_n - k_n(2)]/24\pi^2 m\} \varphi''(r=0) = \\ = [[k_n - k_n(2)]/k_n] v_0^2 L. \end{aligned} \quad (18)$$

Третье слагаемое в (16) учитывает колебания атомов лежащих на ребрах. Для колебаний атомов вдоль грани можно написать

$$\begin{aligned} v^2(n=1, k_n(1), v) = \\ = (k_n(1)/4\pi^2 m) v''(r=0) = (6/k_n) v_0^2, \end{aligned}$$

где учтено, что координационное число в одномерной модели (вакансий в системе нет) $k_n(1) = 2$. Если же вектор смещения (для атома на ребре) не параллелен линии ребра, тогда получим:

$$\begin{aligned} v^2(n=3, [k_n - k_n(1)]/4, \varphi) = \\ = [(k_n - 2)/48\pi^2 m] \varphi''(r=0) = [(k_n - 2)/2k_n] v_0^2 L. \end{aligned}$$

Последнее слагаемое в (16) учитывает колебания атома находящегося на вершине параллелепипеда. При этом учтено, что для атома на вершине значение k_n будет в восемь раз меньше, чем для атома в объеме системы, т.е. $v^2(n=2, k_n/8, \varphi) = (k_n/96\pi^2 m) \varphi''(r=0) = v_0^2 L/4$.

Учитывая все эти выражения, и приняв во внимание, что температура Дебая связана с основной частотой соотношением $\Theta^2 = (2\pi\hbar v/k_B)^2$ [14], для определения температуры Дебая можно получить квадратное уравнение вида $\Theta^2 + 2A\Theta - 8AD/k_B = 0$ [7], где $\hbar$ – постоянная Планка,

$$\begin{aligned} A(N, f) = K_R [5k_n ab(b+1)/144(b-a)] \times \\ \times (r_0/c)^{b+2} F(N, f), \quad K_R = \hbar^2/k_B r_0^2 m. \end{aligned} \quad (19)$$

Функция $F(N, f)$ определяет зависимость квадрата основной частоты колебания атомов в системе от размера и формы НК

$$\begin{aligned} F(N, f) = \langle v^2(N, f) \rangle / v_0^2 = \\ = 1 - 2C_1(2f^{1/2} + f^{-2/3})/N^{1/2} + 4(2C_1 - C_2) \times \\ \times (2f^{-1/3} + f^{2/3})/N^{2/3} - 8[C_3 + 3(C_1 - C_2)]/N, \end{aligned} \quad (20)$$

где

$$\begin{aligned} C_1 = 1 - [3k_n(2)/2k_n] - \{[k_n - k_n(2)]/k_n\} L, \\ C_2 = 1 - (6/k_n) - [(k_n - 2)/2k_n] L, \quad C_3 = 1 - L/4. \end{aligned} \quad (21)$$

Решение квадратного уравнения для $\Theta(N, f)$ имеет вид:

$$\begin{aligned} \Theta(N, f) = \\ = A(N, f) \{-1 + [1 + (8D/k_B A(N, f))]^{1/2}\}, \end{aligned} \quad (22)$$

причем, при $N \rightarrow \infty$ функция $F(N, f) \rightarrow 1$ и выражения для A и Θ переходят в соответствующие выражения, полученные в [7] для макрокристалла (М-кристалла), без учета его границ и формы.

В случае небольших значений энергии “нулевых колебаний” по сравнению с глубиной потенциальной ямы, т.е. при $k_B A \ll 8D$ (легко видеть, что это условие выполняется тем лучше, чем меньше значение N), имеем

$$[\Theta(N, f)]^2 \cong 8A(N, f)D/k_B = [\Theta(\infty)]^2 F(N, f). \quad (23)$$

Для ГЦК-структуры $k_n = 12$, $k_n(2) = 4$, для ОЦК-структуры $k_n = 8$, $k_n(2) = 4$. Таким образом:

$$\begin{aligned} C_1 = 0.5 - 2L/3, \quad C_2 = 0.5 - 5L/12 - \\ \text{для ГЦК-структуры;} \\ C_1 = 0.25 - L/2, \quad C_2 = 0.24 - 3L/8 - \\ \text{для ОЦК-структуры;} \end{aligned} \quad (24)$$

Так как при $0 < T < T_m$ величина $L \ll 1$, то можно принять, что для ГЦК-структуры $C_1 = 0.5$, $C_2 = 0.5$,

$C_3 = 1$; для ОЦК-структуры – $C_1 = 0.25$, $C_2 = 0.25$, $C_3 = 1$. Тогда функциональная зависимость (20) примет вид:

$$F(N, f) = 1 - (2f^{1/3} + f^{-2/3})/N^{1/3} + 2(2f^{-1/3} + f^{2/3})/N^{2/3} - 8/N - \text{для ГЦК}, \quad (25)$$

$$F(N, f) = 1 - (2f^{1/3} + f^{-2/3})/2N^{1/3} + (2f^{-1/3} + f^{2/3})/N^{2/3} - 8/N - \text{для ОЦК}. \quad (26)$$

Для ГЦК-структуры второе и четвертое слагаемые в точности совпадают с соответствующими слагаемыми из $k_n^*(N, f)$ в (3). Но третье слагаемое в два раза больше. Аналогично, для ОЦК-структуры третье и четвертое слагаемые в (26) совпадают с соответствующими слагаемыми в (3), но второе в два раза меньше. Таким образом, для ОЦК-структуры функция $\Theta(N, f)$ уменьшается (с уменьшением N) медленнее, чем для ГЦК-структуры, но в пределах экспериментальной точности и (25) и (26) совпадают с функциональной зависимостью (3). Этим и объясняется хорошее согласие рассчитанных по (9) величин $\Theta(N, f)$ с экспериментальными оценками размерной зависимости температуры Дебая [6].

Корректность полученной зависимости $\Theta(N, f)$ подтверждает и тот факт, что (22) имеет при любом (но конечном!) значении N максимум при $f = 1$, т.е. для кубической формы НК. В этом случае (20) примет вид

$$F(N, f = 1)_{\text{cub}} = 1 - 6C_1/N^{1/3} + 12(2C_1 - C_2)/N^{2/3} - 8[C_3 + 3(C_1 - C_2)]/N. \quad (27)$$

Из (20) следует, что для стержня, имеющего в основании S атомов ($f = N/S^{3/2}$) значение

$$F(N, S)_{\text{rod}} = 1 - 4C_1/S^{1/2} + 4(2C_1 - C_2)/S - (2/N)\{C_1S - 4(2C_1 - C_2)S^{1/2} + 4[C_3 + 3(C_1 - C_2)]\}; \quad (28)$$

для пластины толщиной в K атомов ($f = (K^3/N)^{1/2}$) получим:

$$F(N, K)_{\text{plate}} = 1 - 2C_1/K + [4/(NK)^{1/2}][2(2C_1 - C_2) - KC_1] - (8/N)[C_3 + 3(C_1 - C_2) - (K/2)(2C_1 - C_2)]. \quad (29)$$

Из (27)–(29) при $N \rightarrow \infty$ для М-куба имеем $F(N \rightarrow \infty, f = 1)_{\text{cub}} = 1$, но для М-стержня и М-пластины размерные зависимости примут следующий вид:

$$F(N \rightarrow \infty, S)_{\text{rod}} = 1 - 4C_1/S^{1/2} + 4(2C_1 - C_2)/S, \quad (30)$$

$$F(N \rightarrow \infty, K)_{\text{plate}} = 1 - 2C_1/K.$$

Тогда для М-стержня и М-пластины биатомной толщины ($S^{1/2} = K = 2$) справедлив

$$F(N \rightarrow \infty, S = 4)_{\text{rod}} = 1 - C_2; \quad F(N \rightarrow \infty, K = 2)_{\text{plate}} = 1 - C_1. \quad (31)$$

Таким образом, величины C_1 и C_2 показывают, на сколько уменьшается значение Θ^2 при переходе от М-куба к М-пластине и М-стержню биатомной толщины соответственно (биатомная толщина является минимально возможной для трехмерной системы в рамках аксиом предложенной модели).

Из (3) для среднего координационного числа в кубе, стержне и пластине получим

$$k_n^*(N, f = 1)_{\text{cub}} = (1 - N^{-1/2})^3, \\ k_n^*(N, S)_{\text{rod}} = (1 - S^{-1/2})^2 - (S^{1/2} - 1)^2/N, \\ k_n^*(N, K)_{\text{plate}} = (K - 1)(K^{-1/2} - N^{-1/2})^2.$$

Тогда при $N \rightarrow \infty$ имеем

$$k_n^*(N \rightarrow \infty, f = 1)_{\text{cub}} = 1, \\ k_n^*(N \rightarrow \infty, S)_{\text{rod}} = (1 - S^{-1/2})^2, \quad (32) \\ k_n^*(N \rightarrow \infty, K)_{\text{plate}} = 1 - K^{-1}.$$

В случае М-стержня биатомной толщины величина $k_n^*(N \rightarrow \infty, S = 4)_{\text{rod}} = 0.25$, откуда: $k_n(N \rightarrow \infty, S = 4)_{\text{rod}} = 3$ (для ГЦК), 2 (для ОЦК), т.е. это почти совпадает с координационным числом в бесконечной одномерной цепи атомов: $k_n(N \rightarrow \infty, n = 1) = 2$.

Для биатомной М-пластины значение $k_n^*(N \rightarrow \infty, K = 2)_{\text{plate}} = 0.5$, откуда $k_n(N \rightarrow \infty, K = 2)_{\text{plate}} = 6$ (для ГЦК), 4 (для ОЦК). Это хорошо согласуется с координационным числом в двухмерных моделях.

Из (32) для М-ГЦК-стержня толщиной в пять слоев следует, что $k_n(N \rightarrow \infty, S^{1/2} = 5)_{\text{rod}} = 7.68$. Это хорошо согласуется с результатом, полученным в [15] численным путем: $k_n(N \rightarrow \infty, S^{1/2} = 5)_{\text{rod}} = 8.96$. Для М-ГКЦ-пластины толщиной в четыре слоя из (32) имеем: $k_n(N \rightarrow \infty, K = 4)_{\text{plate}} = 9$. Это также согласуется с результатом из [15]: $k_n(N \rightarrow \infty, K = 4)_{\text{plate}} = 10$. Эти величины еще раз подтверждают корректность метода, примененного здесь и в [6].

Исходя из (23) и (24), для М-ГЦК-пластины биатомной толщины можно получить, что $F(N \rightarrow \infty, K = 2)_{\text{plate}} \cong 0.5$ или

$$\Theta(N \rightarrow \infty, K = 2)_{\text{plate}} / \Theta(N \rightarrow \infty, f = 1)_{\text{cub}} \cong 0.707. \quad (33)$$

Этот результат отлично согласуется с экспериментальными оценками температуры Дебая в “квазимоноатомных” пленках

$$\Theta(N \rightarrow \infty)_{\text{plate}} / \Theta(N \rightarrow \infty)_{\text{cub}} \cong \begin{cases} 50/74.6 = 0.670 - \text{Ne} [16]; \\ 70/93.3 = 0.750 - \text{Ar} [16]; \\ \cong 60/71.7 = 0.837 - \text{Kr} [16]; \\ 110/170 = 0.647 - \text{Au} [17]; \\ 250/320 = 0.781 - \text{Al} [18]. \end{cases}$$

Возможны случаи, когда $\Theta(N \rightarrow \infty, K=2)_{\text{plate}}$ становится большим, чем величина $\Theta(N \rightarrow \infty, f=1)_{\text{cub}}$ (31). Это может наблюдаться у веществ, микроструктура которых удовлетворяет условиям: $C_1 \leq 0$, или, согласно (21),

$$[3k_n(2)/2k_n] + \{[k_n - k_n(2)]/k_n\}L \geq 1. \quad (34)$$

Считая $L \ll 1$, данное неравенство можно свести к виду: $k_n(2) \geq 2k_n/3$. Так как величина $k_n(2)$ удовлетворяет условию $k_n(2) \leq 4$, то проявление данного эффекта (когда $\Theta(N \rightarrow \infty)_{\text{plate}} \geq \Theta(N \rightarrow \infty)_{\text{cub}}$) следует ожидать у веществ с “рыхлой” кристаллической микроструктурой, т.е. у которых $k_n < 6$ (например для алмаз, Si, Ge, α -Sn ($k_n = 4$); P, As, Sb, Bi ($k_n = 4$); P, As, Sb, Bi ($k_n = 3$); Se, Te ($k_n = 2$) [19]).

Из (31) также следует, что возможен случай, когда $\Theta(N \rightarrow \infty, S=4)_{\text{rod}} \geq \Theta(N \rightarrow \infty, f=1)_{\text{cub}}$. Величина $C_2 \leq 0$ (21) если

$$(6/k_n) + [(k_n - 2)/2k_n]L \geq 1. \quad (35)$$

При $L \ll 1$ это ведет к такому же как для М-пластины неравенству: $k_n < 6$.

Таким образом для веществ с “рыхлой” микроструктурой возможны случаи когда температура Дебая биатомной М-пластины (или М-стержня) будет больше, чем Θ для М-кристалла. В подтверждение этого можно привести экспериментальные оценки величины Θ [20] для “квазиодномерных” цепей в Se ($\Theta_{\text{rod}} = 370$ К), в то время как для М-кристалла Se значение $\Theta(\infty) = 98$ К. Аналогичное наблюдается и для углеродных цепей в графите: $\Theta_{\text{rod}} = 2625$ К, $\Theta(\infty) = 680$ К [21].

Допуская справедливость (для данного случая) критерия Линдемманна [6]: $[\Theta(N)/\Theta(N \rightarrow \infty)]^2 \cong T_m(N)/T_m(N \rightarrow \infty)$, можно ожидать, что и температура плавления для М-пластины или М-стержня биатомной толщины (у веществ удовлетворяющих условиям (34) и (35)) будет больше, чем T_m для М-кристалла: $T_{m, \text{rod}}$ и $T_{m, \text{plate}} > T_{m, \text{cub}}$ при $N \rightarrow \infty$. Именно этим и можно объяснить наличие экспериментально обнаруживаемой большой доли (от 10 до 50%) слоистых и цепочечных структур, сохраняющихся в расплавах: Sn, Bi, Hg [22], Si, Ge, Sb, Bi [23], Te [24] после плавления М-кристаллов.

Этим же, по-видимому, можно объяснить и экспериментально обнаруженный в Ge [25, 26] эффект послойного плавления.

Автор благодарит проф. К.М. Магомедова, а также К.Н. Магомедова и З.М. Сурхаеву за всестороннюю помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. С. 360.
2. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. С. 232.
3. Зубов В.И. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36. № 2. С. 133.
4. Нагаев Э.Л. // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162. № 9. С. 49.
5. Смирнов Б.М. // Там же. 1994. Т. 164. № 11. С. 1165.
6. Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2211.
7. Магомедов М.Н. // Там же. 1987. Т. 61. № 4. С. 1003.
8. Магомедов М.Н. // Теплофизика высоких температур. 1988. Т. 26. № 6. С. 1107.
9. Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 11. С. 2943.
10. Магомедов М.Н. // Теплофизика Высоких Температур. 1992. Т. 30. № 6. С. 1110.
11. Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2280.
12. Магомедов М.Н. // Там же. 1994. Т. 68. № 4. С. 589.
13. Магомедов М.Н. // Там же. 1988. Т. 62. № 8. С. 2103.
14. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во Иностран. Лит., 1961. С. 930.
15. Kadura P., Kunne L. // Phys. stat. solidi(b). 1978. V. 88. № 2. P. 537.
16. Moleko L.K., Joos B., Hakim T.M., Glade H.R. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 4. P. 2815.
17. Коваленко С.И., Крайнюкова И.В., Пугачев А.Т., Чуракова Н.П. // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 5. С. 1101.
18. Stoltze P. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 10. P. 6306.
19. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. М.: Высш. школа, 1971. С. 256.
20. Berton A., Lasjaunias A. // Phys. stat. solidi (b). 1973. V. 55. № 1. P. K79.
21. Усенбаев К. // Изв. АН Киргиз. ССР. 1988. № 2. С. 36.
22. Масленников Ю.И., Залесов В.А., Попель С.И. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 5. С. 1312.
23. Глазов В.М., Тимошенко В.И. // Там же. 1981. Т. 55. № 6. С. 1448.
24. Глазов В.М., Кольцов В.Б. // Там же. 1981. Т. 55. № 11. С. 2759.
25. Найдич Ю.В., Григоренко Н.Ф., Перевертайло В.М. // Там же. 1977. Т. 51. № 11. С. 2984.
26. Naidich Yu.V., Grigorenko N.F., Perevertailo V.M. // J. Cryst. Growth. 1981. V. 53. № 2. P. 261.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 620.14

**АНОМАЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМА
НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ**

© 2002 г. М. А. Ермакова, Д. Ю. Ермаков, Л. М. Плясова, Г. Г. Кувшинов

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

E-mail: erm@catalysis.nsk.su

Поступила в редакцию 18.06.2001 г.

Изучено восстановление никель-кремнеземных систем, приготовленных методом гетерофазного золь-гель-синтеза, во всем интервале концентраций. Найдено, что при увеличении содержания кремнезема в системе от 0 до 34 мас. % температура восстановления возрастает, при этом средний размер никелевых кристаллитов уменьшается от 44 до 5–6 нм, однако при дальнейшем увеличении содержания кремнезема достигается неожиданный эффект: температура восстановления снижается, а средний размер никелевых кристаллитов укрупняется до 15 нм.

Никель-кремнеземные наносистемы широко используются в качестве катализаторов для различных реакций гидрирования и гидрогенолиза. Основным способом их приготовления является метод влажной пропитки готовых силикагелей солями никеля, главным образом нитратом [1–3]. Однако увеличение содержания металла в таких системах свыше 10–15 мас. % приводит к образованию крупных никелевых кристаллитов после восстановления и эффективность использования металла снижается. Значительно более мелкие частицы никеля (менее 10 нм) при содержании его в системе до 25% можно получить используя метод наосаждения (deposition-precipitation) гидроксида никеля на суспензию кремнезема в воде [1, 4–6]. В отличие от метода пропитки, при котором наблюдается лишь слабое поверхностное взаимодействие никель-кремнезем (модель сферы), в случае наосаждения, наночастицы никеля формируются через объемную фазу слоистых силикатов, которые являются трудновосстанавливаемыми соединениями. Они не полностью восстанавливаются водородом даже при высоких температурах, что и обуславливает маленький размер никелевых кристаллитов (модель хемосферы).

Из анализа литературы следует, что наиболее изученными являются никель-кремнеземные системы с содержанием никеля не более 30 мас. %. Это связано с тем, что существующие методы не позволяют получать более концентрированные по металлу системы при сохранении достаточной дисперсности никелевых кристаллитов. Предложенный нами ранее метод гетерофазного золь-гель-синтеза [7] дает подход к решению этой проблемы, и предоставляет возможность изучить взаимодействие никеля с кремнеземом во всем

диапазоне концентраций. В [7] исследовано восстановление высокодисперсных оксида и гидроксида никеля, стабилизированных гидролизированным тетраэтоксисиланом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокодисперсный гидроксид никеля получали в результате гидролиза аммиачного комплекса, образованного при растворении нитрата никеля в водном растворе аммиака, при 20°C. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой для удаления нитрата аммония. После сушки на воздухе при 110°C удельная поверхность гидроксида составила 460 м²/г. Оксид никеля получали в результате прокалки гидроксида в потоке воздуха при температуре 250°C; удельная поверхность оксида – 400 м²/г. Средний размер частиц оксида по данным рентгенографии составил 3–4 нм. Для получения никель-кремнеземных систем, высокодисперсные предшественники никеля смешивали со спиртовым раствором тетраэтоксисилана, предварительно гидролизованного в кислой среде в присутствии субстехиометрического количества воды, как это было описано ранее [8, 9]. Смесь доводили до консистенции гомогенной пасты и далее сушили в потоке воздуха при температуре ~20°C.

Термопрограммированное восстановление (ТПВ) никель-кремнеземных систем проводили в U-образной кварцевой трубке. Для восстановления использовали дополнительно осушенную (при помощи КОН) аргон-водородную смесь с содержанием водорода 10%. Исходная масса загруженного образца составила 6 мг. Расход газовой смеси – 30 см³/мин. Скорость подъема температуры изменялась от 0.1 до 5 К/мин.

Зависимость температуры восстановления никель-кремнеземных систем и среднего размера никелевых кристаллов от соотношения компонентов

[Ni], мас. %	t , °C	d , нм
NiO · H₂O		
100	250	44
95	350	10.5
90	500	7.1
80	500	6.5
66	550	5.5
48	500	6.8
20	450	14.3
Ni(OH)₂ · H₂O		
66	560	6
44	450	6.8

Обозначения: [Ni] – содержание Ni в системе Ni–SiO₂ после восстановления, мас. %; t – температура восстановления, d – средний размер Ni-кристаллов, нм; NiO · H₂O и Ni(OH)₂ · H₂O – оксидный и гидроксидный предшественники соответственно.

Для определения фазового состава и дисперсности образцов использовали рентгенографический метод. Средний размер частиц оксида никеля и металлического никеля вычисляли по уравнению Шеррера, используя полуширину дифракционных линий (200), (111). Рентгенограммы были сняты на дифрактометре URD-63 (CuK α -излучение, λ = 0.15418 нм) с графитовым монохроматором с использованием кремния в качестве внутреннего стандарта. Электронно-микроскопические исследования образцов проводили с использованием трансмиссионного электронного микроскопа JEM-2010.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования характера взаимодействия между поверхностью оксида никеля и кремнезем-



Рис. 1. ТПВ-профиль, полученный при восстановлении чистого NiO. Скорость нагрева 0.1 К/мин, масса образца 6 мг, расход смеси 30 см³/мин.

ной пленкой, образующейся при конденсации гидролизованного тетраэтоксисилана, была приготовлена серия из шести образцов с различным содержанием кремнезема. Эти образцы были восстановлены в термопрограммируемом режиме. Результаты представлены на рис. 1, 2 и в таблице. При восстановлении свободного от кремнезема высокодисперсного оксида никеля (рис. 1) наблюдаются два пика поглощения водорода с максимумами при 225 и 263°C. Следует отметить, что первый пик наблюдается только при восстановлении NiO, полученного при температурах ниже 400°C. По данным Mile [3] этот эффект связан с переходом Ni₂O₃ в NiO. Присутствие подобных нестехиометрических видов в низкотемпературной записи никеля также отмечали и другие исследователи [10].

Сам процесс перехода Ni²⁺ в Ni⁰ начинается примерно с 240°C и протекает в очень узкой области температур, полностью заканчиваясь уже при 255°C. Несмотря на низкую температуру восстановления, средний размер никелевых кристаллитов увеличивается по сравнению с исходными оксидными частицами (3–4 нм) на порядок и достигает 44 нм. Анализируя ТПВ-профиль, полученный при восстановлении NiO, содержащего 5% кремнезема (рис. 2), отметим, что даже такая небольшая добавка SiO₂ приводит к существенно смещению температуры восстановления в более высокую область (350°C), а также к уширению пика поглощения водорода. При этом, значительно уменьшается средний размер никелевых кристаллитов: от 44 до примерно 10 нм. При дальнейшем увеличении содержания кремнезема (10, 20 и 34 мас. %) эта тенденция сохраняется, хотя уже и не так выражена.

Минимальный средний размер никелевых частиц, которого удается достигнуть, составляет 5.5 нм (рис. 3). Таким образом видно, что при увеличении содержания кремнезема в системе, стабилизирующая способность кремнеземных пленок растет, и первоначальные частицы оксида никеля спекаются при восстановлении менее, чем в 2 раза. Такое поведение можно описать следующей простой схемой: исходный гидроксид, а после его разложения и оксид никеля, состоят из первичных частиц размером 2–4 нм, упакованных в плотные, вторичные агрегаты. При смешении никелевого предшественника с гидролизатом, молекулы последнего не могут проникнуть внутрь вторичных агрегатов и при высыхании растворителя конденсируются на их внешней поверхности, т.е. при увеличении содержания полисилоксанов в растворе увеличиваются равномерность и толщина полисилоксановой, а затем кремнеземной пленки, которая все надежнее изолирует вторичные агрегаты друг от друга, ограничивая процесс спекания их внутренним прост-

ранством. Образование объемных соединений силикатного типа в нашем случае маловероятно, так как взаимодействие между двумя твердыми фазами при отсутствии высокотемпературной прокалики может быть только поверхностным. Логично было бы предположить, что дальнейшее увеличение содержания кремнезема в системе привело бы к улучшению изоляции восстанавливаемых металлических частиц, или по крайней мере перестало бы влиять на процесс восстановления. Однако, если рассмотреть ТПВ-профили систем в которых содержание кремнезема превышает 34%, т.е. 52 и 80%, то можно отметить аномальную с точки зрения представленной выше модели, тенденцию. В области кривой ТПВ, соответствующей превращению оксидных видов в Ni^0 , все отчетливее проявляются два максимума: первый как и прежде в области 300–400°C, а второй начинает формироваться в области 400–500°C. В системе с содержанием кремнезема 80% вид второго пика очень напоминает восстановление чистого оксида никеля. Следует отметить, что если процесс подъема температуры остановить после 400°C, то происходит самопроизвольное восстановление оставшихся оксидных видов. При этом, несмотря на относительно низкую температуру восстановления, средний размер металлических частиц увеличивается до 14 нм. Таким образом, можно прийти к парадоксальному выводу, что 80% кремнезема, введенного в систему, хуже защищают никелевые частицы от спекания, чем 5%.

Для того, чтобы исследовать, как влияет химическая природа поверхности предшественника на взаимодействие между ним и полисилоксановой пленкой, были проведены эксперименты, где в качестве предшественника никеля использовался его гидроксид. Тенденция поведения систем, в зависимости от содержания в них кремнезема, сохраняется (рис. 4, таблица), хотя характер профилей несколько изменился. Размер восстановленных никелевых частиц в образцах соответствует размеру частиц в никель-кремнеземных системах с аналогичным содержанием кремнезема, приготовленных с использованием оксида никеля в качестве предшественника. Таким образом, принципиальной разницы во взаимодействии полисилоксановых молекул с гидроксидом или оксидом никеля нет.

Природа выявленного эффекта пока не ясна. Можно предположить, что при смешении компонентов, в зависимости от содержания кремнезема в системе меняется стехиометрический состав поверхностного силиката и, следовательно, температура его разложения, однако маловероятно, что при этом образуются прочные химические связи $\equiv Si-O-Ni-O-Si \equiv$, которые кардинальным

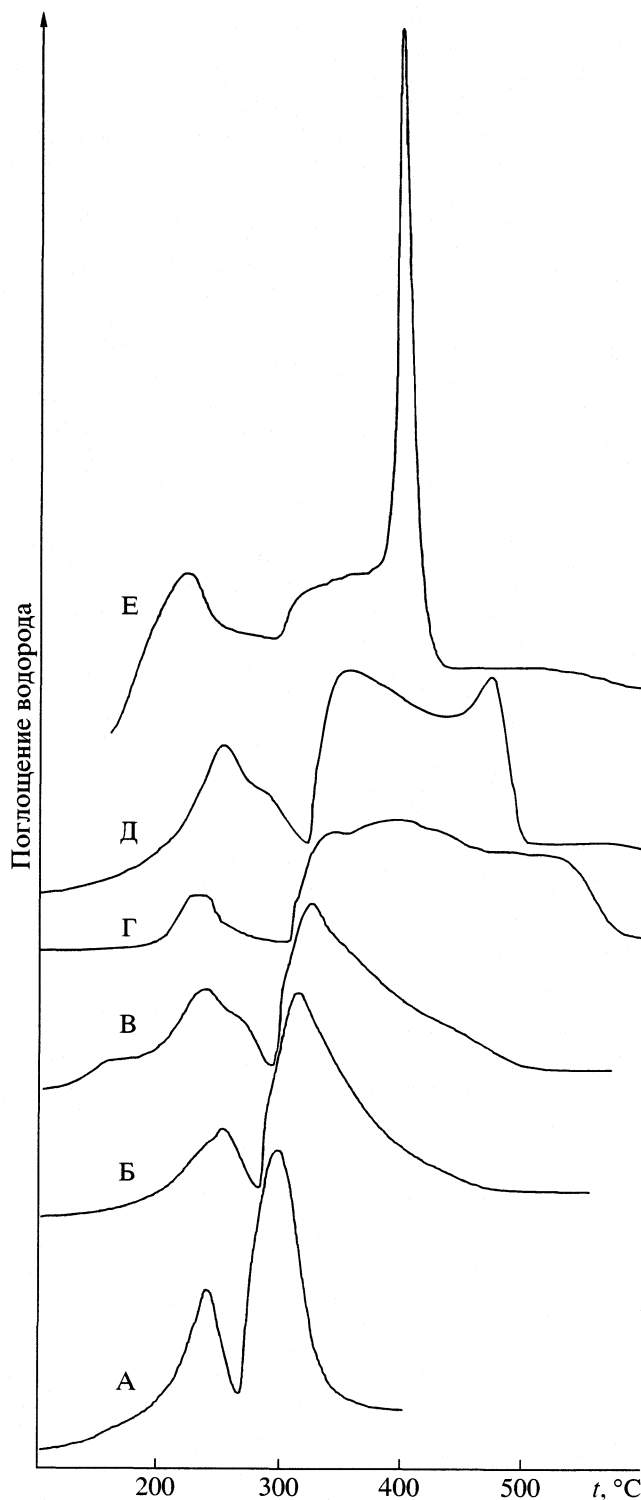


Рис. 2. ТПВ-профиль, полученный при восстановлении NiO/SiO_2 -систем; скорость нагрева 5 К/мин, масса образцов 6 мг, расход смеси $30 \text{ см}^3/\text{мин}$; содержание кремнезема: 5 (А), 10 (Б), 20 (В), 34 (Г), 52 (Д), 80% (Е).

образом способны влиять на восстановление систем. Введение гидролизата в поры предшественника никеля осуществляется в спиртовой среде,

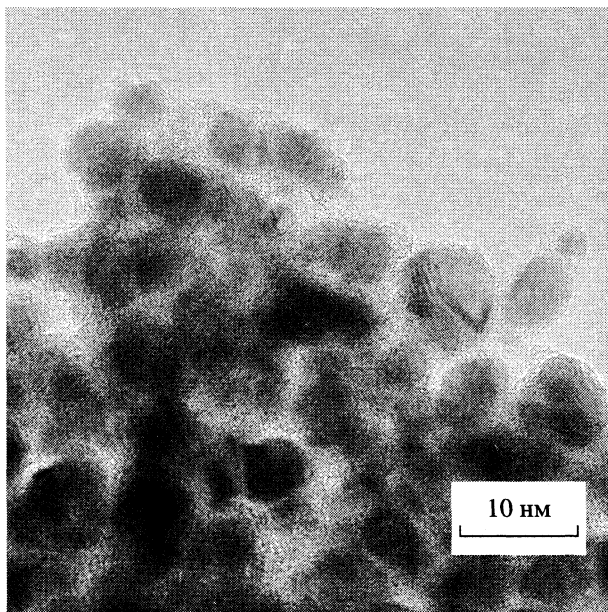


Рис. 3. Никель-кремнеземная система с содержанием кремнезема 34 мас. %.

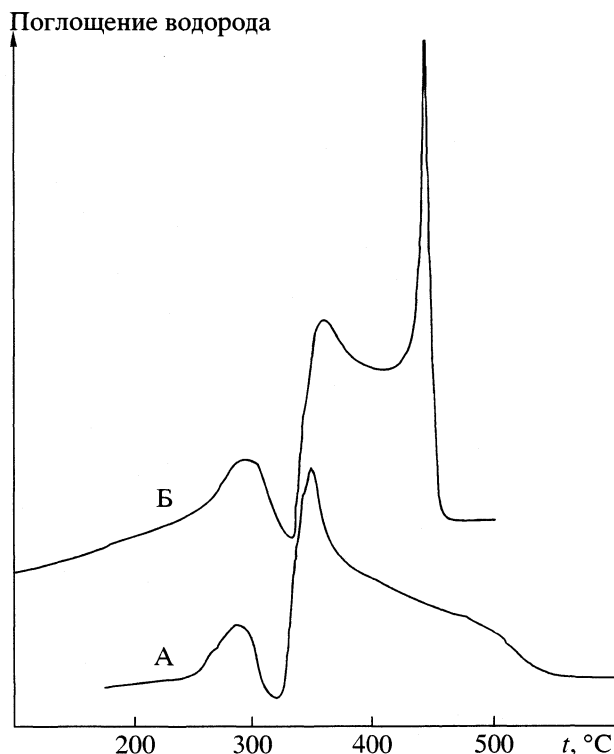


Рис. 4. ТПВ-профили, полученные при восстановлении $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$ -систем. Скорость нагрева 5 К/мин, масса образцов 6 мг, расход смеси $30 \text{ см}^3/\text{мин}$; содержание кремнезема: 34 (А), 56% (В).

при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$, в течение короткого времени. Все эти факторы не способствуют образованию стойких силикатов. Скорее всего, подобные соединения могут возникнуть уже в процессе восстановления, на разных его этапах, когда при взаимодействии водорода и оксида никеля появляется вода.

Наши попытки исследовать системы, обработанные в водороде при температурах $400\text{--}450^\circ\text{C}$, при помощи рентгенографии не дали объяснения найденному феномену, так как на рентгенограммах образцов наблюдались только пики, относящиеся к никелю и к его оксиду, соотношение которых зависело от температуры, при которой было прервано восстановление. Никаких других пиков обнаружено не было. Это говорит о том, что соединения между кремнеземными пленками и никелевыми частицами имеют поверхностный, а не объемный характер. Преварительное изучение образцов методом ИК-спектроскопии также пока не позволяет надежно идентифицировать химические связи, ответственные за различный характер восстановления образцов, отличающихся содержанием кремнезема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дзисько В.А. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 348 с.
2. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 258 с.
3. Mile B., Stirling D., Zammit M.A. et al. // J. Catal. 1988. V. 114. P. 217.
4. Hemans L.M., Geus J.W. // Preparation of Catalysts II / Ed. by B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs, G. Poncelet. Amsterdam: Elsevier, 1979. P. 113.
5. Coenen J.W.E. // Appl. Catal. 1989. V. 54. P. 65.
6. Burattin P., Che M., Louis C. // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. P. 10482.
7. Ермаков Д.Ю., Ермакова М.А., Кувшинов Г.Г. // Российский патент № 2126718. 1999. Институт катализа им. Борескова.
8. Ермакова М.А., Ермаков Д.Ю., Кувшинов Г.Г., Плясова Л.М. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 5. С. 791.
9. Ermakova M.A., Ermakov D.Yu., Kuvshinov G.G., Plyasova L.M. // J. Catal. 1999. V. 187. P. 77–84.
10. Носкова С.П. Влияние способа приготовления на формирование активной поверхности никелевых катализаторов: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа, 1975.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 535.34:541.64:541.65

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ФЕНИЛИРОВАННЫХ ПОЛИФЕНИЛЭТИНИЛЕНОВ

© 2002 г. О. П. Иванова*, И. В. Клименко*, М. Л. Кештов**, Т. С. Журавлева*

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

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

Поступила в редакцию 11.07.2001 г.

Экспериментально исследованы оптические и электрические характеристики растворов и пленок пяти новых фенилированных полифенилэтиниленов (ФПФЭ). Получены спектры поглощения и фотолюминесценции. Для ФПФЭ в растворах определен квантовый выход фотолюминесценции (ϕ) (в качестве эталона выбран *p*-терфенил, растворенный в циклогексане). В двух соединениях обнаружены большие значения ϕ : 0.95 и 0.41. Отмечено, что положение максимумов спектров поглощения ~300 нм и структура мономерных звеньев ФПФЭ указывают на отсутствие во всех соединениях сплошного π -сопряжения. Найдено, что пленки ФПФЭ обладают большим удельным сопротивлением ~10¹⁵ Ом см и небольшими значениями диэлектрической проницаемости (2.6–3).

Наличие интенсивной фотолюминесценции в сочетании с хорошими пленкообразующими свойствами и небольшими значениями диэлектрической проницаемости делают ФПФЭ перспективными для использования в структурах светоизлучающих диодов. Возможность использования проводящих полимеров в структурах светоизлучающих диодов (LED) вызвала новый интерес к их исследованиям и стимулировала синтез новых макромолекул с сопряжением в основной цепи. В настоящей работе изучены оптические и электрические свойства новых ФПФЭ, полученных по реакции Дильса–Альдера. Полимеры такого типа выделяются своей хорошей растворимостью в обычных органических растворителях и хорошими пленкообразующими способностями в сочетании с высокой термостабильностью и низкой диэлектрической проницаемостью [1]. Кроме того, для полифениленов с тройной связью в основной полимерной цепи характерно наличие интенсивной фотолюминесценции [1–5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химические структурные формулы исследованных соединений приведены на рис. 1. Синтез соединений 1–5 был осуществлен взаимодействием *бис*-этинилов с *бис*-(трифенилциклопентадиен)ариленами по реакции Дильса–Альдера. Подробное описание синтеза и результатов физико-химических исследований дано в [1].

Оптические исследования (спектры поглощения и люминесценции) выполнены для жидких растворов и пленок. Пленочные образцы получали из растворов исходных соединений 1–5 в хлороформе несколькими способами: толстые плен-

ки – путем наливания раствора в специальный стакан с дном из целлофана, тонкие пленки – простым поливом раствора на стекло с проводящим слоем SnO₂ или на кварцевое стекло, очень тонкие пленки – поливом раствора на кварцевое стекло, закрепленное на роторе центрифуги в специальном держателе. В первом случае стакан с раствором помещали в сушильный вакуумный шкаф, раствор выдерживали при 100–120°C в течение суток. В последних двух случаях пленки выдерживали под тягой в течение нескольких часов и досушивали в вакууме на вакуумном посту ВУП-5А. Толщину толстых пленок измеряли микрометром, ее величина варьировалась в пределах нескольких десятков микрон; толщину тонких пленок определяли емкостным методом с помощью измерителя Е7-8 (~1 мкм); толщины очень тонких пленок (≤ 0.1 мкм) определяли оптическим методом.

Электронные спектры поглощения и фотолюминесценции регистрировали на приборах Beckman DU-7 и Hitachi-850, соответственно. Квантовые выходы фотолюминесценции полимеров в растворах определяли с помощью эталона по методике, описанной в [6]. В качестве эталона использовали *p*-терфенил в циклогексане [7].

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) производили в ячейках сэндвичевого типа с помощью цифрового электрометра TR8652 с встроенным источником стабилизированного постоянного напряжения. В ряде случаев дополнительно использовали стабилизатор напряжения постоянного тока П4105. Все измерения ВАХ выполняли при температуре ~20°C в вакууме. Для определения энергии активации темновой проводимости использовали криогенную технику

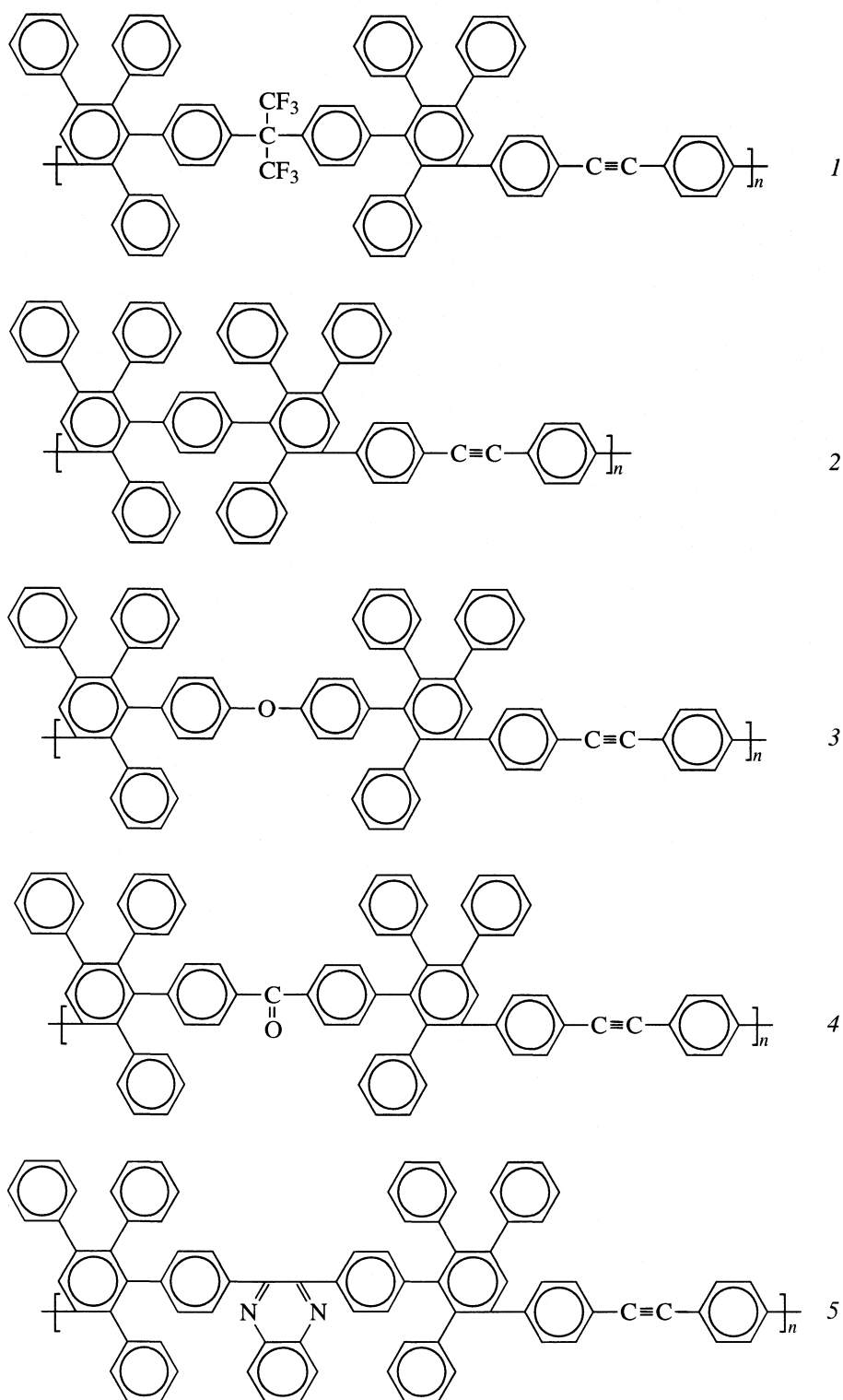


Рис. 1. Химическая структура фенилированных полифениленэтиниленов 1–5.

фирмы “Laybold”, позволяющую производить измерения в температурном диапазоне от 10 до 300 К. Для исследований электрических характеристик толстых пленок оба электрода из Cu наносили ва-

куумным испарением на посту ВУП-5А, в тонких пленках одним электродом служил проводящий слой SnO_2 на стекле, а второй электрод из Cu наносили вакуумным способом. Измерения диэлек-

трической проницаемости ϵ' производили на приборе Е7-8 (рабочая частота 1 кГц).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронные спектры. На рис. 2 приведены оптические спектры поглощения растворов соединений 1–5 в хлороформе. Все спектры очень похожи и характеризуются максимумом при 304 нм для соединения 3, а для остальных соединений – при 315–317 нм. Спектр 5 уширен и имеет плечо в длинноволновой области. Полимеры 2, 4 и 5 состоят из мономерных звеньев, формально обладающих π -сопряжением. В мономерах соединений 1 и 3 это формальное сопряжение прерывается из-за присутствия углерода в состоянии sp^3 -гибридизации и кислорода в состоянии sp^2 -гибридизации соответственно.

Есть и другая причина прерывания π -сопряжения, общая для всех соединений. Мономерные звенья полимеров содержат много фенильных колец с фенильными заместителями. Из-за стерических препятствий в такой структуре нарушается компланарность расположения соседних фенильных колец и, как следствие, нарушается π -сопряжение в полимерной цепи. Совпадение спектров поглощения на рис. 2 и положение максимумов спектров в области 300 нм также свидетельствует о нарушении сплошного сопряжения в полимерной цепи. В полимерах с сопряжением положение максимума обычно находится при ~ 500 нм (~ 2.5 эВ). Спектры поглощения пленок подобны спектрам поглощения растворов, но сдвинуты в длинноволновую область на 4–19 нм (таблица). Подобные сдвиги обычно наблюдаются и для других молекул при переходе в твердую фазу.

На рис. 3 приведены спектры фотолюминесценции, нормированные к максимальной интенсивности свечения, для растворов соединений 1, 4 и 5 в хлороформе при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 310$ нм. Спектры фотолюминесценции соединений 1–3 в растворе практически совпадают, поэтому на рис. 3 представлен только один спектр. Положение максимумов интенсивности свечения (λ_{max}) и величины стоксовых сдвигов ($\Delta\lambda_{\text{st}}$) указаны в таблице. Соединения 1, 2 и 4 обладают сравнительно небольшим стоксовым сдвигом, что указывает на слабое взаимодействие электронных возбуждений с колебательными состояниями в материале. Этот факт особенно важен при формировании структур LED, так как такие взаимодействия могли бы привести к дополнительному нагреву материала. Спектры фотолюминесценции пленок, так же как и спектры поглощения, сдвинуты в длинноволновую область, но величина этого сдвига значительно больше и находится в пределах 30–80 нм (таблица). Значения $\Delta\lambda_{\text{st}}$ для

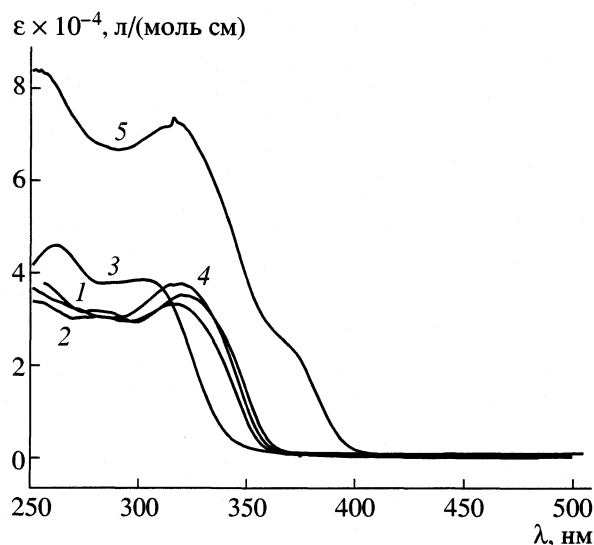


Рис. 2. Спектры оптического поглощения соединений 1–5 в хлороформе.

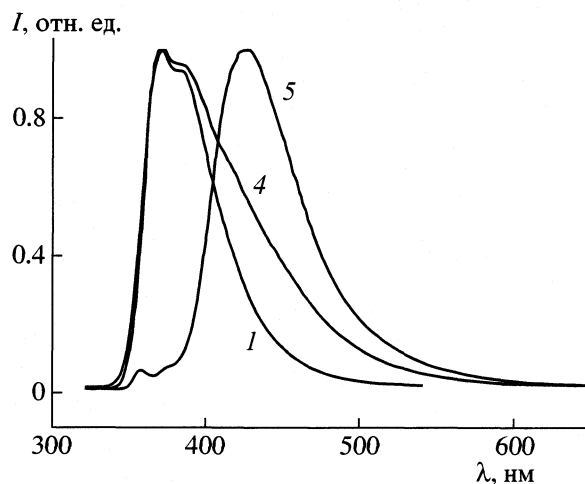


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции, нормированные к максимальной интенсивности, растворов соединений 1, 4, 5 в хлороформе ($\lambda_{\text{exc}} = 310$ нм).

всех пленок, кроме пленки соединения 3, значительно превышают соответствующие значения для растворов.

Для растворов с низкой концентрацией полимера определяли значения квантового выхода фотолюминесценции ϕ (таблица) по методу [6]. В качестве эталона использовали *p*-терфенил в циклогексане. Согласно [7], абсолютный квантовый выход фотолюминесценции *p*-терфенила в растворе равен 0.93. Как следует из таблицы, наибольшее значение $\phi = 0.95$ получено для соединения 5, обладающего наиболее жесткой структурой. Значительное, более чем на два порядка, уменьшение ϕ в случае соединения 4 связано, по-

Положение максимумов ($\lambda_{\max}$, нм) в оптических спектрах поглощения (I) и фотолюминесценции (II), при $\lambda_{\text{exc}} = 310$ нм, значения стоксовых сдвигов ($\Delta\lambda_{\text{st}}$, нм), длинноволнового смещения $\lambda_{\max}$ в пленках ($\lambda_{\max, f}$, нм) по отношению к растворам ($\lambda_{\max, s}$, нм), квантовых выходов в растворах (ϕ) и диэлектрической проницаемости (ϵ') для полимеров 1–5

Соединение	Растворы			Пленки			$\lambda_{\max, f} - \lambda_{\max, s}$		ϕ	ϵ'
	$\lambda_{\max}$		$\Delta\lambda_{\text{st}}$	$\lambda_{\max}$		$\Delta\lambda_{\text{st}}$	I	II		
	I	II		I	II		I	II		
1	317	369	52	328	420	92	11	51	0.410	2.60
2	317	370	53	326	410	89	4	40	0.270	2.93
3	304	376	72	323	405	82	19	29	0.280	2.96
4	315	372	57	321	450	129	6	78	0.006	3.06
5	316	423	107	326	458	137	5	35	0.950	2.90

видимому, с присутствием C=O группы, являющейся тушителем люминесценции.

Квантовый выход фотолюминесценции измерили только для ФПФЭ в растворах. Корректное сравнение ϕ в разных образцах возможно только при одинаковых условиях возбуждения и регистрации свечения, что реализуется при слабом поглощении возбуждающего света (оптическая плотность D образца на длине волны λ_{exc} должна быть $\leq 10^{-2}$). Чтобы получить условие “слабого” поглощения в пленках, их толщина должна быть порядка нескольких десятков нм. Существуют методические трудности при работе с пленками таких толщин. В настоящей работе промоделирована ситуация с “сильным” поглощением в пленках с помощью измерений на концентрированных растворах (т.е. проверено на растворах и пленках, к чему приводит нарушение условия “слабого” поглощения). Оказалось, что качественно ситуация в растворах с большой концентрацией полимера ($\geq 10^{-5}$ моль/л) воспроизводит ситуацию в пленках. Так, в обоих случаях обнаружено наиболее интенсивное свечение в соединении 1 и наиболее слабое свечение – в соединении 5 для растворов и соединении 4 для пленок, что существенно отличается от значений квантовых выходов, определенных для слабых растворов (таблица). В итоге в настоящей работе определения ϕ на пленках не были выполнены. При переходе к твердой фазе, по-видимому, квантовый выход уменьшается, однако полученные высокие значения ϕ для соединений 1 и 5 в жидкой фазе делают их перспективным материалом для использования в структурах LED.

Электрические характеристики. Значения диэлектрической проницаемости ϵ' , полученные из емкостных измерений с помощью формулы плоского конденсатора, приведены в таблице. Эти значения находятся в пределах 2.6–3.1 и близки к соответствующим величинам других фенилированных полифениленов [1, 3–5].

В слабых электрических полях $\sim 10^4$ В/см вольт-амперные характеристики для пленок соединений 1–5 следуют закону Ома. Определенные нами значения удельного сопротивления ρ оказались очень большими $\sim 10^{15}$ Ом см. Такие большие значения ρ могут быть обусловлены как низкой концентрацией зарядов, так и их низкой подвижностью. На низкую подвижность зарядов указывает следующий эксперимент. На пленках соединения 5 быстро меняли полярность приложенного напряжения или сбрасывали напряжение до нуля и наблюдали длительную, на протяжении нескольких десятков минут, релаксацию тока. При используемых невысоких электрических полях и небольших значениях ϵ' , характерных для фенилированных полифениленов (таблица), полярность материала будет незначительна. Наблюдаемая в соединении 5 длительная релаксация тока может быть обусловлена только низкой скоростью, а, следовательно, и низкой подвижностью зарядов. Для пленок соединений 1 и 5 были выполнены температурные измерения сопротивления в области 220–300 К. Из-за малых значений темнового тока измерения ниже 220 К не производили. В указанном температурном диапазоне темновой ток следует активационному закону с энергией активации E_a равной 0.14 и 0.2 эВ для соединений 1 и 5 соответственно. Однозначных выводов о характеристиках полимеров из этих величин E_a сделать не представляется возможным.

Таким образом, в результате исследований оптических и электрических характеристик новых фенилированных полифениленэтинилинов в растворе и пленках были обнаружены соединения (1 и 5), обладающие большим квантовым выходом фотолюминесценции. Высокая излучательная способность этих полимеров в сочетании с хорошими пленкообразующими свойствами и низкими значениями диэлектрической проницаемости делает их перспективными для применения в структурах LED и в других областях электроники.

Авторы выражают благодарность К.О. Муранову за измерения спектров фотолюминесценции и С.В. Титову за помощь при оформлении статьи. Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект 872) и Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-33176, № 00-15-97334).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кеишов М.Л., Русанов А.Л., Киреев В.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 957.
2. Egbe D., Klemm E. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 12. P. 2683.
3. Li J., Pang Yi // Macromol. 1998. V. 31. № 17. P. 5740.
4. Кеишов М.Л., Русанов А.Л., Аскадский А.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2001. Т. 43. № 3. С. 399.
5. Кеишов М.Л., Русанов А.Л., Хохлов А.Р. и др. // Там же. Б. 2001. Т. 43. № 3. С. 547.
6. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968.
7. Berlman I.B. Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. N. Y.-L.: Academ. Press, 1971. 473 с.

АДОЛЬФ ФЕДОРОВИЧ ВОРОБЬЕВ (К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

Исполнилось 70 лет со дня рождения известного химика, заведующего кафедрой общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, доктора химических наук, профессора Адольфа Федоровича Воробьева.

А.Ф. Воробьев родился 23 октября 1931 г. в Воронеже. В 1949 г. поступил на химический факультет Воронежского государственного университета. Свою дипломную работу А.Ф. Воробьев выполнял на кафедре физической химии МГУ. В 1954 г. после окончания с отличием университета А.Ф. Воробьев остается работать на кафедре физической химии МГУ.

В 1958 г. А.Ф. Воробьевым защищена кандидатская диссертация “Определение энтальпий образования тетрафторидов углерода и кремния”, а в 1971 г. – докторская диссертация по теме “Исследование в области термохимии разбавленных растворов электролитов”. В 1977 г. профессор А.Ф. Воробьев возглавил кафедру общей и неорганической химии МХТИ им. Д.И. Менделеева. Одно из основных направлений его научной деятельности – изучение термохимических характеристик различных процессов на оригинальных прецизионных калориметрах, которые были разработаны и сконструированы под его непосредственным руководством. Им были впервые изучены термохимические характеристики ряда наиболее важных ионов, а также образованных ими соединений, определены энтальпии образования ионов в бесконечно разбавленных растворах и получены их важные термодинамические константы.

А.Ф. Воробьевым разработаны принципы подхода к расчету энтальпий образования ионов в неводных растворах, и впервые рассчитаны величины энтальпий образования ионов в ряде бесконечно разбавленных неводных растворов. Предложенный подход к определению энтальпий образования электролитов, как в состоянии растворов, так и в твердом состоянии, был использован по инициативе профессора А.Ф. Воробьева в работе по подготовке первого в Советском Союзе фундаментального справочника термодинамических констант веществ (Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. В 10-ти томах, 16 выпусках. М.: Изд-во АН СССР. 1965–1972).

А.Ф. Воробьевым был предложен, развит и проиллюстрирован на экспериментальном мате-

риале строгий метод корреляции величин энтальпий растворения солей в различных растворителях, энтальпии их сольватации на основе расчета разностей в энтальпиях переноса ионов из растворителя в растворитель. Этот метод существенно сокращает объем необходимого эксперимента, позволяет получать указанные выше характеристики неводных растворов с использованием в качестве опорных величин термохимических характеристик водных растворов и наиболее надежных величин энтальпий переноса ионов для данной пары растворителей.

Профессор А.Ф. Воробьев является автором более 500 научных трудов, опубликованных в нашей стране и за рубежом.

А.Ф. Воробьев – замечательный педагог, его лекции по неорганической и общей химии, термохимии, теоретическим основам химии всегда интересны и увлекательны. Созданное в 1994 г. под его непосредственным руководством и при самом активном участии химико-педагогическое отделение РХТУ впервые за всю историю Менделеевки стало готовить химиков-педагогов-исследователей.

Профессор А.Ф. Воробьев был награжден многими наградами и отмечен почетными званиями: нагрудным знаком Министерства образования РФ “За успехи в педагогической работе” (1981 г.), медалью “25 лет космической эры” за исследования термодинамических характеристик ракетных топлив и за работу в качестве члена редсовета фундаментального справочника “Термические константы веществ” (1982 г.), медалью “В память 850-летия г. Москвы” (1997 г.).

В 1995 г. А.Ф. Воробьев был избран академиком Международной академии наук Высшей школы, в 1996 г. – академиком Международной академии творчества, в том же году ему присвоено почетное звание “Заслуженный деятель науки Российской Федерации”. В 1998 г. решением Международного биографического центра в Кембридже (Великобритания) профессору А.Ф. Воробьеву присвоено почетное звание “Выдающийся человек XX века” за вклад в калориметрию, термохимию и термодинамику с вручением почетного диплома и большой серебряной медали.

Коллеги и друзья поздравляют Адольфа Федоровича Воробьева с юбилеем и желают ему крепкого здоровья, счастья, и удачи во всех начинаниях.

**РЕЦЕНЗИЯ НА КНИГУ ДЖ. БАРТЕЛЯ, Х. КРЕНКЕ И В. КУНЦА
“ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.
СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ” (J.M.G. Barthel, H. Krenke, W. Kunz.
Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. Modern Aspects. Darmstadt;
Steinkopff; New York: Springer. 1998. 408 p.)**

После долго перерыва появилась и уже получила заслуженное признание за рубежом новая монография о строении и свойствах жидких растворов электролитов – пятый том серии “Topics in Physical Chemistry”, написанный известными немецкими учеными. Нельзя сказать, что рассматриваемое направление исследований составляет какую-либо новую область знания. Основы теории растворов вошли в курсы и учебники физической химии. Обычно именно это создает иллюзию, что данный раздел науки является вполне законченным. На самом деле он относится к интенсивно развивающейся области исследований. Проводятся международные конференции, публикуется большое число статей и обзоров, имеются разделы в книгах смежного профиля. В то же время последние монографии по указанной теме были опубликованы в 70–80-е годы. Они отражали итоги предыдущего этапа. С тех пор интенсивное исследование разных растворителей и неводных растворов, новые экспериментальные физические методы, достижения компьютерного моделирования (методы молекулярной динамики и Монте-Карло) и развитие аналитической теории существенно увеличили наши знания в этой междисциплинарной области науки (особенно в случае концентрированных растворов). Все названные вопросы подробно рассмотрены в рецензируемой книге, написанной совместно экспериментаторами и теоретиками.

Анализ строения и свойств растворов электролитов проводится на четырех уровнях. Первый уровень представляет макроскопические свойства, такие как плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость, транспортные характеристики и др. Связанные с ним термодинамические методы (не зависящие от молекулярных моделей) дают качественную информацию о структуре и межмолекулярных взаимодействиях в растворах. На втором уровне растворитель рассматривается как непрерывная среда с определенной диэлектрической проницаемостью. Интерес сфокусирован на микроскопическом поведении растворенных частиц и ион-ионных корреляциях. Для анализа используются как теоретические (среднесферическое и гиперцепное приближение, компьютерные рас-

четы, разного рода структурные модели), так и прямые экспериментальные методы (малоугловое нейтронное и рентгеновское рассеяние, спектроскопия, включающая ИК- и микроволновый диапазон). Третий уровень вводит равноправное микроскопическое рассмотрение растворенного вещества и растворителя, включающее экспериментальные исследования структуры растворителей, сольватации и ионной ассоциации (ионные пары, комплексы, агрегаты). Методы компьютерного эксперимента наряду с аналитической теорией учитывают взаимодействия ион–ион, ион–растворитель и растворитель–растворитель в широком интервале концентраций. На четвертом уровне рассматриваются квантово-химические аспекты взаимодействия частиц в растворе, имеющие принципиальное значение для вопросов, связанных с третьим уровнем описания системы. К сожалению, они пока мало что дают для рассмотрения макроскопических термодинамических свойств.

В шести главах книги подробно анализируется имеющийся экспериментальный и теоретический материал. Глава 1 посвящена общему описанию процессов сольватации и ассоциации, дана классификация растворителей. Они также содержат основные уравнения и определения, использующиеся в последующих главах. Глава 2 в феноменологическом приближении описывает транспортные и релаксационные явления, приводит данные о структуре и динамике растворов электролитов и растворителей, полученные из высокочастотных диэлектрических и ультразвуковых измерений. В главе 3 дается ответ на вопрос, как свойства растворов солей в случае низких и средних концентраций могут быть представлены с помощью простых, но физически хорошо обоснованных моделей. Согласие между экспериментом и расчетом показывает, что большое число самых разных свойств растворов может быть понято с использованием небольшого числа базисных данных, общих для разных систем.

В главе 4 “На пути к высоким концентрациям. Описание равновесных свойств” даны основы статистической теории растворов электролитов

и представлена теория пространственных корреляционных функций для описания избыточных свойств многокомпонентных систем. Глава 5 иллюстрирует современные методы в области теории и компьютерных расчетов на третьем уровне исследования. Элементарные взаимодействия частиц рассматриваются для подсистем, состоящих из ионов, полярных молекул и их смесей. Результаты эксперимента, теории и компьютерного моделирования сравниваются между собой. Последняя 6 глава рассматривает использование современных концепций статистической физики для описания транспортных процессов в приближениях, сформулированных в предыдущих главах. В конце книги имеется приложение, которое представляет

20 таблиц и ряд рисунков, где суммированы новые экспериментальные данные о свойствах растворителей (электропроводность, диэлектрическая проницаемость, параметры Питцера и др.). Библиография дана в конце каждой главы (всего около 1000 ссылок).

Книга представляет большой интерес для широкого круга специалистов в области физической и структурной химии, электрохимии, молекулярной физики и биологии, а также для преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в указанной области.

А.К. Лященко

Сдано в набор 22.10.2001 г.

Подписано к печати 01.02.2002 г.

Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24,0

Усл. кр.-отг. 9,4 тыс.

Уч.-изд. л. 24,9

Бум. л. 12,0

Тираж 385 экз.

Зак. 5672

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,

Отделение общей и технической химии РАН

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6