

Том 76, Номер 5

ISSN 0044-4537

Май 2002



# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

*Российская академия наук*

# **ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

том 76 № 5 2002 Май

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,  
Г.Ф. Воронин, В.В. Громов (*заместитель главного редактора*),  
В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.А. Лопаткин, В.В. Лунин,  
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский,  
Н.Ф. Степанов (*ответственный секретарь*), Р.З. Сагдеев,  
М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,  
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, 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 5, 2002

---

---

Доминирующая роль конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в формировании концентрационных пределов распространения пламени <i>В. В. Азатян, И. А. Болодян, В. Ю. Навцеля, Ю. Н. Шебеко</i>	775
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

---

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

О температуре Дебая <i>М. Н. Магомедов</i>	785
Поверхностные свойства расплавов системы $\text{LiCl}-\text{UCl}_3-\text{UCl}_4$ <i>С. Ф. Катъшев, В. Н. Десятник</i>	789
Фазовые равновесия в тройных системах с полиморфизмом твердых фаз переменного состава <i>К. А. Халдоянц</i>	795
Раскрытие и анализ неопределенных форм в критической точке чистого вещества <i>А. В. Троценко</i>	800
Расчет термодинамических параметров малоконцентрированных бинарных твердых растворов замещения <i>Л. А. Большов, В. Н. Сулов</i>	805
Взаимосвязь изменения химической жесткости реагентов и термодинамических функций химической реакции <i>С. Г. Гагарин</i>	810
Моделирование фазовых равновесий в системах вода-гелий и вода-неон <i>В. И. Косяков, В. А. Шестаков</i>	815
Химические равновесия в газовой фазе системы Ge-I <i>Л. Н. Зеленина, А. А. Титов, В. А. Титов, Т. П. Чусова</i>	820
Давление насыщенного пара и энтальпии испарения некоторых алкил-трет-алкиловых эфиров, $\text{C}_8$ и $\text{C}_9$ <i>Р. М. Варущенко, Ч. А. Айткеева, А. И. Дружинина, Ю. А. Мышенцева, Л. Л. Пащенко</i>	824
Термодинамические и электрические свойства ксерогелей $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ <i>В. Л. Волков, Г. С. Захарова</i>	829

---

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика термического разложения гипохлорита натрия в водных растворах при различной кислотности среды <i>В. П. Хейдоров, Ю. А. Еришов, О. А. Зябкина, В. В. Горбатов</i>	834
Кинетика и механизм алкоголиза симметричных замещенных дифенилмочевин <i>С. Н. Мантров, А. Л. Чимшкян</i>	838
Кинетика окисления персульфида железа (II) (пирита) в растворах пероксида водорода <i>А. Е. Соболев, В. И. Луцки, Ю. М. Поташиников</i>	842

---

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Распределение водорастворимых мономеров в водно-толуольной системе и их влияние на физико-химические свойства системы <i>Р. С. Арутюнян, Дж. Д. Григорян, Г. С. Симонян, С. А. Апоян, В. В. Григорян, М. В. Григорян, Н. М. Бейлерян</i>	846
Термодинамические характеристики пересольватации ионов в водных растворах диметилформамида и диметилсульфоксида <i>В. И. Парфенюк</i>	851

Влияние чисел гидратации ионов в водных растворах электролитов на энергии активации молекулярных движений по данным ЯМР-релаксации <i>Н. А. Мельниченко, А. В. Бажанов, А. С. Куприянов</i>	858
Вязкость, скорость ультразвука и особенности структуры в системе вода–изопропанол–ацетон <i>Г. М. Дакар, О. В. Гринева</i>	862

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Моделирование диффузии молекул в жидкостях с учетом вращательных степеней свободы <i>А. А. Дубровин, В. Я. Рудяк, Г. В. Харламов</i>	868
Электронная релаксация в водных и водно-глицериновых растворах нитрата гадолиния <i>Г. П. Вишневецкая, Е. Н. Фролова, А. Р. Фахрутдинов</i>	874
Строение молекулы и термодинамические свойства гексафторизопропанола <i>Ю. С. Ежов, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов</i>	883

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбционные свойства фуллеренсодержащих материалов <i>В. В. Самонин, Е. А. Маракулина</i>	888
Триангуляция системы $MgO-Al_2O_3-H_2O$ , механизм гидратации алюминатов магния и дегидратации их гидратов <i>М. К. Алдабергенев, Г. Т. Балакаева, Г. Т. Кокибасова</i>	893
Полимеризация диацетиленового спирта и его смеси с диацетиленовой кислотой в пленках Ленгмюра–Блоджетт <i>А. С. Алексеев, И. Н. Домнин, Х. Лемметюйнен, В. А. Милляев, А. А. Никитенко</i>	898
Термодинамические характеристики сорбции спиртов на хитозане <i>О. А. Колядина, К. Ю. Муринов, Ю. И. Муринов</i>	905
Теплоты адсорбции олеата натрия из водных растворов на поверхности магнетита <i>А. В. Блинов, А. Г. Рамазанова, В. В. Королёв</i>	909
Адсорбция алифатических спиртов на мицеллах додецилсульфата натрия из данных о тушении флуоресценции <i>Е. Е. Заев, Г. В. Мельников, С. Н. Штыков, Л. С. Штыкова</i>	912

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Коэффициенты распределения бензола, дифенила и 4,4'-дипиридила между подвижной водно-ацетонитрильной фазой и неподвижными нитрильной и углеродной фазами <i>Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков</i>	915
Связь структуры производных 1,4-диазабутадиена-1,3 с их удерживанием в высокоэффективной жидкостной хроматографии <i>Н. П. Макаренко, Т. И. Куликова, В. К. Черкасов, Я. И. Яшин</i>	921
Связь строения замещенных цинхониновых кислот с их удерживанием в условиях обращенно-фазового варианта ВЭЖХ <i>О. Б. Григорьева, С. В. Курбатова, О. Г. Ларионов, М. Н. Земцова</i>	927
Обращенно-фазовая микроколоночная высокоэффективная жидкостная хроматография фенолов <i>О. Б. Рудаков, В. Ф. Селеменев, О. Н. Спитченко, В. В. Коновалов</i>	932
Физико-химическая интерпретация характеристик удерживания в газовой хроматографии с идеальным поведением подвижной фазы <i>С. Ю. Кудряшов, Л. А. Онучак, В. А. Даванков</i>	937

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические функции жидких <i>n</i> -алкилпропаноатов и их смесей с этанолом <i>Ю. К. Сунцов</i>	943
Фотохимическая устойчивость нифедипина в растворе KCl <i>В. А. Шаповалов</i>	946
Формирование пористых материалов из электротермофосфорных шлаков при обработке растворами кислот и щелочей <i>О. Е. Лебедева, О. И. Коцюбинская, Е. Е. Князева, А. Г. Сармурзина</i>	948
Состояние воды и ионов железа по спектрам ПМР и ЯГР природных цеолитсодержащих туфов <i>Э. Л. Зонхоева, Н. Ю. Банзаракишев, С. И. Архинчеева</i>	951
Диффузионная кинетика растворения монокристаллов иодида цезия в <i>n</i> -бутиловом спирте <i>Е. Б. Лось, Н. В. Куликова, Б. А. Куликов</i>	954
Полиэдрическое представление структуры сверхпроводящих фаз $YBa_2Cu_3O_7$ , $YBa_2Cu_4O_8$ , $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ и энтальпии их образования из простых оксидов <i>Л. А. Резницкий</i>	957

---

## ХРОНИКА

Вторая Всероссийская научно-практическая школа-семинар "Обратные задачи химии" <i>Г. М. Курамина, С. И. Спивак, С. М. Усманов</i>	959
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

---

---

# Contents

---

---

## Vol. 76, No. 5, 2002

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

---

---

- Predominant Role of the Competition between the Chain-branching and Chain-terminating Reactions in the Formation of Concentration Limits of Flame Propagation  
*V. V. Azatyan, I. A. Bolodyan, V. Yu. Navtsenya, and Yu. N. Shebeko* 775
- 

### CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- On the Debye Temperature  
*M. N. Magomedov* 785
- The Surface Properties of Melts in the LiCl–UCl<sub>3</sub>–UCl<sub>4</sub> System  
*S. F. Katyshev and V. N. Desyatnik* 789
- Phase Equilibria in Ternary Systems with Polymorphism of Variable-Composition Solid Phases  
*K. A. Khaldoyanidi* 795
- Resolution and Analysis of Indeterminate Forms at the Critical Point of a Pure Substance  
*A. V. Trotsenko* 800
- Calculations of the Thermodynamic Parameters of Low-Concentration Binary Substitution Solid Solutions  
*L. A. Bol'shov and V. N. Suslov* 805
- Interrelation between Reagent Chemical Rigidity Variations and Changes in the Thermodynamic Functions of Chemical Reactions  
*S. G. Gagarin* 810
- Simulation of Phase Equilibria in the Water–Helium and Water–Neon Systems  
*V. I. Kosyakov and V. A. Shestakov* 815
- Gas-Phase Chemical Equilibria in the Ge–I System  
*L. N. Zelenina, A. A. Titov, V. A. Titov, and T. P. Chusova* 820
- Saturated Vapor Pressure and Enthalpies of Vaporization of Some C<sub>8</sub> and C<sub>9</sub> Alkyl *tert*-Alkyl Ethers  
*R. M. Varushchenko, Ch. A. Aitkeeva, A. I. Druzhinina, Yu. A. Myshentseva, and L. L. Pashchenko* 824
- The Thermodynamic and Electrical Properties of (NH<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub>V<sub>9</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>31+δ</sub> · nH<sub>2</sub>O Xerogels  
*V. L. Volkov and G. S. Zakharova* 829
- 

### CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Kinetics of Thermal Decomposition of Sodium Hypochlorite in Aqueous Solutions at Various Medium Acidities  
*V. P. Kheidorov, Yu. A. Ershov, O. A. Ziyabkina, and V. V. Gorbatov* 834
- The Kinetics and Mechanism of Alcoholysis of Symmetrical Substituted Diphenylureas  
*S. N. Mantrov and A. L. Chimishkyan* 838
- The Kinetics of the Oxidation of Iron(II) Persulfide (Pyrite) in Solutions of Hydrogen Peroxide  
*A. E. Sobolev, V. I. Lutsik, and Yu. M. Potashnikov* 842
- 

### PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- The Distribution of Water-Soluble Monomers in the Water–Toluene System and Their Influence on the Physicochemical Properties of the System  
*R. S. Arutyunyan, Dz. D. Grigoryan, G. S. Simonyan, S. A. Apoyan, V. V. Grigoryan, M. V. Grigoryan, and N. M. Beileryan* 846
- The Thermodynamic Characteristics of Ion Resolution in Aqueous Solutions of Dimethylformamide and Dimethylsulfoxide  
*V. I. Parfenyuk* 851

The Influence of Ion Hydration Numbers in Aqueous Solutions of Electrolytes on the Activation Energies of Molecular Motions According to NMR Relaxation Data <i>N. A. Mel' nichenko, A. V. Bazhanov, and A. S. Kupriyanov</i>	858
Viscosity and Ultrasound Velocity in the Water–Isopropanol–Acetone System and the Special Features of Its Structure <i>G. M. Dakar and O. V. Grineva</i>	862

## STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Simulation of Molecular Diffusion in Liquids Taking into Account Rotational Degrees of Freedom <i>A. A. Dubrovin, V. Ya. Rudyak, and G. V. Kharlamov</i>	868
Electronic Relaxation in Aqueous and Water–Glycerol Solutions of Gadolinium Nitrate <i>G. P. Vishnevskaya, E. N. Frolova, and A. R. Fakhruddinov</i>	874
The Molecular Structure and Thermodynamic Properties of Hexafluoroisopropanol <i>Yu. S. Ezhov, E. P. Simonenko, and V. G. Sevast'yanov</i>	883

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Adsorption Properties of Fullerene-Containing Materials <i>V. V. Samonin and E. A. Marakulina</i>	888
Triangulation of the MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O System as Applied to the Hydration of Magnesium Aluminates and the Dehydration of Their Hydrates <i>M. K. Aldabergenov, G. T. Balakaeva, and G. T. Kokibasova</i>	893
Polymerization of a Diacetylenic Alcohol and Its Mixtures with a Diacetylenic Acid in Langmuir–Blodgett Films <i>A. S. Alekseev, I. N. Domnin, H. Lemmetyuinen, V. A. Malyaev, and A. A. Nikitenko</i>	898
Thermodynamic Parameters of the Sorption of Alcohols on Chitosan <i>O. A. Kolyadina, K. Yu. Murinov, and Yu. I. Murinov</i>	905
Heats of Adsorption of Sodium Oleate from Aqueous Solutions on the Surface of Magnetite <i>A. V. Blinov, A. G. Ramazanova, and V. V. Korolev</i>	909
Adsorption of Aliphatic Alcohols on Micelles of Sodium Dodecylsulfate as Studied by Fluorescence Quenching <i>E. E. Zaev, G. V. Mel'nikov, S. N. Shtykov, and L. S. Shtykova</i>	912

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Constants of Distribution of Benzene, Diphenyl, and 4,4'-Dipyridyl between an Aqueous–Acetonitrile Phase and Nitrile and Carbon Stationary Phases <i>N. A. El'tekova and Yu. A. El'tekov</i>	915
Relationship between the Structure of 1,4-Diaza-1,3-butadiene Derivatives and Their Retention in High-Performance Liquid Chromatography <i>N. P. Makarenko, T. I. Kulikova, V. K. Cherkasov, and Ya. I. Yashin</i>	921
Relation between the Structure of Substituted Cinchoninic Acids and Their Retention Characteristics under Conditions of Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography <i>O. B. Grigor'eva, S. V. Kurbatova, O. G. Larionov, and M. N. Zemtsova</i>	927
Microcolumn Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography of Phenols <i>O. B. Rudakov, V. F. Selemenev, O. N. Spitchenko, and V. V. Konovalov</i>	932
Physicochemical Interpretation of the Retention Characteristics in Gas Chromatography with an Ideal Mobile Phase <i>S. Yu. Kudryashov, L. A. Onuchak, and V. A. Davankov</i>	937

## SHORT COMMUNICATIONS

Thermodynamic Functions of Liquid <i>n</i> -Alkyl Propionates and Their Mixtures with Ethanol <i>Yu. K. Suntsov</i>	943
Photochemical Stability of Nifedipin Solutions <i>V. A. Shapovalov</i>	946

Preparation of Porous Materials from Electrothermophosphorous Slags by Treatment with Acidic and Alkaline Solutions. <i>O. E. Lebedeva, O. I. Kotsyubinskaya, E. E. Knyazeva, and A. G. Sarmurzina</i>	948
H-NMR and Mossbauer Spectra of Natural Zeolite-Containing Tuffs <i>E. L. Zonkhoeva, N. Yu. Banzaraksheev, and S. I. Arkhincheeva</i>	951
Diffusion Kinetics of the Dissolution of Cesium Iodide Monocrystals in <i>n</i> -Butanol <i>E. B. Los', N. V. Kulikova, and B. A. Kulikov</i>	954
Polyhedral Representation of the Structures of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ , and $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ , Superconducting Phases and Determination of the Enthalpies of Formation of These Compounds from Oxides <i>L. A. Reznitskii</i>	957

---

## CHRONICLE

The Second All-Russian Seminar on Inverse Problems in Chemistry <i>G. M. Kuramshina, S. I. Spivak, and S. M. Usmanov</i>	959
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

---

---

УДК 541.124+541.126+541.128

## ДОМИНИРУЮЩАЯ РОЛЬ КОНКУРЕНЦИИ РАЗВЕТВЛЕНИЯ И ОБРЫВА РЕАКЦИОННЫХ ЦЕПЕЙ В ФОРМИРОВАНИИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

© 2002 г. В. В. Азатян\*, И. А. Болодян\*\*, В. Ю. Навценя\*\*, Ю. Н. Шебеко\*\*

\*Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черногловка

\*\*Министерство внутренних дел России, Научно-исследовательский институт противопожарной обороны, Балашиха

Поступила в редакцию 17.09.2001 г.

На примерах горения водорода и метана в воздухе показано, что учет конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в качестве основного фактора, определяющего воспламенение и интенсивность горения, совместно с передачей выделившегося в ходе цепного горения тепла в прилегающие слои газовой смеси позволяет объяснить все особенности критических условий распространения пламени. Многие из этих закономерностей не объяснимы тепловой теорией, не учитывающей роли цепной лавины в горении при атмосферном давлении. Учет конкуренции разветвления и обрыва цепей позволяет оценить саморазогрев на нижнем концентрационном пределе.

Концентрационные пределы распространения пламени (КПРП) представляют собой одну из наиболее важных характеристик процессов горения и горючести газов. Известные до последнего времени объяснения КПРП и их особенностей учитывали в качестве фактора, определяющего режим горения при атмосферном давлении, только саморазогрев реакционной смеси (например, [1, 2]). Ограничение только тепловыми факторами приводит к серьезным затруднениям при объяснении многих важных закономерностей горения. Ниже приводятся некоторые примеры:

1. Наблюдаемая во многих случаях антибатность величин концентрационной области распространения пламени значениям мольных теплот сгорания [1]. Примером является значительно более широкая концентрационная область распространения пламени водорода по сравнению с соответствующими областями углеводородов. 2. Влияние малых примесей ингибиторов на КПРП, зависящее от химических свойств ингибитора [3]. 3. Гистерезисы концентрационных пределов, их зависимость от свойств и предыстории поверхности реактора [1, 4–7].

Обратим внимание на то, что объяснить антибатность изменения размера концентрационной области распространения пламени теплоте сгорания различным требуемым количеством кислорода на моль горючего невозможно. Так, при горении в воздухе водорода и метана даже при полном их выгорании различие требуемых количеств  $O_2$  составляет 1.5 моля на моль горючего (в пересчете на воздух – лишь 7.5 об. %). Между тем, содержа-

ние воздуха на верхних концентрационных пределах  $CH_4$  и  $H_2$  различается на 60 об. % [1, 8]. Кроме того, нижние концентрационные пределы водорода и метана одинаковы, несмотря на то, что теплота сгорания метана на 604 кДж/моль больше теплоты сгорания водорода, и что в обоих случаях имеется избыток кислорода по отношению к требуемому его количеству для полного выгорания горючего.

Отсутствие корреляции между теплотой сгорания и величиной концентрационной области воспламенения проявляется также в том, что в ряде случаев при одинаковой теплоте сгорания и равных количествах  $O_2$ , требуемых на моль горючего, КПРП различных газов существенно различаются между собой. Примером являются приведенные в таблице данные по горению этанола и этилена. При одинаковом отношении стехиометрических коэффициентов ( $\beta$ ) кислорода и горючего в расчете на образование одинаковых продуктов горения –  $H_2O$  и  $CO_2$ , а также при практически равных теплотах сгорания, КПРП этилена значительно шире, чем соответствующие пределы этанола [1, 8].

Верхние (ВКП) и нижние (НКП) концентрационные пределы, тепловые эффекты ( $Q$ ) и стехиометрические коэффициенты ( $\beta$ )  $C_2H_4$  и  $C_2H_5OH$

Горючее	$Q$ , кДж/моль	$\beta$	ВКП	НКП
$C_2H_4$	1411	3.0	32.0	3.1
$C_2H_5OH$	1409	3.0	19.0	4.3

Затруднения интерпретации КППП при учете только тепловых факторов отмечались также другими авторами. Например, в [1] признается, что модель, учитывающая только увеличение скорости теплоотвода, не продуктивна при объяснении пределов распространения пламени. В [9] утверждается, что пределы распространения определяются условиями, при которых теплопотери за счет теплопроводности или конвекции незначительны. Поэтому, допускается, что основной причиной существования предела распространения пламени является теплопотеря путем излучения продуктов горения. На этом основании рассматриваются наличие КППП, а также ненулевое значение скорости пламени на пределах. Очевидно, что в рамках этих представлений объяснить приведенные нами выше примеры “аномалий” невозможно.

Как известно, распространение, например, ламинарного пламени, представляет собой по существу послойное воспламенение реакционной смеси. Воспламенением же является нарастающее во времени, т.е. прогрессирующее самоускорение химической реакции, приводящее к большим скоростям процесса и сопровождающееся выделением энергии в виде тепла и света [2]. Известно также, что такой кинетический режим процесса может быть вызван двумя типами факторов в зависимости от характера горючего газа: один – ускоряющийся саморазогрев смеси, а другой – увеличение числа активных промежуточных частиц. Второй из этих факторов определяется разветвленно-цепным механизмом реакции [10]. Очевидно, что в силу коренного различия природы этих двух факторов различными являются также режимы горения как по условиям своего возникновения, так и по закономерностям развития процесса.

В [11] отмечалось, что воспламенение при распространении пламени определяется конкуренцией разветвления и обрыва реакционных цепей. Однако, поскольку учитывалось участие в этой конкуренции лишь двух элементарных реакций, то объяснить наблюдаемые особенности КППП невозможно (такая задача в [11] и не ставилась). В последующих работах КППП рассматривались практически только с позиций тепловых явлений без учета роли цепной лавины например [1, 2, 12–16]. При численном моделировании процессов горения часто в кинетическую схему наряду с большим числом всевозможных, в основном несущественных реакций включают также такие, из которых в принципе можно составить реакционные цепи. Однако, при этом относительные роли цепного и теплового факторов не рассматривают или же, если давление превышает второй предел воспламенения (достигающий 35 кПа), говорят о нецепном характере горения [17–21]. Для развиваю-

щегося же процесса принимаемая верхняя граница цепного горения в десятки раз ниже.

Объяснение и учет особенностей КППП является актуальной научно-технической проблемой, постоянно привлекающей внимание специалистов [7, 22–25]. Выяснение относительного вклада цепного и теплового факторов необходимо для правильного понимания закономерностей горения. Цель настоящей работы – на примерах процессов окисления водорода и метана, выявить роль конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в особенностях концентрационных пределов распространения пламени водородсодержащих соединений.

Воспламенение, возникающее только в результате повышения температуры, и называемое тепловым, реализуется лишь в том случае, если скорость тепловыделения от химической реакции больше, чем скорость теплоотвода из реакционной системы, и при этом с повышением температуры тепловыделение ускоряется больше, чем теплоотвод. Эти условия требуют одновременного выполнения следующих соотношений [10]:

$$q_+ \geq q_-, \quad (1)$$

$$dq_+/dT \geq dq_-/dT, \quad (2)$$

где  $q_+$  – скорость тепловыделения, равная произведению скорости реакции ( $W$ ) и его теплового эффекта ( $Q$ );

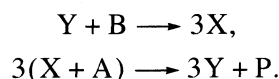
$$q_+ = WQ, \quad (3)$$

$q_-$  – скорость теплоотвода, равная:

$$q_- = \alpha S(T - T_0)/V, \quad (4)$$

где  $S$  и  $V$  – величины поверхности и объема реакционной камеры,  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи,  $T$  и  $T_0$  температуры реакционной смеси и стенок реактора соответственно. Знаки равенства в (1) и (2) относятся к критическому условию теплового воспламенения.

В отличие от теплового воспламенения, разветвленно-цепное воспламенение вызвано лавинным увеличением числа активных промежуточных продуктов – свободных атомов, радикалов в их быстрых реакциях с исходными реагентами в цепном процессе:



В этой реакционной схеме  $X$ ,  $Y$  – активные промежуточные продукты, являющиеся носителями цепей (НЦ),  $B$  – исходный молекулярный реагент,  $P$  – конечный продукт. Первая из приведенных реакций представляет собой брутто-процесс увеличения числа НЦ. Во второй же реакции



происходит продолжение цепей с регенерацией разветвляющегося НЦ.

Скорость разветвленно-цепного процесса (РЦП) равна:

$$W = -d[B]/dt = \omega_0 + k_p n [B], \quad (5)$$

где  $n$  и  $[B]$  – концентрация НЦ и исходного реагента соответственно,  $\omega_0$  – скорость зарождения цепей, т.е. образования НЦ в реакциях только исходных молекул,  $k_p$  – эффективная константа скорости разветвления [10].

Изменение концентрации НЦ описывается уравнением:

$$dn/dt = \omega_0 + (f - g)n, \quad (6)$$

где  $f$  и  $g$  – скорости разветвления и обрыва цепей при единичной концентрации НЦ (удельные скорости), равные:

$$f = 2k_p [B], \quad (7)$$

$$g = k_{\text{гет}} + k_{\text{гом}} [B][M], \quad (8)$$

$[M]$  – концентрация газовой смеси,  $k_{\text{гет}}$  и  $k_{\text{гом}}$  – эффективные величины констант скоростей гетерогенного и тримолекулярного обрыва [10] (последний протекает гомогенно).

Условием цепного воспламенения, т.е. лавинного разветвления НЦ является:

$$f - g \geq 0. \quad (9)$$

Знак равенства определяет условие перехода из крайне медленного режима реакции в режим цепного горения. Поскольку зависимость скоростей разветвления и обрыва цепей от условий протекания процесса различна, то при варьировании условий изменяется величина разности  $f - g$  и, в том числе, ее знак, приводя к сильному изменению кинетики процесса.

Очевидно, что для цепного воспламенения саморазогрев вовсе не является необходимым. Теория разветвленно-цепных процессов рассматривала протекание реакции только в изотермических условиях [10]. Однако цепная реакция горения, будучи экзотермичной, при достижении сколь угодно значительных скоростей сопровождается повышением температуры реакционной системы. До недавнего времени было общепринятым считать, что при высоких температурах конкуренция разветвления и обрыва реакционных цепей в горении практически не играет роли. Саморазогрев, сопровождающий развивающееся цепное горение, становится значительным уже при давлениях, заметно превышающих первый предел самовоспламенения по давлению, т.е. выше 1 кПа. В связи с этим считалось, что при давлениях, превышающих сотые доли атмосферного давления, роль реакционных цепей, роль конкуренции размножения и гибели активных промежу-

точных частиц в воспламенении и горении газов незначительна [1, 2, 10, 26]. До последнего времени, например, область давлений цепного воспламенения водорода, горение которого рассматривается в качестве модельного процесса, ограничивают между первым и вторым пределами [1, 10, 27, 28]. В основу рассмотрения макрокинетических закономерностей горения также ставилась только конкуренция тепловыделения, сопровождающего химическую реакцию, и теплоотвода из реакционной системы [1, 2, 4, 10, 13–19, 29–32]. При этом химический процесс представляют в виде одностадийной реакции, а температурную зависимость скорости – аррениусовской функцией. Одной из часто встречающихся форм отрицания роли цепной лавины в горении является утверждение о хорошем согласии расчетов, проведенных без учета конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей, с экспериментальными данными. Действительно, утверждение о хорошем согласии экспериментальных данных с результатами расчета, проведенного без учета того или иного фактора, равнозначно отрицанию роли этого фактора. Заметим также, что указанное выше согласие обусловлено тем, что рассматриваются отдельно взятые закономерности и в ограниченной области условий.

В качестве мотивировки пренебрежения роли цепной лавины утверждалось, что зависимость скорости реакции от температуры, выражаемая законом Аррениуса, значительно сильнее, чем зависимость от концентраций реагентов, которая является лишь степенной функцией (см. например, [1, 2]). В [33, 34], однако, было обращено внимание на то, что в отличие от реакций простых типов, в выражение закона действующих масс, относящееся к скорости разветвленно-цепного процесса ( $W = k[B]n$ ) наряду с концентрацией исходного реагента  $[B]$ , входит также концентрация активного промежуточного продукта  $n$ , которая сама очень сильно возрастает с повышением температуры (см. ниже). Поэтому, нет оснований пренебрегать ролью цепной лавины ни при каких давлениях. В серии работ [3, 33–39] было показано, что, действительно, в процессах газозафазного горения конкуренция увеличения числа активных промежуточных частиц и их гибели в развитии цепной лавины играют определяющую роль не только в области крайне низких давлений, но также при атмосферном и более высоких давлениях, причем как в периоде индукции воспламенения, так и во всех режимах развившегося горения. Саморазогрев становится существенным в развившемся цепном горении и находится в обратной связи с цепной лавиной.

Указанные выше “аномалии” и другие особенности КППП ниже рассматриваются с учетом доминирующей роли конкуренции размножения и

гибели активных промежуточных частиц наряду с саморазогревом смеси.

В [34] отмечено, что даже при давлениях 1 и 5 атм., в процессах окисления водородсодержащих соединений, реакция, протекающая по цепному механизму (например при  $T < 300$  К) настолько медленна, что не только не способна привести к самовоспламенению, но не может даже обеспечить сколько-нибудь заметный саморазогрев реагирующего газа, поскольку выделившееся тепло успевает практически полностью отводиться из реакционной системы. Самовоспламенение газовой смеси невозможно объяснить также на основе встречающегося иногда допущения [1, 40] о протекании реакции по цепному механизму лишь до наступления воспламенения, т.е. только в предпламенной зоне или периоде индукции. При этом предполагают, что смесь воспламеняется все же в результате именно тепловой лавины, т.е. воспламенение считают не цепным, а "чисто" тепловым. В смеси, реагирующей по разветвленно-цепному механизму, но находящейся вне области воспламенения, реакция может протекать со скоростью, способной обеспечить хотя бы очень небольшой саморазогрев, только в том случае, если обрыв цепей превалирует над разветвлением не более, чем на несколько процентов [34]. Но тогда, даже при величине саморазогрева, составляющей лишь несколько градусов, разветвление цепей в силу большей зависимости его скорости от температуры становится быстрее реакции обрыва, смесь оказывается в области цепного воспламенения, и воспламеняется в результате лавинного увеличения числа промежуточных частиц.

В определенных условиях, а именно – при одновременной реализации соотношений (1) и (2), развивающееся цепное горение переходит в режим, в котором наряду с цепной лавиной, прогрессирующий характер приобретает также накопление тепла в реакционной системе, и рост самоускорения происходит под воздействием двух лавинных процессов: цепного и теплового. Но этот режим реализуется только после начала цепного воспламенения и на определенной стадии развившегося цепного горения. Например, горение смесей, близких по составу к концентрационным пределам, завершается не переходя в кинетический режим, который характеризуется реализацией тепловой лавины [41].

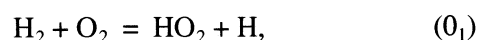
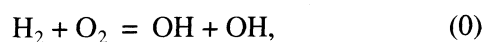
Поскольку послыжное воспламенение, приводящее к распространению пламени в газе, имеет цепную природу, то и критические условия распространения пламени и их особенности должны определяться в первую очередь условиями цепного воспламенения и интенсивностью цепного горения. Роль конвекции, конечно, существенна в определенных условиях, особенно при распрост-

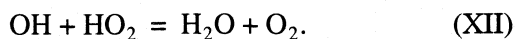
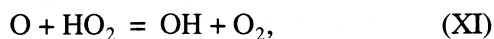
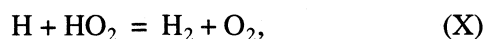
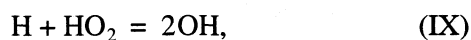
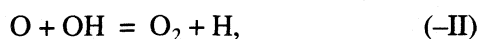
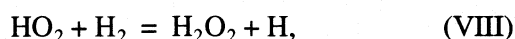
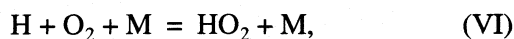
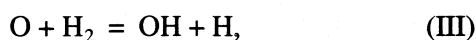
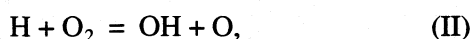
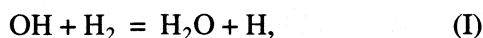
ранении пламени в вертикальном направлении. И все же конвекция не является основной определяющей критические условия распространения пламени и их особенности. Действительно, эти критические явления присущи горению и распространению пламени, например, в горизонтальной трубе, т.е. в условиях, в которых роль конвекции практически отсутствует. Поскольку в настоящей работе обсуждается роль кинетики и механизма химических реакций, то для устранения и минимизации роли другого типа факторов распространения пламени рассматривается в горизонтальном направлении (например, в горизонтальной трубе).

Рассмотрим теперь причины резкости границ КПП. Как известно, условия перехода реакционной системы в область цепного воспламенения имеют критический характер: при плавном варьировании начальных концентраций исходных реагентов или температуры при определенном их значении происходит скачкообразный переход от фактического отсутствия реакции к бурному ее протеканию с достижением больших скоростей. Если же эти критические значения температуры или концентраций компонентов не достигнуты, то нет сколько-нибудь заметной реакции. Отсюда очевидно, что границы области распространения пламени также должны иметь критический характер: если горение в месте инициированного зажигания не способно нагреть соседний слой газа до критической температуры цепного воспламенения, этот слой не воспламенится, распространения пламени не произойдет. Аналогично – если смесь обеднена одним из исходных реагентов настолько, что скорость горения на месте инициирования ниже необходимой величины, оно не способно поднять температуру в соседнем слое до необходимого критического значения для цепного воспламенения. Таким образом, именно критический характер условий цепного воспламенения определяет аналогичный критический характер КПП. Изложенное не отрицает роль конвекции, которая в определенных условиях оказывает значительное влияние на условия теплопередачи. Но первопричиной особенностей конвекции является именно цепное горение, сопровождаемое саморазогревом.

#### *Роль конкуренции разветвления и обрыва цепей в водородно-воздушных смесях*

Приведенный ниже механизм [1, 10, 42] учитывает зарождение цепей и основные реакции, определяющие конкуренцию разветвления и обрыва цепей:





$$k_p = k_2 \frac{k_1[\text{H}_2]}{k_1[\text{H}_2] + k_{12}[\text{HO}_2] + k_{-2}[\text{O}]} \times \frac{k_3[\text{H}_2]}{k_3[\text{H}_2] + k_5 + k_{11}[\text{HO}_2] + k_{-2}[\text{OH}]} \quad (12)$$

представляет собой эффективную константу скорости разветвления цепей.

Аналогично, дробь в (11) определяет долю реакций (VI), которые приводят к обрыву цепей, в результате вступления радикалов  $\text{HO}_2$  в реакции обрыва (VII), (X)–(XII). Величина

$$k_{\text{обр}}^{\text{раз}} = k_6 \frac{k_{10}[\text{H}] + k_7}{(k_9 + k_{10})[\text{H}] + k_8[\text{H}_2] + k_7} + k_4 \quad (13)$$

представляет собой эффективную константу скорости обрыва цепей в газовой фазе. Таким образом, согласно основному соотношению (9), условие воспламенения определяется знаком величины  $\varphi$ :

$$\varphi = 2k_p[\text{O}_2] - k_{\text{обр}}^{\text{раз}}[\text{O}_2][\text{M}] - k_4. \quad (14)$$

При рассматриваемом атмосферном давлении величина  $k_4$  намного меньше каждого из двух первых слагаемых правой части (14). Однако в непосредственной близости критического условия воспламенения эти величины настолько близки, что величина  $k_4$  сравнима с их разностью и в этих условиях в существенной мере определяет величину  $\varphi$ , условие воспламенения и интенсивность горения.

Вблизи нижнего концентрационного предела, где содержание  $\text{H}_2$  составляет лишь ~5 об. %, реакции обрыва (XII) и (XI), энергии активации которых не превышают 4–5 кДж/моль [43], в заметной мере конкурируют с реакциями развития цепей (I) и (III). Поэтому, значения дробей в (10), и соответственно, величина эффективной константы скорости  $k_p$  оказываются уменьшенными. Это само по себе затрудняет цепное воспламенение. Еще сильнее это сказывается на интенсивности горения. Действительно, зависимость скорости разветвленно-цепной реакции от температуры в режиме горения определяется следующей функцией [33, 34]:

$$W/[B] = k_p n_0 \exp \left\{ \int_{t_0}^t [f_0 \exp(-E_p/RT) - g] dt \right\} \quad (15)$$

где  $t_0$  – время, начиная с которого роль зарождения цепей в увеличении числа активных промежуточных продуктов уже не существенна, и рост концентрации этих частиц определяется только конкуренцией разветвления и обрыва цепей,  $n_0$  – концентрация НЦ при  $t_0$ ,  $E_p$  – энергия активации разветвления цепей, величина  $f_0 = 2k_p^0$ , где  $k_p^0$  –

Приведенная реакционная схема учитывает наряду с реакциями (I)–(VII), определяющими второе предельное давление воспламенения, также реакцию (VIII), играющую основную роль в появлении третьего предела при давлениях, значительно превышающих второй предел. В схеме учтено также, что не все атомы О и радикалы ОН участвуют в развитии цепей, поскольку частично вступают в реакции обрыва цепей (IX)–(XII).

В соответствии с приведенной реакционной схемой величины  $f$  и  $g$ , входящие в (9), равны:

$$f = 2k_2[\text{O}_2] \frac{k_1[\text{H}_2]}{k_1[\text{H}_2] + k_{12}[\text{HO}_2]} \times \frac{k_3[\text{H}_2]}{k_3[\text{H}_2] + k_5 + k_{11}[\text{HO}_2] + k_{-2}[\text{OH}]}, \quad (10)$$

$$g = k_6[\text{O}_2][\text{M}] \frac{k_{10}[\text{H}] + k_7}{(k_9 + k_{10})[\text{H}] + k_8[\text{H}_2] + k_7} + k_4, \quad (11)$$

где  $k_i$  – константы скорости соответствующих реакций, в квадратных скобках – концентрации газовой смеси и компонентов.

Дроби в (10) определяют соответственно доли радикалов ОН и атомов О, вступающих в реакции развития цепей. Произведение же этих дробей определяет долю тех актов (II) размножения активных промежуточных частиц (точнее свободных валентностей), которые в итоге, действительно, приводят к разветвлению цепей. Таким образом, величина

предэкспоненциальный множитель эффективной константы скорости разветвления.

Вблизи НКПР вследствие малой величины  $k_p$  (и  $f_0$ ) уменьшена также подынтегральная функция в (15). Поэтому при содержании  $H_2$  ниже 5.0 об. % даже если в некоторой близости источника инициирования и происходит воспламенение, то оно недостаточно интенсивно, чтобы разогреть соседний слой газовой смеси до температуры, необходимой для цепного воспламенения. Тем более, что как было сказано выше, вследствие уменьшения  $k_p$  цепное воспламенение затруднено. В результате этого распространение пламени не происходит, инициированное горение остается локализованным у источника зажигания.

Вблизи верхнего концентрационного предела, где содержание  $H_2$  составляет 75 об. %, почти все радикалы ОН и атомы О, образующиеся в реакции (II), реагируют с  $H_2$ , т.е. реализуют разветвление. Поэтому, значения дробей в (10) близки к единице, и  $k_p$  совпадает с  $k_2$ . Однако, поскольку в этих смесях содержание  $O_2$  составляет всего ~5%, то величина  $\phi$ , определяемая (14) и входящая в показатель степени в (15) под знак интеграла, сильно уменьшена; воспламенение, инициированное в таких смесях, слабое. Вблизи концентрационного предела сказывается также гетерогенный обрыв цепей, поскольку величина  $k_4$  становится сравнимой с разностью первых двух членов в правой части (14), что также снижает интенсивность горения. В результате этого даже, если при дальнейшем снижении содержания  $O_2$  в исходной смеси величина  $\phi$  не становится отрицательной, и смесь удастся воспламенить с помощью внешнего источника, то это воспламенение очень слабое и не в состоянии разогреть близлежащий слой до температуры, необходимой для цепного воспламенения. При таких концентрациях пламя не распространяется.

Отмеченная выше зависимость КППР от химических свойств поверхности является результатом гетерогенных реакций промежуточных частиц, роль которых, как было показано выше, значительна вблизи критических условий. Казалось бы при рассматриваемых давлениях скорость гетерогенной гибели НЦ не должна зависеть от свойств поверхности, поскольку достижение этими частицами стенок реактора лимитирована диффузией. Это, однако, было бы возможно, если бы каждый акт захвата НЦ поверхностью приводил бы к обрыву цепей. Однако адсорбированные НЦ частично реагируют с компонентами реакционной смеси, приводя к выходу в газовую фазу новых НЦ [7, 42, 44], т.е. к гетерогенному развитию цепей, например, по реакциям:



Индекс "s" указывает, что частица адсорбирована. Протекание за этими реакциями стадии (IX) означает регенерацию радикалов ОН. Соответственно, величина  $k_4$  равна:

$$k_4 = k_4^o(1 - \theta),$$

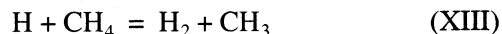
где  $\theta$  – доля сорбированных НЦ, участвующих в реакциях гетерогенного развития цепей [7, 44].

В той мере, в какой вблизи концентрационных пределов величина  $k_4$  сопоставима с разностью остальных членов правой части (12), от свойств поверхности должна зависеть также интенсивность горения. С учетом гетерогенного развития цепей в [7] был предсказан и экспериментально обнаружен гистерезис верхнего КППР.

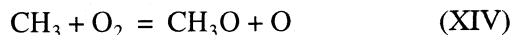
Обратим внимание на то, что подобрав большую мощность инициирования, например, искрой, можно в непосредственной близости источника зажигания вызвать реакцию горючей смеси, находящейся по составу вне области распространения пламени. Но если условие (9) цепного воспламенения не выполнено, то эта реакция прекратится вскоре после искры. Таким образом, КППР являются критическими условиями послынного цепного воспламенения, реализуемого при выполнении условия (9) и протекания цепного горения с минимально необходимой интенсивностью.

#### *Кинетические факторы, определяющие КППР в метано-воздушных смесях*

В реакции окисления метана разветвление происходит значительно труднее, чем в процессе окисления  $H_2$ . Показателем этого является, например, то, что малые добавки  $CH_4$  ингибируют воспламенение  $H_2$  даже на первом пределе самовоспламенения [45, 46] по давлению, т.е. в условиях, в которых воспламенение определяется только конкуренцией разветвления и обрыва реакционных цепей, и практически нет саморазогрева. Ингибирование воспламенения  $H_2$  метаном, проявляющееся в повышении первого предела, показывает, что радикалы  $CH_3$ , образующиеся в реакции



менее способны привести к разветвлению цепей, чем атомы H. Действительно, энергия активации реакции

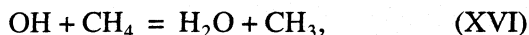


превышает 83 кДж/моль, что существенно больше энергии активации (II), равной 70 кДж/моль [43, 47]. Не менее важно то, что хотя в (XIV), как и в (II), происходит увеличение числа свободных валентностей, однако при горении  $CH_4$  разветвление фактически реализуется гораздо реже, поскольку радикалы  $CH_3O$  менее активны в продол-

жении цепей по сравнению с радикалами OH, образующимися в реакции (II). Кроме того, в реакции получающегося в стадии (XIV) атомарного кислорода с молекулой горючего

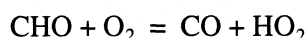
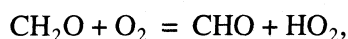
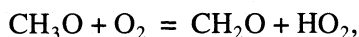


наряду с радикалом OH образуется  $\text{CH}_3$ , в отличие от значительно более активного атомарного водорода, образующегося в (III) в процессе горения водорода. То же самое относится к реакции

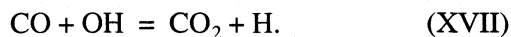


являющейся аналогом (I), однако, приводящей к образованию  $\text{CH}_3$  вместо атома H. В итоге эффективная величина константы скорости разветвления в реакции окисления  $\text{CH}_4$  значительно меньше, чем соответствующая константа скорости  $k_p$  в процессе окисления  $\text{H}_2$ .

Атомарный водород начинает участвовать в горении  $\text{CH}_4$  лишь в уже развившемся процессе, когда благодаря реакциям



в системе образуется значительное количество оксида углерода, и становится значительной роль реакции



Но на начальных стадиях воспламенения, пока CO нет, роль этой реакции, являющейся взаимодействием промежуточных продуктов между собой, незначительна.

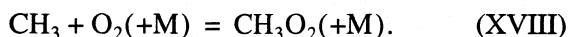
Затрудненность разветвления цепей и реакция самоингибирования являются причиной того, что  $\text{CH}_4$  в воздухе самовоспламеняется гораздо труднее, чем  $\text{H}_2$ : требуются значительно более высокие температуры (см. например, рис. 22 в [1]). По той же причине для распространения пламени метана после инициирования воспламенения требуется значительно большая интенсивность горения, поскольку смесь в соседнем слое, которую нужно нагреть до температуры воспламенения, менее горючая по сравнению с водородно-воздушной смесью. Между тем, в силу уменьшения  $k_p$  по сравнению с аналогичной константой скорости разветвления цепей горения  $\text{H}_2$ , разность  $f - g$  в процессе окисления  $\text{CH}_4$  при прочих одинаковых условиях заметно меньше. В итоге горение с самого начала протекает менее интенсивно.

Необходимо обратить внимание также на следующее отличие конкуренции разветвления и обрыва цепей в процессах окисления  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ . При окислении  $\text{CH}_4$  в уже развившемся горении, после образования оксида углерода, который

вступает в реакцию (XVII), происходит дополнительный обрыв цепей при участии молекул горючего по реакции (XIII). В результате этого акта самоингибирования удельная скорость обрыва цепей больше, чем в процессе горения  $\text{H}_2$ :

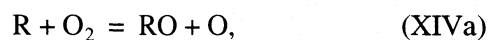
$$g = k_{18}[\text{O}_2][\text{M}] + k_{13}[\text{CH}_4],$$

где  $k_{18}$  – константа скорости реакции



Таким образом, при горении метана скорость разветвления цепей меньше, а удельная скорость обрыва больше, чем при горении водорода. В результате этого для того, чтобы воспламенение вызванное инициированием было интенсивным и, повысив температуру в соседнем слое газа вызвало цепную лавину, необходимо, чтобы состав смеси отличался от стехиометрического менее сильно, чем при горении водородно-воздушных смесей. Поэтому, несмотря на то, что молярная теплота сгорания метана больше молярной теплоты сгорания водорода, концентрационная область распространения пламени метано-воздушных смесей значительно более узкая по сравнению с соответствующей областью смесей  $\text{H}_2$  с воздухом.

Аналогично получает объяснение узость концентрационной области распространения пламени смесей других алифатических углеводородов с воздухом по сравнению с концентрационной областью водородно-воздушных смесей. Причиной же того, что КППП этих соединений более узкие по сравнению с пределами метано-воздушных смесей, является меньшая способность алкильных радикалов, содержащих больше одного атома C, вступать в реакцию увеличения числа свободных валентностей:



где R – алкильный радикал. Не менее важной причиной является то, что константы скорости реакций данных углеводородов с атомами O, H и радикалами OH, приводящих к обрыву цепей, больше, чем константа скорости реакции метана с этими активными частицами [34]. Таким образом, в процессах окисления этана и следующих членов гомологического ряда разветвляемость цепей меньше, чем в реакции окисления метана. Обрыв же цепей по реакции



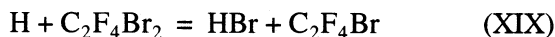
более интенсивный.

Поскольку, из-за малой величины  $f$ , разность удельных скоростей разветвления и обрыва ( $f - g$ ) невелика, то воспламенение и интенсивное горение, необходимое для распространения пламени, протекают в более узких концентрационных областях, несмотря на большие молярные теплоты

сгорания этих соединений. Таким образом, учет цепного характера воспламенения и горения при атмосферном давлении позволяет объяснить "аномалии" концентрационных пределов распространения пламени не только  $\text{CH}_4$ , но и других углеводородов в той мере, в какой известны механизм процесса и константы скорости основных реакций. Затрудненностью развития цепной лавины при окислении углеводородов объясняется также то, что минимальная энергия инициирования распространения пламени смесей этих соединений с воздухом больше, чем смесей водорода с воздухом.

### **Влияние ингибиторов на КППП и роль конкуренции разветвления и обрыва цепей**

Влияние ингибиторов на КППП рассмотрим на примере влияния тетрафтордибромэтана (хладо-на 114В2) на горение водорода. Для реакции хладона с атомарным водородом:



характерен обрыв реакционных цепей, поскольку радикал  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}$  не регенерирует активных промежуточных частиц. Реакция ингибирования в (14) учитывается дополнительным отрицательным членом  $k_{19}[\text{In}]$ , где  $[\text{In}]$  – концентрация ингибитора,  $k_{19}$  – константа скорости реакции (XIX). Если первоначально фактор разветвления  $\phi = f - g$  был положительным, и соответственно, смесь находилась в области воспламенения, то при введении ингибитора  $g$  может увеличиться настолько, что  $\phi$  станет отрицательным, и при прочих равных условиях смесь окажется не воспламеняемой.

Рассмотрим особенности влияния ингибитора на верхний и нижний концентрационные пределы. В области верхнего КППП, где водород в избытке, как было сказано выше, дроби, умножаемые на  $k_2$  в (10) практически равны единице, и  $k_p$  в (12) совпадает с  $k_2$ . Если в этих условиях недостатка  $\text{O}_2$  величина  $\phi$  стала отрицательной и, соответственно, смесь перестала быть воспламеняемой в результате наличия ингибитора, то для того, чтобы воспламенение произошло, необходимо увеличить содержание  $\text{O}_2$ . Поскольку давление смеси (суммарная концентрация) постоянно, то увеличение количества  $\text{O}_2$  происходит за счет уменьшения содержания горючего. Таким образом, ингибитор снижает верхний КППП.

В области нижнего КППП, наоборот, смесь  $\text{H}_2$  с воздухом обеднена горючим. И если под воздействием ингибитора смесь становится не воспламеняемой, то для осуществления ее воспламенения при данном количестве ингибитора требуется увеличить содержание горючего. В этом случае увеличатся доли радикалов  $\text{OH}$  и атомов  $\text{O}$ , вступающих в реакции развития цепей (I) и (III), увеличатся величины дробей, определяющих вели-

чину эффективной константы разветвления по (12). Если благодаря этому величина  $\phi$  возрастет настолько, что станет положительной, то смесь воспламенится. Это и означает повышение нижнего концентрационного предела.

Таким образом, ингибитор сужает концентрационную область распространения пламени, снижая верхний и повышая нижний концентрационный предел. Действие ингибитора определяется конкуренцией стадии (2) размножения носителей цепей с реакцией ингибирования (XIX). В силу того, что  $k_{19}$  намного больше, чем  $k_{17a}$ , для заметного уменьшения  $\phi$  и изменения его знака требуется небольшое количество ингибитора. Существенное влияние эффективных ингибиторов наблюдается уже при таких малых их количествах, при которых исключено сколько-нибудь заметное изменение термических и газокинетических характеристик газовой смеси. Например, добавка 1 об. % АКАМ снижает верхний КППП водорода больше, чем на 10 об. % [34]. Изменение же теплоемкости газовой смеси из-за присутствия этого количества ингибитора не превышает 0.15%.

Рассмотрим теперь причины различия эффективности действия ингибиторов на верхний и нижний концентрационные пределы. Как было сказано выше, для того, чтобы на верхнем пределе компенсировать действие ингибитора и обеспечить воспламеняемость смеси, приходится увеличить содержание кислорода. Но поскольку  $\text{O}_2$  составляет лишь 21% воздуха, то приходится увеличить содержание последнего в пятикратном объеме за счет такого же снижения содержания горючего. В области же нижнего предела, где нехватка горючего, компенсация влияния ингибитора на конкуренцию разветвления и обрыва цепей достигается непосредственно увеличением содержания  $\text{H}_2$ . Поэтому при одном и том же количестве ингибитора нижний предел повышается меньше, чем снижается верхний предел. Это различие усиливается еще в силу характера функциональной зависимости  $k_p$  от концентрации  $\text{H}_2$  согласно (12).

### *Характер зависимости КППП от содержания ингибитора*

Выше было показано, что если водородно-кислородные смеси, сильно обедненные кислородом, т.е. находящиеся в области верхнего концентрационного предела, перестают воспламеняться под воздействием ингибитора, то при прочих неизменных условиях для осуществления воспламенения нужно лишь увеличить содержание  $\text{O}_2$ . Доля звеньев развивающейся цепи, в которых происходит разветвление, от этого не увеличивается, но горение становится более интенсивным. Из (15) следует, что по мере увеличения содержания ингибитора смеси уменьшается не только интенсивность горения, но также зависимость интен-



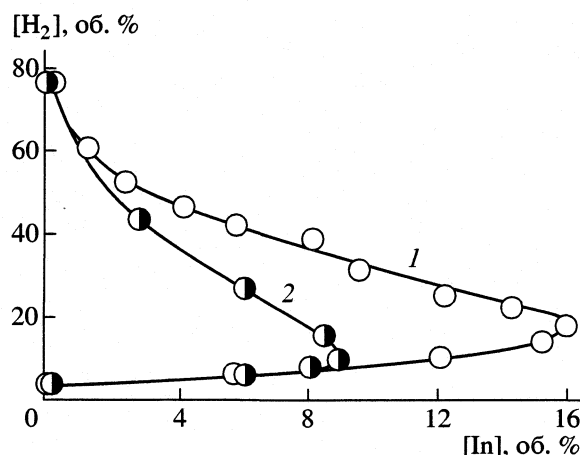
сивности от количества ингибитора. Действительно, записав величину  $g$  в подынтегральной функции (15) в виде  $g^\circ + k_{19}[M]f_{in}$ , где  $f_{in}$  – мольная доля ингибитора, и продифференцировав эту функцию по  $f_{in}$ , получаем меру зависимости интенсивности горения от содержания ингибитора, равную:

$$F = d/(W/[B])/df_{in} = -k_{19}[M]k_p n_0 \times \exp \left\{ \int_{f_0}^f [f_0 \exp(-E_p/RT) - g^\circ - k_{19}[M]f_{in}] dt \right\}.$$

Таким образом, с увеличением  $f_{in}$  зависимость интенсивности горения от содержания ингибитора должна экспоненциально ослабевать. Это означает, что для того, чтобы компенсировать эффект ингибирования и обеспечить воспламенение смеси, при одинаковых порциях добавленного ингибитора, в области больших его концентраций требуется обогащать смесь меньшим количеством  $O_2$ , чем в области больших концентраций. Причем, уменьшение необходимой порции добавленного  $O_2$  (воздуха) имеет экспоненциальный характер. Соответственно экспоненциально должно ослабевать и снижение верхнего концентрационного предела (рисунок).

В отличие от верхнего предела на нижнем концентрационном пределе для воспламенения смеси при наличии ингибитора требуется увеличить  $k_p$  путем увеличения содержания водорода в смеси. Поэтому, зависимость нижнего концентрационного предела от содержания ингибитора определяется характером зависимости  $k_p$  от содержания  $H_2$ . Для того, чтобы действие ингибитора было компенсировано, необходимо увеличить  $k_p^{эфф}$ . Рядом с нижним концентрационным пределом (где  $O_2$  и так в избытке) это достигается увеличением содержания  $H_2$ . В этом случае из (9)–(11) следует, что зависимость нижнего концентрационного предела от содержания ингибитора приближенно имеет характер гиперболы, вогнутостью направленной вверх. Причем, из (12) следует, что эта слабая зависимость тоже хорошо согласуется с экспериментом (рисунок).

Из более сильной зависимости верхнего концентрационного предела от содержания ингибитора по сравнению с зависимостью нижнего предела следует, что описанный в [48, 49] способ безградиентного зажигания горючей смеси, основанный на медленном снижении содержания ингибитора в смеси до критического значения, тем эффективнее, чем больше содержание горючего. Вопросы изменения воспламеняемости горючих смесей при варьировании процентного содержания в них ингибиторов рассмотрены в [50].



Зависимость концентрационных пределов распространения водородно-воздушных смесей от содержания ингибитора: 1 – галон 114В2 [38, 48]; 2 – АКАМ-3 [34, 38].

На основе учета роли конкуренции и обрыва цепей можно оценить температуру, например, на нижнем пределе распространения пламени водородно-воздушных смесей. Наличие третьего предела воспламенения водородно-воздушной смеси обусловлено в основном тем, что образующиеся в реакции (VI) радикалы  $HO_2$  вступают в реакцию (VIII), регенерируя  $HC$ . Самовоспламенение, например, стехиометрической смеси  $H_2$  с  $O_2$  при атмосферном давлении происходит при 830 К [1]. В области нижнего КППП содержание  $H_2$  на порядок меньше. Поэтому величина  $k_8[H_2]$ , учитывающая реакцию (VIII) в выражении (13), приобретает такое же значение, как и при самовоспламенении смеси  $2H_2 + O_2$ , лишь при более высокой температуре. С учетом энергии активации реакции (VIII), а также уменьшенного значения константы скорости фактического разветвления цепей в результате малого содержания  $H_2$ , эта температура получается близкой к 850 К. Для того, чтобы горение этого слоя инициировало воспламенение соседнего слоя, необходимо, чтобы его температура стала заметно выше температуры самовоспламенения, а температура пламени вблизи НКПП должна быть близка к 900 К.

Таким образом, на основе учета конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в качестве важнейшего фактора в воспламенении и развившемся горении получили объяснение все особенности концентрационных пределов распространения пламени, в том числе те, которые невозможно объяснить в рамках представлений о тепловом характере воспламенения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.–L.: Acad. Press, 1987. 592 p.

2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Изд-во Наука, 1987. 491 с.
3. Азатян В.В., Замышевский Э.Д., Шебеко Ю.Н. и др. // Пожаровзрывобезопасность. 6. 1997. № 1. С. 18.
4. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 446 с.
5. Williborn A.H., Hinshelwood C.N. // Proc. Roy. Soc. V. A185. 1946. P. 369.
6. Oldenberg O., Sommers H.S. // J. Chem. Phys. 1941. № 9. P. 114.
7. Азатян В.В., Шебеко Ю.Н., Навценя В.Ю., и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 68. № 4. С. 670.
8. Баратова А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н. и др. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средства тушения. Справочное издание. М.: Химия, 1990. Т. 1, 2. 496 с.
9. Spolding D.B. // Proc. Roy. Soc. 1957. V. A240. P. 83.
10. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958. 568 с.
11. Weinberg F.J. // Proc. Roy. Soc. 1955. A230. P. 331.
12. Coward H.F., Jones G.W. // Bulletin 503. Bureau of Mines. Washington, 1952. P. 144.
13. Williams F.A. Combustion Theory. L.: Addison Wesley Publishing Company, 1969. 696 p.
14. Зельдович Я.Б. Химическая физика и гидродинамика. Изб. тр. М.: Изд-во Наука, 1984. 585 с.
15. Коржавин А.А., Бунев В.А., Бабкин С.С. // Докл. РАН. 1994. Т. 34. № 2. С. 9.
16. Кокутнина Н.А., Бабкин С.С. // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34. № 2. С. 9.
17. Sani P., Rota R., Carra S. // Combust. Flame. 1990. V. 80. № 1. P. 49.
18. Buckmaster J., Giovangly Y.J., Dujm N.J. // Ibid. 1993. V. 94. № 1. P. 113.
19. Hernandez Z., Grespo A., Dujm N.J. // Ibid. 1995. V. 101. № 1. P. 113.
20. Гонтковская В.Т., Гордополова И.С., Озерковская Н.И. // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 1. С. 53.
21. Maas U., Warnatz J. // Combust. Flame. 1988. V. 74. № 1. P. 53.
22. Корольченко А.Я., Шебеко Ю.Н., Иванов А.В., Дмитриева Т.М. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 877.
23. Шебеко Ю.Н., Фан В., Болодян И.А., Навценя В.Ю. // Пожарная безопасность. 1993. № 3. С. 57.
24. Dixon-Lewis G. // Proc. Roy. Soc. 1996. V. A452. P. 1857.
25. Dixon-Lewis G. Fire and Explosion Hazard of Substances and Venting of Deflagration. Proc. of International Symp. Moscow. 1997. P. 72.
26. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1984. Т. 1. С. 594.
27. Химическая энциклопедия. М.: Рос. энциклопедия, 1998. Т. 5. С. 345.
28. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Курс химической кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1995. 347 с.
29. Borisov A.A., Sumskoj S.J. Advanced Computations and Analysis of Combustion. M.: ENAS Publishers, 1997. P. 300.
30. Борисова О.А., Лидский Б.В., Новожилов Б.В. // Хим. физика. 1992. Т. 11. С. 269.
31. Баратов А.Н., Пчелинцев В.А. // Пожарная безопасность. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 1997.
32. Kreuz T.G., Law C.K. // Comb. Flame. 1998. V. 114. P. 436.
33. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 282.
34. Азатян В.В. // Там же. 1999. Т. 40. № 4. С. 818.
35. Азатян В.В., Андреева Н.В., Эльнатанов А.И. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 6. С. 821.
36. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. С. 512.
37. Азатян В.В., Мержанов А.Г. Химическая физика на пороге XXI века / Под ред. А.Е. Шилова М.: Наука, 1996. С. 74.
38. Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Калачев В.И., Мержанов А.Г. // Хим. физика. 1998. Т. 17. С. 117.
39. Azatyan V.V., Navtsenya V.Yu., Kopilov S.N., et al. // Fire Science and Technology / Proc. of Third Asia-Oceania Symp. Singapore, 1998. P. 131.
40. Borisov A.A., Zamansky V.M., Lisniansk V.V. et al. // 22th Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1986. P. 553.
41. Азатян В.В., Болодян И.А., Копылов С.Н., Шебеко Ю.Н. // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 5.
42. Азатян В.В., Семенов Н.Н. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 17.
43. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al. // Comb. Flame. 1994. V. 98. № 1. P. 59.
44. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. С. 180.
45. Baldwin R.R., Melvin B.A. // J. Chem. Soc. 1964. P. 1785.
46. Азатян В.В., Налбандян А.Б., Цуй-Мэн Юань // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. С. 201.
47. Tzang W., Hampson R.F. // J. Chem. Phys. Ref. Data. 1986. V. 15. № 3. P. 1087.
48. Баратов А.Н., Иванов Е.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия, 1979. 378 с.
49. Азатян В.В., Наморадзе М.А. // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 9. № 6. С. 847.
50. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 3. С. 567.
51. Азатян В.В., Денисов Е.Т. Ингибирование цепных реакций. М.: Изд-во РАН, 1997. 266 с.



**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 548.734.842.6

**О ТЕМПЕРАТУРЕ ДЕБАЯ**

© 2002 г. М. Н. Магомедов

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

E-mail: danterm@datacom.ru

Поступила в редакцию 22.02.2001 г.

Проведен критический анализ методов получения зависимости температуры Дебая ( $\Theta$ ) от температуры ( $T$ ). Показано, что используемые в современной литературе методы восстановления зависимости  $\Theta(T)$  из экспериментальных температурно-варьируемых параметров не удовлетворяют фундаментальным положениям термодинамики. Получены уравнения, которым должна следовать зависимость  $\Theta(T)$ , чтобы вычисляемые на ее основе термодинамические функции удовлетворяли как третьему началу термодинамики, так и закону о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Получено общее выражение для  $\Theta(T)$ , которое апробировано на примере окислов редкоземельных элементов.

В традиционной теории Дебая [1–6] фоновый спектр обрывается максимально возможной частотой ( $\omega_D$ ) колебаний молекул в кристаллической решетке, поэтому интегрирование по частоте производится от нуля до  $\omega_D$  (частоты Дебая). Предполагая, что величина  $\omega_D$  не зависит от температуры ( $T$ ), выражения для энергии Гельмгольца ( $F_D$ ), энтропии ( $S_D$ ) и изохорной теплоемкости ( $C_D$ ) кристалла в теории Дебая получают в виде [1–6]:

$$\begin{aligned} F_D/3N_A n k_B &= 3\Theta/8 + \\ &+ T \ln[1 - \exp(-\Theta/T)] - (T/3)D(\Theta/T), \\ S_D/3N_A n k_B &= \\ &= + -\ln[1 - \exp(-\Theta/T)] + (4/3)D(\Theta/T), \quad (1) \\ C_D/3N_A n k_B &= \\ &= 4D(\Theta/T) - 3(\Theta/T)/[\exp(\Theta/T) - 1], \end{aligned}$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $n$  – число ионов в молекуле,  $\Theta = \hbar\omega_D/k_B$  – температура Дебая,  $\hbar$  и  $k_B$  – постоянные Планка и Больцмана,  $D(x)$  – функция Дебая, имеющая вид:

$$D(x) = (3/x^3) \int_0^x \{t^3/[\exp t - 1]\} dt. \quad (2)$$

Вместе с тем, у некоторых веществ отмечена зависимость параметра  $\Theta$  от температуры. Если принять во внимание наличие такой зависимости, то выражения для энтропии и изохорной теплоемкости будут содержать производные от функции  $\Theta(T)$

$$\begin{aligned} S/3N_A n k_B &= S_D/3N_A n k_B - \\ &- [3/8 + (T/\Theta)D(\Theta/T)](d\Theta/dT)_v, \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C/3N_A n k_B &= (C_D/3N_A n k_B)[1 - (T/\Theta)(d\Theta/dT)_v]^2 - \\ &- [3/8 + (T/\Theta)D(\Theta/T)]T(d^2\Theta/dT^2)_v. \quad (4) \end{aligned}$$

В [7, 8] отмечалось, что при определении функциональной зависимости  $\Theta(T)$  из экспериментальной зависимости  $C(T)$  (или  $S(T)$ ) необходимо использовать дифференциальное уравнение (4) (или (3)), но не алгебраические формулы из (1). Иначе возможны ошибки, как в результирующей функции  $\Theta(T)$ , так и в рассчитываемых по ней данных.

Несмотря на этот очевидный факт, в современных публикациях до сих пор при определении  $\Theta(T)$  используют либо формулы из (1) (см., например, [10–13], хотя работ таких значительно больше), либо эвристическую связь функции  $\Theta(T)$  с температурно-зависимым экспериментально-измеримым параметром (например, с  $\beta(T)$  – коэффициентом теплового расширения [14, 15], либо с другими параметрами [16, 17]). В тех же работах, где для определения  $\Theta(T)$  и используют (3) и (4) (см., например, [18–20]), не учитывается то, что функция  $\Theta(T)$  должна удовлетворять определенным условиям.

Между тем условия, которым должна удовлетворять функция  $\Theta(T)$ , следуют из фундаментальных положений термодинамики. При низких температурах ( $T \ll \Theta(T)$ ) функции (3) и (4) должны удовлетворять третьему началу термодинамики, которое в формулировке Планка [2, 6, 9] имеет вид:

$$\lim_{T/\Theta \rightarrow 0} S/3N_A n k_B = 0, \quad \lim_{T/\Theta \rightarrow 0} C/3N_A n k_B = 0. \quad (5)$$

При высоких температурах ( $T \gg \Theta(T)$ ) функция (4) должна удовлетворять классическому закону о равномерном распределении энергии по степеням

свободы [2, 6], частным случаем которого является закон Дюлонга–Пти [1–6]:

$$\lim_{T/\Theta \rightarrow \infty} C/3N_A n k_B = 1. \quad (6)$$

Граничные условия (5) и (6) предъявляют определенные требования к зависимости  $\Theta(T)$  в уравнениях (3) и (4). Используя для области низких температур ( $T \ll \Theta(T)$ ) представление функции Дебая в виде [1–6]

$$D(\Theta/T) \cong (\pi^4/15)[T/\Theta(T)]^3,$$

преобразуем (3) и (4) к выражениям

$$(S/3N_A n k_B)_{\text{low}} \cong (S_D/3N_A n k_B)_{\text{low}} - (3/8)(d\Theta/dT)_v, \quad (7)$$

$$(C/3N_A n k_B)_{\text{low}} \cong (C_D/3N_A n k_B)_{\text{low}} \times [1 - (T/\Theta)(d\Theta/dT)_v]^2 - (3/8)T(d^2\Theta/dT^2)_v, \quad (8)$$

где введены обозначения функций, которые обычно и используются для определения  $\Theta(T)$  при низких температурах (см., например, [1–6, 9–13]):

$$(S_D/3N_A n k_B)_{\text{low}} \cong (4\pi^4/15)[T/\Theta(T)]^3, \quad (9)$$

$$(C_D/3N_A n k_B)_{\text{low}} \cong (4\pi^4/15)[T/\Theta(T)]^3.$$

Для выполнения третьего начала термодинамики (5) функция  $\Theta(T)$  при  $T \rightarrow 0$  К не должна содержать линейных по  $T$  членов. На это указывали еще Борн и Карман [1, с. 50], и этого придерживались в работах [3, 5]. Однако авторы [18–20] этого не учли и полученная ими зависимость  $\Theta(T)$  явно содержит линейный по  $T$  член, что делает ее некорректной (по крайней мере в области низких температур).

В [21] для простых изотропных одноатомных кристаллов (а именно для таких и была разработана модель Дебая) при  $T \ll \Theta(T)$  была получена зависимость

$$\Theta(T)_{\text{low}} \cong \Theta_0 [1 - (4/3)(\pi T/\Theta_0)^2], \quad (10)$$

где  $\Theta_0 = \lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \Theta(T)$ .

Учитывая, что (10) получено в [21] как разложение по степеням малости  $(4/3)(\pi T/\Theta_0)^2$ , для низкотемпературной ветви функции  $\Theta(T)$  можно принять

$$\Theta(T)_{\text{low}} \cong \Theta_0 \exp[-(4/3)(\pi T/\Theta_0)^2]. \quad (11)$$

Подставляя (11) или (10) в (7) и (8), при  $T \ll \Theta_0$  легко получить:

$$(S/3N_A n k_B)_{\text{low}} \cong (4\pi^4/15)(T/\Theta_0)^3 + \pi^2(T/\Theta_0), \quad (12)$$

$$(C/3N_A n k_B)_{\text{low}} \cong (4\pi^4/15)[T/\Theta_0]^3 + \pi^2(T/\Theta_0).$$

Таким образом, наличие зависимости (10) или (11) приводит к появлению линейного по  $T$  члена в ре-

шеточном (дебаевском) вкладе как в выражении для энтропии, так и в выражении для теплоемкости кристаллов при  $T \rightarrow 0$  К. Этот факт делает некорректным экспериментальное определение электронного вклада в теплоемкость, который предполагается доминирующим (из-за линейной по  $T$  зависимости) над решеточным при  $T \rightarrow 0$  К (см., например, [1–6, 10, 12, 13, 18–20]).

При высоких температурах ( $T \gg \Theta(T)$ ) функцию Дебая можно представить в виде [1–6]

$$D(\Theta/T) \cong 1 - (3/8)(\Theta/T) + (1/20)(\Theta/T)^2.$$

Тогда (4) можно преобразовать в выражение

$$(C/3N_A n k_B)_{\text{high}} \cong [1 - (1/20)(\Theta/T)^2] \times [1 - (T/\Theta)(d\Theta/dT)_v]^2 - (T^2/\Theta)(d^2\Theta/dT^2)_v. \quad (13)$$

Высокотемпературное поведение функции  $\Theta(T)$  обычно оценивают приравнивая полученную в эксперименте зависимость  $(C(T)/3N_A n k_B)_{\text{high}}$  к выражению:  $\{1 - (1/20)[\Theta(T)/T]^2\}$  (см., например [1–6, 9–11]). Таким образом, полностью игнорируется вклад как первой, так и второй производных от зависимости  $\Theta(T)$  в решеточную теплоемкость кристалла при  $T \gg \Theta(T)$ .

Из (6) и (13) легко получить дифференциальное уравнение, которому должна удовлетворять функция  $\Theta(T)$  при  $[T/\Theta(T)] \rightarrow \infty$

$$T(d^2\Theta/dT^2)_v - (T/\Theta)[(d\Theta/dT)_v]^2 + 2(d\Theta/dT)_v = 0. \quad (14)$$

Тривиальным решением данного уравнения является не зависящая от  $T$  постоянная величина  $\Theta_\infty$ . В общем же случае, уравнению (14) удовлетворяет функция вида

$$\Theta(T)_{\text{high}} = \Theta_\infty \exp(-\alpha\Theta_\infty/T), \quad (15)$$

где  $\Theta_\infty = \lim_{T/\Theta_\infty \rightarrow \infty} \Theta(T)$ , причем величина  $\alpha$  представляет собой подгоночный параметр, характеризующий скорость роста функции  $\Theta(T)_{\text{high}}$  при  $T/\Theta_\infty \rightarrow \infty$ .

Объединяя низкотемпературную ветвь (11) с высокотемпературной ветвью (15), для функции  $\Theta(T)$  на всем температурном интервале можно принять

$$\Theta(T) = \Theta_0 \exp[-(4/3)(\pi T/\Theta_0)^2] + \Theta_\infty \exp(-\alpha\Theta_\infty/T). \quad (16)$$

Таким образом, функция  $\Theta(T)$  в области  $T \ll \Theta(T)$  плавно спадает от  $\Theta_0$  при  $T = 0$  К до минимума  $\Theta_{\text{min}}$  при определенной температуре  $T_{\text{min}}$ , а потом  $\Theta(T)$  плавно возрастает, стремясь при  $T/\Theta(T) \rightarrow \infty$  к

асимптотическому значению  $\Theta_\infty$ . Для вычисления функции  $\Theta(T)$  необходимо определить три параметра:  $\Theta_0$ ,  $\Theta_\infty$ ,  $\alpha$ . Для этого предложим следующую методику.

Вспользуемся для конкретности результатами из [13]. В данной работе, исходя из (1), была рассчитана зависимость температуры Дебая от температуры для четырех оксидов редкоземельных элементов А-типа. Рассмотрим полученную в [13] зависимость  $\Theta(T)_0$ , как первую итерацию для определения истинной зависимости  $\Theta(T)$ , при получении которой допущено, что величина  $\Theta$  в (4) не зависит от  $T$ . В [13] было обнаружено, что при  $T \cong 12\text{--}23$  К функция  $\Theta(T)_0$ , достигая минимума, становится независимой от  $T$  на данном интервале. Ясно, что в пределах данного интервала функция (4) переходит в (1). Из (16) имеем

$$\begin{aligned} (d\Theta/dT)_v = & -(8/3)\pi^2(T/\Theta_0) \times \\ & \times \exp[-(4/3)(\pi T/\Theta_0)^2] + \alpha(\Theta_\infty/T)^2 \exp(-\alpha\Theta_\infty/T). \end{aligned} \quad (17)$$

В точке минимума  $(d\Theta/dT)_v = 0$ . Исходя из результатов [13], примем  $T_{\min} \cong 20$  К;  $\Theta_{\min} \cong 300$  К. Тогда, используя:  $(4/3)(\pi T_{\min}/\Theta_0)^2 \ll 1$ , из (17) можно получить выражение для оценки параметра  $\Theta_0$

$$\begin{aligned} \Theta_0 \cong & 0.5\Theta_{\min} + \\ & + \{(0.5\Theta_{\min})^2 + (4/3)(\pi T_{\min})^2 [1 - 2(T_{\min}/\alpha\Theta_\infty)]\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (18)$$

Пренебрегая величиной:  $2T_{\min}/\alpha\Theta_\infty \ll 1$ , из (18) получаем  $\Theta_0 \cong 317$  К.

Заметим, что для простых одноатомных изотропных кристаллов величину  $\Theta_0$  можно рассчитать по разработанной в [21] методике, если известны параметры межатомного потенциала (в форме Ми-Леннард-Джонса) и параметр решетки кристалла. В дальнейшем методика из [21] была обобщена в [7, 8] на случай ионных кристаллов типа АВ с кубической структурой. Для тех же веществ, для которых параметры потенциала неизвестны можно использовать (18) для расчета  $\Theta_0$  и для дальнейшего определения (на основе этих данных) параметров потенциала по методике, разработанной в [22, 23].

Высокотемпературную асимптоту для  $\Theta(T)$ , согласно данным [13], можно принять равной  $\Theta_\infty \cong 510$  К. Это связано с тем, что при  $T \cong 200$  К полученная в [13] зависимость  $\Theta(T)_0$  достигает некоторого максимально горизонтального участка, где отличие (4) от (1) очень незначительно.

Для оценки параметра  $\alpha$  заметим, что функция  $\Theta(T)_0$  из [13] на интервале  $T = 40\text{--}160$  К (со средней точкой  $T_e = 100 \pm 60$  К) возрастает с ростом  $T$

почти линейно. Это позволяет оценить скорость роста величины  $\Theta$  по формуле

$$\begin{aligned} d\Theta/dT_e \cong & [\Theta(T = 160 \text{ К})_0 - \\ & - \Theta(T = 40 \text{ К})_0] / (160 \text{ К} - 40 \text{ К}) = 1.67, \end{aligned}$$

где согласно [13]:  $\Theta(T = 160 \text{ К})_0 \cong 500$  К;  $\Theta(T = 40 \text{ К})_0 \cong 300$  К. Тогда из (17) можно получить выражение для расчета величины  $\alpha$  в виде

$$\begin{aligned} \alpha \cong & T_e^2 \{ (d\Theta/dT_e) + (8/3)\pi^2(T_e/\Theta_0) \times \\ & \times \exp[-(4/3)(\pi T_e/\Theta_0)^2] \} / \Theta_\infty \{ \Theta(T_e) - \\ & - \Theta_0 \exp[-(4/3)(\pi T_e/\Theta_0)^2] \}. \end{aligned} \quad (19)$$

Подставляя в (19):  $\Theta_0 \cong 317$  К,  $\Theta_\infty \cong 510$  К,  $T_e = 100$  К,  $\Theta(T_e)_0 \cong 450$  К, получаем  $\alpha \cong 0.22$ . Таким образом для оксидов редкоземельных элементов аналитическая зависимость  $\Theta(T)$  имеет вид (16) с вышеопределенными параметрами. При этом данная функция  $\Theta(T)$  будет удовлетворять и (4), и (5), и (6). Она будет иметь плавный ход и не будет иметь резких скачков при  $T \cong 5\text{--}10$  К, которые получились в [13] из-за некорректного использования (1) вместо (4).

В [14, 15] для определения функции  $\Theta(T)$  использовали выражение (полученное в 50-х годах Н.Н. Сиротой)

$$\Theta(T) \cong 19.37 / [AV_m^{2/3} \beta(T)]^{1/2}, \quad (20)$$

где  $A$  – атомная масса,  $V_m$  – молярный объем,  $\beta(T)$  – коэффициент теплового расширения, функциональной зависимостью которого от  $T$  определяется температурный ход функции  $\Theta(T)$ . Кроме этого, для оценки  $\Theta(T)$  на определенном температурном интервале (от  $T$  до  $T_0$ ) распространение получила (см., например, [16]) зависимость (предложенная в 30-х годах Зинером)

$$\Theta(T) = \Theta(T_0) \exp[-\beta\gamma(T - T_0)], \quad (21)$$

где  $\gamma$  – параметр Грюнайна, а величина  $\Theta(T_0)$  предполагается известной.

Выражение (20) приводит к физически некорректным результатам как при  $T = 0$  К (где  $\beta(T \approx 0 \text{ К}) \rightarrow 0$ ), так и при температуре плавления  $T_{\text{melt}}$  (где  $\beta(T \approx T_{\text{melt}}) \rightarrow \infty$ ). Что касается (21), то она удовлетворяет третьему началу термодинамики только с учетом функциональной зависимости  $\beta(T)$ . Но при  $T \rightarrow T_{\text{melt}}$ , с учетом этой же зависимости  $\beta(T)$ , формула (21) предсказывает падение  $\Theta(T)$  до нуля. Кроме этого, (20) удовлетворяет уравнению (14) только при условии независимости величины  $\beta$  от температуры, а (21) не удовлетворяет (14) ни при каких условиях. Видимо из-за этого функция (20), полученная в [14] для кремния, резко отличается от  $\Theta(T)$ , восстановленной другими методами (см. рис. 2 в [20]). Можно полагать, что именно по этой же причине значения  $\Theta$

для нитрида алюминия из [17] заметно отличаются от функции  $\Theta(T)$ , представленной в [10].

В заключение автор благодарит проф. К.М. Магомедова, а также К.Н. Магомедова и З.М. Сурхаеву за всестороннюю помощь в работе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая акустика / Под ред. У. Мезона. Т. 3. Часть Б: Динамика решетки. М.: Мир, 1968. 392 с.
2. Mayer J.E., Goeppert-Mayer M. Statistical mechanics. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1977. 544 p.
3. Problems in solid state physics / Ed. by H.J. Goldsmid. London: Acad. Press Inc., 1969. 432 p.
4. Kittel Ch. Introduction to solid state physics. 5th ed. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1976. 792 p.
5. Grimvall G. Thermophysical properties of materials. Amsterdam: North-Holland, 1986. 348 p.
6. Schilling H. Statistische Physik in Beispielen. Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1972. 432 p.
7. Магомедов М.Н. // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 6. С. 1110.
8. Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2280.
9. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
10. Nipko J.C., Loong C.K. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 17. P. 10550.
11. Grimvall G., Oberschmidt D. // Intern. J. Thermophysics. 1999. V. 20. № 1. P. 353.
12. Новиков В.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1710.
13. Морозов Н.Н., Морозов Е.Н. // Теплофизика высоких температур. 2000. Т. 38. № 5. С. 731.
14. Глазов В.М., Михайлова М.С. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1931.
15. Глазов В.М., Пашилкин А.С. // Там же. 1999. Т. 73. № 6. С. 963.
16. Yi-Jing Do, Li-Rong Chen, Tzu-Tung Yen. // Phys. Stat. Solidi (b). 1984. V. 124. № 2. P. K113–K116.
17. Мармалюк А.А., Акчурин Р.Х., Горбылев В.А. // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. № 5. С. 839.
18. Бодряков В.Ю., Замятин В.М. // Там же. 1998. Т. 36. № 3. С. 519.
19. Бодряков В.Ю., Замятин В.М. // Физика металлов и металловедение. 1998. Т. 85. № 4. С. 18.
20. Бодряков В.Ю., Замятин В.М. // Теплофизика высоких температур. 2000. Т. 38. № 5. С. 724.
21. Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 1003.
22. Магомедов М.Н. // Там же. 1988. Т. 62. № 8. С. 2103.
23. Магомедов М.Н. // Там же. 1989. Т. 63. № 11. С. 2943.

УДК 546.791'34'131-143:536.7

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ  
 $\text{LiCl}-\text{UCl}_3-\text{UCl}_4$ 

© 2002 г. С. Ф. Катышев, В. Н. Десятник

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 22.02.2001 г.

Методом максимального давления в пузырьке газа (аргона) изучено поверхностное натяжение расплавов системы  $\text{LiCl}-\text{UCl}_3-\text{UCl}_4$  в зависимости от температуры. Приведены методика и результаты расчетов концентрации компонентов в поверхностном слое.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований физико-химических свойств расплавленных хлоридов урана с солями-разбавителями. Результаты изучения плавкости и объемных свойств расплавов системы  $\text{LiCl}-\text{UCl}_3-\text{UCl}_4$  приведены в [1, 2].

Поверхностное натяжение расплавленных смесей хлорида лития с хлоридами урана изучено методом максимального давления в пузырьке газа (аргона) с относительной погрешностью не более 2% [3]. Исходные вещества готовили по отработанным методикам [2]. Данные по плотности и поверхностному натяжению бинарных смесей  $\text{LiCl}-\text{UCl}_3$ ,  $\text{LiCl}-\text{UCl}_4$  и  $\text{UCl}_3-\text{UCl}_4$  получены ранее [3–5]. Температурные зависимости поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) расплавленных смесей  $\text{LiCl}-\text{UCl}_3-\text{UCl}_4$  приведены в табл. 1, здесь же даны стандартные отклонения  $s$ , как показатели точности выбранного типа уравнения (линейного), и температурные интервалы измерений. Данные получены впервые.

Зависимость поверхностного натяжения от состава в сечениях, проходящих через вершину концентрационного треугольника, отвечающего  $\text{LiCl}$  при мольнодолевых соотношениях  $\text{UCl}_3$  к  $\text{UCl}_4$ , равных 4 : 1, 3 : 2, 2 : 3 и 1 : 4, показана на рис. 1 при 1050 К. Там же для сравнения приведены изотермы  $\sigma$  расплавов систем  $\text{LiCl}-\text{UCl}_3$  и  $\text{LiCl}-\text{UCl}_4$ . Вид изотерм поверхностного натяжения меняется в зависимости от соотношения концентраций три- и тетрахлорида урана в расплавах, а следовательно, от состава поверхностного слоя и взаимодействия компонентов в объемной фазе. Так, минимум на сечении 2 связывается с образованием в расплаве устойчивых комплексных ионов урана, что подтверждается положительными отклонениями мольных объемов от аддитивных значений в этой области концентраций [2]. Перегибы на изотермах  $\sigma$  в сечениях 4 и 5, так же, как и для расплавов системы  $\text{LiCl}-\text{UCl}_4$  приходятся на концентрационную область существования химического соединения  $\text{Li}_2\text{UCl}_6$  [1]. Величина поверхностного

натяжения расплавов  $\text{LiCl}-\text{UCl}_3-\text{UCl}_4$  уменьшается с ростом концентрации в расплавах тетрахлорида урана (рис. 2), который является поверхностно-активным компонентом.

Однако полученные закономерности не позволяют установить, какое вещество и в каком количестве находится в поверхностном слое расплава, каким закономерностям подчиняется адсорбция,

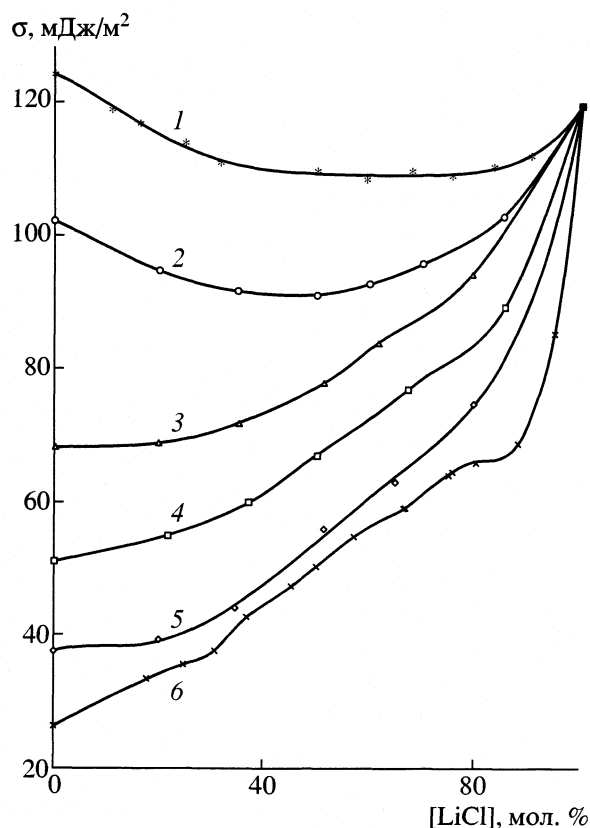


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения расплавов системы  $\text{LiCl}-\text{UCl}_3-\text{UCl}_4$  при 1050 К: 1 –  $\text{LiCl}-\text{UCl}_3$ ; 2 – (79.9%  $\text{UCl}_3$ -20.1%  $\text{UCl}_4$ )- $\text{LiCl}$ ; 3 – (60.1%  $\text{UCl}_3$ -39.9%  $\text{UCl}_4$ )- $\text{LiCl}$ ; 4 – (39.9%  $\text{UCl}_3$ -60.1%  $\text{UCl}_4$ )- $\text{LiCl}$ ; 5 – (20.3%  $\text{UCl}_3$ -79.7%  $\text{UCl}_4$ )- $\text{LiCl}$ ; 6 –  $\text{LiCl}-\text{UCl}_4$ .

Таблица 1. Поверхностное натяжение ( $\sigma$ , мДж/м<sup>2</sup> =  $\sigma_0 - cT$ ) расплавленных смесей LiCl–UCl<sub>3</sub>–UCl<sub>4</sub>

[LiCl]	[UCl <sub>3</sub> ]	$\sigma_0$	$c \times 10^3$	$s \times 10^2$	T, К
0.0	20.3	111.75	70.37	8	957–1049
20.2	16.2	102.44	59.95	6	961–1061
34.9	13.2	98.78	52.17	5	887–995
51.4	9.9	103.39	45.13	5	840–993
65.0	7.1	108.25	43.09	4	864–992
79.8	4.1	123.85	46.53	5	848–990
100.0	0.0	185.64	63.09	4	888–1102
0.0	39.9	127.41	72.62	4	960–1117
21.9	31.2	117.95	59.95	3	966–1082
37.2	25.1	111.08	48.65	2	953–1048
50.0	20.0	110.93	41.84	2	964–1053
67.4	13.0	121.96	42.82	3	908–1006
85.5	5.8	138.56	46.67	5	900–1005
0.0	60.1	146.70	74.54	4	1084–1180
20.0	48.8	132.96	60.92	5	1003–1098
35.3	39.5	115.76	41.67	5	964–1063
51.3	29.7	113.72	34.02	6	915–1005
61.7	23.4	125.92	39.92	3	895–1007
79.2	12.7	140.07	43.50	3	882–1003
0.0	79.9	179.06	73.01	7	1105–1207
20.0	63.9	161.72	63.54	6	1064–1210
35.1	51.9	139.22	44.97	5	970–1205
50.0	40.0	129.75	36.58	4	905–1198
59.9	32.0	131.08	36.27	5	823–1145
70.0	24.0	136.65	38.71	3	774–1132
85.1	11.9	156.46	51.87	5	840–1127

Примечание. Содержание LiCl, UCl<sub>3</sub> в мол. %.

как она зависит от взаимодействия компонентов. В настоящее время существует два метода рассмотрения поверхностного слоя: метод избыточных величин (метод Гиббса) и метод слоя конечной толщины [6, 7]. Применение метода Гиббса к тройным системам [7, 8] позволяет рассчитывать только относительные величины адсорбции двух компонентов для разделяющей поверхности, на которой избыток третьего компонента равен нулю. В термодинамическом плане больший интерес представляют абсолютные значения концентрации компонентов в поверхностном слое  $x^0$  на границе жидкость–пар в рамках метода слоя конечной толщины [9–11]. Для бинарных ионных солевых расплавов этот метод расчета применен в [6].

При расчетах был использован вариант изменения состава раствора по секущим концентрационным треугольникам добавкой в смеси одного из

компонентов. Состав поверхностного слоя определяли из выражений [9]

$$x_1^0 = x_1 + \frac{\Phi_1 - (x_2^0 - x_2)g_{12}}{g_{11}} \quad (1)$$

или

$$x_1^0 = x_2 + \frac{\Phi_2 - (x_2^0 - x_2)g_{22}}{g_{12}}, \quad (2)$$

$$x_2^0 = x_2 + \frac{\Phi_2 g_{11} - \Phi_1 g_{12}}{g_{11} g_{22} - g_{12}^2}, \quad (3)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – мольные доли первого и второго компонента в объеме,  $x_1^0$  и  $x_2^0$  – мольные доли первого и второго компонента в поверхностном слое,  $g_{11}$ ,  $g_{12}$ ,  $g_{22}$  – вторые производные молярного потенциала Гиббса по составу, которые можно най-

ти, зная коэффициенты активности компонентов  $\gamma_1, \gamma_2$  и  $\gamma_3$ :

$$g_{ik} = RT \left[ \frac{\partial \ln(x_i/x_3)}{\partial x_k} + \frac{\partial \ln(\gamma_i/\gamma_3)}{\partial x_k} \right], \quad i, k = 1, 2; \quad (4)$$

$\phi_1$  и  $\phi_2$  определяются выражением

$$\begin{aligned} \phi_1 &= (x_1^0 - x_1)g_{11} + (x_2^0 - x_2)g_{12} \\ \phi_2 &= (x_1^0 - x_1)g_{12} + (x_2^0 - x_2)g_{22} \end{aligned} \quad (5)$$

Если принять уравнение секущих концентрационного треугольника  $x_1/x_2 = K$  и  $x_3/x_2 = L$  и определять изменение поверхностного натяжения данной смеси при добавлении первого и третьего компонента, то  $\phi_1$  и  $\phi_2$  находятся из уравнений [9]:

$$\omega \left( \frac{d\sigma}{dx_1} \right)_{T, x_3, x_2} \approx -\phi_1 + \frac{\phi_2}{L+1}, \quad (6)$$

$$\omega(K+1) \left( \frac{d\sigma}{dx_3} \right)_{T, x_1, x_2} \approx K\phi_1 + \phi_2, \quad (7)$$

где  $\omega$  – поверхность, приходящаяся на 1 моль поверхностного слоя, которая находится в предположении равенства плотности расплавов в поверхностном слое и объеме и складывается из пропорционального вклада каждого индивидуального компонента и избытка площади  $\Delta\omega$  за счет смешения последних (поправка на отклонение молярной поверхности от аддитивности):

$$\omega = \omega_1 x_1^0 + \omega_2 x_2^0 + \omega_3 x_3^0 + \Delta\omega. \quad (8)$$

Молярная поверхность чистых компонентов определяется по формуле:

$$\omega_i = V_i^{2/3} N_A^{1/3} / n, \quad (9)$$

где  $V_i$  – их молярный объем,  $N_A$  – число Авогадро,  $n$  – число монослоев.

Различные методы определения дают значения толщины поверхностного слоя  $\delta$ , зависящие от того, по какому параметру ее фиксируют (по энергиям частиц, по межатомным расстояниям, по плотности, по концентрации компонентов). С достаточным приближением из них следует, что вблизи температуры ликвидуса толщина слоя  $\delta$  в ионных жидкостях близка к бимолекулярной [6, 7, 9]. По мере перегрева расплава толщина поверхностного слоя возрастает. Концентрации поверхностно-активного компонента для исследованных расплавленных смесей определяли при температурах значительно выше температур ликвидуса, поэтому в расчетах принято, что число монослоев  $n$  в поверхностном слое для ионного расплава равно трем.

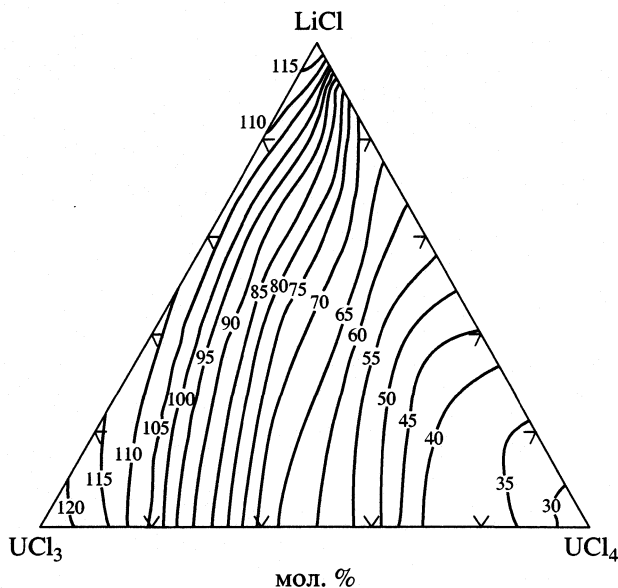


Рис. 2. Линии равного поверхностного натяжения (мДж/м<sup>2</sup>) расплавов системы LiCl–UCl<sub>3</sub>–UCl<sub>4</sub> при 1050 К.

Избыток площади  $\Delta\omega$  находится из изменения мольного объема с составом при смешении компонентов:

$$\Delta\omega = [(\Delta V)^{2/3} N_A^{1/3}] / n, \quad (10)$$

где  $\Delta V$  – избыточный молярный объем.

К сожалению, в литературе сведения о термодинамических свойствах расплавов системы LiCl–UCl<sub>3</sub>–UCl<sub>4</sub> отсутствуют. Поэтому активности компонентов 1, 2, 3 в тройных смесях приближенно оценивали на основании данных о граничных двойных системах для случая, когда одна из граничных бинарных систем образована двумя компонентами из трех, например, 1–3, мало отличающимися по химической природе, и близка к регулярной или к идеальной. В других системах 1–2 и 2–3, где взаимодействие компонентов приводит к большим отклонениям от идеального поведения, расчет проводился по методикам описанным в [12–14]. На концентрационном треугольнике строилась система прямых линий, соединяющих точки составов бинарных расплавов, отвечающих одним и тем же величинам коэффициентов активности второго компонента ( $\gamma_2$ ) или произведения  $RT \ln \gamma_2$ .

Тройной расплав по этим линиям уподоблялся двойному. Для систем рассматриваемого типа вариант расчета с использованием коэффициентов активности приведен в [15] на примере органических соединений. Коэффициенты активности для расплавленных смесей LiCl–UCl<sub>4</sub> использовали из [16]. Данные по активности компонентов расплавов системы LiCl–UCl<sub>3</sub> и UCl<sub>3</sub>–UCl<sub>4</sub> рассчитаны,

**Таблица 2.** Состав поверхностного слоя ( $N_1^0$  и  $N_2^0$ ) и состав расплава ( $N_1$  и  $N_2$ ) в системе LiCl–UCl<sub>3</sub>–UCl<sub>4</sub> при 1050 К

$N_1(\text{LiCl})$	$N_2(\text{UCl}_3)$	$N_1^0$	$N_2^0$	$N_1(\text{LiCl})$	$N_2(\text{UCl}_3)$	$N_1^0$	$N_2^0$
0.050	0.950	0.055	0.945	0.000	0.799	0.000	0.607
0.100	0.900	0.108	0.892	0.082	0.734	0.028	0.731
0.150	0.850	0.161	0.839	0.167	0.666	0.070	0.664
0.200	0.800	0.214	0.786	0.255	0.595	0.422	0.596
0.250	0.750	0.267	0.733	0.348	0.521	0.490	0.518
0.300	0.700	0.318	0.682	0.444	0.444	0.592	0.437
0.350	0.650	0.365	0.635	0.545	0.363	0.684	0.353
0.400	0.600	0.410	0.590	0.651	0.279	0.718	0.271
0.450	0.550	0.455	0.545	0.762	0.190	0.874	0.166
0.500	0.500	0.501	0.499	0.878	0.098	0.941	0.087
0.550	0.450	0.548	0.452	0.000	0.601	0.000	0.339
0.600	0.400	0.598	0.402	0.131	0.523	0.146	0.537
0.650	0.350	0.649	0.351	0.205	0.478	0.232	0.505
0.700	0.300	0.699	0.301	0.286	0.429	0.343	0.483
0.750	0.250	0.749	0.251	0.375	0.375	0.465	0.460
0.800	0.200	0.799	0.201	0.474	0.316	0.581	0.431
0.850	0.150	0.848	0.152	0.584	0.250	0.672	0.356
0.900	0.100	0.897	0.103	0.706	0.177	0.777	0.257
0.950	0.050	0.947	0.053	0.844	0.094	0.931	0.168
0.050	0.000	0.036	0.000	0.000	0.399	0.000	0.127
0.100	0.000	0.079	0.000	0.091	0.363	0.092	0.364
0.150	0.000	0.126	0.000	0.146	0.341	0.149	0.344
0.200	0.000	0.174	0.000	0.210	0.315	0.217	0.322
0.250	0.000	0.197	0.000	0.285	0.285	0.300	0.300
0.300	0.000	0.223	0.000	0.374	0.250	0.400	0.275
0.350	0.000	0.250	0.000	0.482	0.207	0.520	0.246
0.400	0.000	0.284	0.000	0.615	0.154	0.664	0.203
0.450	0.000	0.325	0.000	0.782	0.087	0.770	0.105
0.500	0.000	0.377	0.000	0.000	0.203	0.000	0.172
0.550	0.000	0.437	0.000	0.048	0.193	0.044	0.188
0.600	0.000	0.503	0.000	0.080	0.187	0.075	0.182
0.650	0.000	0.562	0.000	0.119	0.179	0.114	0.174
0.700	0.000	0.619	0.000	0.169	0.169	0.163	0.163
0.750	0.000	0.686	0.000	0.233	0.156	0.226	0.148
0.800	0.000	0.762	0.000	0.322	0.138	0.315	0.131
0.850	0.000	0.815	0.000	0.448	0.112	0.448	0.112
0.900	0.000	0.841	0.000	0.646	0.072	0.684	0.106

исходя из диаграмм плавкости [1, 17] и энтальпий плавления кристаллических соединений по хорошо известному уравнению Вант-Гоффа [18]. Необходимые для расчетов активностей значения теплоты плавления компонента и теплоемкостей галогенида в твердом и жидком состоянии взяты

из [19, 20]. Найденные значения активностей при температурах ликвидуса  $T$  пересчитывали на нужную температуру  $T_1$  по формуле [21]:

$$\ln a_{1(T_1)} = \frac{T}{T_1} \ln a_{1(T)} + \frac{T_1 - T}{T_1} \ln x_1. \quad (11)$$



Активность второго компонента находили по уравнению Гиббса–Дюгема [22]:

$$\ln \frac{a_1}{x_1} = - \int_0^{x_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln \frac{a_2}{x_2}. \quad (12)$$

Оценка погрешности расчета  $x_i^{\omega}$  затруднена сложностью расчетных формул и тем, что  $g_{ik}$  в разных областях концентраций расплавов имеют сильно отличающиеся значения. При этом абсолютная погрешность определения  $g_{ik}$ , обусловленная в основном ошибками в определении коэффициентов активностей компонентов, по-разному влияет на точность расчета  $x_i^{\omega}$ . Расчеты для некоторых расплавленных смесей показали, что абсолютная погрешность определения может колебаться от 0.1 мол. долей для смесей с малыми значениями  $g_{ik}$  (центр концентрационного треугольника) до 0.005 мол. долей вблизи вершины и сторон треугольника составов.

Результаты расчета состава поверхностного слоя представлены в табл. 2. Закономерности изменения поверхностной активности компонентов расплавов от состава смеси наглядно видны на рис. 3. Здесь на концентрационном треугольнике составов для 1050 К приведены линии равных значений различия концентраций каждого из трех компонентов в поверхностном слое и в объеме  $\Delta x_i^{\omega} = x_i^{\omega} - x_i$ . Как видно из рис. 3, для всех трех компонентов избыточная концентрация в поверхностном слое в зависимости от объемной носит экстремальный характер. Для всех компонентов системы LiCl–UCl<sub>3</sub>–UCl<sub>4</sub> в различных концентрационных областях наблюдаются как положительные, так и отрицательные значения  $\Delta x_i^{\omega}$ .

Состав поверхностного слоя тройных расплавов более сильно отличается от объема, чем в бинарных. Очевидно, что в трехкомпонентных смесях явления адсорбции и изменения поверхностного натяжения в зависимости от концентрации протекают совершенно иначе, чем в двухкомпонентных. Введение третьего компонента качественно изменяет весь ход поверхностных явлений. Так, в бинарных системах LiCl–UCl<sub>4</sub> и UCl<sub>3</sub>–UCl<sub>4</sub> поверхностно-активным компонентом выступает тетрахлорид урана, хотя обобщенный момент  $U^{4+}$  ( $eZ/r_i$ , где  $e$  – заряд электрона,  $eZ$  – заряд иона,  $r_i$  – эффективный радиус иона), который характеризует силу электростатического взаимодействия [23], намного выше такового у катиона лития и  $U^{3+}$ . Однако обладая высокой поляризующей способностью, катионы урана (IV) в присутствии анионов хлора находятся в расплаве в виде комплексных ионов, которые адсорбируются в поверхностном слое. В расплавленных смесях LiCl–UCl<sub>3</sub>

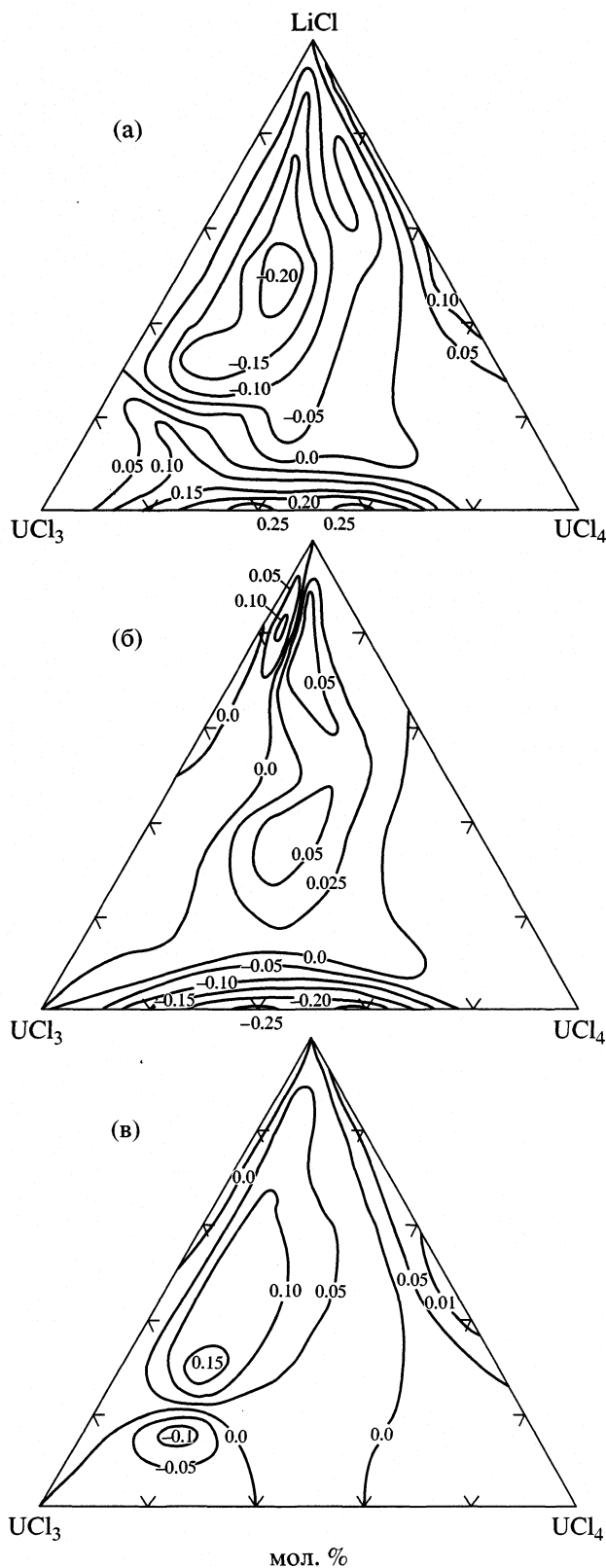


Рис. 3. Избыточные концентрации UCl<sub>4</sub> (а), UCl<sub>3</sub> (б), LiCl (в) в поверхностном слое расплавленных смесей LiCl–UCl<sub>3</sub>–UCl<sub>4</sub> при 1050 К.

поверхностно-активными являются комплексные ионы урана (III) или катионы лития в зависимости от соотношения их концентраций [4]. В расплавах системы  $\text{LiCl}-\text{UCl}_3-\text{UCl}_4$ , как и предполагалось по виду изотерм (рис. 1) и ходу линий поверхностного натяжения (рис. 2), наибольшей поверхностной активностью обладает  $\text{UCl}_4$ . Увеличение содержания в расплавах хлорида лития приводит к усилению взаимодействия между компонентами с преимущественным образованием комплексных ионов урана  $\text{UCl}_5^{2-}$ , которые концентрируются в поверхностном слое совместно с катионами лития.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Десятник В.Н., Курбатов Н.Н., Распопин С.П. и др. // Атомная энергия. 1972. Т. 32. № 6. С. 479.
2. Катышев С.Ф., Курбатов Н.Н., Десятник В.Н. // Радиохимия. 1983. № 6. С. 812.
3. Десятник В.Н., Катышев С.Ф., Распопин С.П. // Атомная энергия. 1977. Т. 42. № 2. С. 99.
4. Десятник В.Н., Катышев С.Ф., Распопин С.П., и др. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 50. № 4. С. 765.
5. Десятник В.Н., Катышев С.Ф., Червинский Ю.Ф. // Атомная энергия, 1980. Т. 49. № 4. С. 261.
6. Степанов В.П. Межфазные явления в ионных расплавах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1993. 316 с.
7. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
8. Люпис К. Химическая термодинамика материалов: Пер. с англ. / Под ред. Н.А. Ватолина, А.Я. Стомахина. М.: Металлургия, 1989. 503 с.
9. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
10. Русанов А.И., Левичев С.А. // Коллоидный журнал. 1968. Т. 30. № 1. С. 112.
11. Русанов А.И., Левичев С.А. // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова думка, 1968. С. 63.
12. Bonnier E., Caboz R. // Compt. rend. Acad. Sci. 1960. V. 250. № 3. P. 527.
13. Морачевский А.Г. Термодинамические свойства металлических сплавов и современные методы их исследования. Киев: Наукова думка, 1976. С. 71.
14. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1993. 304 с.
15. Сусарев М.П., Горбунов А.Н. // Журн. физ. химии, 1966. Т. 40. № 1. С. 68.
16. Bogacz A., Trzebiayowski W. // Roczn. Chem. 1964. V. 38. № 5. P. 729.
17. Десятник В.Н., Измоденов Ю.А., Мельников Ю.Т. и др. // Атомная энергия. 1969. Т. 26. № 6. С. 549.
18. Марков Б.Ф. Термодинамика расплавленных солевых смесей. Киев: Наукова думка, 1974. 158 с.
19. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965. 460 с.
20. Dworkin A.S., Bredig M.A. // J. Phys. Chem. 1960. V. 1. № 2. P. 269.
21. Murgulesku I.G., Sternberg S. // Z. Phys. Chem. 1962. B 219. № 2. S. 114.
22. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. С. 365.
23. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: ГИТТЛ, 1957. 491 с.

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ С ПОЛИМОРФИЗМОМ ТВЕРДЫХ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

© 2002 г. К. А. Халдояниди

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

E-mail: khald@chensk.su

Поступила в редакцию 16.03.2001 г.

На основании анализа литературных данных приведены наиболее типичные модельные диаграммы состояния тройных систем с полиморфизмом твердых фаз переменного состава. Проанализированы основные варианты  $T-x_1-x_2$ -диаграмм с учетом характера фазовых равновесий в составляющих двойных системах. Представлены характеристичные изо- и политермические сечения, а также схемы фазовых равновесий для некоторых модельных  $T-x_1-x_2$ -диаграмм.

Особенности строения  $T-x_1-x_2$ -диаграмм состояния тройных систем в значительной степени определяются характером фазовых равновесий в составляющих двойных системах. Анализ литературных данных по изучению реальных систем с полиморфизмом твердых фаз исходных компонентов и твердых растворов на их основе приводит к выводу о необходимости разработки теоретических моделей, поскольку в большинстве публикаций имеются серьезные погрешности в представлении экспериментальных данных, а также в оценке и прогнозировании возможных фазовых состояний в системах [1]. Во многих опубликованных диаграммах состояния систем и подсистем, в качестве компонентов фигурируют вещества, имеющие (при фиксированном давлении и переменной температуре) несколько полиморфных модификаций (металлы, интерметаллиды, оксиды, карбиды...), тем не менее указанное обстоятельство зачастую не находит своего отражения в общей картине фазовых равновесий, что существенно затрудняет использование экспериментальных и расчетных данных в практике научных исследований, а также проведение экспертизы при формировании банка данных [2–9] (что в значительной степени обусловлено отсутствием соответствующих моделей диаграмм состояния [10–13]).

Проекция  $T-x_1-x_2$  тройных систем с полиморфизмом твердых фаз переменного состава на основе исходных компонентов, а также полиморфизма промежуточных двойных и тройных фаз могут иметь сложный характер, поэтому в большинстве случаев необходима детализация с представлением соответствующих схем фазовых равновесий [9, 14, 15].

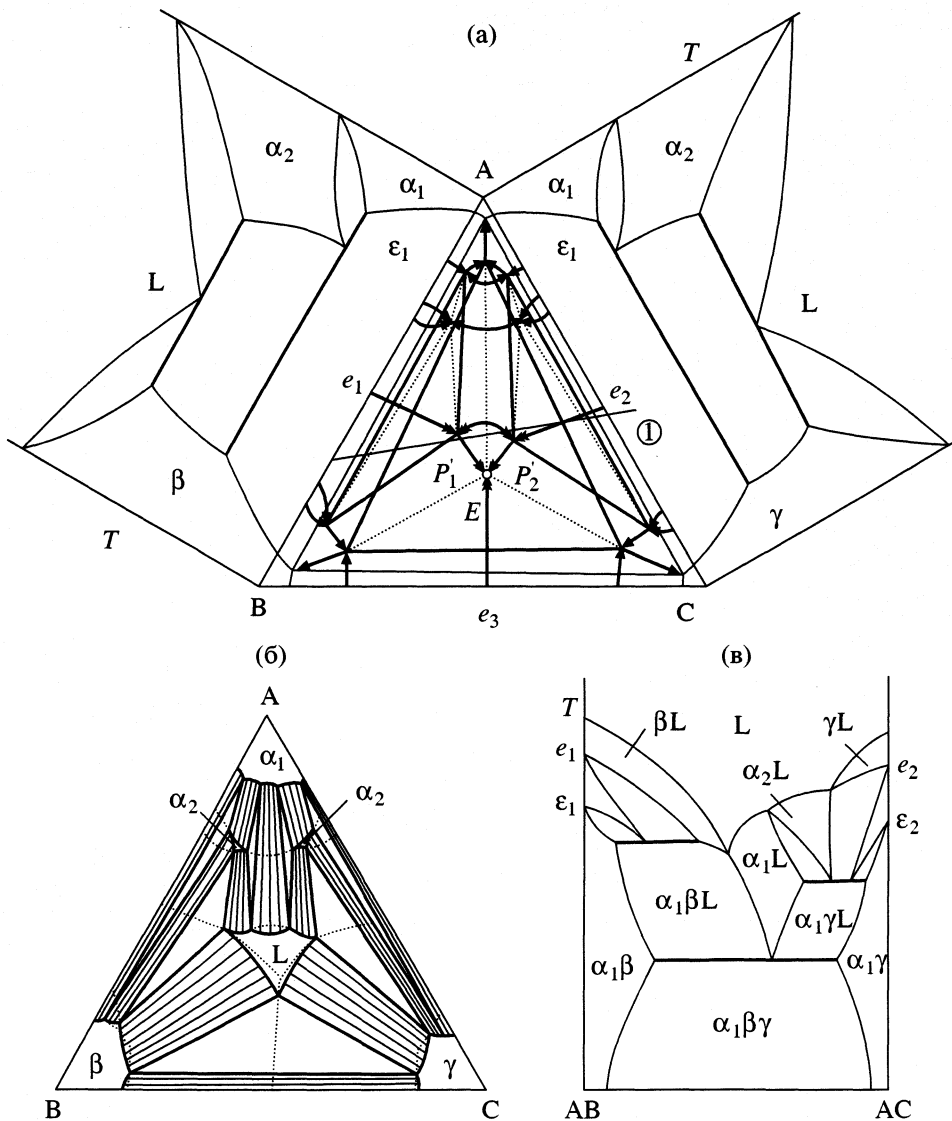
На рис. 1 представлена простейшая модель  $T-x_1-x_2$ -диаграммы состояния с полиморфным превращением твердых растворов на основе компонента А. Рассмотрен общий случай, когда трехфазные эвтектоидные равновесия наблюдаются в температурном интервале кристаллизации двойных эвтектик в тройной системе (в противном случае реализуется, аналогично тройной эвтектике, тройная эвтектоидная точка), при этом реализуются два четырехфазных невариантных равновесия, в которых жидкость в переходных точках  $P'_1$  и  $P'_2$  является индифферентной фазой:

$$\alpha_2 = \alpha_1 + \beta + [L_{P'_1}] \quad \text{и} \quad \alpha_2 = \alpha_1 + \gamma + [L_{P'_2}].$$

Дальнейшее понижение температуры приводит к кристаллизации скрытых эвтектик с участием низкотемпературной  $\alpha_1$ -фазы вплоть до температуры тройной эвтектики<sup>1</sup>. Отметим, что низкотемпературная модификация имеет замкнутое поле кристаллизации, ограниченное линиями двойных кристаллизаций, аналогично картине формирования в системе тройного соединения.

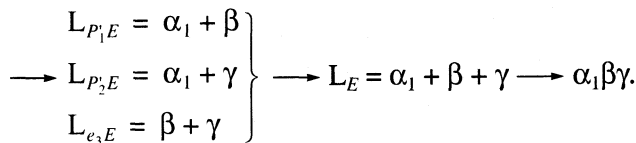
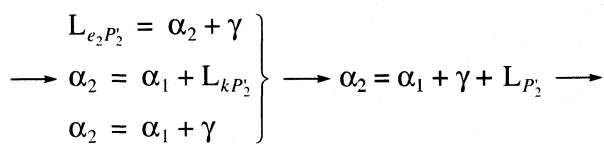
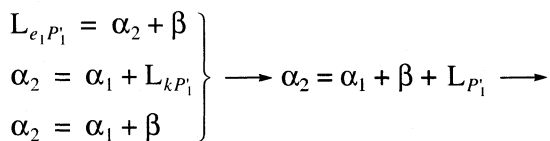
В топологическом ряду частных диаграмм состояния (ЧДС) наибольший интерес представляет изотермическое сечение (при  $T_k > T > T_{P_1}$ ), характеризующее ЧДС с полями кристаллизации обеих полиморфных модификаций (рис. 1б). Пунктирными линиями обозначены проекции сопряженных линий трехфазных равновесий для указания методики проведения сечений. На этом же рисунке приведен наиболее информативный политермический разрез, проходящий через все

<sup>1</sup> На всех рисунках полиморфное превращение твердых растворов наблюдается выше температуры тройной эвтектики.



**Рис. 1.**  $T$ - $x_1$ - $x_2$ -проекция с двумя эвтектоидными равновесиями в составляющих двойных системах (а). Изотермическое сечение в межвариантном интервале  $T_k > T > T_{P_1'}$  (б) и характеристичный политермический разрез  $T$ - $x_1$ - $x_2$ -диаграммы (в), при следующей последовательности температурных инвариантов в системе:  $T(A > B > C > e_1 > e_2 > e_3 > A' > \epsilon_1 > \epsilon_2 > k > P_1' > P_2' > E)$ .

нонвариантные треугольники и указывающий на существование в тройной диаграмме при температуре  $T_k$  условно-нонвариантной линии кататектики (метатектики):  $\alpha_2 = \alpha_1 + L_k$  [12, с. 83]. Ниже приведен фрагмент схемы фазовых равновесий в системе:



Если же в одной из составляющих двойных систем наблюдается перитектоидное равновесие, то

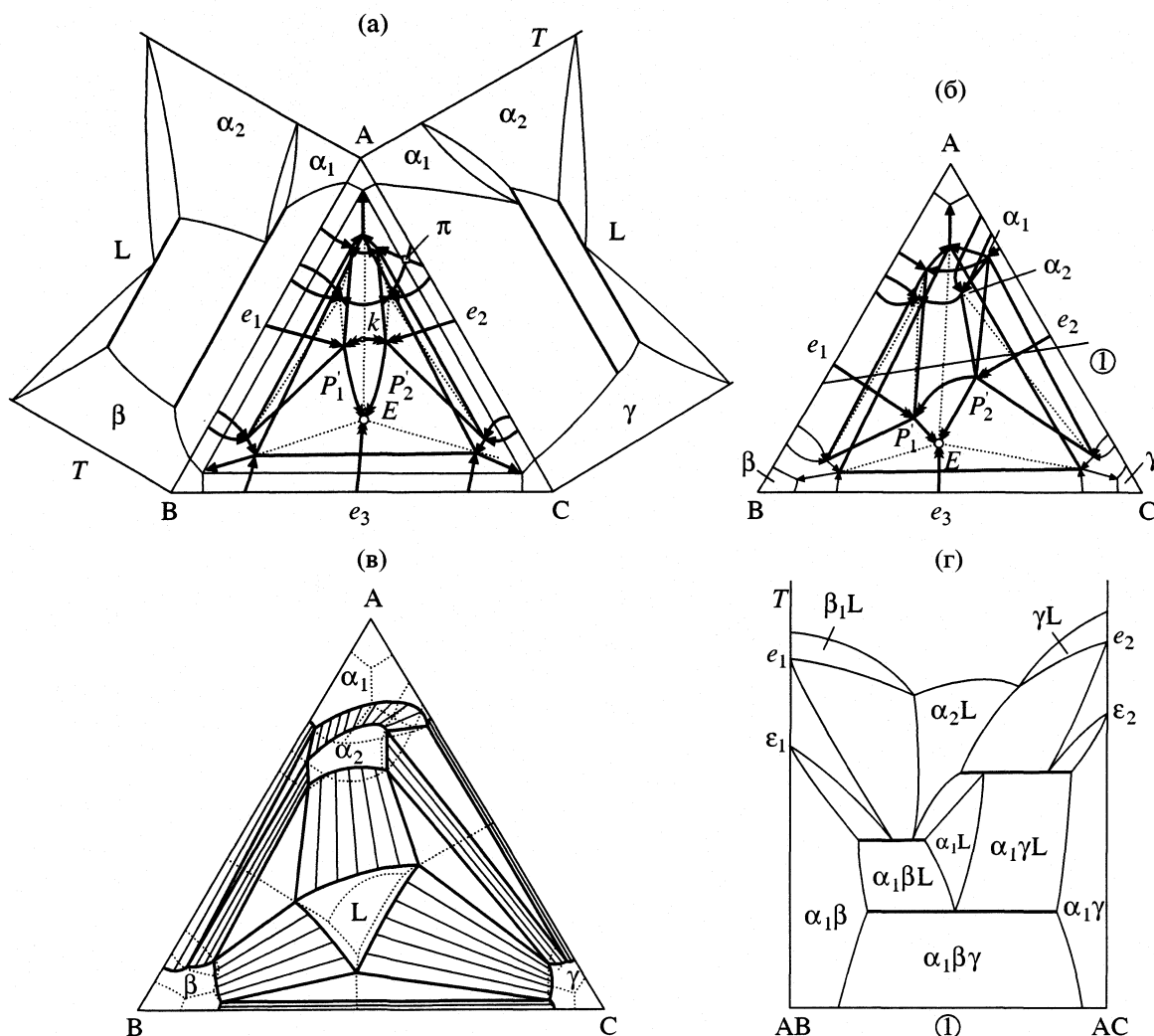


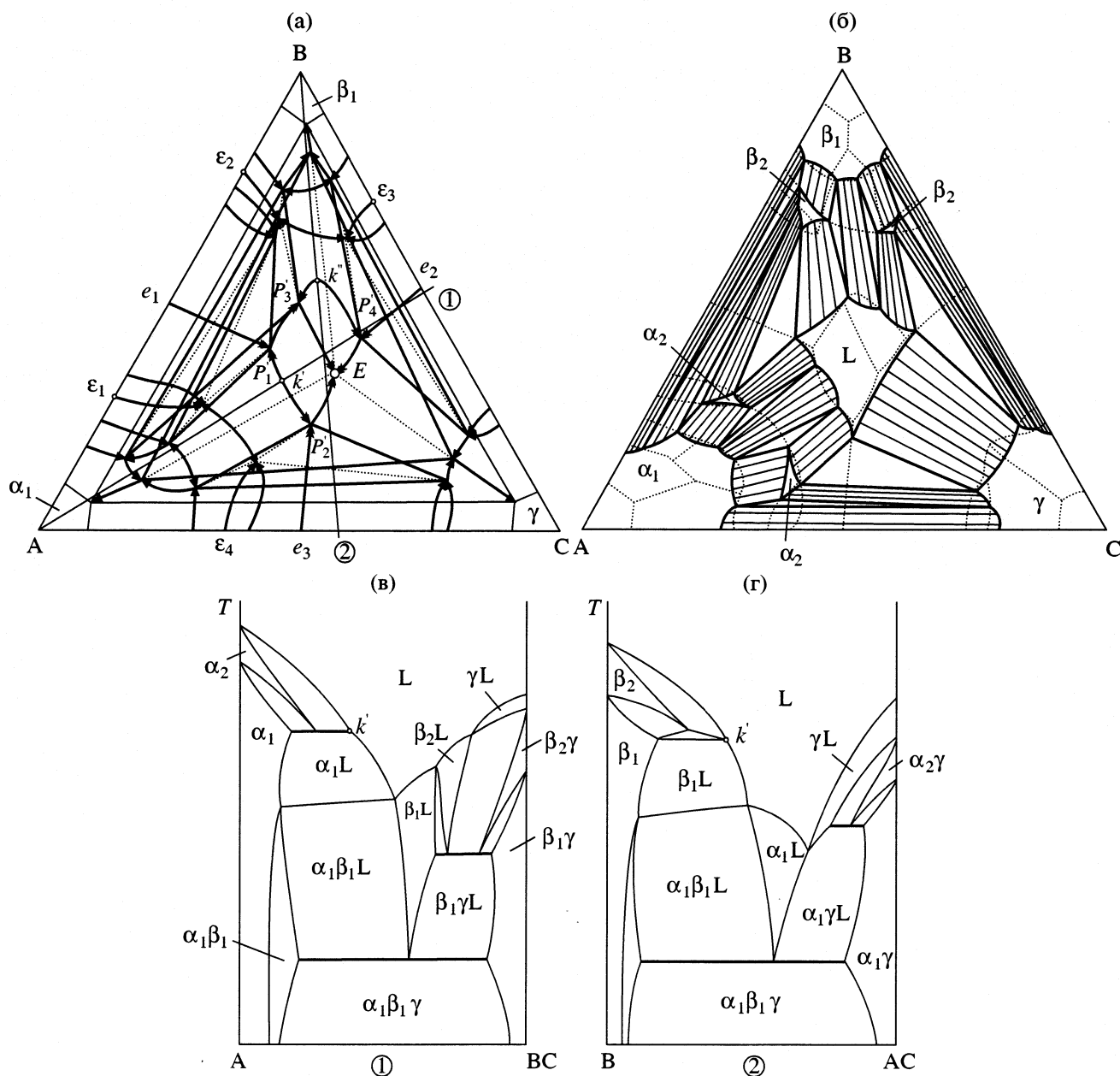
Рис. 2.  $T-x_1-x_2$ -проекция с эвтектоидным и перитектоидным равновесиями в исходных двойных системах: диаграмма с трансформацией перитектоидного и эвтектоидного равновесий (а) и без трансформации с четырехфазным равновесием:  $\alpha_2 + \gamma = \alpha_1 + L_{P_2'}$  (б). Изотермическое сечение выше точки двойного спуска  $P_2'$  (в) и политермический разрез (г).

в случае трансформационного перехода перитектоидного равновесия в эвтектоидное (рис. 2) точка взаимного перехода в  $T-x_1-x_2$ -проекции находится ниже (по температуре) точки пересечения сопряженных линий  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -фаз [14, 16]. Интересно отметить, что при отсутствии трансформации в системе отличительной особенностью диаграммы (приведена без развертки на верхнем плане рис. 2б) является реализация переходного четырехфазного невариантного состояния ( $\alpha_2 + \gamma = \alpha_1 + L_{P_2'}$ ), которому предшествуют два моновариантных процесса:  $L_{e_2, P_2'} = \alpha_2 + \gamma$ ,  $\alpha_2 = \alpha_1 + \gamma$ . Ниже температуры переходной точки  $P_2'$  наблюдается дальнейшая кристаллизация  $\alpha_1\alpha_2$ -фаз (кривая  $P_2'P_1'$ ) и

$\alpha_1\gamma$ -фаз (кривая  $P_2'E$ )<sup>2</sup>. Отметим, что в рассматриваемом варианте, как и в случае двух эвтектоидов, возможна реализация условно-невариантной линии кататектики, ниже температуры которой вновь формируется трехфазный объем фаз  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и L вплоть до температуры (точка  $P_1'$ ) невариантного равновесия, при этом на пространственных сопряженных кривых жидкости и твердых растворов при температуре кататектики ( $T_k$ ) могут наблюдаться характеристические точки.

Положение сопряженных линий твердых фаз в  $T-x_1-x_2$ -проекции определяет и специфику хода кривизны линий твердофазной растворимости  $\alpha_1$ -

<sup>2</sup> В литературе подобную переходную точку в  $T-x_1-x_2$ -проекции именуют точкой двойного спуска [10, с. 226].

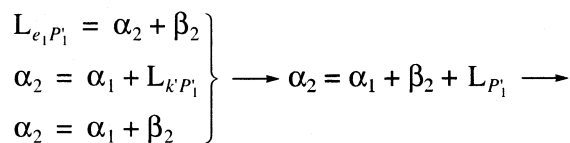


**Рис. 3.**  $T$ - $x_1$ - $x_2$ -проекция с твердыми растворами на основе полиморфных модификаций твердых фаз двух исходных компонентов (а). Изотермическое сечение диаграммы в интервале инвариантов:  $T_{\varepsilon_4} < T > T_{P_1}$  (б) при следующем соотношении температурных инвариантов в системе:  $T(A > B > C > A' > B' > \varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3 > n' > n'' > \varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3 > \varepsilon_4 > P_1 > P_2 > P_3 > P_4 > E)$ . Характеристичные политермические разрезы 1 и 2, указанные на  $T$ - $x_1$ - $x_2$ -проекции (в, г).

и  $\alpha_2$ -фаз на изотермической диаграмме при температуре выше переходной точки  $P'_2$  (рис. 2а); здесь же приведен характеристичный политермический разрез, указанный на рис. 2б.

Наличие полиморфизма твердых фаз двух исходных компонентов несколько усложняет  $T$ - $x_1$ - $x_2$ -проекцию с областями гомогенности твердых фаз, в связи с появлением еще одной двойной кататектической точки ( $k''$ ) и двух переходных точек ( $P'_3$ ,  $P'_4$ ),

предшествующих тройной эвтектике (рис. 3). Ниже приведен фрагмент схемы фазовых равновесий, иллюстрирующий особенности фазовых равновесий с участием двух полиморфных форм:



$$\left. \begin{array}{l} L_{e_3 P_2} = \alpha_2 + \gamma \\ \rightarrow \alpha_2 = \alpha_1 + L_{k' P_2} \\ \alpha_2 = \alpha_1 + \gamma \end{array} \right\} \rightarrow \alpha_2 = \alpha_1 + \gamma + L_{P_2} \rightarrow$$

$$\left. \begin{array}{l} L_{P_1 P_3} = \alpha_1 + \beta_2 \\ \rightarrow \beta_2 = \beta_1 + L_{k' P_3} \\ \beta_2 = \alpha_1 + \beta_1 \end{array} \right\} \rightarrow \beta_2 = \alpha_1 + \beta_1 + L_{P_3} \rightarrow$$

$$\left. \begin{array}{l} L_{e_2 P_4} = \beta_2 + \gamma \\ \rightarrow \beta_2 = \beta_1 + L_{k' P_4} \\ \beta_2 = \beta_1 + \gamma \end{array} \right\} \rightarrow \beta_2 = \beta_1 + \gamma + L_{P_4} \rightarrow$$

$$\left. \begin{array}{l} L_{P_2 E} = \alpha_1 + \gamma \\ \rightarrow L_{P_3 E} = \alpha_1 + \beta_1 \\ L_{P_4 E} = \beta_1 + \gamma \end{array} \right\} \rightarrow L_E = \alpha_1 + \beta_1 + \gamma \rightarrow \alpha_1 \beta_1 \gamma$$

Изотермическое сечение в межвариантном интервале  $T_{e_4} < T > T_{P_1}$ , приведенное на рис. 3б, иллюстрирует тип ЧДС с полями кристаллизации всех полиморфных фаз в системе, а представленные на рис. 3в, 3г характеристичные политермические разрезы, достаточны для представления полной картины фазовых состояний в объемной  $T-x_1-x_2$ -диаграмме.

Рассмотренные основные варианты, включающие трансформационные переходы перитектоидного и эвтектоидного равновесий, позволяют моделировать диаграммы состояния и при наличии большего числа полиморфных превращений. Так, при наличии полиморфизма твердых фаз всех трех исходных компонентов в  $T-x_1-x_2$ -проекции, представленной на рис. 3, добавятся еще две переходные точки, если полиморфные превращения происходят выше температуры тройной эвтектики. Если же в системе наблюдается большее число полиморфных превращений, включая и полиморфизм промежуточных фаз переменного состава, картина полной диаграммы состоя-

ния, представленная в виде проекции, может усложниться настолько, что перестанет быть информативной. Следовательно, необходимая детализация  $T-x_1-x_2$ -проекции может содержать (помимо полной схемы фазовых равновесий) дополнительную информацию в виде последовательных проекций фрагментов пространственной диаграммы, представленных в определенных межвариантных температурных интервалах [17].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы состояния металлических систем. М.: ВИНТИ. РЖ "Металлургия", 1955–1991. Вып. 1–35.
2. Еременко В.Н., Семенова Е.Л., Третьяченко Л.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 6. С. 191.
3. Котур Б.Я., Бодак О.И. // Там же. 1990. № 6. С. 200.
4. Короткова Н.В. // Там же 1990. № 5. С. 206.
5. Yamanaka S., Miyake M. // J. Less-Common Metals. 1990. V. 159. P. 179.
6. Yamanaka S., Kawano M., Shimizu J. et al. // Technol. Repts Osaka Univ. 1990. V. 40. № 20004–29. P. 179.
7. Gubbels G.H.M. // Z. Metallk. 1990. V. 81. № 3. P. 202.
8. Белокурова И.Н., Земсков В.С., Киселева Н.Н. // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 3. С. 306.
9. Халдояниди К.А. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 8. С. 1423.
10. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1978. 504 с.
11. Петров Д.А. Двойные и тройные системы. М.: Металлургия, 1986. 256 с.
12. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1990. 240 с.
13. Vogel R. Die Heterogenen Gleichgewichte. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft, 1959. 728 s.
14. Халдояниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем. Препринт СО РАН. Новосибирск: Ин-т неорган. химии, № 91–12. 1991. Ч. 2 130 с.
15. Халдояниди К.А. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 2. С. 328.
16. Халдояниди К.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1761.
17. Зуев М.Г. // Успехи химии. 2000. Т. 69. В. 7. С. 603.

УДК 533.1

## РАСКРЫТИЕ И АНАЛИЗ НЕОПРЕДЕЛЕННЫХ ФОРМ В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ ЧИСТОГО ВЕЩЕСТВА

© 2002 г. А. В. Троценко

Одесская государственная академия холода

Поступила в редакцию 21.03.2001 г.

На основании общих соотношений между частными производными раскрыты и проанализированы неопределенные формы, возникающие в критической точке чистого вещества. Полученные результаты характеризуют свойства любого чистого вещества в критической точке. Их справедливость подтверждена проверкой с использованием уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Раскрытые неопределенности использованы для теоретического обоснования эквивалентности различных наборов критических условий.

Проблема определения термодинамических особенностей критической точки чистого вещества решается двумя основными методами. Первый заключается в анализе разложений термодинамических функций в окрестности этой точки [1–3]. Второй метод основан на использовании дифференциальных соотношений термодинамики [4]. Применение разложения для решения данной проблемы связано с обоснованием сходимости ряда и выбором для исследования ограниченного числа его членов. Трудности, возникающие при этом, соизмеримы с решением самой проблемы и в настоящее время представляются непреодолимыми. Тем не менее, на основе этого метода удалось теоретически обосновать известные экспериментальные результаты по критическому состоянию вещества, развить для него теорию критических показателей [5].

Попытка применить к критическому состоянию вещества дифференциальные соотношения термодинамики дает ограниченные результаты из-за имеющих место в этом состоянии неопределенностей термодинамических функций. Эти неопределенности обусловлены бесконечно большими и нулевыми значениями для ряда термодинамических функций в критической точке. В [4] даже делается вывод о принципиальной нераскрываемости этих неопределенностей с помощью существующего математического аппарата термодинамики. По этой причине результаты, полученные для критической точки на основе дифференциальных соотношений термодинамики, используют допущения относительно значений некоторых термодинамических функций в этой точке.

Тем не менее метод, основанный на аппарате дифференциальных соотношений термодинамики, представляется более перспективным из-за своей обоснованности и общности. Поэтому разработка способа раскрытия неопределенностей термодина-

мических функций в критической точке вещества является актуальной задачей. Ее решение позволит развить применение дифференциальных соотношений термодинамики к критической точке, а также проверить корректность принятых допущений для решенных этим методом задач.

В данной работе раскрыты неопределенности, которые могут быть получены из общих соотношений между различными частными производными, в частности, из уравнения

$$(\partial p / \partial v)_T / (\partial T / \partial v)_p = -(\partial p / \partial T)_v, \quad (1)$$

где  $p$ ,  $v$ ,  $T$  – соответственно давление, удельный объем и температура. Значения числителя и знаменателя в левой части (1) определяются исходя из известных наборов критических условий

$$(\partial p / \partial v)_T^c = 0, \quad (\partial^2 p / \partial v^2)_T^c = 0, \quad (2)$$

$$(\partial T / \partial v)_p^c = 0, \quad (\partial^2 T / \partial v^2)_p^c = 0. \quad (3)$$

Здесь и в дальнейшем индекс  $c$  относит рассматриваемую величину к критическому состоянию.

Производная в правой части уравнения (1) в критической точке, в соответствии с теоретическими [4, 6] и экспериментально [4] обоснованным правилом Планка–Гиббса, равна наклону кривой упругости в этой же точке. По своему физическому смыслу производная  $(\partial p / \partial T)_v^c$  принимает конечное и ненулевое значение [3, 4], которое зависит от конкретно используемой модели аналитического уравнения состояния. Математическая запись правила Планка–Гиббса имеет вид

$$(\partial p / \partial T)_v^c = (dp_s / dT)^c, \quad (4)$$

где  $p_s$  – давление насыщения.

Таким образом, для критической точки имеет место ситуация, когда левая часть (1) имеет нео-



пределенность вида 0/0, и известно конечное значение, соответствующее этой неопределенности. Это обстоятельство используется далее для нахождения соотношений между другими производными в рассматриваемой точке.

Формально правило Лопиталья пригодно для функции одной переменной, в то время как термодинамические функции чистого вещества зависят от двух переменных. По этой причине непосредственное его применение к (1) является некорректным, но подход, лежащий в основе вывода правила Лопиталья используется в дальнейшем для функции многих переменных. Единственным требованием этого подхода является непрерывность функций, составляющих неопределенную форму, в точке неопределенности. Это требование для рассматриваемых далее термодинамических функций в критической точке соблюдается, так как в этой точке они принимают нулевые значения.

Из непрерывности функций многих переменных следует, что их предел может быть установлен при любом законе стремления аргументов к соответствующим значениям в критической точке. Это свойство используется в дальнейшем для раскрытия неопределенностей в критической точке, образованных различными производными термодинамических функций. Суть предлагаемого способа демонстрируется раскрытием неопределенности в (1)

$$\begin{aligned} \frac{(\partial p/\partial v)_T^c}{(\partial T/\partial v)_p^c} &= \frac{\lim_{v \rightarrow v_c} f(T_c, v)}{\lim_{v \rightarrow v_c} g(p_c, v)} = \\ &= \frac{\lim_{\Delta v \rightarrow 0} \{f(T_c, v_c + \Delta v) - f(T_c, v_c)\} \Delta v / \Delta v}{\lim_{\Delta v \rightarrow 0} \{g(p_c, v_c + \Delta v) - g(p_c, v_c)\} \Delta v / \Delta v} = \\ &= \frac{(\partial f/\partial v)_T^c}{(\partial g/\partial v)_T^c} = \frac{(\partial^2 p/\partial v^2)_T^c}{(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $f(T, v) = (\partial p/\partial v)_T$ ,  $g(p, v) = (\partial T/\partial v)_p$ ,  $\Delta v = v - v_c$ . Очевидно, что  $f(T_c, v_c) = g(p_c, v_c) = 0$ . В (5) пределы числителя и знаменателя достигают, полагая  $v \rightarrow v_c$  и сохраняя постоянными значения других переменных равными их значениям в критической точке.

Так как вторые производные в критической точке равны нулю, то этот же подход может быть применен еще раз, что дает основание записать

$$\begin{aligned} \frac{(\partial p/\partial v)_T^c}{(\partial T/\partial v)_p^c} &= \frac{(\partial^2 p/\partial v^2)_T^c}{(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c} = \\ &= \frac{(\partial^3 p/\partial v^3)_T^c}{(\partial^3 T/\partial v^3)_p^c} = -(\partial p/\partial T)_{v_c}^c. \end{aligned} \quad (6)$$

Равенства (6) устанавливают только соотношение между производными в критической точке, но не их значения. Это касается в первую очередь вопроса о равенстве нулю производных  $(\partial^3 p/\partial v^3)_T^c$ ,  $(\partial^4 p/\partial v^4)_T^c$  и так далее. Поэтому, если производная  $(\partial^n p/\partial v^n)_T^c$  принимает нулевое значение, то (6) должно быть дополнено отношением  $(\partial^{n+1} p/\partial v^{n+1})_T^c / (\partial^{n+1} T/\partial v^{n+1})_p^c$ .

Из равенств (6) находится зависимость между производными  $(\partial^2 v/\partial p^2)_T^c$  и  $(\partial^2 v/\partial T^2)_p^c$ , используя следующие выражения между вторыми производными взаимно обратных функций

$$\begin{aligned} (\partial^2 v/\partial p^2)_T &= -(\partial^2 p/\partial v^2)_T (\partial v/\partial p)_T^3, \\ (\partial^2 v/\partial T^2)_p &= -(\partial^2 T/\partial v^2)_p (\partial v/\partial T)_p^3. \end{aligned}$$

Из этих выражений имеем

$$\frac{(\partial^2 v/\partial T^2)_p}{(\partial^2 v/\partial p^2)_T} = \frac{(\partial^2 T/\partial v^2)_p (\partial v/\partial T)_p^3}{(\partial^2 p/\partial v^2)_T (\partial v/\partial p)_T^3}.$$

Подстановка

$$(\partial p/\partial T)_v = \frac{(\partial v/\partial T)_p}{(\partial v/\partial p)_T}$$

в последнее равенство дает

$$\frac{(\partial^2 v/\partial T^2)_p}{(\partial^2 v/\partial p^2)_T} = -\frac{(\partial^2 T/\partial v^2)_p (\partial p/\partial T)_v^3}{(\partial^2 p/\partial v^2)_T}$$

Предел правой части в критической точке может быть определен из равенств (6) и правила Планка-Гиббса (4), использование которых приводит к выражению

$$\frac{(\partial^2 v/\partial T^2)_p^c}{(\partial^2 v/\partial p^2)_T^c} = [(\partial p/\partial T)_v^c]^2 = (dp_s/dT)^2. \quad (7)$$

Рассмотрим соотношение между вторыми смешанными производными в критической точке, полагая  $f(T, v) = (\partial p/\partial v)_T$  и  $g(p, v) = (\partial T/\partial v)_p$ . Пусть функция  $f(T, v)$  достигает своего предела в критической точке при  $T \rightarrow T_c$ ,  $v = v_c$ , а функция  $g(p, v)$  при  $p \rightarrow p_c$ ,  $v = v_c$ . Тогда левая часть уравнения (1) в критической точке может быть представлена как

$$\begin{aligned} \frac{(\partial p/\partial v)_T^c}{(\partial T/\partial v)_p^c} &= \frac{\lim_{T \rightarrow T_c} f(T, v_c)}{\lim_{p \rightarrow p_c} g(p, v_c)} = \\ &= \frac{\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \{f(T_c + \Delta T, v_c) - f(T_c, v_c)\} \Delta T / \Delta T}{\lim_{\Delta p \rightarrow 0} \{g(p_c + \Delta p, v_c) - g(p_c, v_c)\} \Delta p / \Delta p}, \end{aligned}$$

где  $\Delta T = T - T_c$ ,  $\Delta p = p - p_c$ .

Последние выражения вытекают из критических условий, записанных в новых обозначениях  $f(T_c, v_c) = g(p_c, v_c) = 0$ . Они могут быть переписаны в виде

$$\frac{\lim_{T \rightarrow T_c} f(T, v_c)}{\lim_{p \rightarrow p_c} g(p, v_c)} = \frac{\lim_{\Delta T \rightarrow 0} [f(T_c + \Delta T, v_c) - f(T_c, v_c)]/\Delta T}{\lim_{\Delta p \rightarrow 0} [g(p_c + \Delta p, v_c) - g(p_c, v_c)]/\Delta p} \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{\Delta p}.$$

Так как приращения аргументов берутся вдоль критической изохоры, то

$$\lim_{\Delta p \rightarrow 0} (\Delta T/\Delta p) = (\partial T/\partial p)_v^c.$$

Тогда искомый предел равен

$$\frac{f(T_c, v_c)}{g(p_c, v_c)} = \frac{(\partial f/\partial T)_c}{(\partial g/\partial p)_c} (\partial T/\partial p)_v^c.$$

Возвращаясь к старым обозначениям, можно записать

$$\frac{(\partial p/\partial v)_T^c}{(\partial T/\partial v)_p^c} = \frac{(\partial^2 p/\partial T \partial v)_c}{(\partial^2 T/\partial p \partial v)_c} (\partial T/\partial p)_v^c.$$

Из последнего выражения и (6) после несложных преобразований, окончательно имеем

$$\frac{(\partial^2 p/\partial T \partial v)_c}{(\partial^2 T/\partial p \partial v)_c} = -[(\partial p/\partial T)_v^c]^2. \quad (8)$$

Из (6) вытекает следующее соотношение между производными различных порядков:

$$\frac{(\partial p/\partial v)_T^c}{(\partial^2 p/\partial v^2)_T^c} = \frac{(\partial T/\partial v)_p^c}{(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c}, \quad (9)$$

но не могут быть раскрыты неопределенности, возникающие при этом. Для раскрытия неопределенностей вида 0/0, имеющих место в (9), применим к его правой части подход аналогичный рассмотренному выше. Это дает возможность записать

$$\frac{(\partial p/\partial v)_T^c}{(\partial^2 p/\partial v^2)_T^c} = \frac{(\partial^2 p/\partial v^2)_T^c}{(\partial^3 p/\partial v^3)_T^c} = \dots$$

Многоточие в последних равенствах означает, что их количество ограничено появлением в знаменателе первой не равной нулю производной. Однако в любом случае, так как отличная от нуля производная появляется в знаменателе, имеем

$$\frac{(\partial p/\partial v)_T^c}{(\partial^2 p/\partial v^2)_T^c} = 0.$$

Тогда (9) может быть записано как

$$\frac{(\partial p/\partial v)_T^c}{(\partial^2 p/\partial v^2)_T^c} = \frac{(\partial T/\partial v)_p^c}{(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c} = 0. \quad (10)$$

Используя аналогичный подход, можно раскрыть также неопределенности, возникающие в соотношениях, составленных из других форм критических условий. В частности, для критических условий (2) и условий

$$(\partial p/\partial s)_T^c = 0, \quad (\partial^2 p/\partial s^2)_T^c = 0 \quad (11)$$

можно записать

$$\frac{(\partial p/\partial v)_T^c}{(\partial p/\partial s)_T^c} = (\partial s/\partial v)_T. \quad (12)$$

Из дифференциального соотношения термодинамики

$$(\partial s/\partial v)_T = (\partial p/\partial T)_v$$

и правила Планка–Гиббса равенство (12) может быть переписано для критической точки в виде

$$\frac{(\partial p/\partial v)_T^c}{(\partial p/\partial s)_T^c} = (\partial p/\partial T)_v^c = (dp_s/dT)^c. \quad (13)$$

В данном случае отношения вторых несмешанных производных не может быть установлено непосредственным дифференцированием неопределенности вида 0/0, имеющей место в (13). Это обусловлено тем, что производные в левой части (13) необходимо брать по различным независимым переменным. Поэтому применим подход, использованный ранее при анализе соотношения между производными  $(\partial^2 p/\partial T \partial v)_c$  и  $(\partial^2 T/\partial p \partial v)_c$ , обозначив  $f(T, v) = (\partial p/\partial v)_T$ ,  $g(T, s) = (\partial p/\partial s)_T$ . Тогда (13) при  $v \rightarrow v_c$ ,  $T = T_c$  для функции  $f$  и  $s \rightarrow s_c$ ,  $T = T_c$  для функции  $g$  переписывается в виде

$$(\partial p/\partial T)_v^c = \frac{\lim_{v \rightarrow v_c} f(T_c, v)}{\lim_{s \rightarrow s_c} g(T_c, s)} =$$

$$= \frac{\lim_{\Delta v \rightarrow 0} \{ [f(T_c, v_c + \Delta v) - f(T_c, v_c)] \Delta v / \Delta v \}}{\lim_{\Delta s \rightarrow 0} \{ [g(T_c, s_c + \Delta s) - g(T_c, s_c)] \Delta s / \Delta s \}} = \frac{\lim_{\Delta v \rightarrow 0} [f(T_c, v_c + \Delta v) - f(T_c, v_c)] / \Delta v}{\lim_{\Delta s \rightarrow 0} [g(T_c, s_c + \Delta s) - g(T_c, s_c)] / \Delta s} \times \lim_{\Delta s \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta v}{\Delta s} \right)_{T=T_c},$$

где  $\Delta v = v - v_c$ ,  $\Delta s = s - s_c$ .

Так как приращения  $\Delta v$  и  $\Delta s$  берутся вдоль критической изотермы, то, учитывая (12), можно записать

$$\lim_{\Delta s \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta v}{\Delta s} \right)_{T=T_c} = (\partial v/\partial s)_T^c = (\partial T/\partial p)_v^c.$$

Тогда искомым предел равен

$$\frac{f(T_c, v_c)}{g(T_c, s_c)} = \frac{(\partial f/\partial v)^c}{(\partial g/\partial s)^c} (\partial T/\partial p)_v^c.$$

Переходя в последнем равенстве к старым обозначениям, имеем

$$\frac{(\partial p/\partial v)_T^c}{(\partial p/\partial s)_T^c} = \frac{(\partial^2 p/\partial v^2)_T^c}{(\partial^2 p/\partial s^2)_T^c} (\partial T/\partial p)_v^c.$$

Из последнего соотношения с учетом (13) следует окончательное выражение для отношения рассматриваемых производных в критической точке

$$\frac{(\partial p/\partial v)_T^c}{(\partial p/\partial s)_T^c} = (\partial p/\partial T)_v^c = (dp_s/dT)^c, \quad (14)$$

$$\frac{(\partial^2 p/\partial v^2)_T^c}{(\partial^2 p/\partial s^2)_T^c} = ((\partial p/\partial T)_v^c)^2 = ((dp_s/dT)^c)^2.$$

Используя рассмотренный выше подход, можно раскрыть неопределенности, возникающие для других наборов критических условий [4]

$$(\partial T/\partial s)_p^c = 0, \quad (\partial^2 T/\partial s^2)_p^c = 0, \quad (15)$$

$$(\partial p/\partial h)_T^c = 0, \quad (\partial^2 p/\partial h^2)_T^c = 0, \quad (16)$$

$$(\partial T/\partial h)_p^c = 0, \quad (\partial^2 T/\partial h^2)_p^c = 0, \quad (17)$$

где  $h$  – энтальпия вещества. Результаты раскрытия этих неопределенностей имеют вид

$$\frac{(\partial p/\partial s)_T^c}{(\partial T/\partial s)_p^c} = \frac{(\partial^2 p/\partial s^2)_T^c}{(\partial^2 T/\partial s^2)_p^c} = \quad (18)$$

$$= -(\partial p/\partial T)_v^c = -(dp_s/dT)^c,$$

$$\frac{(\partial p/\partial h)_T^c}{(\partial T/\partial h)_p^c} = \frac{(\partial^2 p/\partial h^2)_T^c}{(\partial^2 T/\partial h^2)_p^c} = \quad (19)$$

$$= -(\partial p/\partial T)_v^c = -(dp_s/dT)^c,$$

$$\frac{(\partial p/\partial v)_T^c}{(\partial p/\partial h)_T^c} = T_c (\partial p/\partial T)_v^c = T_c (dp_s/dT)^c,$$

$$\frac{(\partial^2 p/\partial v^2)_T^c}{(\partial^2 p/\partial h^2)_T^c} = T_c^2 (\partial p/\partial T)_v^c = T_c^2 (dp_s/dT)^c. \quad (20)$$

Вывод полученных соотношений между производными термодинамических функций в критической точке чистого вещества базируется на общих зависимостях между частными производными, критических условиях и дифференциальных соотношениях термодинамики. Он не связан ни с особенностями термодинамических свойств чистого вещества в критической точке (за исключением допущения относительно производной  $(\partial p/\partial T)_v^c$ ),

ни с конкретным видом уравнения состояния. Следовательно, эти равенства должны быть справедливы для любого чистого вещества и любой модели уравнения состояния, описывающего критическую точку.

Последнее обстоятельство может быть использовано для проверки их справедливости по какому-либо уравнению состояния. Наилучшей моделью для этой цели является уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, для которого аналитически выводятся некоторые производные, входящие в полученные соотношения. Рассмотрим корректность выражения (6), осуществив проверку отношения производных третьего порядка.

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса

$$p = RT/(v - b) - a/v^2 \quad (21)$$

для независимых переменных  $p, v$  записывается в виде

$$T = (p + a/v^2)(v - b)/R, \quad (22)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Из (21) и (22) имеем

$$(\partial p/\partial T)_v = R/(v - b),$$

$$(\partial^3 p/\partial v^3)_T = -6RT/(v - b)^4 + 24a/v^5,$$

$$(\partial^3 T/\partial v^3)_p = (a/R)(24b/v^5 - 6/v^4).$$

Так как  $b = v_c/3, a = (9/8)(RT_c v_c)$ , то в критической точке

$$(\partial p/\partial T)_v^c = (3/2)R/v_c,$$

$$(\partial^3 p/\partial v^3)_T^c = (-27/8)RT_c/v_c^4,$$

$$(\partial^3 T/\partial v^3)_p^c = (18/8)T_c/v_c^3.$$

Таким образом, для уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, как это вытекает из последних равенств, имеет место

$$\frac{(\partial^3 p/\partial v^3)_T^c}{(\partial^3 T/\partial v^3)_p^c} = -(\partial p/\partial T)_v^c = -\frac{3R}{2v_c},$$

что является подтверждением справедливости (6).

Используя уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, выполним также аналитическую проверку (8). Из (21) и (22) следует

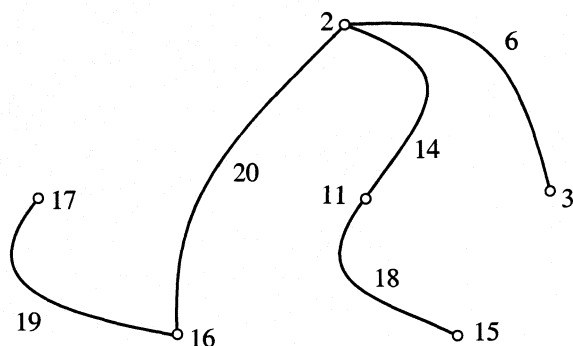
$$(\partial^2 p/\partial T \partial v)^c = R/(v_c - b)^2 = (-9/4)R/v_c^2,$$

$$(\partial^2 T/\partial p \partial v)^c = 1/R.$$

Таким образом, для рассматриваемого уравнения состояния, учитывая полученное ранее значение

$(\partial p/\partial T)_v^c = (3/2)R/v_c$ , можно записать

$$\frac{(\partial^2 p/\partial T \partial v)^c}{(\partial^2 T/\partial p \partial v)^c} = -[(\partial p/\partial T)_v^c]^2 = -\frac{9R^2}{4v_c^2},$$



Граф наборов критических условий и соответствующих им неопределенных форм.

что подтверждает справедливость (8).

Полученные соотношения между частными производными могут быть использованы как один из способов доказательства эквивалентности различных наборов критических условий. Из ненулевого и конечного значения производной  $(\partial p/\partial T)_v^c$  вытекает, что, если одна из функций, входящих в неопределенную форму, равна нулю, то равна нулю и другая функция. Например, из равенства нулю производной  $(\partial^n p/\partial v^n)_T^c$  и (6) следует, что в критической точке равна нулю производная  $(\partial^n T/\partial v^n)_p^c$ ,  $n = 1, 2$ . Верно и обратное заключение, основанное на выражении (6), о том, что при равенстве нулю производной  $(\partial^n T/\partial v^n)_p^c$  равна нулю и производная  $(\partial^n p/\partial v^n)_T^c$ ,  $n = 1, 2$ . Это является доказательством эквивалентности наборов критических условий (2) и (3).

В [4] для доказательства эквивалентности этих критических условий делались допущения о том, что величины  $(\partial^2 T/\partial p \partial v)^c$  и  $(\partial^2 p/\partial T \partial v)^c$  не равны бесконечности. Сделанные выше выводы о взаимосвязи производных  $(\partial^2 p/\partial v^2)_T^c$  и  $(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c$  могут рассматриваться как аргумент в пользу этих допущений. В то же время можно утверждать, что если одна из производных, входящих в исследуемую форму принимает ненулевое и конечное значение, то и вторая производная в критической точке имеет ненулевое и конечное значение.

Удобно доказательство эквивалентности наборов критических условий выполнить, представив эти наборы и образованные из них неопределенные формы в виде графа, изображенного на

рисунке. На графе наборы критических условий изображены вершинами, именованными номерами выражений, определяющих эти наборы. Неопределенные формы представлены ребрами, которые обозначены номерами выражений, связывающих различные наборы критических условий.

Представленный на рисунке граф является неориентированным. Ориентированность графа предполагает направленность доказательства эквивалентности наборов критических условий. В частности, из критических условий (2) должны следовать критические условия (3), но не наоборот. Приведенный выше пример, доказывающий эквивалентность наборов критических условий (2) и (3), свидетельствует об неориентированности графа.

Как видно из рисунка, полученный граф является связным, что подразумевает существование маршрута между любыми двумя его вершинами. Последнее означает, что с помощью раскрытых неопределенных форм можно перейти от одного набора критических условий ко всем другим. Поэтому, если имеет место какой-либо из рассмотренных наборов критических условий, то должны иметь место и все остальные из этих наборов.

Полученные в данной работе выражения для неопределенных форм отражают свойства любого чистого вещества в критической точке. По этой причине они могут быть использованы для установления общих закономерностей, имеющих место в этой точке, на базе дифференциальных уравнений термодинамики. В частности, они могут явиться основой для исследования особенностей вторых производных термодинамических функций в критической точке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. 2-е изд., перераб. М.: Наука, 1964. С. 568.
2. Новиков И.И. Термодинамика. М.: Машиностроение, 1984. С. 592.
3. Задачи по термодинамике и статистической физике / Под ред. П. Ландсберга. М.: Мир, 1974. С. 640.
4. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. 2-е изд., перераб. М.: Высш. школа, 1991. С. 224.
5. Киселев С.Б. Масштабное уравнение состояния индивидуальных веществ и бинарных растворов в широкой окрестности критических точек. М.: ИВТАН, 1989. № 2 (76). С. 148.
6. Троценко А.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1507.

**РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ  
МАЛОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ БИНАРНЫХ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ**

© 2002 г. Л. А. Большов, В. Н. Сулов

*Вологодский государственный технический университет*

*E-mail: bolshov@mail.vstu.edu.ru*

Поступила в редакцию 03.04.2001 г.

Получены формулы, выражающие термодинамический параметр взаимодействия четвертого порядка в малоцентрированных твердых растворах замещения через значения потенциала сближения атомов примеси в чистом растворителе. При этом использована аналогия между совокупностью атомов растворенного компонента и неидеальным газом.

Учет концентрационной и температурной зависимостей термодинамических функций необходим для расчета фазовых равновесий в сплавах. Термодинамические данные используются также для верификации теорий межатомного взаимодействия в сплавах. Данные, полученные при изучении атомной структуры сплавов методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей или медленных нейтронов, методом мессбауэровской спектроскопии, методом полевой ионной микроскопии и тому подобными методами, также подвергаются проверке на соответствие термодинамическим данным. Путь к такого рода сопоставлениям лежит через статистическую механику.

В приближении парного взаимодействия избыточные термодинамические функции твердого раствора замещения определяются парным потенциалом сближения атомов примеси в чистом растворителе  $h_i$ , где  $i$  – номер координационной сферы. Этот потенциал можно выразить через парные потенциалы взаимодействия атомов соответствующих компонентов  $u_{11}^i, u_{22}^i, u_{12}^i$  следующим образом:

$$h_i = u_{11}^i + u_{22}^i - 2u_{12}^i,$$

где индекс 1 соответствует растворителю, 2 – растворенному компоненту. Величины  $h_i$  в статистической теории твердых растворов называют также энергиями смешения или энергиями упорядочения.

По значениям потенциала  $h_i$  можно рассчитать значения избыточных термодинамических функций сплава при заданных значениях концентрации и температуры, используя, например, численный метод Монте-Карло. Однако возможность использования метода Монте-Карло не исключает применения аналитических методов. Очевид-

но, что применение последних может оказаться целесообразным при высоких температурах, малых концентрациях, небольших радиусах взаимодействия. Широко известны приближения теории регулярных растворов, квазихимическое приближение, метод вариации кластеров. Более последовательными являются подходы, основанные на разложении избыточной энергии Гиббса сплава по степеням обратной величины температуры (высокотемпературное разложение, метод моментов Кирквуда) или избыточного химического потенциала примеси по степеням концентрации (статистическая теория малоцентрированных сплавов).

С точки зрения скорости сходимости при малых концентрациях предпочтительнее использовать разложение избыточного химического потенциала растворенного компонента по степеням концентрации. Было предложено несколько методов точного, в рамках рассматриваемой физической модели, расчета коэффициентов этого разложения [1, 2]. Для бинарных твердых растворов самым эффективным оказался метод группового разложения или, иначе говоря, метод аналогии с неидеальным газом. В этом методе совокупность атомов растворенного компонента в твердом растворе рассматривается как неидеальный решеточный газ.

Метод группового разложения применительно к неидеальному газу разработан сравнительно давно [3]. Он позволил получить формулы для вириальных коэффициентов неидеального газа, выражающие эти коэффициенты через потенциал межмолекулярного взаимодействия. Вначале были получены формулы для вириальных коэффициентов до четвертого вириального коэффициента включительно [4], а позднее – формулы для пятого [5, 6] и шестого [7] вириальных коэф-

фициентов. При этом в [5, 6] использован обычный диаграммный формализм Дж. Майера [3], а в [7] предложен новый диаграммный формализм Ри-Гувера. В работах [1, 8, 9] сформулирована идея применения этих результатов к термодинамике малоцентрированных твердых растворов.

Целью настоящей работы является дальнейшее развитие этой идеи. Результат, полученный в настоящей работе, в дальнейшем может быть использован для уточнения теории ближнего порядка в малоцентрированных бинарных твердых растворах замещения и внедрения [10].

Рассмотрим малоцентрированный бинарный твердый раствор примеси 2 в растворителе 1 с парным межатомным взаимодействием, достаточно быстро убывающим на бесконечности. Пусть  $c$  – концентрация примеси, выраженная в атомных долях. Запишем основное разложение, используемое в термодинамике малоцентрированных бинарных сплавов [11]:

$$\mu_2^E/RT = \text{const} + \sum_{N=1}^{\infty} J_N^{(2)} c^N,$$

где  $\mu_2^E$  – избыточный химический потенциал примеси в сплаве,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $J_N^{(2)}$  – термодинамический параметр взаимодействия  $N$ -го порядка.

Основная задача статистической термодинамики малоцентрированных твердых растворов замещения состоит в том, чтобы выразить величины  $J_N^{(2)}$  через потенциал  $h_i$ . Для величин  $J_1^{(2)}$  и  $J_2^{(2)}$  эта задача решена ранее различными способами [1, 2], а для  $J_3^{(2)}$  – методом группового разложения [1, 8]. Тем же методом [9] задача решена для параметров взаимодействия  $J_4^{(2)}$  и  $J_5^{(2)}$ , но результат удалось записать лишь в символическом виде с помощью диаграммного формализма типа Ри-Гувера. Целью настоящей работы является представление результата, полученного в [9] для термодинамического параметра взаимодействия четвертого порядка  $J_4^{(2)}$ , в более явном виде, т.е. с помощью математических формул.

Рассмотрим вириальное разложение для неидеального газа

$$P/RT = \sum_{N=1}^{\infty} B_N (N_2/V)^N,$$

где  $P$  – давление газа,  $V$  – объем газа,  $N_2$  – число молей газа,  $B_N$  –  $N$ -й вириальный коэффициент. Пусть в твердом растворе парциальные объемы

обоих компонентов равны  $V_0$  и не зависят от концентрации. Это общепринятое приближение современной статистической теории твердых растворов замещения. В [9] отмечено, что в таком растворе термодинамический параметр взаимодействия  $J_N^{(2)}$  выражается через вириальные коэффициенты неидеального решеточного газа с потенциалом межчастичного взаимодействия  $h_i$  по формуле:

$$J_N^{(2)} = V_0^{-N} \left( \frac{N+1}{N} B_{N+1} - V_0 B_N \right). \quad (1)$$

Коэффициенты  $B_N$  выражаются через величины  $h_i$ .

В той же работе показано, что для получения требуемых результатов достаточно подставить в (1) формулы статистической теории неидеальных газов [3–7] для вириальных коэффициентов, предварительно заменив в них интегралы по координатам молекул соответствующими решеточными суммами. Применив этот прием в настоящей работе, воспользуемся результатами для  $B_4$  и  $B_5$  из [4–6], где эти результаты представлены с помощью диаграммного формализма Дж. Майера. При этом, в отличие от [9], откажемся от более сложного формализма Ри-Гувера, с помощью которого  $B_5$  выражается в работе [7].

Результаты, записанные с помощью диаграммного формализма Дж. Майера, могут быть легко переписаны в виде обычных математических формул, если использовать величины

$$\varepsilon_i = 1 - \exp(-h_i/k_B T),$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана. Величины  $\varepsilon_i$  отличаются от майеровских  $f$ -функций лишь противоположным знаком.

Далее воспользуемся понятием обобщенного координационного числа, присутствующим в [1, 2, 8, 10], но более последовательно сформулированным в [12]. Согласно [12] обобщенным координационным числом первого порядка  $z_i$  называется число узлов  $\beta$  решетки, находящихся в  $i$ -й координационной сфере узла  $\alpha$ . Обобщенным координационным числом второго порядка  $\tau_{ijk}$  называется число узлов  $\gamma$  решетки, принадлежащих пересечению  $j$ -й координационной сферы узла  $\alpha$  и  $k$ -й координационной сферы узла  $\beta$ , расположенного в  $i$ -й координационной сфере узла  $\alpha$ . Обобщенным координационным числом третьего порядка  $\Omega_{ijklmn}$  будем называть число узлов  $\delta$  решетки, находящихся на пересечении  $l$ -й,  $m$ -й,  $n$ -й координационных сфер узлов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  соответственно, расположенных друг относительно друга, как было указано в предыдущей фразе. Под обобщенным координационным числом четвертого порядка  $A_{ijklmnpqrs}$  будем понимать число узлов, принадлежащих пересечению  $p$ -й,  $q$ -й,  $r$ -й,  $s$ -й координационных сфер узлов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  соответственно,

расположенных друг относительно друга, как было указано выше. Положим, что  $\Omega_{ijklmn} = 0$  при  $\tau_{ijk} = 0$  и  $A_{ijklmnpqrs} = 0$  при  $\Omega_{ijklmn} = 0$ .

Введем величины, связанные с обобщенными координационными числами:

$$B_{ijklmnpq} = \sum_{r=0}^{\infty} \Omega_{ijklmr} \Omega_{jlrnpq},$$

$$C_{ijklmnp} = \sum_{q=0}^{\infty} \tau_{qnp} \Omega_{ijklmq},$$

$$D_{ijklmn} = \sum_{p=0}^{\infty} \tau_{ijp} \tau_{pkl} \tau_{pmn},$$

$$E_{ijklm} = \sum_{n=0}^{\infty} \tau_{ijn} \Delta_{nkml},$$

где

$$\Delta_{nkml} = \sum_{i=0}^{\infty} \tau_{nik} \tau_{ilm},$$

$$\Lambda_{ijkl} = \sum_{m=0}^{\infty} z_m \tau_{mij} \tau_{mkl}.$$

Пусть  $h_i$  – короткодействующий потенциал, т.е. ряд

$$\sum_{i=0}^{\infty} z_i h_i$$

сходится абсолютно. Естественно считать, что  $h_0 = +\infty$ ;  $\epsilon_0 = 1$ ;  $z_0 = 1$ . Ранее [1, 2, 8] для трех термодинамических параметров взаимодействия были получены следующие результаты:

$$J_1^{(2)} = -1 + \sum_{i=0}^{\infty} z_i \epsilon_i, \quad (2)$$

$$J_2^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k=0}^{\infty} z_i \tau_{ijk} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k - \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{\infty} z_i \epsilon_i, \quad (3)$$

$$J_3^{(2)} = -\frac{1}{6} \sum_{i,j,k,l,m,n=0}^{\infty} z_i \tau_{ijk} \Omega_{ijklmn} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m \epsilon_n + \sum_{i,j,k,l,m=0}^{\infty} z_i \tau_{ijk} \tau_{ilm} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m - \quad (4)$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{j,k,l,m=0}^{\infty} \Lambda_{jklm} \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m - \frac{1}{3} \sum_{i,j,k=0}^{\infty} z_i \tau_{ijk} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k.$$

Полученный в настоящей работе результат для термодинамического параметра взаимодействия четвертого порядка запишем, не указывая для краткости ни пределов суммирования, ни индексов суммирования. Будем лишь предполагать суммирование по всем индексам, каждый из которых пробегает все возможные значения. Оказалось, что выражение для  $J_4^{(2)}$  можно представить как сумму тринадцати членов:

$$J_4^{(2)} = \sum_{M=1}^{13} K_M I_M, \quad (5)$$

где

$$I_1 = \sum z_i \tau_{ijk} \Omega_{ijklmn} A_{ijklmnpqrs} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m \epsilon_n \epsilon_p \epsilon_q \epsilon_r \epsilon_s, \quad (6)$$

$$I_2 = \sum z_i \tau_{ijk} \Omega_{ijklmn} \Omega_{jlnpqr} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m \epsilon_n \epsilon_p \epsilon_q \epsilon_r, \quad (7)$$

$$I_3 = \sum z_i \tau_{ijk} \tau_{jpa} \Omega_{ijklmn} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m \epsilon_n \epsilon_p \epsilon_q, \quad (8)$$

$$I_4 = \sum z_i \tau_{ijk} B_{ijklmnpq} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m \epsilon_n \epsilon_p \epsilon_q, \quad (9)$$

$$I_5 = \sum z_i \tau_{ijk} \tau_{ilm} \tau_{inp} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m \epsilon_n \epsilon_p, \quad (10)$$

$$I_6 = \sum z_i \tau_{ijk} \tau_{ilm} \tau_{jnp} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m \epsilon_n \epsilon_p, \quad (11)$$

$$I_7 = \sum z_i \tau_{ijk} C_{ijklmnp} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m \epsilon_n \epsilon_p, \quad (12)$$

$$I_8 = \sum z_i D_{ijklmn} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m \epsilon_n, \quad (13)$$

$$I_9 = \sum \tau_{ijk} \Lambda_{ilmn} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m \epsilon_n, \quad (14)$$

$$I_{10} = \sum z_i E_{ijklm} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m, \quad (15)$$

$$I_{11} = \sum z_i \tau_{ijk} \Omega_{ijklmn} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m \epsilon_n, \quad (16)$$

$$I_{12} = \sum z_i \tau_{ijk} \tau_{ilm} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m, \quad (17)$$

$$I_{13} = \sum \Lambda_{ijkl} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l, \quad (18)$$

а коэффициенты группового разложения  $K_1-K_{13}$  ( $K_M$ ) имеют следующие значения:  $-1/24, 5/12, -5/4, -5/8, 5/12, 5/2, 5/4, -5/12, -5/2, 1/2, 1/8, -3/4, 3/8$  соответственно. Суммы в формулах (2)–(4) и (6)–(18) с точностью до знака аналогичны неприводимым групповым интегралам статистической термодинамики неидеальных газов. Так как в (2)–(4) и (6)–(18) вместо майеровских  $f$ -функций использованы величины  $\epsilon_i$ , то суммы в этих формулах по аналогии назовем неприводимыми  $\epsilon$ -суммами.

В [9] была сформулирована и по существу доказана теорема о сумме коэффициентов при неприводимых диаграммах в групповом разложении термодинамического параметра взаимодействия произвольного порядка  $J_N^{(2)}$ . Теперь эта теорема может быть переформулирована следую-

щим образом: в рассматриваемой модели твердого раствора в групповом разложении для термодинамического параметра взаимодействия произвольного порядка  $J_N^{(2)}$  сумма коэффициентов перед неприводимыми групповыми  $\epsilon$ -суммами равна нулю. Легко убедиться, что результаты (2)–(5) удовлетворяют этой теореме. Так, в формуле (5)

$$\sum_{M=1}^{13} K_M = 0.$$

В заключение рассмотрим приложение теории к конкретным сплавам. Воспользуемся принятыми в термодинамике сплавов обозначениями для термодинамических параметров взаимодействия [1, 2, 11]:  $\epsilon_2^{(2)} = J_1^{(2)}$ ,  $\rho_2^{(2)} = J_2^{(2)}$ ,  $\zeta_2^{(2)} = J_3^{(2)}$ . Ограничимся моделью, когда взаимодействуют лишь атомы, находящиеся в соседних узлах решетки. Введем более простые обозначения для обобщенных координационных чисел:  $z = z_1$ ,  $\tau = \tau_{111}$ ,  $\Omega = \Omega_{111111}$ , и величину

$$\Lambda = \sum_{i=1}^{\infty} z_i \tau_{i11}^2.$$

Для такой модели согласно [1, 9] из формул (2)–(4) следуют соотношения:

$$\rho_2^{(2)} = \frac{\tau}{2z^2} (\epsilon_2^{(2)})^3 + \frac{3}{2z} (\epsilon_2^{(2)})^2 - \frac{1}{2} \epsilon_2^{(2)}, \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \zeta_2^{(2)} = & -\frac{\tau\Omega}{6z^5} (\epsilon_2^{(2)})^6 + \frac{\tau(\tau-1)}{z^4} (\epsilon_2^{(2)})^5 + \\ & + \frac{-\Lambda + 8z\tau + z^2 - z}{2z^4} (\epsilon_2^{(2)})^4 + \frac{10-7\tau}{3z^2} (\epsilon_2^{(2)})^3 - \frac{2}{z} (\epsilon_2^{(2)})^2. \end{aligned} \quad (20)$$

Применим формулы (19) и (20) к сплавам с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой. Для ОЦК решетки  $z = 8$ ,  $\tau = 0$ ,  $\Omega = 0$ ,  $\Lambda = 152$ . Подстановка этих значений в (19) и (20) приводит к соотношениям:

$$\rho_2^{(2)} = \frac{3}{16} (\epsilon_2^{(2)})^2 - \frac{1}{2} \epsilon_2^{(2)}, \quad (21)$$

$$\zeta_2^{(2)} = -\frac{3}{256} (\epsilon_2^{(2)})^4 + \frac{5}{96} (\epsilon_2^{(2)})^3 - \frac{1}{4} (\epsilon_2^{(2)})^2. \quad (22)$$

Рассмотрим твердые растворы молибдена в решетке хрома при температуре 1471 К. По экспериментальным термодинамическим данным [13] оценим значения параметров взаимодействия первого, второго и третьего порядков для растворов молибдена в хrome, путем численного дифференцирования экспериментальной зависимости логарифма коэффициента активности молибдена в растворе от его концентрации в интервале

от  $c = 0$  до  $c = 0.4$ . В итоге получим  $\epsilon_{\text{Mo}}^{\text{Mo}} = -5.6$ ,  $\rho_{\text{Mo}}^{\text{Mo}} = 8.8$ ,  $\zeta_{\text{Mo}}^{\text{Mo}} = -8.4$ .

Рассчитаем значения параметров взаимодействия  $\rho_{\text{Mo}}^{\text{Mo}}$  и  $\zeta_{\text{Mo}}^{\text{Mo}}$  по (21) и (22), исходя из экспериментального значения параметра  $\epsilon_{\text{Mo}}^{\text{Mo}}$ . Расчетные значения получились следующими:  $\rho_{\text{Mo}}^{\text{Mo}} = 8.7$ ;  $\zeta_{\text{Mo}}^{\text{Mo}} = -28.5$ . Согласие теории с экспериментом для параметра  $\rho_{\text{Mo}}^{\text{Mo}}$  очень хорошее, для  $\zeta_{\text{Mo}}^{\text{Mo}}$  имеет место согласие по порядку и по знаку величины. Большого нельзя было ожидать, имея в виду малую точность определения параметров взаимодействия третьего порядка в термодинамическом эксперименте. Ведь для такого определения необходимо установить значение третьей производной от логарифма коэффициента активности молибдена по его концентрации в точке  $c = 0$ .

Использованная теоретическая модель также довольно груба. Грубость состоит прежде всего в предположении, что радиус межатомного взаимодействия соответствует лишь первой координационной сфере. Более того, возможно, что и сама модель парного взаимодействия не является вполне адекватной. В общем случае необходимо учитывать трехчастичный и многочастичные потенциалы межатомного взаимодействия.

Следует подчеркнуть, что использование аналогии между совокупностью атомов растворенного компонента в малоконцентрированном твердом растворе и неидеальным газом не может внести какой бы то ни было погрешности в расчеты, так как с точки зрения статистической механики задачи о термодинамических свойствах примеси в бинарном твердом растворе и о термодинамических свойствах неидеального газа строго изоморфны друг другу. При этом с точки зрения современной теории интегрирования между интегралами и суммами нет принципиальной разницы. Различие лишь в том, что в первом случае используются непрерывные меры, а во втором – дискретные.

Легко видеть, что вычисление термодинамического параметра взаимодействия первого порядка по известным значениям потенциала  $h_i$  с помощью (2) не представляет малейших трудностей даже в том случае, когда радиус действия этого потенциала соответствует нескольким десяткам координационных сфер. Вычисление термодинамического параметра взаимодействия второго порядка по (3) в случае, когда радиус действия потенциала  $h_i$  соответствует десяти ближайшим координационным сферам, также возможно. При этом лучше привлечь компьютер. Вычисление термодинамического параметра взаимодействия третьего порядка по (4) без применения компьютерной



техники возможно лишь в случае, когда потенциал  $h_i$  отличен от нуля лишь для двух ближайших координационных сфер. Для вычисления параметра взаимодействия четвертого порядка по формулам (5)–(18) в случае сплавов с объемно-центрированной и гранецентрированной решетками применение современной вычислительной техники, по-видимому, является необходимым.

Таким образом, вычисление термодинамического параметра взаимодействия четвертого порядка представляет довольно сложную вычислительную задачу, которая в настоящее время еще не решена. Поэтому в настоящей работе значение термодинамического параметра взаимодействия четвертого порядка для раствора молибдена в хроме не может быть вычислено. Однако в этой работе полностью решены соответствующие теоретические и математические проблемы, так как получены формулы (5)–(18). В этом смысле можно утверждать, что полученный в настоящей работе результат позволяет перевести рассматриваемую проблему из разряда теоретических и математических в разряд чисто вычислительных проблем.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Большов Л.А.* Статистическая теория многокомпонентных и малоцентрированных сплавов: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1991. 496 с.
2. *Большов Л.А.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1995. № 9. С. 1.
3. *Майер Дж., Генперт-Майер М.* Статистическая механика. М.: Мир, 1980. 544 с.
4. *Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Ч.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
5. *Katsura S., Abe Y.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 8. P. 2068.
6. *Rowlinson J.S.* // Proc. Roy. Soc. 1964. V. A279. № 1377. P. 147.
7. *Ree F.H., Hoover G.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 4. P. 939.
8. *Большов Л.А.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 1. С. 63.
9. *Большов Л.А., Большов А.Л.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1755.
10. *Большов Л.А., Большов А.Л.* // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 89. № 2. С. 41.
11. *Lupis C.H.P., Elliott J.F.* // Acta metallurgica. 1966. V. 14. № 4. P. 529.
12. *Большов Л.А., Суслов В.Н.* // Вестник ВоГТУ, 2000. № 1. С. 3.
13. *Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al.* Selected values of thermodynamic properties of binary alloys. Metals Park. Ohio: ASFM, 1973. 1435 p.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.12

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЖЕСТКОСТИ  
РЕАГЕНТОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ  
ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

© 2002 г. С. Г. Гагарин

*Институт горючих ископаемых, Москва*

Поступила в редакцию 16.04.2001 г.

На примере рядов реакций полного и неполного окисления органических соединений общей формулы  $C_nH_mO_k$  и реакций молекул простого строения с атомом Н и радикалом ОН показано симбатное изменение в этих рядах общей химической жесткости  $\eta$  системы и энтальпии реакций  $\Delta_rH$ . Установлено, что экзотермическому направлению реакций соответствует увеличение, а эндотермическому – уменьшение химической жесткости продуктов по сравнению с суммарным значением  $\eta$  исходных реагентов. Установлена также корреляция изменения жесткости и изобарного термодинамического потенциала  $\Delta_rG$  реакции (энергии Гиббса).

Введенное Пирсоном и Парром [1] понятие химической жесткости атомов, молекул, молекулярных кристаллов и иных твердых тел трактуется как “сопротивляемость” системы изменению распределения ее электронной плотности [2]. При этом более жесткие системы проявляют химическую инертность, а менее жесткие – характеризуются повышенной химической активностью. Другими словами, проблему химической жесткости можно интерпретировать как с кинетических, так и с термодинамических позиций ввиду их известной феноменологической взаимосвязи (например, при учете правила Поляни–Семенова [3]). Действительно, в кинетике химических реакций установлено, что наблюдаемая реакционная способность частиц в общем случае имеет тенденцию к повышению при увеличении эксергетичности (экзотермичности) реакции [3], а в теории химической жесткости постулируется ускорение реакций при увеличении жесткости системы (принцип максимальной жесткости [1, 2]). В связи с этим можно было ожидать корреляции между изменением жесткости системы при химических реакциях, с одной стороны, и ее термодинамическими свойствами, с другой.

В данной работе это предположение анализируется на примере конкретных химических реакций. Выбор реакций обуславливался имеющимся в литературе набором значений химической жесткости соединений и их термодинамических характеристик. Наибольший массив соответствующих данных характерен для реакций полного и селективного окисления органических соединений общей формулы  $C_nH_mO_k$ :



где  $p_1 = n + m/4 - k/2$  и  $p_2 = n/2 + m/4 - k/2$ . Изменение химической жесткости  $\Delta_r\eta$  в реакции определялось по аналогии с изменением термодинамических функций, например, для реакции (I)

$$\Delta_r\eta = n\eta(CO_2) + (m/2)\eta(H_2O) - p_1\eta(O_2) - \eta(C_nH_mO_k) \quad (1)$$

аналогично изменению энтальпии:

$$\Delta_rH = n\Delta_fH^\circ(CO_2) + (m/2)\Delta_fH^\circ(H_2O) - p_1\Delta_fH^\circ(O_2) - \Delta_fH^\circ(C_nH_mO_k). \quad (2)$$

Значения  $\eta$  для соединений равны [4, 5]

$$\eta = (I - A)/2, \quad (3)$$

где  $I$  и  $A$  – потенциал ионизации и сродство к электрону соответственно, эВ. Термодинамические параметры соединений в газовой фазе (энтальпия образования  $\Delta_fH^\circ$  и энтропия  $S^\circ$  при 298.15 К) взяты из работ [6–8], для радикалов – из [9]. Для кислорода и продуктов реакций (I), (II) исходные величины составляют:

Соединение	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O
$\eta$ , эВ	5.9	8.8	7.9	9.5
$-\Delta_fH^\circ$ , кДж/моль	0	393.77	110.62	242.0
$S^\circ$ , Дж/(моль К)	205.17	213.82	198.04	188.87

Термодинамические величины для соединений  $C_nH_mO_k$  и реакций (I), (II) даны в табл. 1 (соединения упорядочены по возрастанию молекулярной массы). Для некоторых веществ в литературе отсутствовали значения энтропии; для них в табл. 1 даны оценки  $S^\circ$ , выполненные в аддитивном приближении<sup>1</sup>. Обе реакции окисления рассмотрен-

<sup>1</sup> Например, значение  $S^\circ$  для анизолы PhOCH<sub>3</sub> получено по данным для PhOH при замене Н на метильную группу с поправкой 53.2 Дж/(моль К).

**Таблица 1.** Химическая жесткость ( $\eta$ , эВ), термодинамические величины ( $\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль;  $S^\circ$ , Дж/(моль К)) и изменения  $\Delta_r \eta$ , эВ;  $\Delta_r H$ , кДж/моль;  $\Delta_r G$ , кДж/моль, в реакциях (I) и (II)

Соединение	Исходные данные			(I)			(II)		
	$\eta$	$\Delta_f H^\circ$	$S^\circ$	$\Delta_r \eta$	$-\Delta_r H$	$-\Delta_r G$	$\Delta_r \eta$	$-\Delta_r H$	$-\Delta_r G$
Метин (CH)	4.74	594.53	199.29	1.44	1061	1110	3.49	811	808
Метилен (CH <sub>2</sub> )	5.67	276.14	181.29	3.78	912	886	5.83	629	629
Метил (CH <sub>3</sub> )	4.87	138.07	193.01	7.86	895	878	9.90	612	621
Метан (CH <sub>4</sub> )	8.5	-74.90	186.40	7.5	803	801	9.55	520	544
Метилметилен (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )	4.1	272.14	235.72	11.53	1423	1396	15.63	856	882
Этилен (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	6.2	52.47	219.45	12.7	1324	1315	16.8	758	801
Аллен (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	5.1	190.46	243.93	16.7	1856	1842	22.85	1006	1070
Пропилен (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	5.9	20.0	266.94	22.45	1927	1933	28.6	1078	1161
Бутадиен-1,3 (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	4.9	109.96	278.74	26.35	2411	2415	34.55	1278	1386
Изобутен (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	5.7	-16.90	293.59	32.1	2526	2552	40.3	1394	1523
<i>цис</i> -Бутен-2 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	5.7	-7.07	300.83	32.1	2536	2560	40.3	1403	1530
<i>транс</i> -Бутен-2 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	5.6	-11.51	296.48	32.2	2532	2556	40.4	1399	1527
Фуран (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O)	5.3	-34.71	267.77	22.35	1992	2031	30.55	892	1008
2-Метилбутен-2 (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )	5.5	-36.01	378.44	41.75	3143	3183	52.0	1727	1897
Фенил (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	4.1	301.25	290.56	29.68	3269	3262	41.97	1570	1718
Бензол (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	5.3	82.89	269.20	31.75	3172	3185	44.05	1473	1640
1,2-Диметилбутен-2 (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	5.3	-62.30	378.44	51.4	3752	3809	63.7	2053	2266
Толуол (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	5.0	50.17	320.66	41.5	3775	3800	55.85	1793	1999
Феноксил (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O)	3.25	37.12	328.25	33.48	3005	3017	45.78	1306	1474
Фенол (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	4.8	-96.40	315.81	35.2	2992	3021	47.5	1292	1478
Стирол (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub> )	4.4	147.82	345.10	45.0	4266	4287	61.4	2001	2228
<i>n</i> -Ксилол (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	4.8	18.03	352.63	51.15	4378	4422	67.55	2113	2364
Бензальдегид (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO)	4.6	-36.7	443*	38.3	3446	3439	52.65	1464	1638
Анизол (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> )	4.65	-67.9	369*	44.8	3656	3698	59.15	1674	1897
Ацетофенон (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO(CH <sub>3</sub> ))	4.5	-86.7	356.6*	47.85	4031	4079	64.25	1766	2021
1,3,5-Триметилбензол (C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	4.7	-15.94	385.3	60.7	4980	5043	79.15	2432	2727
Бензойная кислота (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH)	4.8	-294.1	369.23	41.05	3188	3235	55.4	1206	1434
Нафталин (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	4.2	150.29	335.64	51.0	5056	5085	71.5	2224	2512
Азулен (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	3.3	280.1	338.08	51.9	5184	5201	72.4	2385	2641
Метилбензоат (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO(OCH <sub>3</sub> ))	4.6	-287.9	397.3*	50.7	3830	3896	67.1	1565	1838
Бифенил (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	4.3	181.42	392.67	63.25	6117	6159	87.85	2719	3072
Антрацен (C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> )	3.3	230.9	374.6	70.05	6954	7007	98.75	2990	3405
Фенантрен (C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> )	3.8	207.48	399.6	69.55	6930	6976	98.25	2966	3374

\* Оценка энтропии.

ных соединений экзотермичны, и, как видно из данных табл. 1, их тепловой эффект увеличивается при повышении показателя  $\Delta_r \eta$ . Характер корреляции между  $\Delta_r \eta$  и изменением энтальпии в реакциях (I), (II) можно видеть по зависимостям, представленным на рис. 1а. Для общего массива данных зависи-

мости  $\Delta_r H$  от  $\Delta_r \eta$  квадратичны при коэффициенте нелинейной корреляции  $r = 0.976$  и  $0.967$  для реакций (I) и (II) соответственно. При выделении же подмножеств реакций родственных соединений (например, олефинов или ароматических углеводородов) можно ограничиться линейными корреляциями.

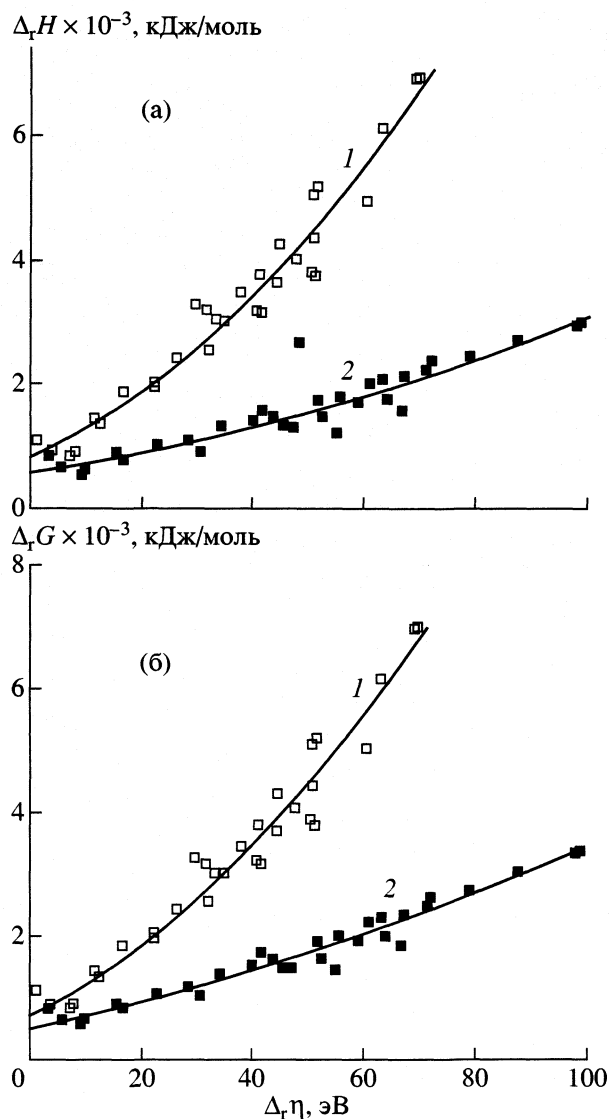


Рис. 1. Корреляция между изменением химической жесткости  $\Delta_r\eta$  и энтальпией  $\Delta_rH$  (а) и энергией Гиббса  $\Delta_rG$  (б), реакций: 1 – (I), 2 – (II).

На рис. 1б приведены аналогичные зависимости между изменениями химической жесткости и энергии Гиббса, оцененной по известному соотношению:

$$\Delta_rG = \Delta_rH - T\Delta_rS \quad (4)$$

при  $T = 298.15$  К. В этом случае для реакций (I) и (II) коэффициенты корреляции  $r$  составляют соответственно 0.977 и 0.978. Таким образом, по крайней мере, для реакций полного и неполного окисления органических соединений можно считать установленной симбатность в повышении степени экзотермичности и химической жесткости при переходе от исходных реагентов к продуктам реакций.

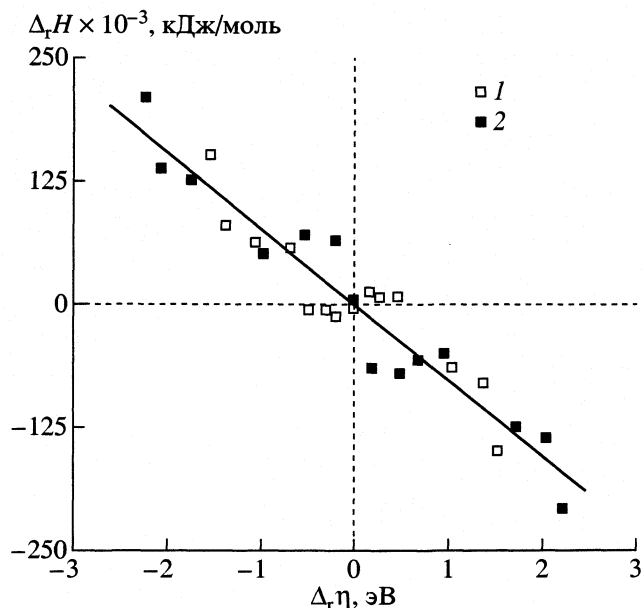
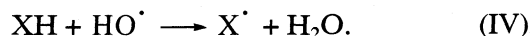
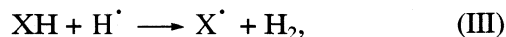


Рис. 2. Корреляция между изменением химической жесткости  $\Delta_r\eta$  и энтальпией  $\Delta_rH$  прямых и обратных реакций: 1 – (III), 2 – (IV).

Наряду с реакциями типа (I), (II) представляло интерес проанализировать возможные взаимосвязи между  $\Delta_r\eta$  и  $\Delta_rH$  и для элементарных химических процессов, включающих как экзотермические, так и эндотермические реакции. С этой целью мы обратились к работе [10], где изучались факторы, определяющие кинетические и термодинамические характеристики в двух рядах элементарных реакций в газовой фазе с отрывом атома водорода от соединений общей формулы  $XH$ :



Изменение химической жесткости, энтальпии и энергии активации для реакций (III), (IV) приведены в табл. 2. Значения химической жесткости большинства участников реакций приняты по [5]; для  $H_2$  и  $CH_4$  при расчете  $\eta$  по (3) отрицательное сродство  $A$  оценено по энергии захвата электрона с образованием компаунд-состояний [11, 12]. При этом для метана использовано уточненное значение потенциала ионизации  $I = 12.61$  эВ [13]. Приведенные в табл. 2 энтальпии  $\Delta_rH$  и энергии активации  $E_a$  взяты из [10].

В общий массив данных были включены также и показатели для реакций, обратных (III) и (IV), для которых величины  $\Delta_r\eta$  и  $\Delta_rH$  по сравнению с полученными для прямых реакций, отличаются лишь знаком, а энергии активации – значением теплового эффекта. Данные по прямым и обратным реакциям (III) и (IV) в зависимости от приро-

ды реагента ХН включают как экзотермические, так и эндотермические участки, равно как и участки положительных и отрицательных значений изменения химической жесткости систем.

Графическая интерпретация полученных результатов для обоих рядов реакций показана на рис. 2. Отметим, что эти ряды в качестве общего элемента содержат реакцию с участием молекулы H<sub>2</sub>O. Действительно, процесс (IV) с получением H<sub>2</sub>O совпадает с реакцией, обратной (III). При обработке данных соответствующее дублирование опускалось.

Как видно из рис. 2, при Δ<sub>r</sub>η > 0 бóльшая часть реакций характеризуется значением Δ<sub>r</sub>H < 0 (экзотермические процессы с ростом химической жесткости); при Δ<sub>r</sub>η < 0 для реакций характерны небольшие величины либо Δ<sub>r</sub>H < 0 (например, для реакций HCl и CH<sub>4</sub> с атомом H), либо Δ<sub>r</sub>H > 0 (эндотермический процесс типа H<sub>2</sub>O + H → H<sub>2</sub> + OH с уменьшением химической жесткости). Нулевые значения теплового эффекта в табл. 2 и на рис. 2 соответствуют реакциям, идущим с сохранением структуры их участников. Естественно, что в этих случаях изменения химической жесткости также не происходит (Δ<sub>r</sub>η = 0). Для рядов прямых и обратных реакций (III) и (IV) установлена общая корреляция (линия на рис. 2) с коэффициентом r = 0.955. При этом Δ<sub>r</sub>H = -76.74Δ<sub>r</sub>η, т.е. изменению химической жесткости на 1 эВ соответствует изменение энтальпии реакции на 76.74 кДж/моль (0.79 эВ).

Анализ данных табл. 2 показывает, что наряду с корреляцией между Δ<sub>r</sub>η и Δ<sub>r</sub>H, для реакций (III), (IV) и обратных им приблизительно выполняется линейная зависимость между энергией активации E<sub>a</sub> и изменением химической жесткости (рис. 3). По-видимому, это является следствием взаимосвязи между E<sub>a</sub> и Δ<sub>r</sub>H по правилу Поляни–Семенова ([3], с. 295), с одной стороны, и корреляции между Δ<sub>r</sub>H и Δ<sub>r</sub>η, с другой. Из рис. 3 видно, что характер взаимосвязи между E<sub>a</sub> и изменением химической жесткости системы существенно зависит от знака величины Δ<sub>r</sub>η: при снижении жесткости (Δ<sub>r</sub>η < 0) значения энергии активации резко возрастают, а при увеличении жесткости (Δ<sub>r</sub>η > 0) – постепенно снижаются. При обработке данных для первой и второй областей при Δ<sub>r</sub>η = 0, значение E<sub>a</sub> составило 44.0 ± 11.8 и 51.1 ± 4.9 кДж/моль соответственно. Поэтому при учете среднеквадратичных отклонений указанных оценок можно принять в качестве общего значения среднюю величину 47.55 ± 9.0, использованную при построении рис. 3. Прямые линии на рис. 3 описываются выражениями:

$$E_a = 47.55 - 58.81\Delta_r\eta \quad (5)$$

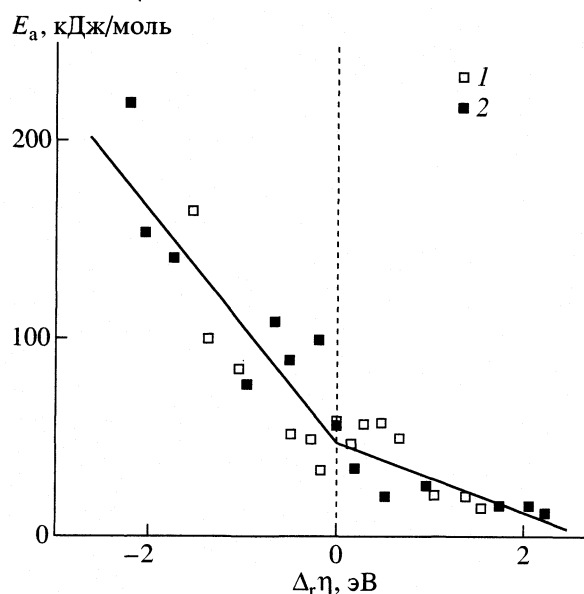
**Таблица 2.** Изменение химической жесткости Δ<sub>r</sub>η (эВ), энтальпии Δ<sub>r</sub>H (кДж/моль) и энергии активации E<sub>a</sub> (кДж/моль) для реакций (III), (IV)

ХН	(III)			(IV)		
	Δ <sub>r</sub> η	-Δ <sub>r</sub> H	E <sub>a</sub>	Δ <sub>r</sub> η	-Δ <sub>r</sub> H	E <sub>a</sub>
HI	1.54	150	13.8	2.22	207.6	11.3
HBr	1.37	80	20.1	2.05	137.6	14.8
H <sub>2</sub> S	1.05	63.3	21.4	1.73	125.2	14.9
HCl	-0.17	12.9	33.7	0.51	70.3	19.6
CH <sub>4</sub>	-0.48	6.5	51.5	0.20	64.4	34.8
H <sub>2</sub>	0	0	58.2	0.68	57.5	50.3
NH <sub>3</sub>	-0.28	-7.1	56.4	0.96	51.0	26
H <sub>2</sub> O	-0.68	-57.5	107.8	0	0	-

для первой области и

$$E_a = 47.55 - 17.93\Delta_r\eta \quad (6)$$

для второй. Коэффициенты линейной корреляции для уравнений (5) и (6) составляют 0.870 и 0.819 соответственно, т.е. в данном случае можно делать вывод лишь о тенденции снижения энергии активации при увеличении химической жесткости системы в результате реакции. Однако установленная в данной работе взаимосвязь между изменением химической жесткости системы и изменением ее энтальпии или энергии Гиббса представляется несомненной.



**Рис. 3.** Корреляция между изменением химической жесткости Δ<sub>r</sub>η и энергией активации E<sub>a</sub> прямых и обратных реакций: 1 – (III), 2 – (IV).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parr R.G., Pearson R.G.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. № 28. P. 7512.
2. *Chattaraj P.K., Cedillo A., Parr R.G.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. № 17. P. 7645.
3. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975. 559 с.
4. *Pearson R.G.* // *J. Org. Chem.* 1989. V. 54. № 6. P. 1423.
5. *Pearson R.G.* // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. № 4. P. 734.
6. *Domalski E.S., Hearing E.D.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. V. 17. № 4. P. 1637.
7. *Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P.* Thermochemical Data of Organic Compounds. L.; N.Y.: Chapman and Hall, 1986. 792 p.
8. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 943 с.
9. *Бенсон С.* Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
10. *Денисов Е.Т.* // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. № 7. С. 1206.
11. *Schulz G.J.* // *Rev. Modern Phys.* 1973. V. 45. № 3. P. 423.
12. *Колбановский Ю.А., Гагарин С.Г.* // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 1. С. 88.
13. *Berkowitz J., Greene J.P., Cho H., Ruscic B.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. № 2. P. 674.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.717:541.123.2+541.123.22:546.29

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ  
В СИСТЕМАХ ВОДА–ГЕЛИЙ И ВОДА–НЕОН

© 2002 г. В. И. Косяков, В. А. Шестаков

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск  
Поступила в редакцию 04.06.2001 г.

Посредством термодинамического моделирования фазовых равновесий в системах  $H_2O-He$ ,  $H_2O-Ne$  в области температур 250–273 К и давлений 1–1500 бар построены фрагменты соответствующих фазовых диаграмм, включающие области твердых растворов лед Ih – инертный газ. Найдено, что растворимость гелия и неона во льду больше, чем в жидкой воде.

Кристаллическая решетка льда Ih содержит пустоты, в которых могут свободно разместиться атомы гелия или молекулы водорода [1]. При некоторой деформации полостей возможно включение в них атомов и молекул большего размера. Поэтому можно ожидать, что гексагональный лед должен в ощутимых количествах растворять газы, состоящие из малых молекул, и что растворимость газов должна резко уменьшаться при увеличении их размеров. Важной задачей является изучение растворимости газов во льду в зависимости от температуры и давления в широкой области варьирования этих параметров. Полное решение этой проблемы включает исследование условий фазовых равновесий с участием твердых растворов на основе льда Ih и построение фазовой диаграммы в области их стабильности.

В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные о растворимости газов в гексагональном льду. Авторы [2] определили растворимость гелия, водорода и неона при давлениях 400, 600 и 800 атм и температурах от –3 до –7.6°C. Для этого измеряли изменение температуры плавления льда, обусловленное образованием твердого раствора. Растворимость газа во льду рассчитывали по уравнению Хейеса–Чипмена. Погрешности эксперимента не указаны. Анализ данных [2] показал, что использованная методика не позволила авторам провести измерения растворимости газов и коэффициента распределения газовой примеси между льдом и водой с достаточной точностью, поэтому полученные результаты можно рассматривать как оценочные. Кроме того, опубликованные экспериментальные данные относятся к небольшому температурному интервалу, и охватывают сравнительно малую часть интервала давлений, отвечающего полю существования льда Ih на фазовой диаграмме воды. Их недостаточно для построения фазовых диаграмм вода–газ в области существования твердых растворов на основе льда Ih. Предель-

ный состав твердого раствора определяется отношением количества полостей в решетке к количеству молекул воды в ней и отвечает формуле  $\Gamma \cdot 2H_2O$  ( $\Gamma$  – молекула газа). Пока неизвестно, насколько близка к этому пределу максимальная растворимость газов во льду. В работе [3] проведены расчеты фононного спектра льда Ih, все пустоты в котором заняты атомами гелия. Следовательно, максимальная растворимость газов во льду может быть большой, хотя упомянутые выше экспериментальные данные показали небольшую величину. Очевидна целесообразность дополнительных исследований этого вопроса.

Цель настоящей работы – моделирование растворимости гелия и неона во льду Ih и расчет фазовых равновесий с участием образующегося твердого раствора. Выбор объектов исследования обусловлен удобством моделирования взаимодействия инертных газов с молекулами воды. В настоящее время проводятся экспериментальные исследования  $p$ – $T$ -диаграмм подобных систем, позволяющие определять области стабильности воды и льда, но не дающие информации о химическом составе фаз [4, 5]. Отметим, что измерение растворимости инертных газов во льду осложняется образованием газовых гидратов. Поэтому моделирование фрагментов фазовых диаграмм в  $p$ – $T$ -областях, где такие гидраты отсутствуют или не образуются вследствие кинетических затруднений, в настоящее время является самым простым и эффективным способом исследования данной проблемы.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Моделировали фазовые равновесия в интервале температур от 250 до 273 К и давлений от 1 до 1500 бар. Эти условия отвечают области стабильности льда Ih на фазовой диаграмме воды [6]. При описании термодинамических свойств фаз моделируемой системы в качестве стандартных

состояний использованы лед при температуре  $T$  и давлении  $p$  и газ при тех же условиях. В основу термодинамической модели системы вода–газ положен подход, использованный нами ранее при моделировании термодинамической конкуренции фаз с разной структурой при образовании клатратных гидратов [7].

При составлении термодинамической модели системы использовали следующие допущения.

1. Давление паров воды над твердым и жидким растворами пренебрежимо мало. Действительно, равновесное давление водяного пара над льдом Ih и над жидкой водой в тройной точке равно 0.006 бар, т.е. существенно меньше нижней границы исследованного в работе интервала давлений.

2. Твердый раствор рассматривается как совокупность ячеек, содержащих молекулы газа (гостя) и имеющих параметры  $a_1, c_1$ , а также пустых ячеек с параметрами  $a_2, c_2$ . Такое предположение позволяет учесть деформацию решетки льда при включении молекул газа в ее полости. Очевидно, что используемая модель является сильным упрощением, так как при включении молекулы газа область деформации должна распространяться и на соседние пустые ячейки. Однако для молекулы гостя, диаметр которой меньше размера пустоты в решетке льда, такое допущение представляется приемлемым.

3. Твердый раствор газа во льду – идеальная смесь пустых и заполненных ячеек. Это означает, что молекулы гостя не взаимодействуют друг с другом и случайным образом распределяются по пустотам решетки льда. Отметим, что они могут притягиваться друг к другу ван-дер-ваальсовскими силами и отталкиваться вследствие перекрытия областей деформации, создаваемых близко расположенными заполненными ячейками. Поэтому допущение об идеальности твердого раствора в решетке льда (в указанном смысле) строго применимо лишь для разбавленных растворов.

4. Взаимодействие молекул газа с водой осуществляется ван-дер-ваальсовскими силами. Будем описывать их 6–12-потенциалом с параметрами, определяемыми соотношениями Бергло–Лоренца:  $\epsilon_{gw} = (\epsilon_g \epsilon_w)^{0.5}$  и  $\sigma_{gw} = 0.5(\sigma_g + \sigma_w)$ , где индексом “w” обозначены параметры 6–12-потенциала воды, а индексом “g” – соответствующие параметры гостя.

5. Свойства пустых ячеек идентичны свойствам соответствующих фрагментов решетки льда, а свойства ледяного каркаса заполненных ячеек – свойствам решетки всесторонне растянутого льда. Для расчета свойств такого льда использовали подход, развитый в [7, 8] для определения свойств пустых каркасов в клатратных гидратах.

6. При описании термодинамических свойств газа использовали уравнение состояния Редлиха–Квонга [9].

Сведения о термодинамических свойствах воды и льда брали из [6], параметры 6–12-потенциалов – из [10], постоянные уравнения Редлиха–Квонга определяли из критических параметров инертных газов [9, 11].

*Равновесие газ–твердый раствор.* Гексагональный лед и газ в рамках сделанных допущений образуют идеальный раствор включения, в котором лед играет роль компонента-хозяина, а инертный газ – роль компонента-гостя. Энергия Гиббса такого раствора, образованного из  $N_w$  молей воды и  $N_g$  молей инертного газа при давлении  $p$  и температуре  $T$ , для рассматриваемого случая определяется выражением [12]

$$G = G_i^\circ (0.5N_w - N_g) + G_g^\circ N_g + (0.5N_w - N_g)RT \ln \frac{0.5N_w - N_g}{0.5N_w} + N_g RT \ln \frac{N_g}{0.5N_w}. \quad (1)$$

Здесь  $G_i^\circ$  и  $G_g^\circ$  – мольные энергии пустых и заполненных ячеек. Дифференцируя выражение (1) по  $N_w$  и  $N_g$ , находим значения химических потенциалов компонентов в твердом растворе

$$\begin{aligned} \mu_w^i &= 0.5G_i^\circ + 0.5RT \ln \frac{N_w - 2N_g}{N_w} = \\ &= \mu_w^{i0} + 0.5RT \ln(1 - \theta), \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \mu_g^i &= (G_g^\circ - G_i^\circ) + RT \ln \frac{2N_g}{N_w - 2N_g} = \\ &= \mu_g^{i0} + RT \ln \frac{\theta}{1 - \theta}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\theta = 2N_g/N_w$  – степень заполнения полостей. В соответствии с выбором стандартного состояния  $G_i^\circ = 0$ . Величина  $G_g^\circ$ , отнесенная к одному молю ячеек, включает энергию Гиббса процесса деформации ячейки льда при включении в нее атома инертного газа  $\Delta G_i$ , энергию взаимодействия газа с молекулами воды  $\Delta G_{ig}$  и энергию Гиббса, связанную с изменением состояния моля атомов-гостей при их переносе из газовой фазы в деформированные ячейки решетки льда  $\Delta G_g$ :

$$G_g^\circ = G_i^\circ + \Delta G_i + \Delta G_{ig} + \Delta G_g. \quad (4)$$

Энергию деформации ячейки льда определяли из выражения

$$\Delta G_i = 2(\Delta U_i - T\Delta S_i + p\Delta V_i + \Delta U_i^n). \quad (5)$$

Величину  $\Delta U_i$  определяли как энергию деформации водородных связей при растяжении или сжа-



тии решетки с использованием квазигармонического потенциала Циммермана и Пиментела [6, 8]

$$\Delta U_i = 2K_R(\alpha_2^2 - \alpha_1^2). \quad (6)$$

Здесь  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – отношения параметров решеток льда при  $\theta = 1$  и  $0$  и условиях  $(T, p)$ , к параметрам пустой решетки при  $(T, 1 \text{ атм})$ :  $K_R, \text{ кДж/моль} = 442.5 - 0.313T$  – приведенное значение силовой постоянной водородной связи во льду Ih. Изменения энтропии решетки льда при ее растяжении рассчитывали в дебаевском приближении так же, как в работе [7]. Изменение мольного объема решетки льда в том же процессе, при давлении инертного газа  $p$  равно

$$\Delta V_i = V_0[(1 + \alpha_2)^3 - (1 + \alpha_1)^3], \quad (7)$$

где  $V_0$  – мольный объем льда при 1 атм и температуре  $T$ . Для определения вклада невалентных взаимодействий (кДж/моль) при всестороннем растяжении или сжатии решетки льда использовали приближение [7]

$$\Delta U_i^n = 17 \left( \frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1} - 1 \right). \quad (8)$$

При расчете величины  $\Delta G_{ig}$  ограничились учетом взаимодействия частицы гостя, находящейся в полости решетки льда, с молекулами воды, расположенными в вершинах этой полости. Ближайшие к гостю молекулы воды в узлах решетки льда, образующих полости, находятся от центра гостя на расстояниях (Å)  $r_1 = 2.954(1 + \alpha_2)$  и  $r_2 = 3.48(1 + \alpha_2)$ . Нетрудно показать, что в данном случае вклад в выражении (4), обусловленный взаимодействием гость–хозяин, определяется соотношением:

$$\Delta G_{ig} = 24\varepsilon_{gw}N \left\{ \left[ \left( \frac{\sigma_{gw}}{r_1} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{gw}}{r_1} \right)^6 \right] + \left[ \left( \frac{\sigma_{gw}}{r_2} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{gw}}{r_2} \right)^6 \right] \right\}, \quad (9)$$

где  $N$  – число Авогадро. Формула для вычисления  $\Delta G_g$  получена с использованием ячеечной модели (см. [7])

$$\Delta G_g = p(0.12z - V_g) - RT[\ln(0.05z/V_g) + 3 \ln(1 - 0.5\sigma_{gh}/r_s) - 1]. \quad (10)$$

Здесь  $z = 2V_0(1 + \alpha_2)^3$ ,  $0.12z$  – свободный объем ячейки, а  $0.05z$  – объем, доступный центру сферической частицы (гостя),  $V_g$  – мольный объем газа при  $p, T$ , определяемый из уравнения Редлиха–Квонга,  $r_s$  – радиус сферы, объем которой равен объему полиэдрической полости во льду.

Растворимость газа во льду можно определить, приравняв выражение (3) нулю в соответствии с выбором стандартного состояния газа.

*Равновесие газ – жидкий раствор.* Экспериментальные данные свидетельствуют о малой растворимости инертных газов в воде и о применимости для равновесия между жидкой и газовой фазами закона Генри в виде

$$f = H_w y_1. \quad (11)$$

Здесь  $H_w$  – константа Генри,  $y_1$  – мольная доля компонента-гостя в водном растворе. При малых давлениях константа Генри  $H_w$  зависит только от температуры. Константу Генри при повышенных давлениях определяли по уравнению

$$H_w(T, p) = H_w(T, p_w^0) \exp \left[ \frac{V_m(p - p_w^0)}{RT} \right]. \quad (12)$$

где  $V_m$  – мольный объем. Необходимые для расчета данные брали из [13].

*Равновесие твердый раствор–жидкий раствор.* Концентрации компонентов в твердом и жидком растворах, находящихся в равновесии друг с другом, можно определить из условия равенства их химических потенциалов в сосуществующих фазах. Приравнявая химические потенциалы воды, получаем

$$\Delta G_{iw} + RT \ln \left( \frac{1 - z_w}{1 - z_i} \right) = 0. \quad (13)$$

Здесь  $\Delta G_{iw}$  – изменение мольной энергии Гиббса фазового перехода лед–вода при заданных  $p$  и  $T$ ,  $z_w$  и  $z_i$  – мольные доли гостя в жидкой и твердой фазах. Величину  $\Delta G_{iw}$  определяли по соотношению  $\Delta G_{iw} = \Delta G_w - \Delta G_i$  как разность изменений энергии Гиббса воды и льда при их переходе из равновесного состояния  $(p_e, T)$  в заданное состояние  $(p, T)$ . Эти величины рассчитывали с использованием температурных зависимостей мольных объемов ( $V_m$ ) и коэффициентов изотермической сжимаемости  $\kappa_p$  воды и льда при  $p = 1.01$  бар [6] по соотношению

$$\Delta G = V_m \{ \exp[\kappa_p(1.01 - p_e)] - \exp[\kappa_p(1.01 - p)] \} / \kappa_p, \quad (14)$$

которое легко получить из выражений, приведенных в [14, с. 527].

Приравнявая химические потенциалы компонента-гостя, получаем

$$\mu_g^w = \mu_g^{w0} + RT \ln z_w = \mu_g^i, \quad (15)$$

так как раствор газа в воде является разбавленным. Здесь  $\mu_g^i$  определяется уравнением (3). Величину стандартной части химического потенци-

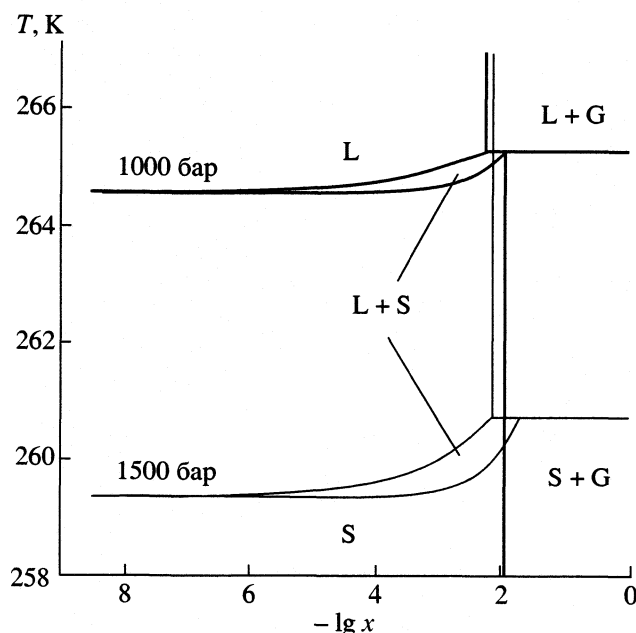


Рис. 1. Изобарические сечения фазовых диаграмм вода–гелий.

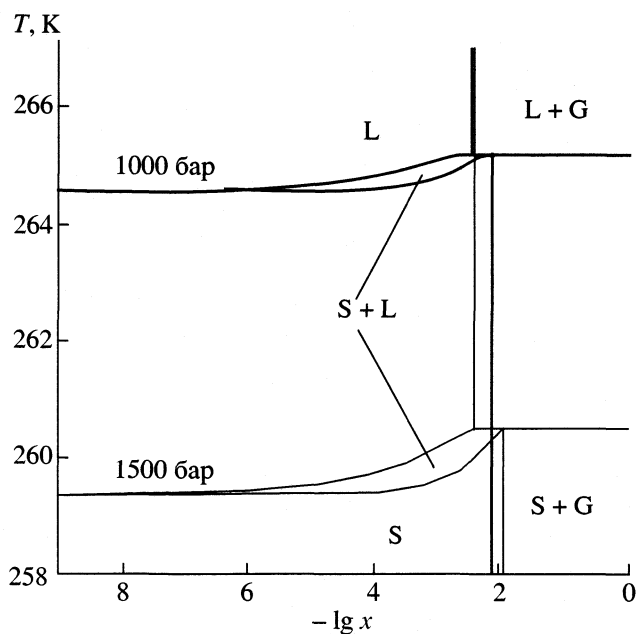


Рис. 2. Изобарические сечения фазовых диаграмм вода–неон.

ала гостя в воде можно найти из растворимости газа в воде  $y_1$  по соотношению

$$\mu_g^{w_0} + RT \ln y_1 = 0. \quad (16)$$

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [2] приведены константы Генри для равновесия газ–лед, которые легко рассчитать по нашей

модели. Для гелия и неона константы Генри равны 11000 и 17000 атм/мол. доли, соответственно. По нашим данным, значения константы Генри для этих газов находятся в интервале от 11500 до 12000 бар/мол. доли в зависимости от температуры и давления. Учитывая невысокую точность экспериментальных данных, согласие между расчетными и экспериментальными данными можно считать удовлетворительным.

Полученные уравнения были использованы нами для расчета фазовых равновесий в системах вода–инертный газ (He, Ne) в области существования твердых растворов на основе льда Ih. Температуру и давление при расчетах изменяли в интервалах 250–273 К и 1–1500 бар. Возможность образования газовых гидратов не учитывали.

Сечения  $T$ - $x$  фазовых диаграмм при  $p = 1000$  и 1500 бар показаны на рис. 1, 2. Сечения включают поля стабильности твердого (S) и жидкого (L) растворов, а также двухфазных смесей L + G, S + G и S + L. Область существования газовой фазы не показана, так как границы между ней и областями L + G и S + G близки к ординате  $x = 1$ . Поскольку гелий и неон растворяются во льду лучше, чем в воде, твердый раствор инертного газа во льду плавится при более высокой температуре, чем чистый лед.

Полученный результат показывает повышение стабильности кристаллической фазы льда Ih при включении в его полости атомов гостя, если они лишь слабо деформируют каркас из молекул воды, соединенных водородными связями. Действительно, при 1 бар и 0°C минимальный радиус свободной полости во льду Ih равен 1.634 Å, а атомные радиусы гелия и неона равны 1.22 и 1.60 Å соответственно. Поэтому данные гости практически не деформируют решетку хозяина при включении в ее полости. Растворимости обоих инертных газов во льду мало различаются, несмотря на различия их атомных радиусов (рис. 1, 2).

Расчеты, проведенные в настоящей работе, показали, что растворимость инертных газов во льду мала. Это оправдывает использование нами модели разбавленных растворов. В дальнейшем мы планируем провести подобные расчеты для остальных инертных газов для исследования вопроса о влиянии природы гостя на трансформацию фазовых диаграмм в области существования твердых растворов на основе льда Ih.

Работа выполнена при поддержке Президиума СО РАН (интеграционный проект № 76 “Газовые гидраты в природных экосистемах”).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Намиот А.Ю., Бухгалтер Э.Б. // Журн. структур. химии. 1965. Т. 6. С. 911.

2. *Намиот А.Ю., Городецкая Л.Е.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. № 3. С. 604.
3. *Касьянов С.Л., Белослудов В.Р., Лаврентьев М.Ю.* // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. Т. 6. № 1. С. 93.
4. *Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Manakov A.Yu. et al.* // Mendeleev Commun. 1999. V. 5. P. 209.
5. *Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Mirinski D.S. et al.* // Ibid. 1997. V. 7. P. 32.
6. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
7. *Косяков В.И., Шестаков В.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1945.
8. *Косяков В.И., Шестаков В.А.* // Журн. структур. химии. 1992, Т. 33. № 6. С. 134.
9. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989. Ч. 1. 304 с.
10. *Гиришфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 930 с.
11. *Карякин Н.И., Быстров К.Н., Киреев П.С.* Краткий справочник по физике. М: Высш. школа, 1963. 560 с.
12. *Косяков В.И.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. № 4. Вып. 2. С. 37.
13. *Намиот А.Ю.* Растворимость газов в воде. М.: Недра, 1991. 169 с.
14. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989. Ч. 2. 663 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.7

**ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ СИСТЕМЫ Ge–I**

© 2002 г. Л. Н. Зеленина, А. А. Титов, В. А. Титов, Т. П. Чусова

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

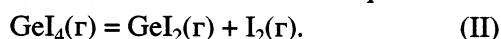
Поступила в редакцию 27.06.2001 г.

Уточнены значения термодинамических функций трех независимых химических реакций в газовой фазе системы Ge–I.

Цель настоящей работы – определение количественных характеристик химических реакций, протекающих в газовой фазе системы Ge–I. Ранее авторами [1–4] статическим методом измерения давления пара изучено равновесие:



Кроме того, в [1, 2] исследована также реакция:



Несмотря на обилие экспериментальных данных, термодинамические характеристики обоих процессов ( $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$ ) определены недостаточно точно. (табл. 1). Анализ указанных работ не позволяет отдать предпочтение какому-либо варианту.

Для уточнения термодинамических характеристик реакций с участием иодидов германия статическим методом с использованием мембранных нульманометров Новикова–Суворова [5] изучено поведение ненасыщенного пара системы Ge–I в широком интервале температур, составов и давлений.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Условия экспериментов представлены в табл. 2. Измерения выполнены на установке, описанной в работе [6]. Калибровки измерительной термопары были проведены двумя способами: по реперным веществам (In, Pb, Cd) – для исследования моновариантных равновесий и по аргону – для исследования равновесий в газовой фазе. Предельная погрешность в определении температуры, найденная таким способом, составляла 0.5 К в интервале 570–970 К и 1 К для 970–1170 К. Предельная ошибка в измерении давления, обусловленная чувствительностью используемых мембран и погрешностями поправок на “обратимый” и “необратимый” дрейфы нулевого положения датчика давления, менялась от серии к серии и составляла 0.2–2 Торр.

Используемые в работе вещества имели следующие характеристики: тетраиодид германия, синтезированный из элементов, согласно данным химического (Ge: рассчитано 12.51 мас. %, определено  $12.47 \pm 0.14$  мас. %; I: рассчитано 87.49 мас. %,

определено  $87.30 \pm 0.22$  мас. %), спектрального и рентгенофазового анализов, представлял собой индивидуальную фазу стехиометрического состава с содержанием примесей менее 0.02 мас. %; германий металлический имел марку ГПЗ ОСУ (концентрация остаточных примесей  $2 \times 10^{-12}$  ат/см<sup>3</sup>); иод марки ОСЧ 9-4 был трижды пересублимирован в вакууме с дополнительным перегревом газовой фазы до 1000°C, что позволило практически полностью избавиться от возможных органических примесей.

Расфасовку веществ по гантелеобразным ампулам производили по специальным методикам,

**Таблица 1.** Экспериментальные значения энтальпий ( $\Delta H_T^\circ$ , кДж/моль) и энтропий ( $\Delta S_T^\circ$ , Дж/(моль К)) реакций (I) и (II)

$T_{\text{ср}}$ , К	$\Delta H_T^\circ$	$\Delta S_T^\circ$	Литература
Равновесие (II)			
900	$160.2 \pm 4.4$	$138.5 \pm 2$	[1]
870	$169.5 \pm 1.2$	$150.2 \pm 1.5$	[2]
Равновесие (I)			
900	$151.9 \pm 4$	$183.2 \pm 2$	[1]
898	$166.1 \pm 2.5$	$200.8 \pm 3$	[2]
917	186.9	223.7	[3]
779	172.8	223.8	[4]

**Таблица 2.** Условия проведения экспериментов ( $i$  – номер серии,  $n_i$  – количество экспериментальных точек)

$i$	$n_i$	$c_{\text{I}}$ , г-ат/л	$c_{\text{Ge}}$ , г-ат/л	$T$ , К	$p$ , Торр
1	32	0.005555	0.001389	532–1022	45–151
2	25	0.008849	0.001423	534–971	99–206
3	21	0.001062	0.000265	464–952	7–28
4	21	0.008226	0.000369	474–972	110–238
5	14	0.010655	1.065516	674–1020	122–337
6	18	0.003644	0.364388	640–1018	41–113
7	17	0.026072	2.607184	704–916	326–692
8	19	0.014036	1.403594	688–1028	169–456

исключающим контакт реагентов с атмосферными газами. Для заполнения мембранного нуля-манометра исследуемым образцом гантелеобразную ампулу, предварительно надрезанную в узкой части, помещали в специальный отсек манометра, и манометр прогревали в вакууме при максимальной температуре опыта в течение 5–6 ч. Затем ампула с веществом при встряхивании разламывалась, содержащееся в ней вещество (GeI<sub>4</sub> или I<sub>2</sub>) путем сублимации перегоняли в мембранную камеру, и отсек с осколками ампулы изолировали от рабочей камеры мембраны. После этого мембранный нуль-манометр помещали в печь тензиметрической установки. Описанная методика заполнения ампул и мембранных нуль-манометров позволила избавиться практически во всех опытах от остаточного давления. Навеску вещества в ампуле рассчитывали по разности масс заполненной ампулы и ее осколков. Так как использованная методика не свободна от недостатков (возможна частичная потеря осколков), при обработке опытных данных значение навесок уточняли в ходе расчетов. Ошибка в навеске, оцененная путем сравнения обоих результатов, составляла не более 0.5%. Объем мембранной камеры определяли известным методом [7] по массе заполняющей ее воды с точностью 0.05 мл. Для учета изменения объема вследствие температурного расширения кварца вводили соответствующую поправку, при этом линейный коэффициент расширения стекла принимали равным  $5.8 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  [8].

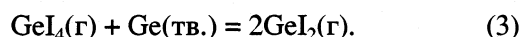
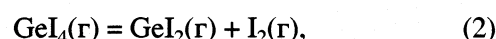
Давление измеряли методом температурных площадок (т.е. при полном термостатировании манометра), на которые выходили в ходе опытов как от более низких, так и от более высоких температур (“прямой” и “обратный” ходы). Совпадение давлений, измеренных на прямом и обратном ходах – критерий того, что они относятся к равновесной системе. Время установления равновесия в опытах 1–4 (равновесие (I)) составляло ~10–15 мин, в опытах 5–8 (равновесие (II)) оно менялось от 20–30 мин при 750–1020 К до 20–30 ч – при 640–750 К. Полный переход навески в газовую фазу для опытов 1–4 контролировали по четко выраженным точкам излома на зависимости давления пара от температуры. Средняя молекулярная масса газа, рассчитанная в этих точках, в пределах ошибок измерений соответствовала молекулярной массе мономерной формы GeI<sub>4</sub> (расчет:

580.39–580.43; теоретически: 580.21). Позже при обработке экспериментальных данных было рассчитано парциальное давление GeI<sub>2</sub> в точках выхода в ненасыщенный пар; оно оказалось значительно ниже давления пара над твердым GeI<sub>2</sub> [2]. Для опытов 5–8 критерием выхода в область дивариантного равновесия служило отклонение от линии температурной зависимости давления сублимации GeI<sub>2</sub> [2].

Обработку полученных *p-T-x*-зависимостей проводили в предположении, что газовая фаза содержит следующие химические формы: I, I<sub>2</sub>, GeI<sub>2</sub>, GeI<sub>4</sub>, установленные масс-спектрометрическими и электронографическими исследованиями [9, 10].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для принятой физико-химической модели газовой фазы система независимых химических реакций записывалась в следующем виде:



Таким образом, полная система уравнений, определяющая парциальные давления, имела вид:

$$\left\{ \begin{aligned} \ln K_x &= \sum_{h=1}^4 \alpha_{xh} \ln p_{(h)}^{(ij)} = \Delta S_x^\circ(298.15)/R - \\ &- \Delta H_x^\circ(298.15)/RT^{(ij)} + \phi(\Delta C_{p,x} T^{(ij)}), \\ \frac{n_I^{(i)} RT^{(ij)}}{V^i(T^{(ij)})} &= \sum_{h=1}^4 \gamma p_h^{(ij)}, \\ \frac{n_{Ge}^{(i)} RT^{(ij)}}{V^i(T^{(ij)})} &= \sum_{h=1}^4 \beta p_h^{(ij)}, \end{aligned} \right. \quad (4)$$

где *i* – номер серии; *j* – номер экспериментальной точки в *i*-й серии; *x* – номер независимой химической реакции (*x* = 1, ..., 3); *h* – номер молекулярной формы (*h* = 1, ..., 4); *K<sub>x</sub>* – константа равновесия *x*-й реакции; *p<sub>h</sub>* – парциальное давление *h*-й формы; *T* и *V* – температура и объем соответственно; *n<sub>Ge</sub><sup>(i)</sup>* – суммарное количество молей герма-

Таблица 3. Термодинамические характеристики газообразных соединений

Соединение	$\Delta_f H^\circ(298)$ , кДж/моль	$S^\circ(298)$ , Дж/(мольК)	$C_p = f(T)$ , Дж/(мольК)
I	$106.762 \pm 0.040$ [12]	$180.673 \pm 0.020$ [12]	$20.48 + 1.96 \times 10^{-4}T + 1.52 \times 10^2 T^{-1} - 2.31 \times 10^4 T^{-2}$ [13]
I <sub>2</sub>	$62.421 \pm 0.08$ [12]	$260.567 \pm 0.063$ [12]	$37.64 - 9.07 \times 10^{-5}T - 6.94 \times 10^4 T^{-2} + 5.97 \times 10^{-7}T^2$ [13]
GeI <sub>2</sub>		$334.4 \pm 1$ [10]	$58.24 - 59.6T^{-1} - 1.425 \times 10^5 T^{-2}$ [10]
GeI <sub>4</sub>		$434.0 + 1$ [9]	$108.54 - 1.87 \times 10^{-4}T - 3.604 \times 10^2 T^{-1} - 2.893 \times 10^5 T^{-2}$ [9]

**Таблица 4.** Термодинамические характеристики исследуемых процессов, определенные по II и III (в скобках) законам термодинамики

$\Delta H^\circ(298)$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ(298)$ , Дж/(мольК)	Ссылка
реакция (2)		
179.28 ± 2.6	162.97 ± 2.7	*
(177.49 ± 0.1)	(160.92 ± 1.8)	*
168.3 ± 4.4	152.4 ± 2	[1]
176.4 ± 1.2	163.1 ± 1.5	[2]
реакция (3)		
159.37 ± 2.7	201.33 ± 3.4	*
(161.33 ± 0.3)	(203.71 ± 2)	*
160.8 ± 4	206.4 ± 2	[1]
175.6 ± 2.5	218.5 ± 3	[2]
195.0	239.5	[3]
180.8	239.7	[4]

\* Наши данные.

ния в  $i$ -й серии;  $n_1^{(i)}$  – суммарное количество молей иода в  $i$ -й серии;  $\Delta H_x^\circ(298.15)$  и  $\Delta S_x^\circ(298.15)$  – стандартные энтальпия и энтропия  $x$ -й реакции;  $\beta$  – количество атомов германия в  $n$ -й форме,  $y$  – количество атомов иода в  $n$ -й форме;  $\alpha_{xh}$  – стехиометрический коэффициент  $h$ -й формы в  $x$ -й реакции;  $\Delta C_{p,x}$  – изменение теплоемкости для  $x$ -й реакции.

При фиксированных значениях температуры, констант равновесия и атомных плотностях германия и иода система уравнений (4) имеет единственное решение относительно парциальных давлений всех молекулярных форм ненасыщенного пара [11]. Общее давление в  $j$ -й экспериментальной точке  $i$ -й серии может быть вычислено по закону Дальтона:

$$p_p^{(ij)} = \sum_{h=1}^4 p_h^{(ij)}. \quad (5)$$

Сравнение его с экспериментально наблюдаемым позволяет уточнить значения констант равновесий. Необходимые для расчетов температурные зависимости теплоемкостей и энтропий газообразных веществ представлены в табл. 3<sup>1</sup>. Частично они заимствованы из литературных источников, частично (для GeI<sub>2</sub> и GeI<sub>4</sub>) рассчитаны нами по модели гармонический осциллятор – жесткий ротатор с использованием молекулярных параметров, определенных электронографическим методом [9,10].

<sup>1</sup> Все приведенные в таблицах и в тексте погрешности относятся к 95%-ному доверительному интервалу.

Обработку экспериментальных данных проводили по II и III законам термодинамики. В первом случае данные по теплоемкостям считали известными, а величины энтальпий и энтропий реакций, отнесенные к 298.15 К, – искомыми. При обработке по III закону известными считали теплоемкости и энтропии. Исходные концентрации иода и германия ( $n_1^{(i)}/V^i$  и  $n_{Ge}^{(i)}/V^i$  в уравнениях (4)) в обоих случаях входили в число искоемых параметров.

Для подбора термодинамических параметров и исходных концентраций применяли нелинейный метод наименьших квадратов с использованием целевой функции, описанной в работе [14]:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{h_i} [p_p^{(ij)} - p_p^{(ij)}]^2 / W_{hi}. \quad (6)$$

Здесь  $n_i$  – число экспериментальных точек в  $i$ -й серии опытов;  $p_p^{(ij)}$  – экспериментально измеренные значения давления;  $p_p^{(ij)}$  – давление, рассчитанное с помощью уравнений (4) и (5);  $W_{hi}$  – весовая функция, учитывающая погрешности определения давления, температуры и концентрации. Минимизацию целевой функции (6) в пространстве искоемых параметров проводили с помощью программы, реализующей алгоритм модифицированного метода Ньютона–Гаусса с выбором шага по направлению. Отклонения экспериментальных давлений от рассчитанных по II закону показаны на рисунке. Невязки не превосходят предельных ошибок измерений и носят случайный характер, что, по-видимому, свидетельствует о правильности выбранной физико-химической модели и отсутствии серьезных систематических ошибок в экспериментах.

В табл. 4 приведены величины энтальпий и энтропий реакций (2) и (3) для 298.15 К, рассчитанные по II и III законам. Хорошее согласование результатов двух типов обработки свидетельствует об отсутствии существенных систематических ошибок как в экспериментальных результатах, полученных статическим методом, так и в данных, определенных по молекулярным параметрам. В табл. 4 также приведены для сравнения литературные данные, пересчитанные авторами [4].

Интересно сравнить, насколько наши данные описывают результаты [1–4]. В табл. 5 приведены рассчитанные нами константы равновесия и литературные данные. Сравнение результатов показывает, что рекомендуемые нами значения энтальпий и энтропий согласуются с данными [1–3]. Исключение составляет значение константы реакции (3), определенное в [4]. Отсутствие в [4] информации о возможных источниках погрешности позволяет отдать предпочтение характеристикам, представленным в табл. 4.

**Таблица 5.** Значения  $\ln K_p$  [атм], определенные нами (А) и литературные данные (Б)

$T_{cp}$ , К	А	Б
равновесие (2)		
900	$-4.95 \pm 0.09$	-4.55[1]
870	$-5.75 \pm 0.06$	-5.34[2]
равновесие (3)		
900	$2.08 \pm 0.12$	1.98[1]
898	$2.03 \pm 0.12$	1.92[2]
917	$2.45 \pm 0.12$	2.33[3]
779	$-1.04 \pm 0.08$	0.23[4]

Итак, для температурной зависимости константы равновесия реакции (2) можно рекомендовать выражение:

$$\ln K_p[\text{атм}] = 29.959 - 21866/T + 4652.6/T^2 -$$

$$- 3.5061 \lg T + 5.78 \times 10^{-6}T + 1.20 \times 10^{-8}T^2 -$$

$$- 83.31 \lg T/T \pm 2\sigma,$$

$$\sigma^2 = 1.48 \times 10^{-7}/T^2 - 2.93 \times 10^2/T + 0.150$$

(473–1003 К),

а для реакции (3):

$$\ln K_p[\text{атм}] = 37.691 - 19668.8/T + 9411.84/T^2 -$$

$$- 1.59 \times 10^{-4} T - 4.512 \lg T - 1.21 \times 10^{-9}T^2 -$$

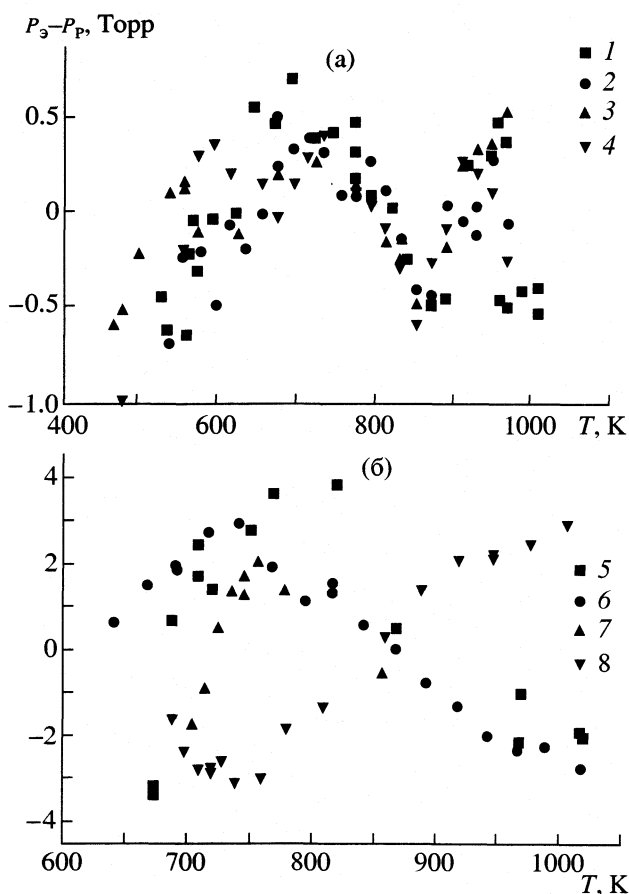
$$- 78.04 \lg T/T \pm 2\sigma,$$

$$\sigma^2 = 1.68 \times 10^5/T^2 - 4.46 \times 10^2/T + 0.303$$

(693–1023 К).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lever R.F.* // J. Electrochem. Soc. 1963. V. 110. № 7. P. 775.
2. *Oppermann H.* // Z. anorg. allg. Chem. 1983. B. 504. S. 95.
3. *Локоть Г.П., Долгов Е.Л.* // Неорган. материалы. 1977. Т. 31. № 3. С. 411.
4. *Hillel R., Vouix J.* // Z. anorg. allg. Chem. 1987. B. 552. S. 221.
5. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л: Химия, 1970. 207 с.
6. *Чусова Т.П., Стенин Ю.Г., Титов В.А. и др.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. № 17. Вып. 6. С. 62.
7. *Лукс Г.* Экспериментальные методы в неорганической химии. М.: Мир, 1965. С. 653.
8. *Справочник химика* / Под ред. Б.П. Никольского. 2-е изд. М.-Л.: Химия, 1962. Т. 1. С. 567.
9. *Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Шлыков С.А.* // Журн. структур. химии. 1988. № 29. Т. 29. С. 50.
10. *Giricheva N.I., Girichev G.V., Shlykov S.A.* // J. Mol. Struct. 1995. V. 344. P. 127.
11. *Зельдович Я.Б.* // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. № 5. С.685.
12. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics. 1975.
13. *Kelley K.K.* Bulletin 584. Bureau of Mines. 1960. P. 91.
14. *Титов В.А., Жамская Н.Н., Титов А.А. и др.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 2. Вып. 1. С. 10.



Температурные зависимости отклонения экспериментальных значений  $p$  от рассчитанных по формуле (4) для опытов: а – 1–4 (реакция (2)), б – 5–8 (реакция (3)).

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

### ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛ-ТРЕТ-АЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ, C<sub>8</sub> И C<sub>9</sub>

© 2002 г. Р. М. Варущенко\*, Ч. А. Айткеева\*, А. И. Дружинина\*,  
Ю. А. Мышенцева\*\*, Л. Л. Пашенко\*

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

\*\*Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 31.07.2001 г.

Определены давления насыщенных паров *изо*-бутил-*трет*-бутилового эфира, *н*-бутил-*трет*-бутилового эфира и *н*-бутил-*трет*-амилового эфира в области температур 349–386 К, 359–395 К и 331–419 К соответственно. Получены уравнения температурных зависимостей давления насыщенного пара и энтальпий испарения. Рассчитаны нормальные температуры кипения соединений, составляющие 386.12, 396.58 и 422.21 К соответственно. Определены плотности жидкостей в интервале температур 293–333 К. Калориметрическим методом измерены энтальпии испарения эфиров при 298.15 К, составляющие  $39.17 \pm 0.27$ ,  $41.58 \pm 0.15$  и  $45.65 \pm 0.47$  кДж/моль соответственно. На основе экспериментальных данных по давлению пара и плотностям рассчитаны критические параметры соединений  $T_{кр}$ ,  $V_{кр}$  и  $p_{кр}$  по закону соответственных состояний.

Термодинамические свойства алкил-*трет*-алкиловых эфиров исследуются в связи с перспективой использования этих соединений в качестве высокооктановых, экологически чистых добавок к бензинам [1]. В предыдущих работах [2, 3] нами получены данные по давлению насыщенного пара, нормальным температурам кипения, энтальпиям испарения, плотностям и теплоемкостям *н*-пропил-*трет*-бутилового эфира и *изо*-пропил-*трет*-бутилового эфира. Изученные свойства являются ключевыми при выборе эфиров в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам [1]. В настоящей работе публикуются полученные ранее [4] экспериментальные данные по термодинамике испарения перспективных третичных эфиров с высоким октановым числом [1]: 2-метил-2-бутоксипропана (*н*-бутил-*трет*-бутилового эфира) (I), 2-метил-2-(1-метилпропокси)пропана (*изо*-бутил-*трет*-бутилового эфира) (II) и 2-этил-2-бутоксипропана (*н*-бутил-*трет*-амилового эфира) (III).

В литературе имеются некоторые данные по плотностям, температурам кипения и энтальпиям испарения этих соединений (табл. 1). Энтальпии испарения I и II определялись в микрокалориметре Кальве [5] при испарении вещества в вакуум. Эфиры I и II синтезированы в Самарском техническом университете (СТУ) для исследований в [5] и одновременно нами в [4]. Синтез, анализ чистоты и содержание примесей в веществах описаны в экспериментальной части настоящей статьи. Литературный источник свойств, приведенных в монографии [6] недоступен.

В [7] энтальпии испарения рассчитаны по уравнению Клаузиуса-Клапейрона с использованием линейных зависимостей давления насыщенного пара  $\ln p = f(1/T)$  в узких интервалах температур 273–308 К и 278–308 К для I и III соответственно. Чистота веществ по данным ГЖХ-анализа составляла 99.99%. Давления паров рассчитаны по массе вещества, испарившегося в токе азота при 7–8 температурах исследованных интервалов. Расхождение между величинами  $\Delta_v H$  эфира II в [5] и [7],  $\Delta(\Delta_v H) = 0.82$  кДж/моль превышает погрешности определения этих величин и допустимое расхождение между ними  $\sim 0.5$  кДж/моль, обусловленное разницей в температурах отнесения энтальпий испарения ( $\Delta T = 8$  К). При расчете энтальпий испарения в [7] не учитывались поправки на отклонения паров от идеальности. Погреш-

**Таблица 1.** Плотности ( $\rho$ , 298.15 К, г/см<sup>3</sup>), нормальные температуры кипения ( $T_{кип. н.}$ , К) и энтальпии испарения ( $\Delta_v H^\circ$ , кДж/моль) *н*-бутил-*трет*-бутилового (I), *изо*-бутил-*трет*-бутилового (II) и *н*-бутил-*трет*-амилового (III) эфиров

Эфир	$\rho$	$T_{кип. н.}$ , К	$\Delta_v H^\circ(T_i)$	$\Delta_v H^\circ$ ( $T_{кип. н.}$ )	Лите- ратура
I	–	–	$42.33 \pm 0.25$	–	[5]
	–	385.2	$39.12 \pm 0.12$	33.11	[6]
II	–	–	$40.12 \pm 0.13$	–	[5]
	0.755	–	$40.94 \pm 0.30$	–	[7]
III	0.780	–	$46.14 \pm 0.25$	–	[7]

Примечание. Величина  $T_i$  составляет 298.15 К для I и II в [5] и [6] и 290.5 и 293.0 К для II и III в [7].



**Таблица 2.** Результаты ГЖХ-анализа исследованных веществ (мас. %)

Эфир	A	B	C
I	99.65	0.18	0.17
II	99.74	0.13	0.13
III	99.99	–	–

Обозначения: А – основное соединение, В – примесь спирта, С – неидентифицированная примесь.

ности величин  $\Delta_v H$  отражают воспроизводимость  $pT$ -данных в исследуемых интервалах температур и не учитывают систематические ошибки, связанные с определением массы испарившегося вещества в проточной системе. Данные по энтальпиям испарения эфиров I–III, полученные в [5] и [7] уточнены в настоящей работе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эфиры I–III синтезированы в СГУ реакцией алкилирования спиртов изоолефинами в присутствии катализатора – сульфокатионита КУ-23. Вещества после синтеза промывали водой (бидистиллят) для растворения примеси спирта, сушили над  $\text{CaCl}_2$  и цеолитами NaA и перегоняли под вакуумом. Чистоту веществ (табл. 2) контролировали ГЖХ-анализом на хроматографе “Chrom-4” с плазменно-ионизационным детектором. Капиллярная колонка заполнена инертном AW-HMDS с 5% SE-30. Точность анализа 0.01 мас. %.

Давления насыщенных паров эфиров в зависимости от температуры определяли сравнительным эбулиометрическим методом в присутствии инертного газа (аргона). Установка [8] состоит из дифференциального эбулиометра, использованного для измерения температур кипения ( $T_{\text{кип}}$ ) и конденсации ( $T_{\text{конд}}$ ) и манометрической системы, регулирующей давление в системе с помощью ртутно-контактного манометра. Величины  $T_{\text{кип}}$  и

$T_{\text{конд}}$  измеряли платиновыми термометрами сопротивления при давлениях, автоматически поддерживаемых на уровнях контактов манометра и равных давлению насыщенного пара вещества. Манометр предварительно градуировали по хорошо изученным веществам: воде (бидистиллят) и *n*-декану (“х.ч.”). Инструментальные погрешности определения температуры и давления составляют  $\leq 0.01$  К и  $\leq 26$  Па.

Серию эбулиометрических измерений начинали с установления эбулиометрической степени чистоты веществ по разности  $\Delta T_{\text{эб}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{конд}}$  соответственно эбулиометрической шкале [9]. Предварительно отгоняли часть жидкости из эбулиометра (0.5–1 см<sup>3</sup>) для удаления летучих примесей и воды из вещества. Разница между температурами кипения веществ до и после отгона части жидкости не превышала 0.02–0.03 К. В табл. 3 приведены данные по температурам кипения и конденсации и давлению насыщенного пара исследованных веществ. Параметры  $pT$  эфиров I и II получены в узких интервалах температур из-за неравномерного кипения и перегревов жидкостей ниже давления 30 кПа. Разности  $\Delta T_{\text{эб}}$  составляют 0.43, 0.07 и 0.19–0.25 К для эфиров I, II и III, соответственно. Значения  $\Delta T_{\text{эб}}$  для I и III соответствуют низкой (первой) степени чистоты по эбулиометрической шкале. Разность между температурами кипения и конденсации II характерна для более высокой – второй степени чистоты, объединяющей жидкости с величинами  $\Delta T_{\text{эб}} = 0.05$ –0.1 К. Температурные зависимости давления паров исследованных эфиров аппроксимировали на основе данных по температурам кипения. Температуры конденсации не учитывались, так как они более чувствительны к влиянию примесей, чем температуры кипения.

Энтальпии испарения эфиров I–III измерены компенсационным методом в адиабатическом калориметре с использованием газа-носителя (азот)

**Таблица 3.** Давления насыщенного пара ( $p$ , кПа) и температуры кипения ( $T_{\text{кип}}$ , К) *n*-бутил-*трет*-бутилового (I), *изо*-бутил-*трет*-бутилового (II) и *n*-бутил-*трет*-амилового (III) эфиров

$p$	$T_{\text{кип}}(\text{III})$	$p$	$T_{\text{кип}}(\text{I})$	$T_{\text{кип}}(\text{II})$	$T_{\text{кип}}(\text{III})$	$p$	$T_{\text{кип}}(\text{I})$	$T_{\text{кип}}(\text{II})$	$T_{\text{кип}}(\text{III})$
3.942	330.964	20.850	—	—	370.995	56.085	—	366.514	401.134
6.207	340.793	25.053	—	—	376.156	67.492	—	372.393	407.481
8.393	347.737	30.889	358.854	349.002	382.293	81.549	388.903	378.645	414.176
10.763	353.739	37.230	364.201	354.264	387.968	93.104	393.539	383.163	419.034
13.394	359.233	45.806	370.328	360.344	394.508	95.246	394.361	383.952	—
16.804	365.112		(369.859)	(360.274)	(394.260)	97.387	395.176	—	—
	(364.923)		370.311*	360.348*		99.532	—	385.483	—
	365.114*					101.662	—	386.235	—

Обозначения: \* – повторно измеренные значения  $T_{\text{кип}}$  после снятия всей или части  $p$ - $T$ -кривой; в скобках даны величины  $T_{\text{конд}}$

**Таблица 4.** Плотности ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>) *n*-бутил-трет-бутилового (I), изо-бутил-трет-бутилового (II) и *n*-бутил-трет-амилового (III) эфиров в зависимости от температуры (K)

T	$\rho$	T	$\rho$	T	$\rho$
I		II		III	
293.18	0.7621	293.19	0.7515	293.23	0.7791
298.17	0.7582	298.11	0.7478	298.21	0.7748
303.14	0.7542	303.13	0.7444	303.14	0.7707
313.18	0.7467	313.19	0.7362	313.16	0.7622
323.11	0.7385	323.11	0.7291	323.12	0.7543
333.06	0.7323	333.16	0.7208	333.13	0.7469

для ускорения процесса испарения [8]. Погрешности определения  $\Delta_v H$  составляют 0.2–0.5%.

Плотности эфиров ( $\rho$ ) определяли в кварцевом пикнометре емкостью  $\sim 1$  см<sup>3</sup> в интервале температур 273–333 К с точностью  $\pm 4 \times 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup> (табл. 4).

#### ОБРАБОТКА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Математическую обработку  $pT$ -данных проводили аналогично [8] по 4х-параметрическому уравнению зависимости  $-RT \ln p = f(T)$ , для II и III, и соответствующему 3х-параметрическому уравнению – для I, из-за недостаточного числа  $pT$ -данных этого соединения. Получены уравнения температурных зависимостей давления насыщенного пара и энтальпий испарения:

$$\ln p[\text{кПа}] = A + B/T + C \ln T + DT, \quad (1)$$

$$\Delta_v H = R(-B + CT + DT^2)\Delta Z \text{ – для II и III,} \quad (2)$$

$$\ln p[\text{кПа}] = A + B/T + C \ln T, \quad (3)$$

$$\Delta_v H = R(-B + CT) \text{ – для I,} \quad (4)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  – коэффициенты,  $\Delta Z$  – разность факторов сжимаемости пара и жидкости, учитывающая отклонения паров от идеальности. Погрешности энтальпий испарения,  $s(\Delta_v H)$ , рассчитывали по уравнению

$$s(\Delta_v H) = \pm \{s(\Delta H_T) + \Delta(\Delta Z)\Delta_v H\}, \quad (5)$$

где  $s(\Delta H_T)$  – погрешность энтальпии испарения, обусловленная ошибками  $pT$ -данных;  $\Delta(\Delta Z)$  – погрешность расчета  $\Delta Z$  [8], составляющая 1%. В табл. 5 приведены коэффициенты уравнений (1)–(4), среднеквадратичные отклонения  $S_p$  расчетных величин давления пара от экспериментальных,  $S_p = \pm \left[ \sum (p_{\text{эксп}} - p_{\text{расч}})^2 / (n - m) \right]^{1/2}$ , ( $n$  – число экспериментальных точек,  $m$  – число членов аппроксимирующего уравнения), и значения критерия  $F_{0.05}(1, f)$ , использованного для статистического анализа ошибок определения наименьших коэффициентов ( $K$ ) в уравнениях (1)–(4):

$$F_{\text{расч}} = K^2 / s^2(K) \geq F_{0.05}(1, f), \quad (6)$$

где  $K = D$ ,  $f = n - 4$  для уравнений (1) и (2) и  $K = C$ ,  $f = n - 3$  – для (3) и (4),  $n$  – число экспериментальных точек. Величины  $S_p$  эфиров II и III находятся в пределах погрешностей определения давления. Значение  $S_p = 43$  Па для I – существенно выше, что соответствует отклонению вычисленных значений  $T_{\text{кип}}$  от экспериментальных  $\sim 0.02$ – $0.03$  К. Статистический анализ уравнений (1)–(4) на основе (6) показал значимое отличие от нуля коэффици-

**Таблица 5.** Коэффициенты уравнений температурной зависимости давления насыщенного пара *n*-бутил-трет-бутилового (I), изо-бутил-трет-бутилового (II) и *n*-бутил-трет-амилового (III) эфиров

Эфир	A	-B	-C	$D \times 10^3$	$S_p$	$F_{\text{расч}}$	$F_{0.05}(1, f)$
I	65.12558	7159.112	7.09611	–	43	99.9	7.71
II	225.2127	11520.54	34.68203	40.95536	10	5.67	5.99
III	154.4960	10250.77	22.29193	21.71203	14	46.8	4.84

Обозначения:  $S_p$ , Па – среднеквадратичные отклонения расчетных величин давлений от экспериментальных.

**Таблица 6.** Коэффициенты уравнения:  $s(\Delta H_T)$ , Дж/моль =  $\pm t_{0.05} [a + b \{(T, K) + c\}^2 + d \{e + f(T, K) - 0.5(T, K)^2\}^2]^{1/2}$  для расчета погрешностей  $s(\Delta_v H)$  по (5)

Эфир	$t_{0.05}$	a	b	-c	$d \times 10^3$	-e	f
I	2.78	398.2	34.72	378	–	–	–
II	2.45	18.30	0.799	369	81.77	67614	368
III	2.20	27.72	0.177	377	2.786	70398	376

Обозначения:  $t_{0.05}$  – критерий Стьюдента.

**Таблица 7.** Коэффициенты уравнений температурной зависимости плотности *n*-бутил-*трет*-бутилового (I), *изо*-бутил-*трет*-бутилового (II) и *n*-бутил-*трет*-амилового (III) эфиров и среднеквадратичные отклонения ( $S_p$ , г/см<sup>3</sup>) расчетных величин плотностей от экспериментальных

Эфир	$\alpha$	$-\beta \times 10^3$	$\gamma \times 10^6$	$S_p$
I	1.17078	1.9546	1.914	0.0004
II	0.89560	0.2489	0.827	0.0003
III	1.18033	1.8592	1.674	0.0001

циентов, имеющих наибольшие погрешности:  $D$  для II и III и  $C$  для I. Число значащих цифр коэффициентов (табл. 5) выбирали таким образом, чтобы отклонения  $S_p$  имели минимальные значения. В табл. 6 приведены коэффициенты уравнения (5) для расчета погрешностей энтальпий испарения, полученных из  $pT$ -данных по (2) и (4).

Плотности исследованных веществ при разных температурах аппроксимировали методом наименьших квадратов по уравнению:

$$\rho = \alpha + \beta T + \gamma T^2, \quad (7)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  – коэффициенты (табл. 7). Среднеквадратичные отклонения ( $S_p$ ) вычисленных значений  $\rho$  от экспериментальных,  $S_p = \pm \left[ \sum (\rho_{\text{эксп}} - \rho_{\text{расч}})^2 / (n - m) \right]^{1/2}$ , ( $n$  – число экспериментальных точек,  $m$  – число членов аппроксимирующего уравнения, находятся в пределах погрешностей определения плотностей).

В табл. 8 приведены свойства эфиров рассчитанные по уравнениям (1)–(4): давление насыщенного пара при 298.15 К, нормальные температуры кипения, энтальпии испарения при 298.15 К и  $T_{\text{кип.н}}$ , плотности при 298.15 К, рассчитанные по (7) и калориметрические величины  $\Delta_v H_{\text{калор.}}^\circ$  при

298.15 К. Нормальная температура кипения и энтальпия испарения I больше, чем у II, что находится в соответствии с большей плотностью молекулярной упаковки эфира I, имеющего большую плотность. Энтальпии испарения, измеренные калориметрически и рассчитанные из  $pT$ -данных, согласуются в пределах погрешностей, что подтверждает надежность полученных величин.

Значение  $T_{\text{кип.н}}$  эфира II по данным [6] (табл. 1) на 0.98 К ниже полученной нами величины. Расхождение величин  $T_{\text{кип.н}}$  не представляется возможным объяснить из-за недоступности литературного источника, использованного в [6]. Полученные нами величины энтальпий испарения II при 298.15 К и  $T_{\text{кип.н}}$  согласуются в пределах погрешностей с приведенными в [6] (табл. 1). Калориметрическая величина энтальпии испарения III согласуется с найденной в [7], величины  $\Delta_v H_{\text{калор.}}^\circ$  эфиров I и II расходятся с данными [5] и [7] (табл. 1).

Для выявления взаимной согласованности данных о нормальных температурах кипения и калориметрических величинах энтальпий испарения исследованных эфиров проведена оценка энкрементов в  $T_{\text{кип.н}}$  и  $\Delta_v H_{\text{калор.}}^\circ$ , приходящихся на  $\text{CH}_2$ -группу в ряду: *n*-пропил-*трет*-бутиловый эфир [3], и эфиры (I)–(III) настоящей работы (табл. 9). Взаимная согласованность данных о  $\Delta_v H_{\text{калор.}}^\circ$  в рамках приближения аддитивной схемы “атом с первым окружением”,  $\pm 0.31$  кДж/моль, находится в пределах погрешностей определения энтальпий испарения калориметрическим методом, что подтверждает надежность полученных величин ([3] и табл. 8). Расхождение между данными  $T_{\text{кип.н}}$ , составляющие в среднем  $\pm 0.02$  К превышает инструментальные погрешности определения температур кипения, что можно объяснить недостаточной чистотой объектов исследования и узким температурным интервалом их  $pT$ -данных.

Данные о давлении насыщенных паров и плотностях эфиров I–III использованы для расчета критических и псевдокритических параметров

**Таблица 8.** Термодинамические свойства *n*-бутил-*трет*-бутилового (I), *изо*-бутил-*трет*-бутилового (II) и *n*-бутил-*трет*-амилового (III) эфиров

Эфир	$\rho$	$p_{\text{н.п.}}$	$T_{\text{кип.н.}}$	$\Delta_v H_{\text{калор.}}^\circ$	$\Delta_v H_{\text{расч.}}^\circ$	$\Delta_v H_{\text{расч.}}^\circ$
	298.15 К					$T_{\text{кип.н.}}$
I	0.7582	1.980	396.58	$41.58 \pm 0.15$	$41.82 \pm 1.7$	$34.54 \pm 0.67$
II	0.7478	3.252	386.12	$39.17 \pm 0.27$	$39.92 \pm 1.7$	$33.61 \pm 0.43$
III	0.7748	0.656	422.21	$45.65 \pm 0.47$	$45.96 \pm 1.5$	$39.16 \pm 0.60$

Обозначения:  $\rho$  – плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>;  $p_{\text{н.п.}}$  – давления насыщенных паров, кПа;  $T_{\text{кип.н.}}$  – нормальные температуры кипения, К;  $\Delta_v H_{\text{калор.}}^\circ$  (298.15 К),  $\Delta_v H_{\text{расч.}}^\circ$  (298.15 К) и  $\Delta_v H_{\text{расч.}}^\circ$  ( $T_{\text{кип.н.}}$ ) – стандартные значения энтальпий испарения, измеренных калориметрически при 298.15 К и рассчитанных из  $p$ - $T$ -данных соответственно, кДж/моль (поправки на переход к стандартному состоянию, вычисленные аналогично [8], составляют 0.05, 0.06 и 0.02 кДж/моль при 298.15 К и 0.69, 0.68 и 0.08 кДж/моль при  $T_{\text{кип.н.}}$  для эфиров I, II и III соответственно).

**Таблица 9.** Инкременты в нормальных температурах кипения ( $\Delta T_{\text{кип.н}}$ , К) и энтальпиях испарения, ( $\Delta(\Delta_v H^\circ)$ ), кДж/моль, 298.15 К), приходящиеся на  $\text{CH}_2$ -группу в ряду *n*-алкил-*трет*-алкиловых эфиров,  $\text{C}_7$ – $\text{C}_9$

Эфиры	$\Delta T_{\text{кип.н}}$ , К	$\Delta(\Delta_v H^\circ)$ (298.15 К), кДж/моль
I–I'	25.69	5.01
III–I	25.63	4.07
(III–I')/2	25.66	4.54

Обозначения: I' – *n*-пропил-*трет*-бутиловый, I – *n*-бутил-*трет*-бутиловый, III – *n*-бутил-*трет*-амиловый эфиры.

**Таблица 10.** Критические и псевдокритические параметры исследованных эфиров

Эфир	$T_{\text{кр}}$	$p_{\text{кр}}$	$V_{\text{кр}}$	$T^*$	$p^*$	$A_{\text{к.п.}}$
I	561	2.35	507	795	22.24	0.974
II	547	2.29	509	767	20.24	1.025
III	591	2.22	560	852	23.88	0.885

Обозначения:  $T_{\text{кр}}$  и  $T^*$  – критическая и псевдокритическая температуры, К;  $p_{\text{кр}}$  и  $p^*$  – критическое и псевдокритическое давления, МПа;  $V_{\text{кр}}$  – критический объем,  $\text{см}^3/\text{моль}$ ;  $A_{\text{к.п.}}$  – критерий термодинамического подобия.

соединений по закону соответственных состояний аналогично [10, 11]; величины  $T^*$  и  $p^*$  – для экстраполяции давления пара от  $T_{\text{кип.н}}$  до критической точки по эмпирическому уравнению бинодали [8, 10] (табл. 10). Полученные величины  $V_{\text{кр}}$  согласуются с рассчитанными аддитивным методом [10] в пределах 3.3% для I и II и 4.3% – для III.

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. Варущенко Р.М., Пащенко Л.Л., Дружинина А.И. и др. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 626.
4. Айткеева Ч.А. Давления насыщенных паров, низкотемпературные теплоемкости и термодинамические функции некоторых органических веществ: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1992.
5. Sharonov K.G., Mishentseva Y.B., Rozhnov A.M. et al. // J.Chem.Therm. 1991. V. 23. P. 637.
6. Majer V., Svoboda V. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review & Data Compilation, Blackwell Scientific Publications. 1985. 300 p.
7. Verevkin S.P., Beckhaus H.D., Belen'kaja R.S. et al. // Thermochim. Acta. 1996. V. 279. P. 47.
8. Varouchchenko R.M., Droujinina A.I. // J. Chem. Therm. 1995. V. 27. P. 355.
9. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром. М.: Изд-во Иностран. лит., 1962. 438 с.
10. Филиппов Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988. 252 с.
11. Варущенко Р.М., Дружинина А.И., Пащенко Л.Л. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2327.

УДК 546.881:536.7+543.226

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КСЕРОГЕЛЕЙ  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 

© 2002 г. В. Л. Волков, Г. С. Захарова

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

E-mail: volkov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 11.07.2001 г.

Методом ЭДС определены парциальные термодинамические характеристики водорода в ксерогелях изоаморфных смесей  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что вблизи составов  $x = 0.75$  и 1.5 величины  $\Delta\bar{H}(\text{H}_2)$  и  $\Delta\bar{S}(\text{H}_2)$  экстремальны вследствие образования частично упорядоченных структур в единой системе водородсодержащих группировок ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), при этом наблюдаются максимум (0.36 эВ) и минимум (0.25 эВ) энергии активации проводимости соответственно. Показано, что электропроводность соединений увеличивается с ростом количества ионов  $\text{NH}_4^+$  в ксерогелях  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Рассмотрен возможный механизм движения протонов.

Ксерогели простых и сложных поливанадатов общей формулы  $\text{H}_{2-xm}\text{M}^{m+}\text{V}_{12-y}\text{T}_y\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{T} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Si}$  и  $\text{M}$  – одно-, двух- или трехвалентный катион, обладают рядом необычных свойств, что делает их перспективными материалами для решения практических задач [1]. Они могут быть получены в виде наноразмерных порошков [2] и пленок со слоистой структурой, между слоями которой расположены гидратированные ионы  $\text{M}^{m+}$  или гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  [3]. Данные вещества характеризуются разнообразием электронных, ионных и электрохимических свойств [4]. В зависимости от состава электропроводность соединений может быть преимущественно электронной или ионной. Перенос электронов осуществляется путем перескоков между разновалентными ионами ванадия, а катионов – диффузией их в межслоевом пространстве [5]. В поливанадиево-молибденовой кислоте  $\text{H}_2\text{V}_{12-y}\text{Mo}_y\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $y < 1$  проводимость определяется электронной составляющей, а при  $1 \leq y \leq 3$  основными носителями тока являются протоны [6].

Для соединений  $\text{H}_2\text{V}_{12-y}\text{Mo}_y\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq y \leq 3.5$ ) установлено, что величины  $\Delta\bar{G}(\text{H}_2)$ ,  $\Delta\bar{H}(\text{H}_2\text{O})$  и  $\Delta\bar{S}(\text{H}_2\text{O})$  сложным образом зависят от состава ксерогеля, экстремумы  $\Delta\bar{G}(\text{H}_2)$  при  $y = 0.5$  и 2.0 коррелируют с изменениями  $\Delta\bar{G}(\text{H}_2\text{O})$  [7]. Эти аномалии объяснены увеличением степени локализации  $3d$ -электронов в позициях  $\text{V}^{4+}$  и упорядочением в протонной подрешетке соответственно. В [3] синтезированы подобные вещества общей

формулы  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_{12-y}\text{Mo}_y\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 2$  и  $0 \leq y \leq 3$ ) с квазиодномерной слоистой структурой. Согласно данным рентгеновской электронной спектроскопии (РЭС), основное количество ванадия и молибдена в соединениях находится в виде  $\text{V}^{5+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$ . Они содержат три типа кислородно-водородных группировок ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) и незначительное количество (~1.4 мас. %) четырехвалентного ванадия [8]. Электропроводность пленок ксерогелей вдоль слоев  $\text{V}-\text{O}-\text{Mo}$  определяется подвижностью протонов.

Цель настоящей работы – исследование термодинамических и электрических свойств ксерогелей  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов для исследований проводили по методике [3] из исходных веществ марки не хуже “ч.д.а.”. Порошки полученных ксерогелей прессовали в виде таблеток диаметром 6 мм и высотой 3–4 мм под давлением  $\sim 10^9$  Па. Практическое отсутствие пористости таблеток обеспечивали их выдержкой под нагрузкой в течение 1–2 мин, большой эластичностью и текучестью соединений при сжатии. Измерения электропроводности таблеток с притертыми графитовыми и прижимными платиновыми контактами проводили в режиме иммитансов полных проводимостей цифровым прибором Е7-12 на переменном токе с частотой 1 МГц в атмосфере воздуха с относительной влажностью 12%.

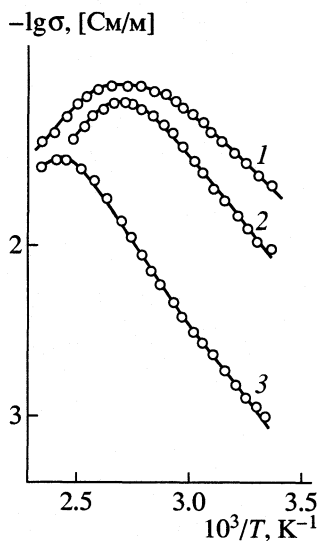
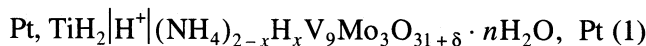


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности ксерогелей  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  состава  $x = 0$  (1), 1 (2) и 2 (3).

Термодинамические свойства водорода поливанадат-молибдатов определяли из результатов измерения ЭДС ячейки



с кремневольфрамовой кислотой  $\text{H}_8[\text{SiW}_{12}\text{O}_{42}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  марки "ч.д.а." в качестве твердого протонпроводящего электролита [9]. Методика проведения этих исследований и обработка экспериментальных данных описаны в работе [7].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены температурные зависимости электропроводности ксерогелей в координатах Аррениуса. В низкотемпературной области ( $< 397$  К) проводимость имеет активационный характер и изменяется по экспоненциальному закону  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$ . Температура начала отклонения от линейной зависимости  $\lg \sigma = f(1/T)$  увеличивается от 345 К ( $x = 0$ ) до 397 К ( $x = 2$ ) при уменьшении количества группировок  $\text{NH}_4^+$  в исследуемых соединениях. Эти результаты объясняются началом протекания процесса дегидратации соединений и связанного с ним разупорядочения системы водородных связей. Электропроводность образцов очень сильно зависит от соотношения ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  и при 298 К уменьшается от  $2.6 \times 10^{-2}$  ( $x = 0$ ) до  $10^{-3}$  См/м ( $x = 2$ ). Энергия активации проводимости изменяется по синусоиде в зависимости от состава ксерогелей и при  $x = 0, 0.75, 1.50$  и  $2.0$  равна 0.22, 0.36, 0.25 и  $0.32 \pm 0.03$  эВ соответственно.

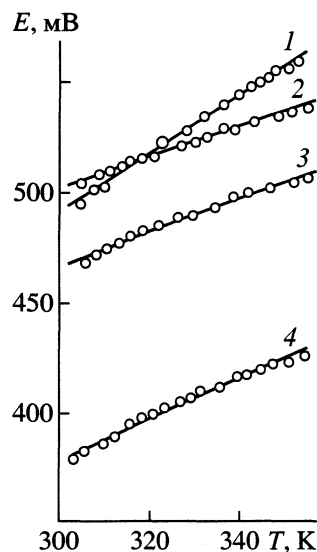


Рис. 2. Температурные зависимости ЭДС ячейки (1) для ксерогелей  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31-\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  состава  $x = 1.5$  (1), 1 (2), 0.5 (3) и 0 (4).

Результаты определения парциальных термодинамических характеристик водорода ксерогелей в интервале температур линейной зависимости  $\lg \sigma = f(1/T)$  приведены в таблице и для некоторых составов на рис. 2. Согласно этим данным,

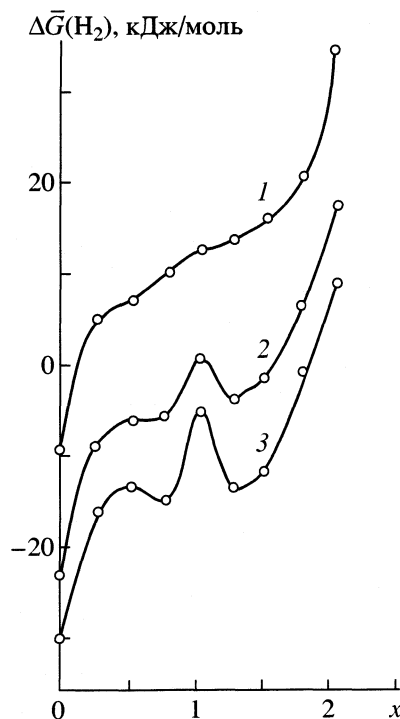


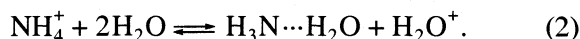
Рис. 3. Зависимости  $\Delta \bar{G}(\text{H}_2)$  от состава ксерогелей при 345 (1), 298 (2) и 273 К (3).

парциальное изменение энергии Гиббса водорода немонотонно (рис. 3). Особенно велико изменение  $\Delta\bar{G}(\text{H}_2)$  по мере приближения к стехиометрическим составам соединений по катионам. При 298 и 273 К (получено экстраполяцией) на графике (рис. 3) имеется экстремум, который связан с упорядочением ионов аммония и водорода в структуре ксерогеля (дальний порядок). Подтверждением этого является отсутствие экстремума при 345 К, когда согласно результатам термического анализа начинается заметное выделение воды, приводящее к нарушению системы водородных связей. Следует также отметить, что межслоевое расстояние ксерогелей с  $x = 0$  и 2, равное  $10.95$  и  $10.97 \pm \pm 0.05$  Å соответственно, для смешанного соединения, увеличивается до  $11.10 \pm 0.05$  Å при комнатной температуре.

Парциальные величины  $\Delta\bar{H}(\text{H}_2)$  и  $\Delta\bar{S}(\text{H}_2)$  более сложным образом зависят от соотношения водородсодержащих группировок  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  (рис. 4). Максимальные отрицательные значения данных термодинамических характеристик находятся вблизи  $x = 0.75$  и 1.5. Этим экстремальным точкам соответствуют максимум (0.36 эВ) и минимум (0.25 эВ) энергии активации проводимости смешанного поливанадат-молибдата (рис. 4).

Исследуемые ксерогели относятся к изоморфным смесям поливанадат-молибдата аммония ( $x=0$ ) и поливанадиевомолибденовой кислоты ( $x=2$ ). Ионы аммония и водорода находятся в гидратированном состоянии и могут быть распределены случайным образом между слоями данных соединений. Однако возможно и частичное упорядочение, если ближайшими соседями (во второй координационной сфере)  $\text{NH}_4^+$  будут лишь ионы гидроксония, и наоборот. Такое явление, вероятно, имеет место в нашем случае, о чем свидетельствуют максимальные отрицательные значения  $\Delta\bar{H}(\text{H}_2)$  и  $\Delta\bar{S}(\text{H}_2)$  вблизи составов  $x = 0.75$  и 1.5.

В данных соединениях содержится большое количество воды цеолитного типа ( $n = 8$  при  $x = 0$  и  $n = 9$  при  $x = 2$ ), что должно привести к частичному гидролизу катионов  $\text{NH}_4^+$  по реакции



Согласно [10], в подобном по структуре ксерогеле  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31-\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [1]) при комнатной температуре могут находиться катионы  $\text{NH}_4^+$  и молекулы  $\text{NH}_3$  в молярном отношении 9 : 1, что подтверждает возможность существования равновесия (2). Анализ ИК-спектров [3] свидетельствует о том, что между слоями V–O–Mo изоморфных смесей исследуемых ксерогелей образуется единая сетка из водородсодержащих группировок,

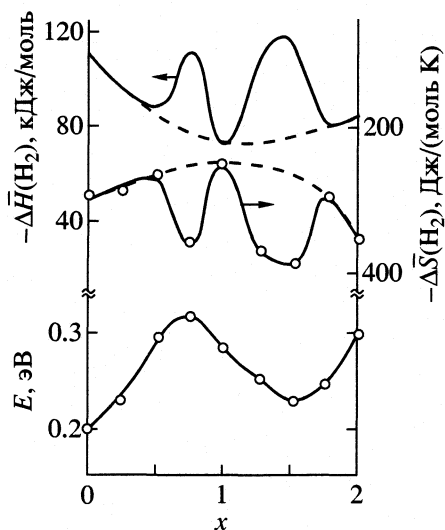


Рис. 4. Зависимости  $\Delta\bar{H}(\text{H}_2)$ ,  $\Delta\bar{S}(\text{H}_2)$  и энергии активации проводимости от состава ксерогелей.

обеспечивающая большую подвижность протонов. Кроме того, содержание этих группировок увеличивается с повышением количества ионов аммония в соединениях. Поэтому особенности формирования и состава протонной системы обуславливают большую проводимость ксерогелей, содержащих катионы  $\text{NH}_4^+$ . Протонному обмену также способствует высокая вращательная подвижность  $\text{NH}_4^+$ , компенсирующая образование дефектов в сетке водородных связей. Существование единой системы протонов ионов аммония и молекул воды, обеспечивающей большую проводимость гидрата  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , отмечено в работе [11].

Активационный барьер отщепления и переноса протона в изоморфных смесях  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31-\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  будет определяться энергиями водородной связи его в ионах  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ , которая для аммония больше, чем для гидроксония. Согласно результатам термодинамических исследований, (рис. 4) в ксерогелях возможно образование двух различных протонных подсистем с центральным ионом  $\text{NH}_4^+$  или  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $x = 0.75$  или 1.5). Тогда движение протонов справа налево и наоборот, согласно равновесию (2), должно осуществляться с разной энергией активации, что подтверждается экспериментально (рис. 4).

Существование единой водородной системы из протонов ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , молекул  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  свидетельствует о том, что определенные парциальные термодинамические величины являются общими для основных группировок подвижных

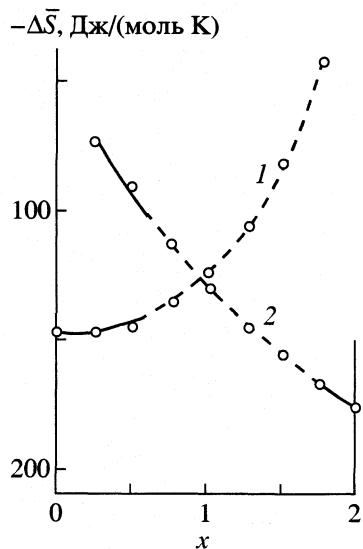
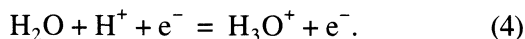


Рис. 5. Зависимости  $\Delta\bar{S}(\text{NH}_4^+)$  (1) и  $\Delta\bar{S}(\text{H}_3\text{O}^+)$  (2) от состава ксерогелей.

протонов ( $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). В равновесных условиях на рабочем электроде ячейки (1) возможно протекание двух электрохимических процессов с образованием  $\text{NH}_4^+$  или  $\text{H}_3\text{O}^+$  и локализацией электронов на атомах ванадия с образованием ионов  $\text{V}^{4+}$ :



Тогда ожидаемое изменение  $\Delta\bar{H}(\text{H}_2)$  и  $\Delta\bar{S}(\text{H}_2)$  в зависимости от состава изоморфной смеси ксерогелей при условии статистического распределения ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ , должно происходить по дуге из сплошной и штриховой линии (рис. 4). Та-

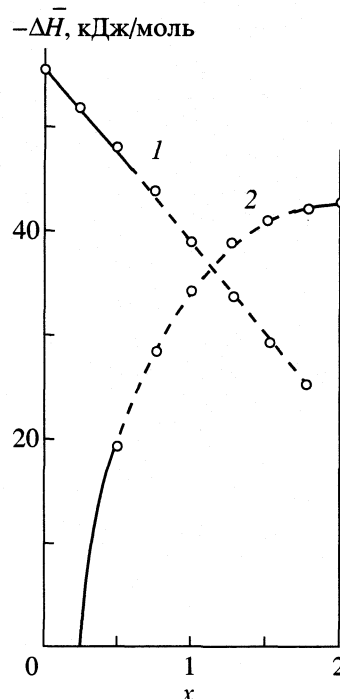


Рис. 6. Зависимости  $\Delta\bar{H}(\text{NH}_4^+)$  (1) и  $\Delta\bar{H}(\text{H}_3\text{O}^+)$  (2) от состава ксерогелей.

кое положительное отклонение от закона Рауля характерно для смеси, образуемой близкими по строению веществами, к которым относятся поливанадат-молибдаты с  $x = 0$  и 2. В этом случае простым графическим методом можно определить парциальные мольные величины  $\Delta\bar{H}$  и  $\Delta\bar{S}$  катионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  (рис. 5 и 6). Равенство данных термодинамических характеристик этих ионов вблизи  $x = 1.00 \pm 0.07$  подтверждает упорядоченное и равновесное состояние изоморфных во-

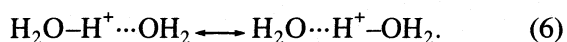
Результаты определения термодинамических свойств водорода ксерогелей  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $300 \leq T \leq 350 \text{ K}$ )

$x$	$E \pm 1 \text{ мВ}$	$\Delta\bar{G}(\text{H}_2)$ , кДж/моль
0	$(113.8 \pm 10.9) + (0.89 \pm 0.03)T$	$-(110.12 \pm 2.10) + (0.293 \pm 0.006)T$
0.25	$(188.1 \pm 11.4) + (0.89 \pm 0.03)T$	$-(95.78 \pm 2.20) + (0.293 \pm 0.006)T$
0.50	$(236.7 \pm 8.8) + (0.77 \pm 0.03)T$	$-(86.40 \pm 1.70) + (0.270 \pm 0.006)T$
0.75	$(98.9 \pm 9.3) + (1.24 \pm 0.03)T$	$-(112.99 \pm 1.80) + (0.360 \pm 0.006)T$
1.00	$(307.1 \pm 6.0) + (0.66 \pm 0.02)T$	$-(72.81 \pm 1.20) + (0.248 \pm 0.004)T$
1.25	$(91.4 \pm 9.7) + (1.30 \pm 0.03)T$	$-(114.44 \pm 1.90) + (0.372 \pm 0.006)T$
1.50	$(81.3 \pm 8.3) + (1.37 \pm 0.03)T$	$-(116.39 \pm 1.60) + (0.385 \pm 0.006)T$
1.75	$(268.0 \pm 6.8) + (0.89 \pm 0.02)T$	$-(80.36 \pm 1.30) + (0.293 \pm 0.004)T$
2.00	$(237.3 \pm 9.8) + (1.18 \pm 0.03)T$	$-(86.28 \pm 1.90) + (0.350 \pm 0.006)T$



дородсодержащих групп  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  в ксерогеле состава  $x = 1$ .

Таким образом, в твердых растворах  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , полученных золь-гель-методом, образуются две частично упорядоченные структуры в катионной подрешетке, а при  $x = 1$  существует дальний порядок в расположении ионов аммония и гидроксония. Протонная проводимость в данных соединениях осуществляется по двум основным схемам, которые взаимосвязаны единой протонной системой:



Не исключено также участие в переносе протонов концевых ионов кислорода оксидных ванадий-молибденовых слоев ксерогелей. Дополнительными данными для установления механизма движения протонов могут служить результаты изучения проводимости вдоль и перпендикулярно слоям исследованных веществ.

Работа выполнена в рамках соглашения между Российским фондом фундаментальных исследований и Государственным фондом естественных наук Китая (проект № 99-03-39065).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков В.Л., Захарова Г.С., Бондаренка В.М. Ксерогели простых и сложных поливанадатов. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 194 с.
2. Spahr M.E., Stostochitzki-Bitterli P., Nesper R. et al. // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. № 8. P. 2780.
3. Волков В.Л., Захарова Г.С., Кристаллов Л.В. и др. // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 4. С. 492.
4. Livage J. // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. Pt. 2. P. 935.
5. Бондаренка В.М., Волков В.Л., Плешановас А. // Физика твердого тела. 1993. Т. 35. № 2. С. 3189.
6. Бондаренка В.М., Гребинский С., Мицкявичюс С. и др. // Там же, 1995. Т. 37. № 5. С. 1429.
7. Волков В.Л., Захарова Г.С. // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 6. С. 740.
8. Денисова Т.А., Захарова Г.С., Волков В.Л., Плетнев Р.Н. // Коорд. химия. 1989. Т. 15. № 2. С. 221.
9. Ukshe E.A., Leonova L.S., Korosteleva A.I. // Solid State Ionics. 1989. V. 36. № 3–4. P. 219.
10. Casal B., Ruiz-Hitzky E., Crespin M. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1989. V. 85. № 12. P. 4167.
11. Штейнберг В.Г., Шумм Б.А., Ерофеев Л.Н. и др. // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 9. С. 128.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 549.212

### КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ

© 2002 г. В. П. Хейдоров\*, Ю. А. Ершов\*\*, О. А. Зябкина\*, В. В. Горбатов\*

\*Витебский государственный медицинский университет

\*\*Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова

Поступила в редакцию 28.08.2001 г.

Исследована кинетика термического разложения гипохлорита натрия (ГХ) в водной среде при 403–463 К и разных значениях pH. Установлено, что в закрытой системе ГХ разлагается с заметной скоростью при  $T > 400$  К; скорость разложения зависит от pH среды. Рассчитаны кинетические параметры термического разложения ГХ в присутствии добавок; кинетика реакции описывается уравнением первого порядка по ГХ. Выявлено, что при подкислении скорость разложения ГХ возрастает, а энергия активации уменьшается; при подщелачивании до pH 12.0, наоборот, скорость разложения уменьшается, а энергия активации возрастает. Присутствие продуктов разложения NaCl и NaClO<sub>2</sub> практически не влияет на скорость реакции.

Реакциям гипохлорита натрия (ГХ) посвящено ~200 научных публикаций. Вопросы получения ГХ, стабилизации его водных растворов и химической активности, использования в качестве окислителя и хлорирующего агента, дезинфицирующего и отбеливающего средства продолжают активно обсуждаться. Термодинамика процессов равновесия и превращения в растворах гипохлоритов при температурах до 50°C рассматривается в [1–5]. Научный и практический интерес представляют исследования устойчивости растворов ГХ при более высоких температурах.

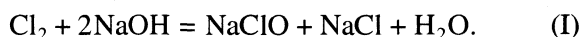
В настоящей работе в продолжение ранее проведенных исследований веществ, содержащих высокоактивную гипохлорит-группу, [6–11] изучена кинетика термического разложения водных растворов ГХ в интервале 403–463 К при различных условиях.

званного с ним разложения ГХ. Полученный раствор разбавляли водой до необходимой концентрации. Содержание ГХ в реакционной смеси определяли иодометрически [6].

Устойчивость и химическая активность растворов ГХ существенно зависят от pH среды, концентрации ГХ, температуры. Поэтому для получения воспроизводимых результатов необходимо контролировать постоянство этих параметров. Для исследования кинетики термического разложения ГХ при разной кислотности среды готовили водный раствор ГХ ( $c_0 = 0.005$  М) со значением pH 12.0 добавлением к раствору ГХ соответствующего количества 0.1 М NaOH. Для получения раствора ГХ с pH 6.0 и 7.3 к водному раствору ГХ добавляли соответствующее количество 0.1 М раствора HCl. Кинетику термического разложения ГХ исследовали ампульным методом.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы готовили на бидистиллированной воде. ГХ синтезировали хлорированием водных растворов NaOH:



Хлор получали при взаимодействии химически чистой хлороводородной кислоты с перманганатом или дихроматом калия. Газ предварительно промывали водой в промывных склянках, затем пропускали через раствор гидроксида натрия. Охлаждение реакционного раствора (лед + NaCl) и хорошее перемешивание хлорирующего раствора позволяет избежать местного перегрева и свя-

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Водные растворы гипохлоритов обычно содержат избыток гидроксид-ионов вследствие гидролиза:



Термодинамическая константа равновесия в таком растворе определяется соотношением:

$$K_2 = a_{\text{HClO}} a_{\text{OH}^-} / a_{\text{ClO}^-} \quad (1)$$

где  $a_{\text{HClO}}$ ,  $a_{\text{OH}^-}$ ,  $a_{\text{ClO}^-}$  – активности соответствующих частиц. Зависимость между кислотностью

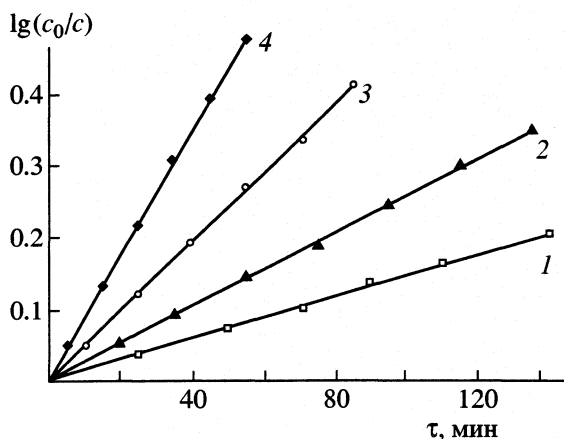


Рис. 1. Термическое разложение гипохлорита натрия в воде при 433 (1), 443 (2), 453 (3) и 463 К (4).

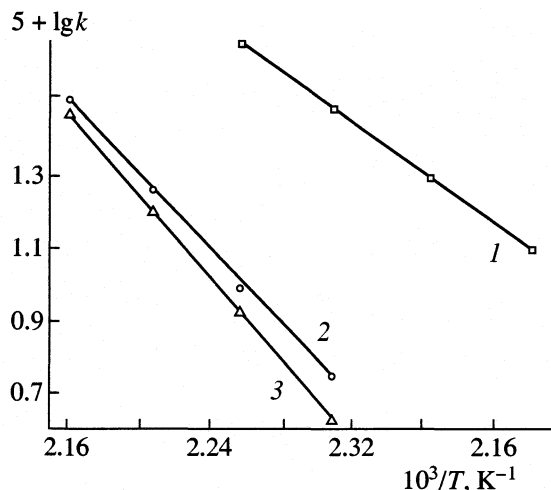
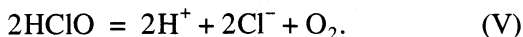
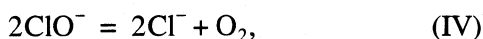


Рис. 2. Температурные зависимости константы скорости разложения гипохлорита натрия в воде при различных условиях: 1 – в присутствии HCl (pH 6.0), 2 – в отсутствие добавки (pH 11.0), 3 – в присутствии NaOH (pH 12.0).

раствора и содержанием в нем после нейтрализации свободной щелочи определяется равновесием:



На свету и особенно под действием катализаторов (соли кобальта и др. металлов) происходит довольно быстрое разложение ГХ с выделением кислорода:



В сильноокислой среде имеет место образование элементарного хлора:



Реакция (VI) обратна реакции гидролиза хлора (I), термодинамическая константа равновесия которой определяется соотношением:

$$K_6 = a_{\text{Cl}_2} / a_{\text{HClO}} a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}, \quad (2)$$

где  $a_{\text{HClO}}$ ,  $a_{\text{H}^+}$ ,  $a_{\text{Cl}^-}$ ,  $a_{\text{Cl}_2}$  – активности соответствующих частиц.

Следует отметить, что состав и отбеливающие, окислительные и др. свойства водных растворов гипохлоритов зависят главным образом от pH и температуры. Содержание HClO при подкислении возрастает в соответствии с pH-диаграммой. Так, в щелочной среде (pH > 9) в растворе существуют только гипохлорит-ионы ClO<sup>-</sup>. При pH < 9 начинает появляться в заметных количествах хлорноватистая кислота HClO. При pH в пределах 8.0–6.0 и гипохлорит-ионы, и HClO присутствуют в заметных количествах. При pH 6.0 в растворе гипохлорита преобладает HClO. В интервале pH 3.5–4.0 в растворе фактически существует только HClO.

Общее соотношение между активностями реагирующих компонентов в равновесии в соответствии с формулами (1), (2) определяется равенством:

$$\lg(a_{\text{ClO}^-} a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{Cl}_2}) = \lg(K_w / K_2 K_6) - 2\text{pH}, \quad (3)$$

где  $K_w$  – константа равновесия воды. Известно, что максимальные скорости и интенсивности процессов окисления и самоокисления наблюдается в среде, близкой к нейтральной, т.е. при тех значениях pH, когда в растворе гипохлорит-ионы и хлорноватистая кислота сосуществуют в сравнимых количествах. В разбавленных растворах гипохлоритов химически наиболее активными реагентами при отбеливании, хлорировании и в других окислительных реакциях являются Cl<sub>2</sub>, HClO и ClO<sup>-</sup>. С изменением условий соотношение этих компонентов меняется.

Проведенные исследования показали, что гипохлориты в водной среде в запаянных ампулах (закрытая система) при температурах выше 403 К разлагаются с заметной скоростью при концентрации 0.005 моль/л. На рис. 1 приведены зависимости степени разложения ГХ при различных температурах в координатах lg(c<sub>0</sub>/c) – t, где c<sub>0</sub> и c – начальная и конечная концентрации ГХ, t – время. Видно, что термическое разложение ГХ в водных растворах описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка до глубины превращения 70–80%. И интервале температур 433–463 К константа скорости реакции увеличивается в 1.7–1.9 раза. Зависимость константы скорости разложения ГХ от температуры подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 2). Рассчитанная энергия активации составляет E<sub>a</sub> = 100 кДж/моль, предэкспонента A = 5.76 × 10<sup>-5</sup> с<sup>-1</sup> (таблица).

Кинетические параметры термического разложения гипохлорита натрия в воде в присутствии различных добавок при 433 К и  $c_0(\text{NaClO}) = 0.005 \text{ M}$

Добавки	pH	$k \times 10^5, \text{ c}^{-1}$	$E_a, \text{ кДж/моль}$	$A \times 10^5, \text{ c}^{-1}$
–	11.0	5.6	100	5.76
HCl	7.3	23.1	79	23.6
HCl	6.0	30.9	68	31.5
NaOH	12.0	4.1	110	4.23
NaCl, 0.01 M	11.0	5.6	100	5.76
NaClO <sub>3</sub> , 0.01 M	11.0	5.6	100	5.76

Полученные значения активационных параметров термического разложения ГХ свидетельствуют о том, что при комнатной температуре устойчивость ГХ в водной среде (при отсутствии примесей) в закрытой системе довольно высока. Водные растворы ГХ могут сохраняться продолжительное время (год и более) без заметной потери химической активности. Как было отмечено, ГХ в воде подвергается гидролизу. Кислотность водных растворов ГХ может изменяться со временем в пределах pH 9.9–11.0 в зависимости от концентрации и температуры. Поэтому реакция среды может значительно влиять на устойчивость ГХ, что следует учитывать при практических применениях.

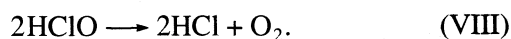
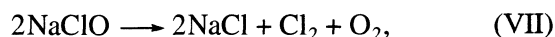
Кинетические кривые термического разложения ГХ в водной среде в присутствии гидроксида натрия (pH 12.0) и хлороводородной кислоты (pH 6.0) приведены на рис. 3 и 4. Из линейности графиков на этих рисунках следует, что и в слабокислой, и в сильнощелочной средах термическое разложение ГХ в воде описывается уравнением первого порядка до значительной глубины превращения ГХ. Константы скорости разложения ГХ при 433 К да-

ны в таблице; в зависимости от условий они меняются в пределах от  $4.1 \times 10^{-5}$  до  $30.9 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ .

Зависимость констант скорости разложения ГХ от температуры при различных pH описывается уравнением Аррениуса (рис. 4). Энергии активации меняются в пределах 68–110 кДж/моль. Из данных таблицы следует, что константы скорости разложения ГХ возрастают при увеличении содержания кислоты, а значения энергии активации уменьшаются. Это свидетельствует об ускоряющем влиянии кислоты на термическое разложение ГХ. При этом влияние кислоты растет с увеличением ее концентрации в реакционной среде от pH 7.3 до 6.0.

Добавление щелочи в реакционную среду (pH 12.0) увеличивает термическую устойчивость ГХ. Повышение термостойкости ГХ характеризуется возрастанием энергии активации и уменьшением константы скорости. Отсюда можно сделать вывод о более высокой термической устойчивости гипохлорит-ионов по сравнению с молекулами хлорноватистой кислоты. Специально проведенными экспериментами показано, что продукты разложения ГХ – хлорид и хлорат натрия практически не оказывают влияния на термическое разложение ГХ.

Анализ кинетических данных и состава продуктов разложения позволяет предположить, что при температурах опыта ~403–463 К в закрытой системе в водной среде ГХ подвергается высокотемпературному гидролизу. Параллельно с гидролизом соли протекает диспропорционирование и термическое разложение как ГХ, так и образующейся хлорноватистой кислоты:



При добавлении в водный раствор ГХ сильной кислоты или щелочи степень гидролиза изменяется и равновесие реакции (I) смещается. При этом изменяется соотношение концентраций NaClO и HClO, что приводит к изменению в целом скорости термического разложения ГХ. При термическом разложении ГХ в отсутствие добавок (рис. 1, таблица) в реакционном растворе вследствие гидролиза присутствуют соль NaClO и кислота HClO, которые параллельно распадаются по реакциям (VII) и (VIII). При этом скорость термического разложения кислоты по реакции (VIII) больше, чем соли по реакции (VII).

В присутствии щелочи (pH 12.0) гидролиз ГХ подавляется. В растворе присутствуют практически лишь гипохлорит-ионы, которые подвергаются термическому разложению по реакции (VII). При этом реакция (VIII), в отсутствие в реакционной среде хлорноватистой кислоты практически

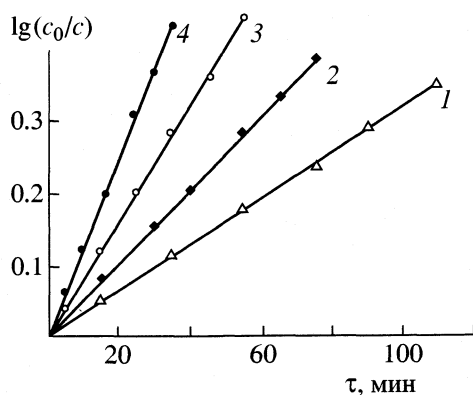


Рис. 3. Термическое разложение гипохлорита натрия в воде в присутствии HCl (pH 6.0); 1–4 – см. рис. 1.

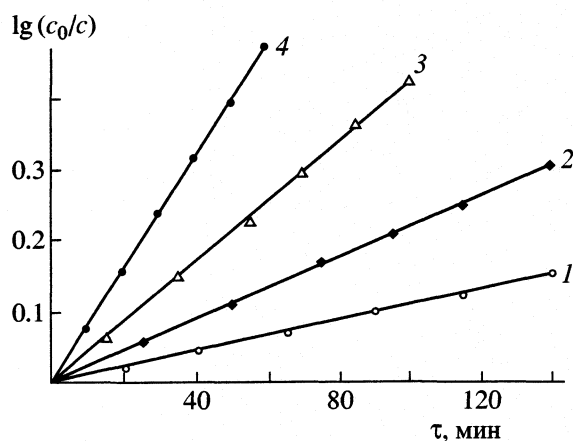


Рис. 4. Термическое разложение гипохлорита натрия в воде в присутствии NaOH (рН 12.0), 1–4 – см. рис. 1.

не протекает. Этим можно объяснить замедляющее действие щелочи на процесс термического разложения ГХ в водной среде (рис. 4, таблица). Добавление в водный раствор ГХ кислоты усиливает гидролиз (реакция (II)), увеличивает концентрацию  $\text{HClO}$  и уменьшает концентрацию  $\text{NaClO}$  в растворе. Поэтому термическое разложение по реакции (VIII) протекает все в большей степени, а доля реакции (VII) уменьшается. Так, при рН 7.3 количество  $\text{NaOCl}$  и  $\text{HOCl}$  в исследуемом растворе примерно одинаково. Поэтому скорость термического разложения ГХ увеличивается (таблица). При дальнейшем уменьшении рН среды 6.0, степень гидролиза увеличивается, в растворе при-

сутствует практически только  $\text{HClO}$ . Термическое разложение осуществляется по реакции (VIII), скорость которой, очевидно, больше скорости реакции (VII). Этим можно объяснить снижение термической устойчивости ГХ в водной среде при подкислении.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковкин А.А. // Журн. Русск. физико-хим. об-ва. 1900. № 32. С. 673.
2. Allmand A., Cunliff F., Medison R. // J. Chem. Soc. 1925. V. 127. P. 171.
3. Законщиков А.П., Нежелская Р.Г., Пихунова Н.А. и др. // Журн. прикл. химии. 1937. Т. 10. № 1. С. 36.
4. Никольский Б.П., Флис И.Е. // Тр. Ленингр. технолог. ин-та. целлюлоз.-бум. пром-сти. 1949. № 1. С. 61.
5. Флис И.Е., Мищенко К.П., Похомова Н.В. // Журн. неорган. химии. 1958. Т. 3. № 8. С. 1781.
6. Еришов Ю.А., Хейдоров В.П., Мушкамбаров Н.Н. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 1. С. 38.
7. Хейдоров В.П., Еришов Ю.А., Поленов В.А. // Там же. 1991. Т. 32. № 5. С. 1067.
8. Хейдоров В.П., Горбатов В.В. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 10. С. 2327.
9. Хейдоров В.П., Горбатов В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, Иваново. 1991. Т. 34 (II). С. 99.
10. Хейдоров В.П., Еришов Ю.А., Латовская С.В. и др. А.с. № 1455864. СССР. 1988.
11. Хейдоров В.П., Боковикова Т.Н. А.с. № 1735746 СССР. 1992.
12. Александров Ю.А., Сульдин Б.В. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький, 1965. № 1. С. 21.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АЛКОГОЛИЗА  
СИММЕТРИЧНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИФЕНИЛМОЧЕВИН

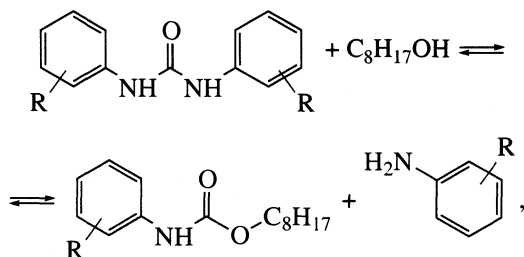
© 2002 г. С. Н. Мантров, А. Л. Чимишкян

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

Поступила в редакцию 01.03.2001 г.

Исследована кинетика *n*-октилового спирта с симметричными замещенными дифенилмочевинами. Разработан метод анализа с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии. Найдены константы реакции для различных дифенилмочевин. Определено влияние заместителя и температуры на скорость алкоголиза. Рассчитаны активационные параметры и параметры переходного состояния. Предположен диссоциативный механизм реакции.

Эфиры *N*-замещенной карбаминовой кислоты (карбаматы или уретаны) представляют интерес как вещества, обладающие определенной биологической активностью. Они находят применение в качестве пестицидов и лекарственных препаратов [1, 2]. Вместе с тем карбаматы могут быть использованы как исходные для бесфосгенного синтеза изоцианатов. В основе метода лежит термическая деструкция уретанов [3, 4]. Реакция замещенных мочевины со спиртами предлагается как один из вариантов промышленного способа получения карбаматов без использования фосгена. Анализ литературных данных показывает, что этот способ перспективен, хотя и малоизучен. Публикации по представленной теме ограничиваются патентами [5–7]. С целью получения количественных закономерностей данного процесса нами была изучена кинетика реакции замещенных симметричных дифенилмочевин с *n*-октиловым спиртом:



R = H, 3-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O, 3-CF<sub>3</sub>, 4-Cl.

Анализ состава реакционной массы осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе “Миллихром-1” и колонке с обращенной фазой (КАХ-2). Для этого был подобран элюент, обеспечивающий эффективное и селективное разделение возможных компонентов реакционной массы. Состав предложенного элюента: ацетонитрил : вода : уксусная кислота 85 : 15 : 0.3 (об.). Удерживаемые объемы каждого из компонентов реакционной

массы для исследуемых замещенных симметричных дифенилмочевин и соответствующих им карбаматов и анилинов представлены в табл. 1.

В хроматографе “Миллихром-1” детектирование осуществляется методом УФ-спектрофотометрии. Поэтому были сняты спектры карбаматов и мочевины. Найдены длины волн, при которых наблюдается максимум поглощения (для предлагаемых дифенилмочевин 256–258 нм [8], а для карбаматов – 234–236 нм). Поскольку продуктом реакции является уретан, анализ проб велся на длине волны 234 нм. Это позволило определять концентрации компонентов при низких степенях превращения с наименьшей ошибкой. Обработка результатов хроматографического анализа проводилась по соотношению высот пиков соответствующей мочевины и карбамата. С учетом различия коэффициентов экстинкции и степени размыва пиков была проведена калибровка для каждой пары мочевины–карбамат при λ = 234 нм. В результате рассчитаны калибровочные коэффициенты, отражающие зависимость:

$$c_{\text{M}}/c_{\text{K}} = KH_{\text{M}}/H_{\text{K}}, \quad (1)$$

где  $c_{\text{M}}$  и  $c_{\text{K}}$  – концентрации замещенных мочевины и карбамата соответственно,  $H_{\text{M}}$  и  $H_{\text{K}}$  – высоты пи-

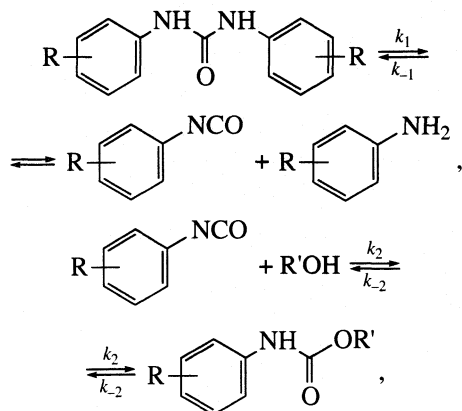
Таблица 1. Удерживаемые объемы (мкл) для элюента состава ацетонитрил : вода : уксусная кислота на колонке КАХ-2 для замещенных карбаматов, анилинов и мочевины

№	Заместитель	Мочевина	Карбамат	Анилин
1	<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	185–190	305–310	1000–1100
2	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	215–220	355–360	850–900
3	H	185–190	305–310	780–800
4	<i>n</i> -Cl	225–230	385–390	630–650
5	<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	225–230	385–390	620–640

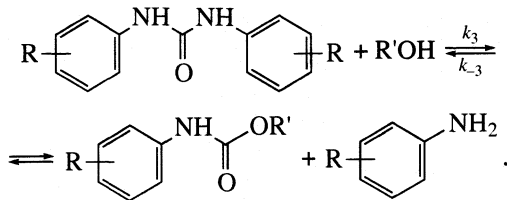
ков мочевины и карбамата,  $K$  – калибровочный коэффициент (см. табл. 2).

Данные о кинетике алкоголиза мочевины отсутствуют, однако, реакция их переамминирования хорошо изучена. Установлено, что взаимодействие мочевины с аминами протекает по двум параллельным механизмам: “диссоциативному” (при котором исходная мочевина распадается на соответствующий изоцианат и амин, а затем изоцианат реагирует с другой молекулой амина) и “ассоциативному” (при котором мочевина непосредственно реагирует с молекулой амина через переходное состояние [9]). Следует отметить, что скоростью определяющей стадией диссоциативного процесса является распад мочевины.

Учитывая определенную общность в химизме алкоголиза и переамминирования, мы рассмотрели аналогичный путь для реакции мочевины со спиртами. При этом “диссоциативный” механизм алкоголиза мочевины может быть представлен в виде



а “ассоциативный” механизм изображен следующим образом:



Предложенная схема описывается системой кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} dc_M/dt &= -k_1c_M + k_{-1}c_Hc_A - k_3c_Mc_C + k_{-3}c_Kc_A, \\ dc_C/dt &= -k_2c_Cc_H + k_{-2}c_K - k_3c_Mc_C + k_{-3}c_Kc_A, \\ dc_H/dt &= k_1c_M - k_{-1}c_Hc_A + k_2c_K - k_2c_Cc_H, \quad (2) \\ dc_A/dt &= k_1c_M - k_{-1}c_Hc_A + k_3c_Mc_C - k_{-3}c_Kc_A, \\ dc_K/dt &= k_2c_Cc_H - k_{-2}c_K + k_3c_Mc_C - k_{-3}c_Kc_A, \end{aligned}$$

где  $k_1, k_2, k_3, k_{-1}, k_{-2}, k_{-3}$  – константы скорости соответствующих реакций, а  $c_M, c_C, c_H, c_A$  и  $c_K$  – концентрации мочевины, спирта, изоцианата, анилина и

**Таблица 2.** Калибровочные коэффициенты  $K$  в уравнении (1) и коэффициенты корреляции  $r$  для заместителей 1–5 (см. табл. 1)

Заместитель	$K$	$r$
1	$1.114 \pm 0.002$	1.000
2	$1.371 \pm 0.100$	0.987
3	$1.191 \pm 0.019$	0.998
4	$2.082 \pm 0.120$	0.993
5	$1.622 \pm 0.051$	0.997

**Таблица 3.** Наблюдаемые константы скорости ( $k, c^{-1}$ ) реакции замещенных симметричных дифенилмочевин с  $n$ -октиловым спиртом ( $r$  – коэффициент корреляции)

$T, K$	$k$	$r$
<b>H</b>		
386.6	$0.059 \pm 0.007$	0.990
392.6	$0.098 \pm 0.003$	0.999
397.8	$0.159 \pm 0.012$	0.992
403.3	$0.234 \pm 0.006$	0.998
409.5	$0.465 \pm 0.017$	0.998
415.1	$0.569 \pm 0.022$	0.998
416.6	$0.688 \pm 0.027$	1.000
421.8	$0.989 \pm 0.070$	0.996
425.8	$1.457 \pm 0.098$	0.994
428.4	$1.840 \pm 0.122$	0.996
<b><i>n</i>-OCH<sub>3</sub></b>		
396.5	$0.294 \pm 0.037$	0.988
402.2	$0.425 \pm 0.034$	0.993
412.7	$0.813 \pm 0.035$	0.995
427.0	$2.323 \pm 0.222$	0.994
<b><i>m</i>-CH<sub>3</sub></b>		
395.0	$0.160 \pm 0.008$	0.999
403.0	$0.323 \pm 0.031$	0.994
414.5	$0.707 \pm 0.037$	0.995
426.6	$1.835 \pm 0.135$	0.987
<b><i>n</i>-Cl</b>		
394.3	$0.050 \pm 0.001$	0.999
401.5	$0.123 \pm 0.046$	0.997
412.0	$0.287 \pm 0.010$	0.992
425.8	$0.960 \pm 0.029$	0.999
<b><i>m</i>-CF<sub>3</sub></b>		
392.0	$0.015 \pm 0.001$	0.995
405.2	$0.060 \pm 0.004$	0.995
415.5	$0.201 \pm 0.067$	0.996
425.4	$0.648 \pm 0.034$	0.991

**Таблица 4.** Энергия активации ( $E_a$ , кДж/моль) и параметры ( $\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль;  $\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль К)) переходного состояния алкоголиза замещенных симметричных дифенилмочевин *n*-октиловым спиртом ( $A$  – предэкспоненциальный множитель)

Заместитель	lgA	$E_a$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$r$
1	8.99	95.2	91.8	-83.84	0.994
2	10.31	106.7	103.3	-58.53	0.997
3	10.71	110.6	107.2	-50.90	0.998
4	12.72	128.3	124.9	-12.36	0.993
5	15.97	156.3	152.9	49.92	0.996

карбамата соответственно. При приведении первого уравнения системы (2) к начальным условиям оно примет вид

$$w_0 = -dc_m/dt(t=0) = k_1c_{m0} + k_3c_{m0}c_{c0}, \quad (3)$$

где  $w_0$  – начальная скорость реакции,  $c_{m0}$  и  $c_{c0}$  – начальные концентрации мочевины и спирта соот-

ветственно. Проводя реакции при различных начальных концентрациях спирта и мочевины и измеряя начальную скорость реакции, по уравнению (3) можно определить искомые константы.

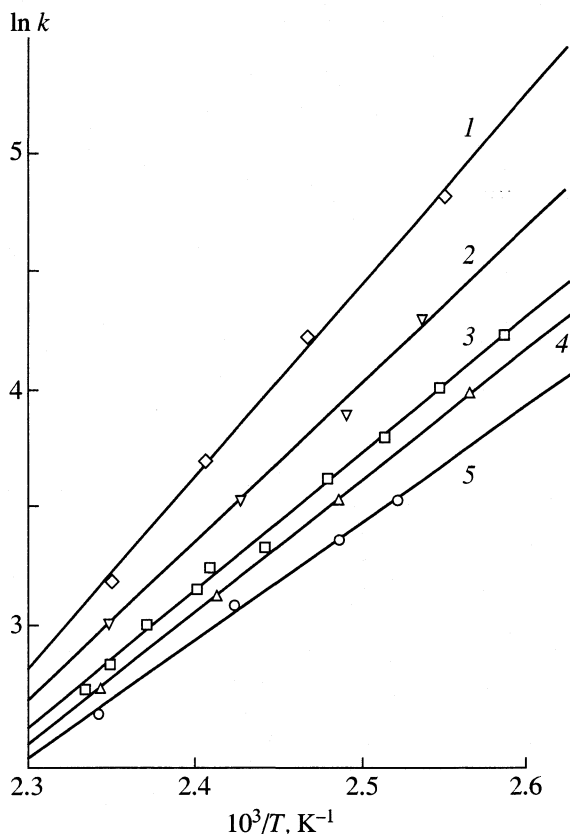
Наибольший практический интерес представляют исследования алкоголиза мочевины в спирте как в растворителе. В таких условиях концентрация спирта существенно не меняется и в различных опытах остается одинаковой. В этом случае нельзя определить отдельно константы  $k_1$  и  $k_3$ . Можно рассчитать лишь наблюдаемую константу:

$$k_n = w_0/c_{m0} = k_1 + k_3c_c. \quad (4)$$

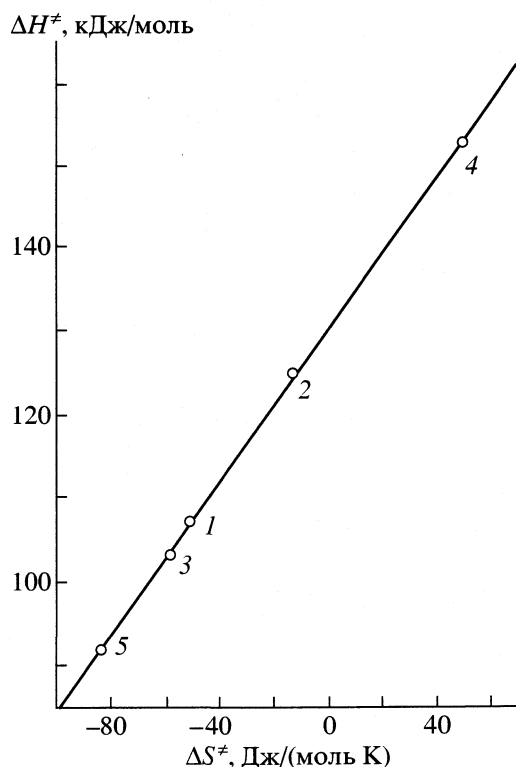
Если реакцию проводить при различных температурах, то зависимость наблюдаемой константы от температуры будет иметь вид

$$k_n = A_1 \exp(-E_1/RT) + A_3 \exp(-E_3/RT)c_c. \quad (5)$$

Следует отметить, что в случаях, когда одно из слагаемых в уравнении хотя бы на порядок больше другого во всем интервале исследуемых температур, наблюдаемая константа подчиняется аррениусовской зависимости, а полученные энергия активации и предэкспоненциальный множитель соответствуют наибольшей константе.



**Рис. 1.** Зависимости от температуры наблюдаемой скорости константы алкоголиза замещенных симметричных дифенилмочевин: 1 – N,N'-бис-(4-метоксифенил)мочевина, 2 – N,N'-бис-(3-метилфенил)мочевина, 3 – N,N'-дифенилмочевина, 4 – N,N'-бис-(4-хлорфенил)мочевина, 5 – N,N'-бис-(3-трифторметилфенил)мочевина.



**Рис. 2.** Изокинетическая зависимость; 1 – H, 2 – *n*-Cl, 3 – *m*-CH<sub>3</sub>, 4 – *m*-CF<sub>3</sub>, 5 – *n*-OCH<sub>3</sub>.



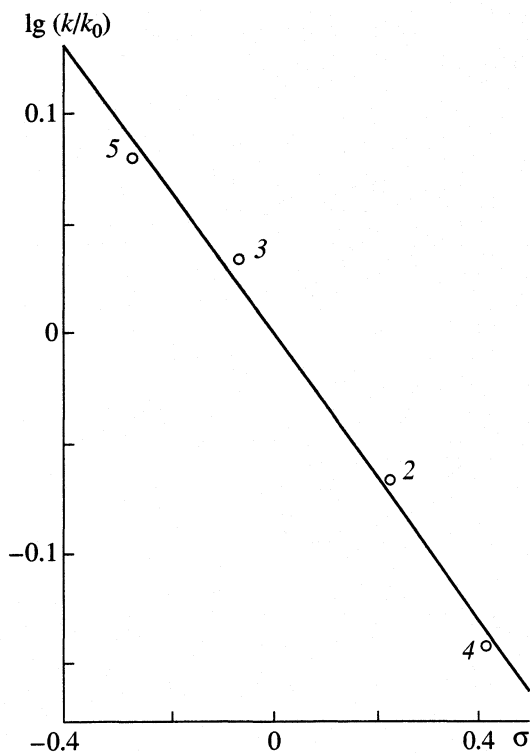


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости алкоголиза замещенных дифенилмочевин от характера заместителя; 2–5 – см. рис. 2.

Нами была поставлена серия опытов по алкоголизу симметричных замещенных дифенилмочевин в интервале 120–154°C. По уравнению (4) были найдены наблюдаемые константы (см. табл. 3). Полученные зависимости констант от температуры подчиняются уравнению Аррениуса (рис. 1). Данное обстоятельство подтверждает существенное различие в константах и преобладание одного из механизмов реакции. Предэкспоненциальный множитель и энергия активации представлены в табл. 4.

По уравнению Эйринга найдены энтальпия и энтропия переходного состояния. Следует отметить, что данная реакционная серия подчиняется изокинетическому соотношению. Изокинетическая температура  $\beta = 465 \pm 24$  К ( $r = 1.000$ ).

Полученные данные указывают на преобладание диссоциативного механизма алкоголиза мочевины, так как высокие энергии активации характерны именно для распада N,N'-дифенилмочевин на составляющие [10, 11]. Кроме того,

энергии активации, энтальпии и энтропии переходного состояния, а также изокинетическая температура близки к значениям, соответствующим процессу диссоциации [9]. Реакционная серия описывается уравнением Гаммета (рис. 3):

$$\lg(k/k_0) = \rho\sigma. \quad (6)$$

Константа реакционной серии  $\rho$  для  $T = 427.15$  К составляет  $-1.037$  ( $r = 0.988$ ). Отметим, что влияние заместителей оказалось идентичным выявленному в случае диссоциативного механизма [9].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о протекании реакции мочевины со спиртами преимущественно через разложение мочевины. При этом в реакционной массе не наблюдается хроматографически фиксируемых концентраций продуцируемых изоцианатов, что указывает на распад мочевины, как на скоростьопределяющую стадию. Однако полученные результаты не позволяют судить о возможности протекания алкоголиза по второму (ассоциативному) механизму.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М.: Химия, 1974. 766 с.
2. Машиковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Медицина, 1997. Т. 1. 390 с.; Т. 2. 362 с.
3. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. 470 с.
4. Горбатенко В.И., Журавлев Е.З., Самарай Л.И. Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил-, гетерилизоцианатов. Киев: Наук. думка, 1987. 450 с.
5. Пат. 158.900 (ГДР). Lower N-arylcarbamidates / G. Rieck, H.J. Dietz. С.А. 1983. V. 99. 38242.
6. Пат. 2.481.699 (ФРГ). Urethanes and their use in isocyanate production. / K.Koenig, K.Findeisen, R.Sundermann et al. С.А. 1981. V. 95. 97404.
7. Пат. 2.481.699 (Франция). N-monosubstitutes carbamats. / S.J. Falcone, J.J. McCoy. С.А. 1982. V. 96. 103895.
8. Organic Electronic Spectral Data. N.Y.; L.: Intersci. Publ. Inc., 1975. V. 17. P. 731; 1978. V. 20. P. 682.
9. Гуляев Н.Д., Леонова Т.В., Чимшикян А.В. Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. № 10. С. 2194.
10. Hoshino T., Mukaijama T., Hoshino H. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 3097.
11. Csuros Z., Soos R., Bitter I., Bende Z. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1971. V. 68. № 3. P. 267.

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ПЕРСУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА (II) (ПИРИТА) В РАСТВОРАХ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 2002 г. А. Е. Соболев, В. И. Луцки, Ю. М. Поташников

Тверской государственной технической университет

Поступила в редакцию 04.09.2001 г.

Методом вращающегося диска изучена кинетика окисления пирита в растворах пероксида водорода. В результате полного факторного эксперимента получена модель процесса, свидетельствующая о протекании взаимодействия в кинетическом режиме. Установлен близкий к первому порядок скорости реакции по концентрации  $H_2O_2$ . Обнаружены нулевой порядок скорости процесса по активности ионов  $H^+$  при pH от 0 до 4 и первый порядок – при  $pH > 6$ . На основании полученных данных предложен вероятный механизм взаимодействия пирита с пероксидом водорода.

Пирит сопутствует минералам цветных и редких металлов в сульфидных рудах и концентратах [1]. Исследование взаимодействия  $FeS_2$  с растворами окислителей необходимо для разработки новых и оптимизации существующих гидрометаллургических технологий [2]. В настоящее время широко изучены процессы окисления пирита молекулярным кислородом (в том числе в присутствии ионов  $Fe^{3+}$ ) [3, 4], азотной кислотой [5], растворами дихромата калия [6], молекулярным хлором [7]. Использование в качестве окислителя пероксида водорода представляет самостоятельный научный интерес в плане изучения механизма окисления сульфидов и реакционной способности твердых тел в водных растворах.

Цель настоящей работы – исследование кинетики окисления пирита в растворах пероксида водорода в широком диапазоне концентраций  $H_2O_2$  и значений pH в условиях регулируемой конвекции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проведено методом вращающегося диска [8]. Диски приготовлены из крупных природных кристаллов пирита. Для очистки товарного пероксида водорода от примесей стабилизаторов использовали метод ионного обмена [9]. Концентрацию  $H_2O_2$  в рабочих растворах устанавливали методом перманганатометрического титрования [10]. Оценку скорости разложения пероксида водорода проводили газометрическим методом [11].

Скорость окисления пирита ( $W$ , моль/( $dm^2$  с)) рассчитывали по количеству железа, перешедшего в раствор с единицы площади поверхности диска за единицу времени. Концентрацию ионов  $Fe^{3+}$  определяли фотометрически по поглощению комплекса с сульфосалициловой кислотой [12], ионов

$SO_4^{2-}$  – гравиметрически [10]. Определение промежуточных продуктов окисления серы (сульфит-, тиосульфат- и полиитионат-ионов) осуществляли методом ионообменной хроматографии по методике [13].

Измерение величины pH растворов пероксида водорода проводили методом прямой pH-метрии на иономере-потенциометре ЭВ-74. Для достижения заданных значений pH растворов пероксида водорода применяли серную кислоту и гидроксид натрия. Все использованные реактивы имели квалификацию “х.ч.”.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследовано влияние концентрации  $H_2O_2$  ( $c$ , моль/ $dm^3$ ), pH раствора, температуры ( $T$ , К), частоты вращения диска ( $\omega$ ,  $s^{-1}$ ) и продолжительности опыта ( $\tau$ , с) на скорость окисления пирита ( $W$ , моль/( $dm^2$  с)). Определена зависимость  $W$  от величины pH раствора, представленная на рис. 1. Величина pH (рис. 1) в интервале значений от 0 до 4 практически не влияет на скорость растворения пирита (нулевой порядок по активности ионов  $H^+$ ), что согласуется с данными [4, 14]. Дальнейшее уменьшение кислотности раствора ( $pH > 6$ ) приводит к снижению скорости взаимодействия согласно зависимости первого порядка.

Наблюдаемая закономерность может быть обусловлена либо резким уменьшением окислительной активности пероксида водорода с ростом pH выше 6, либо снижением устойчивости растворов  $H_2O_2$  в нейтральной и щелочной среде. Предположение о торможении процесса, вызванном образованием на поверхности диска твердых промежуточных продуктов окисления пирита ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ,  $FeO(OH)$ , ярозита) не находит экспериментального подтверждения, поскольку кинетические зависимости “концентрация  $Fe^{3+}$ –вре-

мя” представляют собой прямые, выходящие из начала координат.

Согласно уравнению Нернста, окислительно-восстановительный потенциал пероксида водорода ( $\varphi$ , В) при 298 К для полуреакции восстановления его в кислой ( $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ) или в нейтральной и щелочной средах ( $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 3\text{OH}^-$ ) может быть вычислен по формуле [11]:

$$\varphi = 1.77 + 0.0295 \lg c - 0.059 \text{pH}. \quad (1)$$

Из (1) следует, что с повышением pH раствора (при постоянном значении  $c$ ) величина  $\varphi$  падает монотонно и линейно. Таким образом, наблюдаемое резкое уменьшение скорости окисления пирита в растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  при  $\text{pH} > 6$  не может быть обусловлено снижением окислительной активности пероксида водорода.

С целью проверки предположения о том, не связано ли уменьшение  $W$  при увеличении pH раствора со снижением устойчивости  $\text{H}_2\text{O}_2$ , определена зависимость скорости разложения пероксида водорода ( $W(\text{H}_2\text{O}_2)$ , моль/(дм<sup>3</sup> с)) от величины pH (рис. 2). Из рис. 2 видно, что при значениях водородного показателя, меньших 6.5,  $W(\text{H}_2\text{O}_2)$  слабо зависит от pH (порядок по активности ионов  $\text{H}^+$  составляет 0.13). Это указывает на то, что в условиях повышенной кислотности устойчивость растворов пероксида водорода не является фактором, определяющим кинетику его взаимодействия с персульфидом железа (II).

При  $\text{pH} > 6.5$  наблюдается рост  $W(\text{H}_2\text{O}_2)$  с увеличением pH согласно зависимости минус первого порядка (порядок скорости разложения пероксида по активности ионов  $\text{H}^+$  равен  $-0.97$ ), что хорошо согласуется с зависимостью, представленной на рис. 1. Таким образом, уменьшение скорости окисления  $\text{FeS}_2$  растворами  $\text{H}_2\text{O}_2$  при  $\text{pH} > 6$  может быть обусловлено увеличением скорости самопроизвольного разложения пероксида водорода в нейтральной и щелочной среде.

Исследование кинетики процесса растворения пирита для области  $\text{pH} > 6.5$  затруднено низкой воспроизводимостью результатов по причине неустойчивости  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде, особенно в присутствии образующихся ионов железа (III), катализирующих реакцию разложения пероксида [15].

Для условий:  $c = 3\text{--}11.5$  моль/дм<sup>3</sup>,  $T = 296\text{--}333$  К,  $\omega = 1.6\text{--}10$  с<sup>-1</sup>, pH 0–4 и  $\tau = 300\text{--}18000$  с методом полного факторного эксперимента [16] получена адекватная полиномиальная модель, преобразованная в кинетическое уравнение:

$$W = 7580c^{0.96} \exp\left(-\frac{7513}{T}\right), \quad (2)$$

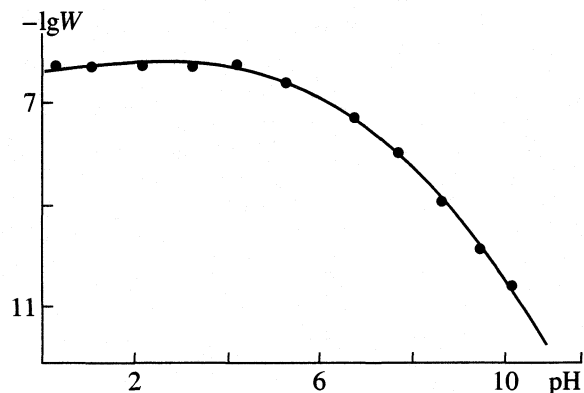


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости окисления пирита  $W$  от величины pH раствора пероксида водорода ( $c = 7.2$  моль/дм<sup>3</sup>,  $T = 296$  К,  $\omega = 10.0$  с<sup>-1</sup>).

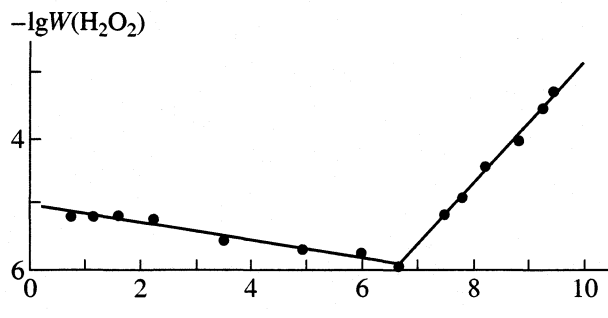


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости разложения пероксида водорода  $W(\text{H}_2\text{O}_2)$  от величины pH раствора. (Условия см. рис. 1).

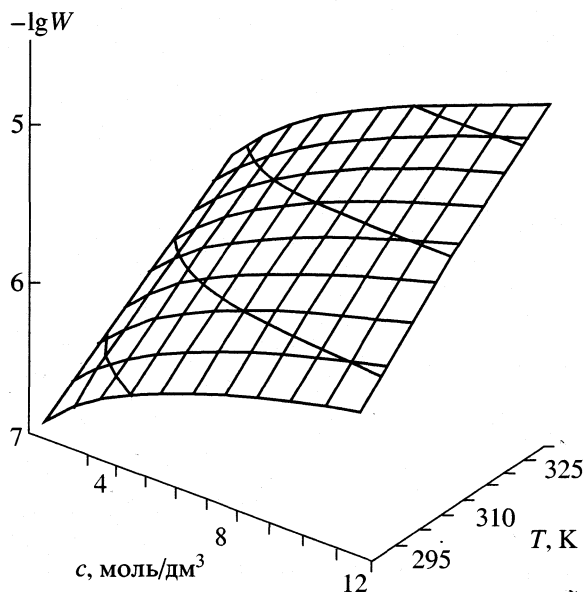


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости окисления пирита  $W$  от концентрации пероксида водорода  $c$  и температуры  $T$ .

которому соответствуют  $E_{\text{акт}} = 62.5$  кДж/моль и  $K_{298} = 8.52 \times 10^{-8}$  (моль<sup>0.04</sup> дм<sup>0.88</sup>)/с. При этом установлено, что частота вращения диска и продолжительность опыта не оказывают влияния на скорость процесса ( $W \sim \omega^0$  и  $W \sim \tau^0$ ). Полученное значение энергии активации хорошо коррелирует с данными [14, 17], полученными на порошкообразных образцах.

Отсутствие зависимости скорости процесса от частоты вращения диска и продолжительности опыта в сочетании с достаточно высоким значением  $E_{\text{акт}}$  указывает на кинетический режим взаимодействия  $\text{FeS}_2$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Порядок  $W$  по  $c$ , равный 0.96, близок к единице, что согласуется с имеющимися литературными данными по кинетике окисления растворами пероксида водорода [4, 14, 17].

Полученное кинетическое уравнение использовано для построения трехмерного графика зависимости логарифма скорости окисления пирита  $W$  от концентрации раствора пероксида водорода  $c$  и температуры  $T$  (рис. 3). Согласно полученной модели, увеличение  $c$  и  $T$  приводит к монотонному росту  $W$  (рис. 3), в результате чего для исследованной области влияющих параметров наибольшая величина скорости ( $1.26 \times 10^{-5}$  моль/(дм<sup>2</sup> с)) достигается при максимальных значениях концентрации и температуры (соответственно при  $c = 11.5$  моль/дм<sup>3</sup> и  $T = 333$  К).

На основании экспериментальных данных для условий, при которых справедлива модель (2), предложен вероятный механизм взаимодействия  $\text{FeS}_2$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Из рис. 1 следует, что при недостатке ионов  $\text{H}^+$  процесс окисления пирита пероксидом водорода резко замедляется. Следовательно, необходимой стадией взаимодействия является протонизация поверхности сульфида, что типично для подобных соединений [18, 19]:

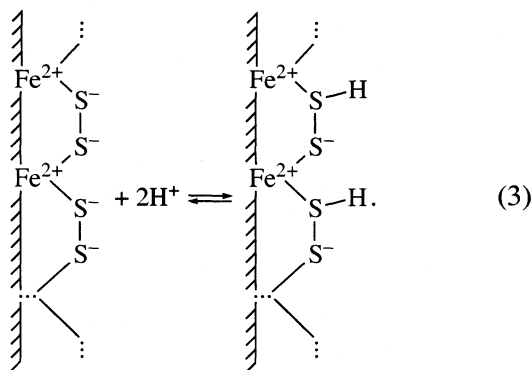
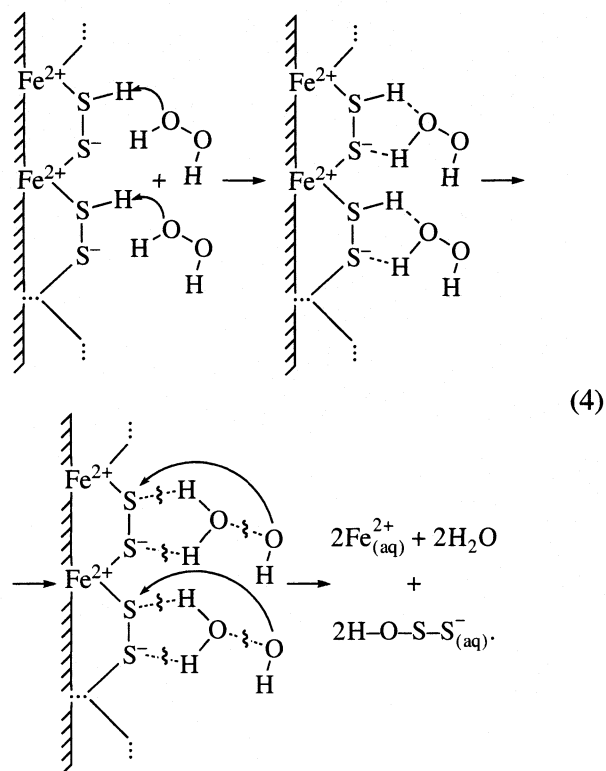


Схема (3) позволяет объяснить наблюдаемый первый порядок скорости растворения  $\text{FeS}_2$  по активности ионов  $\text{H}^+$  при  $\text{pH} > 6$  (рис. 1), т.е. в условиях, когда стадия протонизации, вероятно, является лимитирующей.

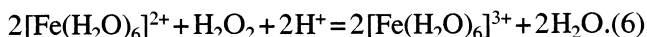
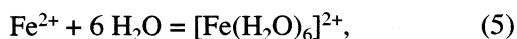
Окисление протонизированной поверхности пирита протекает через стадию адсорбции моле-

кул  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием промежуточных структур, стабилизируемых водородными связями:



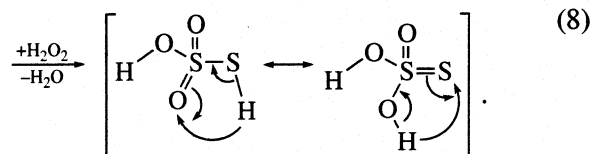
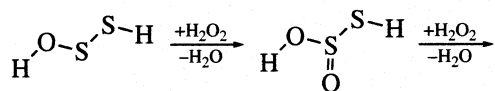
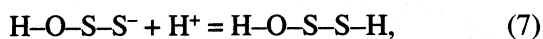
Существование гидроксидисульфид-ионов  $\text{H-O-S-S}^-$  в качестве промежуточного продукта, образующегося при окислении пирита растворенным в воде молекулярным кислородом, подтверждено экспериментально [19, 20]. Согласно схеме (4), одной молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$  соответствуют одна переходящая в раствор дисульфидная группировка и один атом железа, извлекаемый из кристаллической решетки пирита. Наиболее вероятно, что при  $\text{pH} < 4$  именно эта стадия является лимитирующей, поскольку она объясняет наблюдаемый первый порядок скорости реакции по пероксиду водорода.

Согласно предлагаемому механизму, все последующие гомогенные стадии окисления должны быть более быстрыми по отношению к начальной стадии, определяющей скорость процесса, поскольку единственными аналитически обнаруженными продуктами реакции окисления пирита являются ионы  $\text{Fe}^{3+}$  (точнее  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Дальнейшие превращения могут быть представлены уравнениями:

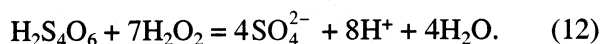
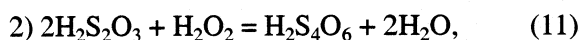
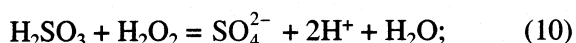
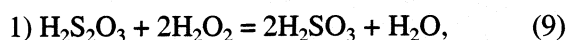


Образующиеся в реакции (4) гидроксидисульфид-ионы  $\text{HOSS}^-$  в сильноокислой среде связываются ионами водорода в молекулы  $\text{HOSSH}$ , кото-

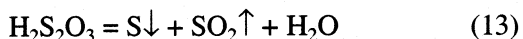
рые затем претерпевают последовательное окисление до тиосерной кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :



Окисление образующейся  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  может протекать по двум направлениям:

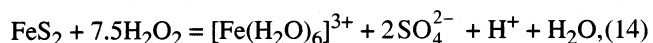


В любом случае конечным продуктом окисления тиосерной кислоты является сульфат-ион  $\text{SO}_4^{2-}$ . Возможное образование серы по уравнению

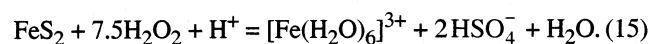


практически не отмечено.

Все указанные превращения выражаются суммарным уравнением



которое в сильноокислой среде приобретает вид:



Предлагаемый механизм взаимодействия пирита с пероксидом водорода полностью соответствует наблюдаемым кинетическим закономерностям.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская М.В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Metallurgy, 1975. 504 с.
2. Букетов Е.А., Угорец М.З. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Алма-Ата: Наука, 1975. 326 с.
3. Lowson R.T. // Chem. Rev. 1982. V. 82. № 5. P. 461.
4. McKibben M.A., Barnes H.L. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1986. V. 50. P. 1509.
5. Соболев А.Е., Луцки В.И., Поташиников Ю.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 850.
6. Antonijević M.M., Dimitrijević M., Janković Z. // J. Serb. Chem. Soc. 1995. V. 60. № 3. P. 241.
7. Welham N.J., Kelsall G.H. // Proceedings of the Fifth Symposium on the Electrochemistry in Mineral and Metal Processing / Ed. by Woods R., Doyle F.M., Licht S. The Electrochemical Society, Pennington, N.J., 2000. P. 164.
8. Каковский И.А., Поташиников Ю.М. Кинетика процессов растворения. М.: Metallurgy, 1975. 224 с.
9. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 90.
10. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.
11. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 578 с.
12. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. С. 170.
13. Moses C.O., Nordstrom D.K., Mills A.L. // Talanta. 1984. V. 31. № 5. P. 331.
14. Antonijević M.M., Dimitrijević M., Janković Z. // Hydrometallurgy. 1996. V. 42 P. 377.
15. Eary L.E. // Metallurg. Trans. B. 1985 V. 16B. P. 181.
16. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М.: Наука, 1965. 340 с.
17. Antonijević M.M., Dimitrijević M., Janković Z. // Hydrometallurgy. 1997. V. 46. P. 71.
18. Луковцев Н.Д. // Электрохимия. 1968. Т. 4. № 4. С. 379.
19. Goldhaber M.B. // Amer. J. Sci. 1983. V. 283. № 3. P. 193.
20. Moses C.O., Herman S.A. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1991. V. 55. P. 471.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ**

УДК 541.8:541.135+532.13

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ МОНОМЕРОВ  
В ВОДНО-ТОЛУОЛЬНОЙ СИСТЕМЕ И ИХ ВЛИЯНИЕ  
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ**

© 2002 г. Р. С. Арутюнян, Дж. Д. Григорян, Г. С. Симонян, С. А. Апоян,  
В. В. Григорян, М. В. Григорян, Н. М. Бейлерян

*Ереванский государственный университет*

*E-mail: norbey@ysu.am*

Поступила в редакцию 20.03.2001 г.

Изучено распределение водорастворимых мономеров: акриламида, акриловой кислоты, диметиламиноэтилметакрилата в водно-толуольной системе при различных соотношениях водной и толуольной фаз в присутствии добавок (KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, мочевины, лецитина). Исследовано влияние изученных мономеров на межфазное натяжение, вязкость и электропроводность систем вода–мономер, толуол–мономер. Показаны существенные межмолекулярные взаимодействия как между молекулами мономера, так и мономера и воды или толуола, чем, вероятно, обусловлены изменения величины вязкости, межфазного натяжения и электропроводности изученных систем.

В химических процессах, протекающих в эмульсиях, большое значение имеют распределение компонентов по фазам, их взаимодействие между собой и с компонентами фаз. От этих факторов во многом зависит реакционная способность веществ, вступающих в химические реакции в данной системе.

В данной работе изучены закономерности распределения мономеров акриловой кислоты (АК), акриламида (АА) и диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) в водно-толуольной системе и установлено их влияние на физико-химические свойства системы: вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность. Природа этих параметров, в основном, обусловлена взаимодействием между молекулами изученных мономеров и молекулами веществ, образующих фазы в данной системе.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Нами выбрана двухфазная система вода–толуол, так как она часто используется для получения эмульсии типа вода–масло, являющейся средой при полимеризации водорастворимых мономеров [1]. Распределение АК и ДМАЭМ по фазам изучались методом кислотно-основного титрования, распределение АА – спектроскопическим методом и гравиметрически, характер межмолекулярных взаимодействий – методами кондуктометрии и спектрометрии.

Спектроскопические исследования проводили на спектрофотометрах СФ-26 и SPECORD75-IR. Электропроводность растворов исследовали в со-

уде с платиновыми электродами при частоте 3000 Гц; при этом к реохордному мосту Р-38 дополнительно подключали генератор сигналов марки Г4-153, а в качестве внешнего индикатора – осциллограф марки С1-68. Поверхностное и межфазное натяжение определяли методом максимального давления в пузырьке на приборе Ребиндера [2].

Вязкость растворов изучали с помощью модифицированного капиллярного вискозиметра Уббеолде с висязим уровнем, позволяющего производить разбавление исходного раствора непосредственно в самом вискозиметре [3]; рН растворов измеряли с помощью рН-метра–милливольтметра рН-673. Между измерениями раствор термостатировали в течение 10–15 минут.

Акриламид фирмы “Aldrich-Chemical Co” с чистотой 99% использовали без дополнительной очистки, АК и ДМАЭМ – после двукратной фракционной перегонки в вакууме. В качестве маслорастворимого эмульгатора применяли лецитин марки “Лецитин стандарт” в спиртовом растворе без дополнительной очистки с удалением спирта под вакуумом. Отсутствие спирта в используемом лецитине определяли методом спектрального анализа. Водные растворы готовили на бидистилляте.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Изучаемые нами мономеры сильно различаются по своим кислотно-основным свойствам, от которых также значительно зависят коллоидно- и физико-химические свойства систем, кинетика и механизм реакций. Значения рН водных раство-

**Таблица 1.** Распределение акриловой кислоты и диметиламиноэтилметакрилата (значения в скобках), в водно-толуольной системе (%); [электролит] = 0.2 моль/л по водной фазе, [лецитин] = 2% по толуольной фазе, [мочевина] = 0.02 моль/л по водной фазе

Вода : толуол	I		II		I		II		I		II		I		II	
	без добавок		лецитин		KCl		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		мочевина		без добавок					
1 : 1	68	32	68	32	67	33	66	34	65	35	(30)	(70)				
1 : 2	56	44	55	45	54	46	52	48	60	40	-	-				
1 : 3	51	49	50	50	43	57	42	58	50	50	-	-				
1 : 4	46	54	45	55	38	62	31	69	34	66	(20)	(80)				

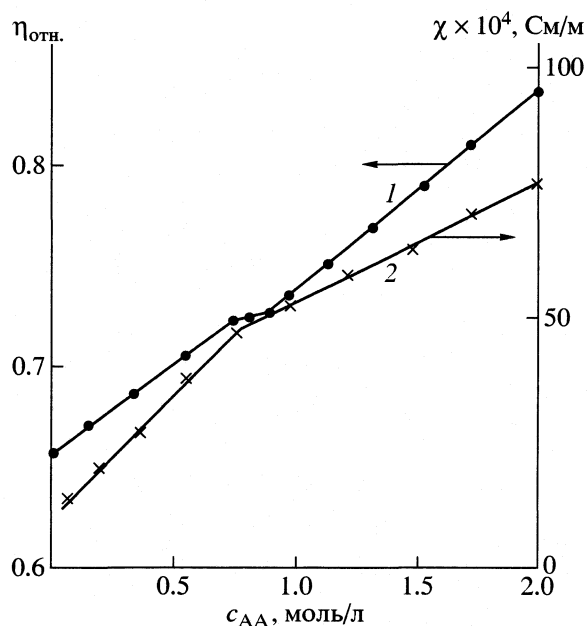
Обозначения: I – водная фаза, II – толуольная фаза.

ров АА, АК и ДМАЭМ равны 7, 2.2 и 10.5 соответственно (концентрация мономеров – 1.0 моль/л). Заранее отметим, что применяемый нами эмульгатор (лецитин) практически не влияет на рН среды. Однако, переход части мономеров из водной фазы в толуольную приводит к изменению рН водной среды. Так например, при соотношениях фаз вода : толуол = 1 : 1 в случае ДМАЭМ значение рН водной фазы с 10.5 снижается до 9.6.

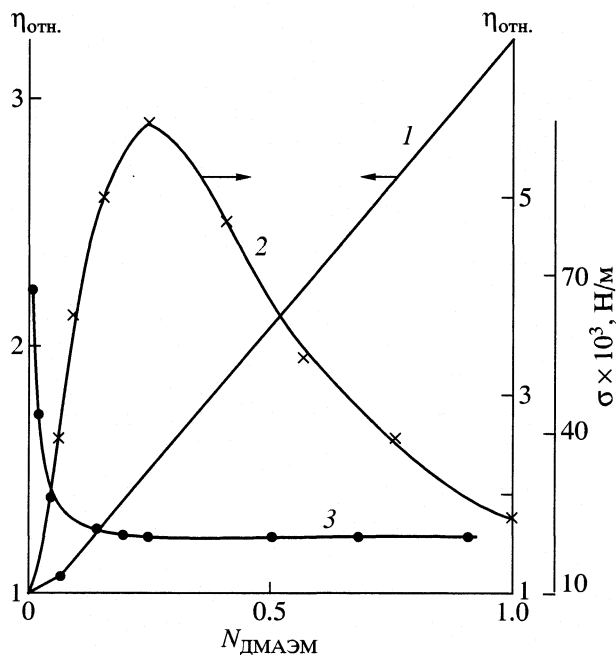
Исследования показали, что АА из водной фазы практически не переходит в толуольную (его растворимость в толуоле составляет ~0.1%). В случае мономеров АК и ДМАЭМ картина иная: с увеличением соотношения фаз толуол/вода их количества в толуоле растут (табл. 1). С увеличением ионной силы водной фазы путем добавления

электролитов или мочевины (известной своей способностью разрушать водородные связи и следовательно, препятствующей образованию ассоциатов из мономеров и воды), создаются более благоприятные условия для перехода мономеров из водной фазы в толуольную (табл. 1).

Распределение мономеров по фазам является важным обстоятельством, предопределяющим те основные фазы или зоны, в которых протекание химических реакций более вероятно. Это дает возможность лучше понять кинетику и механизм процесса, которые во многом зависят как от микроокружения молекул мономера и характера их взаимодействия с молекулами составляющих фаз, так и от таких свойств системы, как вяз-



**Рис. 1.** Изотермы относительной вязкости (1) и удельной электропроводности (2) систем вода–акриламид при 313 К.



**Рис. 2.** Кривые зависимости относительной вязкости (1, 2) и поверхностного натяжения (3) от мольной доли ДМАЭМ в системах: толуол–ДМАЭМ при 303 К (1) и вода–ДМАЭМ при 293 К (2, 3).

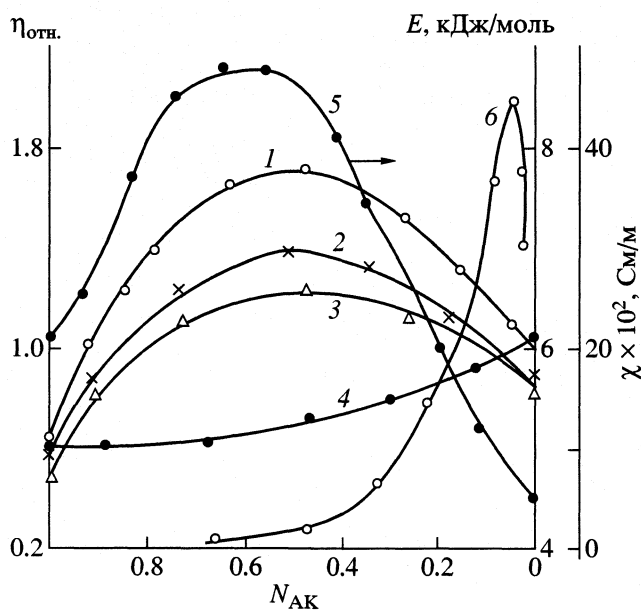


Рис. 3. Изотермы относительной вязкости (1–4), удельной электропроводности (6) и энергия активации вязкого течения (5) для систем: вода–акриловая кислота (1–3, 5, 6), толуол–акриловая кислота (4) при 312 (1, 4, 6), 323 (2) и 333 К (3).

кость, поверхностное натяжение, диэлектрическая проницаемость, ионная сила, рН.

Нами изучены зависимости удельной электропроводности ( $\chi$ ), вязкости ( $\eta$ ) и поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) систем мономер–вода и мономер–толуол от мольной доли мономера в смеси (ввиду того, что растворимость АА в толуоле мала, рассматривалась только система АА–вода). Полученные зависимости величин  $\eta$  и  $\chi$  от молярной концентрации АА (рис. 1) свидетельствуют о том, что при концентрации АА  $\sim 0.75$ – $0.8$  моль/л меняется характер межмолекулярного взаимодействия АА–вода. Причем, из вида приведенных кривых можно заключить, что при  $[AA] \sim 0.8$  моль/л, по-видимому, в системе образуются ассоциаты, в основном – димеры. По этому вопросу в литературе существуют противоположные мнения. В [4] указывается на наличие в водном растворе димеров и тримеров АА, в [5] утверждается, что в твердом состоянии АА существует в виде димера, а в водных растворах он не ассоциирован [6, 7]. При сопоставлении нами полученных данных с данными [8] можно заключить, что в водном растворе АА существует равновесие мономер  $\rightleftharpoons$  димер, причем, начиная с концентрации АА  $\sim 0.75$  моль/л, равновесие в большей степени сминуто вправо.

В отличие от акриламида ДМАЭМ распределяется в обеих фазах. Существует взаимодействие между молекулами амина и компонентами, составляющими фазы. Данные, приведенные на рис. 2, дают возможность судить о характере этих

взаимодействий. ДМАЭМ с водой образует ассоциаты (рис. 2, кривая 2), причем наиболее устойчивым является ассоциат состава  $1\text{ДМАЭМ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . С увеличением концентрации ДМАЭМ вязкость системы ДМАЭМ–толуол монотонно увеличивается, незначительно отклоняясь от аддитивности (рис. 2, кривая 1). Это отклонение существенно больше при низких концентрациях ДМАЭМ, что дает нам основание предположить более сильные когезионные взаимодействия по сравнению с адгезионными.

По данным спектроскопических исследований, кроме межмолекулярных взаимодействий между ДМАЭМ, толуолом и водой существуют также связи между молекулами ДМАЭМ (как в водном, так и толуольном растворах ДМАЭМ). Поэтому такая сложная система требует более детального исследования. Наиболее поверхностно-активным является ДМАЭМ (табл. 2, рис. 2); он снижает значение  $\sigma$  на границе раздела фаз вода/воздух примерно на  $50$  дин/см (рис. 2), что характерно для эмульгаторов, применяемых при синтезе полимеров в водных эмульсиях. А, как известно [9], чем меньше  $\sigma$ , тем меньше размер капелек исходной эмульсии или полимерно-мономерных частиц, что в свою очередь влияет на скорость эмульсионной полимеризации [10].

Так как АК, как и ДМАЭМ, распределяется между обеими фазами нами были измерены вязкости фаз: вода–АК и толуол–АК (рис. 3). Сравнительно устойчивый комплекс образует АК с водой ( $\sim 1\text{АК} : 1\text{H}_2\text{O}$ ). Температура практически не влияет на состав этого комплекса. Из температурной зависимости определена энергия активации вязкого течения (рис. 3, кривая 5). Зависимость ее значения от состава смеси выражается кривой, проходящей через максимум. В этом случае интервал максимума несколько растянут, но все же включает и мольную долю АК (0.5), при которой образуется комплекс состава  $1\text{АК} : 1\text{H}_2\text{O}$ . Обработка полученных нами данных по методу, приведенному в [11] приводит к выводу об образовании сравнительно устойчивого комплекса состава  $1\text{АК} : 1\text{H}_2\text{O}$ .

Максимум кривой зависимости удельной электропроводности от мольной доли АК в системе АК– $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3, кривая 6) сильно смещен в сторону низких концентраций АК (мольная доля АК – 0.05). Электропроводность систем АК– $\text{H}_2\text{O}$ , в основном, обусловлена диссоциацией АК. По-видимому, при мольной доле АК больше 0.05 равновесие смещается в сторону исходной недиссоциированной кислоты и  $\chi$  начинает уменьшаться. Причем, нельзя не учитывать возможность димеризации молекул АК ( $\text{АК} + \text{АК} \rightleftharpoons (\text{АК})_2$ ).

В системе толуол–АК наблюдается противоположная зависимость вязкости системы от мольной доли АК (рис. 3, кривая 4), указывающая



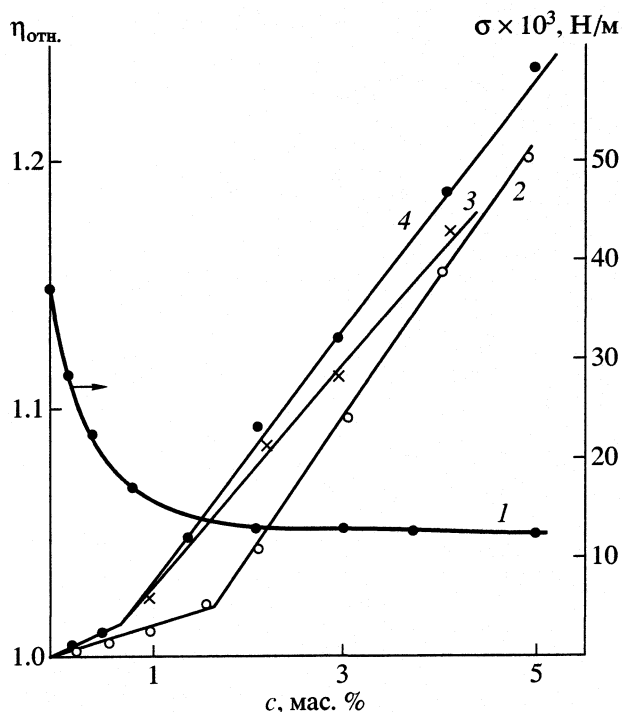


Рис. 4. Изотермы межфазного натяжения (1) и вязкости (2–4) для систем: вода–толуол + лецитин (1), толуол + лецитин (2), толуол + лецитин + ДМАЭМ (3), толуол + лецитин + акриловая кислота (4), [мономер] = 1 моль/л, T = 303 К; c – содержание лецитина.

на существенное взаимодействие молекул АК и толуола. В этом случае максимальное отклонение от аддитивности возникает при мольной доле АК, равной 0.4–0.5.

Для выяснения возможности образования ассоциатов молекул АК в толуоле ИК-спектроскопическим методом исследованы толуольные растворы АК. С увеличением концентрации АК ( $1 \times 10^{-3}$ – $1 \times 10^{-1}$  моль/л) происходит смещение частоты валентных колебаний карбонильной группы в сторону более низких волновых чисел (1705, 1700 и 1680  $\text{см}^{-1}$  при  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  и  $1 \times 10^{-1}$  моль/л соответственно). Как известно [12], частота при 1680  $\text{см}^{-1}$  соответствует колебаниям С=О, когда АК находится, в основном, в димерной форме. Следовательно, можно констатировать, что в зависимости от концентраций АК, как в толуоль-

ном, так и в водном растворах, АК существует в моно- и димерной формах.

Анализ полученных спектров показывает, что с разбавлением толуольных растворов АК в ИК-спектре появляются две новые полосы поглощения, которые в соответствии с известными данными соответствуют асимметричным колебаниям  $\text{COO}^-$  ионизированных групп (1550, 1400  $\text{см}^{-1}$ ). Это обусловлено увеличением степени диссоциации молекул АК, приводящим к тому, что оба атома кислорода карбонильной группы становятся равноценными [13]. АК также уменьшает  $\sigma$  на границе раздела фаз вода–воздух и вода–толуол (табл. 2). Однако, она является менее поверхностно-активным веществом, чем АА и ДМАЭМ.

Ввиду того, что в дальнейших исследованиях в качестве эмульгатора применялся практически нерастворимый в воде лецитин, необходимо было изучить его влияние на  $\sigma$  и вязкость системы толуол–мономер. Установлено, что лецитин практически не влияет на  $\sigma$  на границе раздела фаз толуол–воздух, а на границе раздела фаз толуол–вода значение  $\sigma$  уменьшается (рис. 4, кривая 1). По этим данным определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), равная 1.8 мас. %. Мономеры уменьшают не только  $\sigma$  (табл. 2), но и ККМ (полученную методом вискозиметрии). С увеличением концентрации лецитина вязкость систем толуол–лецитин–мономер (АК и ДМАЭМ) увеличивается (рис. 4). Причем с определенных концентраций лецитина от его небольшого увеличения вязкость переходит к резкому возрастанию. Это связано с образованием мицелл в системе и значениями ККМ, определенными из кривых вязкость–концентрация (1.7 мас. %) и межфазное натяжение–концентрация (рис. 4).

Мономеры значительно снижают ККМ. В присутствии АК и ДМАЭМ она равна 0.6 и 0.7 мас. % соответственно. Причем, по виду изменения кривых вязкости можно заключить, что в присутствии мономеров размер образующихся ассоциатов меньше, чем при их отсутствии. Это, по-видимому, обусловлено ионной силой систем и силами межмолекулярных взаимодействий в тройной системе толуол–лецитин–мономер.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда гражданских исследований и развития CRDF (США).

Таблица 2. Межфазное натяжение ( $\sigma \times 10^3$ , Н/м) в присутствии мономеров; T = 303 К, [мономер] = 1 моль/л, [лецитин] = 1 мас. %

Система	Без мономера	АА	АК	ДМАЭМ
H <sub>2</sub> O–воздух	71.2	44.5	58.0	34.0
H <sub>2</sub> O–толуол	36.0	14.7	27.0	13.3
H <sub>2</sub> O–толуол–лецитин	15.6	12.6	14.0	12.0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамова А.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др. Полиакриламид. М.: Химия, 1992.
2. Айвазян Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. С. 19.
3. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и поли-

- дисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1964. С. 301.
4. *Chapiro A., Pele-Spritzer L.* // *Europ. Poly. J.* 1975. № 11. P. 59.
  5. *Gromov V.F., Calperina N.J., Osmanov T.O. et al.* // *Ibid.* 1980. V. 16. № 6. P. 325.
  6. *Громов В.Ф., Хомиковский П.М., Абкин А.Д.* // *Высокомолекуляр. соединения.* 1970. № 10. Б-12. С. 767.
  7. *Громов В.Ф., Хомиковский П.М.* // *Успехи химии.* 1979. Вып. 11. С. 1943.
  8. *Пирумян А.П., Бейлерян Н.М.* // *Учен. записки ЕГУ. Естеств. наук.* 1982. № 2. С. 89.
  9. *Эмульсии* / Под ред. Ф. Шермана. Л.: Химия, 1972. С. 25.
  10. *Smith W., Ewart R.H.* // *J. Chem. Phys.* 1948. V. 16. P. 592.
  11. *Фиалков Ю.Я.* // *Журн. физ. химии.* 1963. Т. 37. № 8. С. 1745.
  12. *Дункан А., Горди В., Джонс Н. и др.* *Применение спектроскопии в химии.* М.: Изд-во иностр. лит., 1959. С. 364.
  13. *Беллами.* *Инфракрасные спектры сложных молекул.* М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 223.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕСОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

© 2002 г. В. И. Парфенюк

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 28.03.2001 г.

Приведены и проанализированы данные по термодинамическим характеристикам пересольватации ионов хлора, брома и иода в смесях воды с диметилформамидом и диметилсульфоксидом, а также значения поверхностных потенциалов для исследуемых растворителей на границе раствор|газовая фаза. Представленные величины рассчитаны на основе метода вольтовых разностей потенциалов. Показано, что реальные термодинамические характеристики переноса анионов имеют положительные значения в отличие от катионов, имеющих противоположный знак. Это связано с изменением структуры смешанного растворителя при переходе от воды к водно-органическим смесям на границе раствор|газовая фаза. Анализ химических энергий Гиббса пересольватации исследуемых ионов показал, что анионы, способные образовывать с протонодонорными растворителями водородные связи, в апротонных растворителях сольватируются слабо.

Определение изменений термодинамических функций сольватации  $\Delta_{\text{tr}}G_i^\circ$  (1  $\rightarrow$  2) при изотермическом переносе ионов из бесконечно разбавленного раствора в растворителе I в бесконечно разбавленный раствор в растворителе II представляет значительный практический и теоретический интерес. Эти величины называются также термодинамическими характеристиками пересольватации или первичными эффектами среды и изучаются с целью получения информации об изменениях во взаимодействии, которые испытывают ионы в различных растворителях. Эти свойства, особенно энергии Гиббса, широко используются для предсказания растворимости, для учета индуцированных растворителем изменений в спектральных и окислительно-восстановительных свойствах. Они помогают в понимании влияния растворителя на скорость реакций и требуются для решения проблем ионного транспорта через мембраны, межфазного катализа, поверхностных свойств растворов.

Следует особо отметить, когда растворители I, II или оба одновременно являются смесями, интерпретация и использование величины  $\Delta_{\text{tr}}G_i^\circ$  (I  $\rightarrow$  II) существенно усложняется, так как эффекты пересольватации включают в этом случае целый ряд других эффектов, связанных с изменением состава сольватного окружения. Поэтому в этом случае необходимо, чтобы перенос ионов был не только изотермичным, но и изоконцентрационным относительно состава смешанного растворителя.

Изменение энергии Гиббса  $\Delta_{\text{tr}}G_i^\circ$  (I  $\rightarrow$  II) при данной температуре определяется разностью стандартных химических потенциалов ионов сорта *i* в растворителях I и II. В соответствии с рекомендацией ИЮПАК под стандартным раствором понимается идеальный гипотетический разбавленный раствор, в котором  $(a_k c_k^\circ / c_k)^\infty = 1$  ( $c_k^\circ$  – стандартная концентрация,  $a_k$  – активность, *k* – любой компонент раствора кроме растворителя) и компонент *k* обладает теми же парциальными молярными энергетическими характеристиками, что и в бесконечно разбавленном растворе.

Перенос вещества из одного стандартного раствора в другой сопряжен с изменением энергии взаимодействия растворенного вещества (иона), индуцированным заменой окружения (растворителя):

$$\Delta\mu^\circ = \mu^\circ(\text{II}) - \mu^\circ(\text{I}). \quad (1)$$

Величина  $\Delta\mu_i^\circ = \Delta_{\text{tr}}G_i^\circ$  (II  $\rightarrow$  I) выражается через так называемые единые нулевые коэффициенты активности  $\gamma_0$ :

$$\Delta_{\text{tr}}G_i^\circ(2 \rightarrow 1) = RT \ln \gamma_0. \quad (2)$$

Коэффициенты  $\gamma_0$  не зависят от концентрации и, следовательно, от способа ее выражения и отражают различие в состоянии ионов *i* в стандартных растворах, отличающихся природой растворителя. При этом подразумевается, что если стандартный раствор в растворителе сравнения (I) идеален, то тот же стандартный раствор в растворителе (II) по отношению к первому не идеален.

Поскольку термодинамические функции переноса (пересольватации) определяются как разность термодинамических величин, характеризующих процесс сольватации в двух растворителях, прямые измерения дают возможность определять только  $\Delta_{\text{tr}}Y_{i,j}$  – функции переноса молекул электролита (стехиометрических смесей ионов).

Любые попытки разделения экспериментальных величин, характеризующих взаимодействие растворителя с электролитом на вклады, соответствующие взаимодействиям катион–растворитель и анион–растворитель, должны использовать модель и вынуждают прибегать к нетермодинамическим допущениям. Альтернативным путем является разработка способов теоретического расчета функций пересольватации. Существенный прогресс в данной области был достигнут в [1], где для расчета электростатического вклада в  $\Delta_{\text{tr}}G_i^\circ$  применили полумакроскопический метод нелокальной электростатики, а для оценки неэлектростатических составляющих – известный модифицированный метод Улига. Рассчитанные авторами [1, 2] величины  $\Delta_{\text{tr}}G_i^\circ$  (вода  $\rightarrow$  нитробензол) достаточно точно воспроизводят данные  $\Delta_{\text{tr}}G_i^\circ$  для однозарядных, в том числе и органических катионов и анионов, полученные путем разделения суммарных величин на ионные составляющие.

Значительное место в определении ионных составляющих  $\Delta_{\text{tr}}G_i^\circ$  отводится использованию методов, основанных на внетермодинамических допущениях. Подробные обзоры этих методов сделаны в [3–6]. Позднее эти шкалы неоднократно подвергались проверкам и вполне обоснованной критике [7–10]. Более обоснованной представляется шкала, разработанная в [11]. Базовой ионной парой в этой шкале являются компактные ионы кобальтоцена:  $[(C_p)Co^+ - (C_p)Co^-]$  и ионы дикарболлида кобальта  $(C_b)_2Co$  в зарядовых конфигурациях  $-1$ ,  $-2$  и  $-3$ . Авторы убедительно показали, что  $\Delta_{\text{solv}}G_i^\circ$  этих ионов могут быть достаточно точно рассчитаны с применением обычного уравнения Борна. Поиск стандартной редокс-системы неотделим от так называемой универсальной шкалы стандартных потенциалов [9]. Одной из первых была “рубидиевая” шкала Плесскова [12]. К настоящему времени предложено несколько редокс-систем [13–16], обоснованность которых представляется достаточной.

В [11, 17, 18] был предложен метод оценки энергий Гиббса переноса отдельного иона, основанный на определении разности равновесных потенциалов двух последовательных редокс-реакций одной и той же частицы. Авторы использовали двойную редокс-систему  $(C_p)_2Co^+ / (C_p)_2Co / (C_p)_2Co^-$ . Такой вариант системы, состоящей из частиц, отличающихся по заряду, но не по размерам, позво-

лил исключить необходимость учета структурных, в частности сольвофобных, составляющих в энергию переноса. В этом плане данная редокс-система выгодно отличается от всех систем, предложенных ранее, для которых структурный вклад, связанный с различным влиянием заряженной и незаряженной частицы, несомненно, должен учитываться в расчетах.

Исходя из анализа вышеизложенного материала можно сделать вывод, что развитые в настоящее время теоретические методы расчета термодинамических свойств отдельных ионов еще весьма далеки от совершенства. Более того, качество этих теоретических приближений оценивается путем сопоставления расчетных данных с “экспериментальными”, которые получены с помощью различного рода экстратермодинамических допущений, основанных на использовании модельных соединений. Вместе с тем, несмотря на отсутствие строгости в доказательстве физической реальности активности и коэффициента активности (и связанных с ними других термодинамических свойств) отдельного иона, эти характеристики широко применяются.

Одним из путей разрешения указанной фундаментальной дилеммы, по нашему мнению, является применение концепции реальных термодинамических свойств индивидуальных ионов. Предлагаемая концепция [19] базируется на основе анализа реальных термодинамических характеристик сольватации индивидуальных ионов ( $\Delta_{\text{solv}}G_i^{\circ,p}$ ), а также учета значений межфазных потенциалов ( $\Delta\chi$ ) на границе раздела раствор/газовая фаза. Наличие указанных величин позволяет рассчитать химические термодинамические характеристики сольватации индивидуальных ионов ( $\Delta_{\text{solv}}G_i^{\circ,\text{хим}}$ ), которые связаны между собой соотношением:

$$\Delta_{\text{solv}}G_{i(j)}^{\circ,p} = \Delta_{\text{solv}}G_{i(j)}^{\circ,\text{хим}} \pm z_{i(j)}F\Delta\chi, \quad (3)$$

где знаки “+” и “–” относятся к катионам и анионам соответственно. Точное определение величины  $\Delta\chi$  является одним из ключевых моментов в решении проблемы расчета термодинамических характеристик отдельных ионов.

Наиболее полно возможности концепции реальных термодинамических характеристик индивидуальных ионов раскрываются при ее применении для расчета первичных эффектов среды или термодинамических характеристик пересольватации индивидуальных ионов. Методом вольтовых разностей потенциалов (методом Кенрика [20]) экспериментально определены значения компенсирующих напряжений ( $\Delta V$ ) соответствующих вольта-цепей в растворах хлоридов, бромидов и иодидов натрия в смесях воды с диметилформамидом (ДМФ) и диметилсульфоксидом (ДМСО) различного состава.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подробное описание экспериментальной установки, а также методика проведения эксперимента заключаются в следующем. Современная методика экспериментального определения компенсирующих напряжений вольта-цепей, содержащих растворы электролитов, близка к применявшейся в [21] и отличается от нее лишь использованием более совершенных регистрирующих приборов и некоторыми другими деталями.

Измерение компенсирующих напряжений вольта-цепей относится к измерениям напряжений источников тока, общее электрическое сопротивление которых, по данным [22],  $\sim 10^{12}$  Ом. Следовательно, регистрирующий прибор, используемый в установке, должен обладать достаточно высоким входным сопротивлением. В качестве такого прибора нами был использован электрометр ИТН-7, изготовленный на базе динамического конденсатора. Внутреннее сопротивление этого прибора составляет  $\sim 10^{15}$  Ом, входное – определяется практически качеством изоляции клемм входа самого динамического конденсатора, переходного конденсатора и может достигать величины  $10^{16}$ – $10^{17}$  Ом. Электрометр обеспечивает диапазон измерений напряжений от  $5 \times 10^{-5}$  до 30 В, который перекрывается 11 пределами. Основная погрешность электрометра при измерении напряжения, выраженная в процентах от предела измерения, не превышает  $\pm 10\%$  на пределе  $3 \times 10^{-4}$  В,  $\pm 4\%$  на пределах  $1 \times 10^{-3}$  и  $3 \times 10^{-3}$  В и  $\pm 1.5\%$  на остальных пределах.

Установка по измерению значений компенсирующих напряжений вольта-цепей методом Кенрика состоит из стеклянной части, в которую входят ячейки для растворов и электроды-датчики; металлического ящика, который одновременно служит экраном и воздушным термостатом; регистрирующего прибора (электрометра ИТН-7) и системы подачи растворов. Чтобы устранить наводки со стороны внешних электромагнитных полей экран-термостат и все металлические части внутри него (штативы, держатели и т.п.) тщательно заземлили. Через верхнюю стенку внутрь термостата ввели хорошо экранированный кабель от высокоомного входа электрометра. Через него произошло подключение электродов к прибору. Стеклянная часть установки помещена внутрь термостата и (с целью электрической изоляции) закреплена на штативах с помощью фторопластовых держателей. Она изображена на рисунке.

Для проведения опыта в ячейку 1 через шлиф 5 загрузили  $\sim 200$  мл исследуемого раствора. Через отрезок в шлифе 5 ячейка с помощью шланга подключена к системе подачи сжатого воздуха, под давлением которого исследуемый раствор из ячейки 1 через трубку 10 поступает во фторопла-

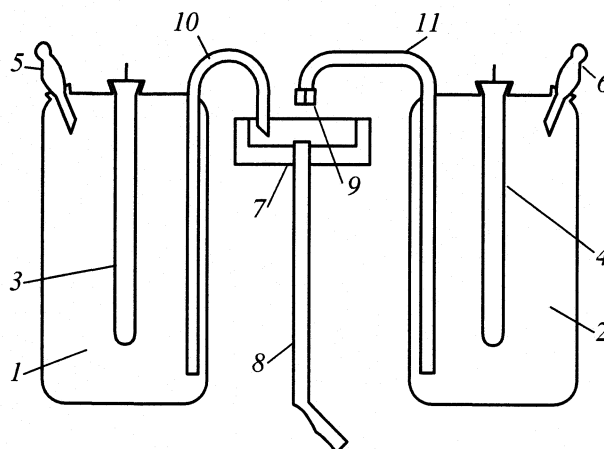


Схема стеклянной части установки по определению компенсирующих напряжений вольта-цепей методом Кенрика.

сттовую воронку 7. С помощью шлифа в ячейку помещен индикаторный электрод 3, который соединяет исследуемый раствор с заземленной клеммой электрометра. Через отверстие в дно воронки 7 вставлена трубка 8, которая закреплена специальным держателем. Длина вертикальной части трубки 130–140 мм, внутренний диаметр  $\sim 6$  мм. Нижний конец трубки отогнут под углом  $45^\circ$ , на изгибе имеется отверстие, через которое проходит струя раствора сравнения.

Исследуемый раствор во время опыта заполняет фторопластовую воронку и стекает по внутренним стенкам стеклянной трубки, полностью ее смачивая и образуя полый жидкостной цилиндр. Одновременно из сосуда 2 емкостью  $\sim 200$  мл через трубку 11 и капилляр 9 под давлением сжатого воздуха поступает раствор сравнения и течет по оси трубки 8. При этом исследуемый раствор и раствор сравнения образуют как бы две обкладки цилиндрического конденсатора. В пространстве между растворами, образующими цилиндрический конденсатор, возникает электрическое поле. При этом капли, на которые разбивается струя, вытекающая из капилляра 9, уносят с собой избыточный электрический заряд, в результате чего подвижная пластина динамического конденсатора электрометра заряжается и между его пластинами возникает разность потенциалов.

В качестве раствора сравнения использовали разбавленный раствор  $\text{NHal}$  ( $\text{Hal} - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) с концентрацией 0.05 моль/кг, который загружается в ячейку 2 через шлиф 6. Через отрезок в шлифе 6 ячейка подключена к системе подачи сжатого воздуха. С помощью шлифа в ячейку 2 помещен электрод сравнения 4, который соединен с сигнальной клеммой электрометра. При измерениях компенсирующих напряжений вольта-цепей следует уделять особое внимание чистоте внутрен-

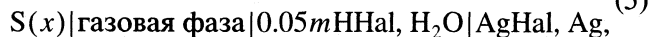
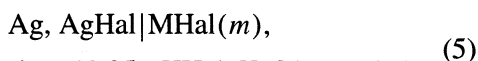
них стенок трубки 8. Для удаления загрязнений с внутренней поверхности трубки 8, которые могут привести к неполному смачиванию ее стенок стекающим исследуемым раствором, необходимо между измерениями хранить ее в хромовой смеси. Перед измерениями следует тщательно промыть трубку дистиллированной водой, а затем исследуемым раствором.

При подготовке к работе капилляр 9 и трубка 8 закрепляются так, чтобы струя раствора вытекала из капилляра строго вертикально и по оси трубки. Для проверки правильности работы электрометра и системы электродов перед началом серии измерений в сосуды 1 и 2 заливали один и тот же раствор сравнения, погружали два калиброванных хлорсеребряных электрода и измеряли компенсирующее напряжение вольта-цепи:

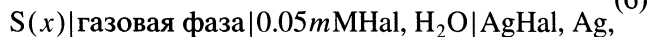
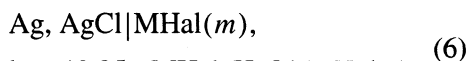


В идеальном случае оно должно равняться нулю. На практике наблюдается небольшое конечное значение напряжения (~0.1–0.5 мВ), которое Рэндлс [22] назвал потенциалом асимметрии. При последующих измерениях с исследуемыми растворами это значение принимали за начало отсчета.

Таким образом, методом вертикальной струи (метод Кенрика) измерены компенсирующие напряжения ( $\Delta V$ , В) вольта-цепи



где Hal – Cl, Br, I;  $m$  – моляльность электролита в интервале  $2.5 \times 10^{-3}$ – $5 \times 10^{-2}$  моль/кг растворителя; S – смешанный водно-органический растворитель;  $x$  – молярная доля неводного компонента в смешанном растворителе. На основании результатов измерений компенсирующих напряжений вольта-цепей (5) были рассчитаны значения компенсирующих цепей



т.е. во всех последующих расчетах использовались значения компенсирующих напряжений тех вольта-цепей, где в качестве раствора сравнения был взят раствор MHal (M – Na; Hal – Cl, Br, I) в воде концентрации 0.05 моль/кг растворителя.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения компенсирующих напряжений вольта-цепей (6) были использованы для расчета величины ( $\Delta_i$ ), которая представляет сумму двух слагаемых: разность стандартных потенциалов электрода, обратимого к исследуемому иону в воде и неводном растворителе ( $\Delta E_0$ ), и изменение

поверхностного потенциала ( $\Delta\chi_i$ ) на границе раздела неводный растворитель|газовая фаза|вода:

$$\Delta_i = \Delta E_0 \pm \Delta\chi(\text{H}_2\text{O} - \text{S}) \quad (7)$$

Разность компенсирующих напряжений цепи (6) в воде и неводном растворителе может быть связана с активностью ионов хлора, брома и йода в неводном растворителе и воде следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta V(\text{H}_2\text{O}) - \Delta V(\text{S}) &= E_0^{\text{H}_2\text{O}} - E_0^{\text{S}} + \\ &+ \theta \lg \frac{a_i^{\text{p}}(\text{H}_2\text{O})}{a_i^{\text{p}}(\text{S})} \pm \Delta\chi(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}), \end{aligned} \quad (8)$$

где  $E_0^{\text{H}_2\text{O}}$  и  $E_0^{\text{S}}$  – стандартные потенциалы электрода в воде и неводном растворителе,  $\Delta\chi(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S})$  – разность поверхностных потенциалов цепи (6). Обозначим

$$E_0^{\text{H}_2\text{O}} - E_0^{\text{S}} \pm \Delta\chi(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}) = \Delta_i, \quad (9)$$

тогда

$$\Delta V(\text{H}_2\text{O}) - \Delta V(\text{S}) = \Delta_i + \theta \lg \frac{a_i(\text{H}_2\text{O})}{a_i(\text{S})}. \quad (10)$$

Величины  $\Delta_i$  были определены графически как расстояния между прямыми  $\Delta V = f(-\lg m)$  при  $\lg m = 0$ . В этом случае делалось допущение, что  $\lg(a_i(\text{H}_2\text{O})/a_i(\text{S})) = 0$ , и тогда величина

$$\Delta V(\text{H}_2\text{O}) - \Delta V(\text{S}) = \Delta_i. \quad (11)$$

Значения  $\Delta_i$  были использованы для расчета реального первичного эффекта среды исследуемых индивидуальных ионов:

$$\lg \gamma_{0_i}^{\text{p}} = \Delta_i / \theta, \quad (12)$$

где  $\theta = 2.303RT/zF$ .

Реальный первичный эффект среды ионов натрия и калия был определен по соотношению:

$$\lg \gamma_{\text{OM}^+}^{\text{p}} = 2 \lg \gamma_{0_{\pm}} - \lg \gamma_{0\text{Hal}^-}^{\text{p}}, \quad (13)$$

где  $\lg \gamma_{0_{\pm}}$  – первичный эффект среды стехиометрической смеси ионов, значения которого определены на основе метода ЭДС цепей без переноса,  $\lg \gamma_{\text{OM}^+}^{\text{p}}$  – реальный первичный эффект среды ионов натрия и калия.

Существует несколько методов расчета химических первичных эффектов среды индивидуальных ионов. Метод расчета, который применен в данной работе, основан на использовании значений реальных первичных эффектов среды индивидуальных ионов и величины изменения поверхностного потенциала на границе раздела фаз –

$\Delta\chi$ . Известно, что реальный первичный эффект среды связан с химическим соотношением:

$$\lg \gamma_{0_i}^p = \lg \gamma_{0_i}^{\text{хим}} \pm \Delta\chi/\theta, \quad (14)$$

где  $\lg \gamma_{0_i}^{\text{хим}}$  – химический первичный эффект среды индивидуальных ионов.

Из (14) можно рассчитать значения  $\lg \gamma_{0_i}^{\text{хим}}$ , если известна величина  $\Delta\chi$ . Реальные нулевые коэффициенты активности ионов связаны с химическими соотношением (14). В этом случае (12) с учетом (14) преобразуется к виду:

$$\Delta_i = \theta \lg \gamma_{0_i}^{\text{хим}} \pm \Delta\chi. \quad (15)$$

Экстраполяция зависимости  $\Delta_i = f(X)$  на нулевую концентрацию неводного компонента позволяет определить величину  $\Delta\chi$ , на границе вода/фаза неводный растворитель. Применение этого метода для расчета величины  $\Delta\chi(\text{H}_2\text{O} - \text{S})$  предполагает следующие допущения: величины  $\theta \lg \gamma_{0_i}^{\text{хим}}$  при небольшом содержании неводного компонента малы; величина  $\Delta\chi(\text{H}_2\text{O} - \text{S})$  на границе раздела вода/фаза неводный растворитель, начиная с определенной концентрации неводного компонента, становится постоянной величиной. Используемые допущения имеют под собой реальную основу [23], что позволяет считать значения химических первичных эффектов среды исследуемых ионов вполне корректными величинами.

Значения реальных и химических энергий Гиббса переноса исследуемых ионов определялись по следующим соотношениям:

$$\Delta_{\text{tr}} G_i^{\circ, p} = 2.303 RT \lg \gamma_{0_i}^p, \quad (16)$$

$$\Delta_{\text{tr}} G_i^{\circ, \text{хим}} = 2.303 RT \lg \gamma_{0_i}^{\text{хим}}. \quad (17)$$

Точность определения указанных величин составила: для  $\lg \gamma_{0_i}^p$  и  $\lg \gamma_{0_i}^{\text{хим}} - 0.1$  и  $0.1$ , для  $\Delta_{\text{tr}} G_i^{\circ, p}$ ,  $\Delta_{\text{tr}} G_i^{\circ, \text{хим}} - 0.3$  и  $0.4$  кДж/моль, и  $\Delta\chi$  (ДМФ и ДМСО) –  $0.002$  В соответственно. Рассчитанные значения первичных эффектов среды, а также энергий Гиббса переноса исследуемых ионов приведены в табл. 1–4. Величины поверхностных потенциалов диметилформамида и диметилсульфоксида составили соответственно  $-0.434$  и  $-0.238$  В, что находится в удовлетворительном согласии с аналогичными величинами, полученными другими авторами [24–26].

Сольватация ионов в смешанных растворителях имеет целый ряд особенностей по сравнению с сольватацией в индивидуальных растворителях. При образовании бинарной смеси из индивидуальных растворителей значительно меняется ха-

**Таблица 1.** Экспериментальные значения реального первичного эффекта среды  $\lg \gamma_{0_i}^p$  исследуемых ионов при 298.15 К

$X_2$	ДМСО	ДМФ	ДМСО	ДМФ	ДМСО	ДМФ
	Cl <sup>-</sup>		Br <sup>-</sup>		I <sup>-</sup>	
0	0	0	0	0	0	0
0.08	–	–	–	–	–	–
0.10	6.19	9.36	6.22	9.57	7.17	10.27
0.12	–	–	–	–	–	–
0.16	–	–	–	–	–	–
0.18	–	–	–	–	–	–
0.20	6.49	9.51	6.56	9.97	7.31	10.47
0.30	6.73	9.69	6.97	10.20	7.49	10.66
0.40	7.05	9.85	7.29	10.62	7.75	10.80
0.50	7.31	10.15	7.54	10.78	7.95	10.98
0.60	7.54	10.42	7.87	10.89	8.14	11.17
0.70	7.68	10.53	7.98	11.17	8.81	11.39
0.80	7.93	10.64	8.49	11.42	9.08	11.51
0.90	8.22	10.73	8.86	11.66	9.34	11.69

**Таблица 2.** Экспериментальные значения химического первичного эффекта среды ( $\lg \gamma_{0_i}^{\text{хим}}$ ) исследуемых ионов при 298.15 К

$X_2$	ДМСО	ДМФ	ДМСО	ДМФ	ДМСО	ДМФ
	Cl <sup>-</sup>		Br <sup>-</sup>		I <sup>-</sup>	
0	0	0	0	0	0	0
0.08	–	–	–	–	–	–
0.10	0.5	0.3	0.2	0.4	2.1	0.5
0.12	–	–	–	–	–	–
0.16	–	–	–	–	–	–
0.18	–	–	–	–	–	–
0.20	2.2	1.5	2.1	2.7	2.9	3.1
0.30	3.6	2.6	4.3	4.0	3.9	4.2
0.40	5.4	3.5	6.1	6.4	5.4	6.7
0.50	6.9	5.2	7.5	7.4	6.6	7.8
0.60	8.2	6.7	9.4	7.9	7.6	8.3
0.70	9.0	7.4	10.0	9.6	11.5	10.2
0.80	10.4	7.9	12.9	11.0	13.0	11.9
0.90	12.1	8.5	15.1	12.4	14.5	12.9

рактер взаимодействия между компонентами, образующими данную систему. Изменение состава растворителя изменяет его свойства и сопровождается пересольватацией ионов, т.е. заменой в сольватной оболочке иона молекул одного компонента смешанного растворителя на молекулы

**Таблица 3.** Вычисленные из экспериментальных данных реальные энергии Гиббса переноса  $\Delta_{tr} G_i^{op}$  ( $i, H_2O \rightarrow S$ ), кДж/моль при 298.15 К

$X_2$	ДМСО	ДФ	ДМСО	ДФ	ДМСО	ДФ
	Cl <sup>-</sup>		Br <sup>-</sup>		I <sup>-</sup>	
0	0	0	0	0	0	0
0.08	-	-	-	-	-	-
0.10	35.3	53.4	35.3	54.6	40.9	58.6
0.12	-	-	-	-	-	-
0.16	-	-	-	-	-	-
0.18	-	-	-	-	-	-
0.20	37.0	54.3	37.4	56.9	41.7	59.8
0.30	38.4	55.3	39.8	58.2	42.8	60.8
0.40	40.2	56.2	41.6	60.6	44.2	61.6
0.50	41.7	57.9	43.0	61.5	45.4	62.7
0.60	43.0	59.4	44.5	62.2	46.4	63.7
0.70	43.8	60.1	45.6	63.8	50.3	64.9
0.80	45.2	60.7	48.4	65.2	51.8	65.7
0.90	46.9	61.2	50.6	66.5	53.3	66.7

**Таблица 4.** Вычисленные из экспериментальных данных химические энергии Гиббса переноса  $\Delta_{tr} G_i^{охм}$  ( $i, H_2O \rightarrow S$ ), кДж/моль при 298.15 К

$X_2$	ДМСО	ДФ	ДМСО	ДФ	ДМСО	ДФ
	Cl <sup>-</sup>		Br <sup>-</sup>		I <sup>-</sup>	
0	0	0	0	0	0	0
0.08	-	-	-	-	-	-
0.10	0.5	0.3	0.2	0.4	2.1	0.5
0.12	-	-	-	-	-	-
0.16	-	-	-	-	-	-
0.18	-	-	-	-	-	-
0.20	2.2	1.5	2.1	2.7	2.9	3.1
0.30	3.6	2.6	4.3	4.0	3.9	4.2
0.40	5.4	3.5	6.1	6.4	5.4	6.7
0.50	6.9	5.2	7.5	7.4	6.6	7.8
0.60	8.2	6.7	9.4	7.9	7.6	8.3
0.70	9.0	7.4	10.0	9.6	11.5	10.2
0.80	10.4	7.9	12.9	11.0	13.0	11.9
0.90	12.1	8.5	15.1	12.4	14.5	12.9

другого. При этом состав первой сольватной оболочки вокруг иона часто не совпадает с составом смешанного растворителя, т.е. имеет место селективная сольватация. В бинарном растворителе в первой сольватной оболочке иона, как правило, преобладает тот компонент растворителя, в котором изменение энергии Гиббса при сольватации иона имеет более отрицательное значение. Разумеется, что при исследовании процесса сольватации необходимо учитывать, с одной стороны, имеющие место при образовании бинарного растворителя структурные перестройки, оказывающие сильное влияние на сольватацию ионов, и влияние ионов на структуру возникающих при этом межмолекулярных комплексов, с другой.

Очевидно, что термодинамические характеристики пересольватации не дают возможности сколько-нибудь определенно судить о количественном составе смешанных сольватных оболочек. Однако термодинамические характеристики переноса индивидуальных ионов из одного растворителя в другой представляют большой интерес при изучении свойств растворов, так как дают возможность количественно сравнивать сольватирующие свойства растворителей и способность к сольватации различающихся по химической природе ионов. В табл. 1–4 приведены значения реальных и химических первичных эффектов среды, а также реальных и химических энергий Гиббса переноса ионов хлора, брома и иода в смесях воды с диметилформамидом и диметилсульфоксидом различного состава.

Анализ зависимостей  $\lg \gamma_{0,i}^p = f(X)$ , где  $X$  – содержание неводного компонента (табл. 1) показывает, что при малом содержании неводного растворителя изменение  $\lg \gamma_{0,i}^p$  происходит, в основном, за счет поверхностного фактора. В области, содержащей небольшое количество воды, основное изменение значений первичного эффекта среды для всех исследуемых ионов обусловлено объемным фактором. Поэтому при малом содержании органического компонента происходит резкое изменение значений  $\lg \gamma_{0,i}^p$ , а затем, начиная с определенной концентрации неводного компонента, при которой изменение поверхностного потенциала раствора на границе растворгазовая фаза становится постоянным, темп изменения  $\lg \gamma_{0,i}^p$  значительно уменьшается. Для систем вода–диметилформамид и вода–диметилсульфоксид постоянство поверхностного потенциала наступает при концентрации неводного компонента ~0.12 мол. доли, что подтверждается характером зависимостей поверхностного натяжения от состава исследуемых смесей [27]. Подобного рода предположение о взаимосвязи зависимости величин поверхностного потенциала и поверхностного натяжения от состава смешанного растворителя приводится в [28].

Положительные значения величин первичных эффектов среды ионов хлора, брома и иода, в отличие от аналогичных величин для катионов, имеющих отрицательные значения [29], находят свое



объяснение в изменении структуры поверхностного слоя на границе растворгазовая фаза. Поверхностно-активные молекулы ДМФ и ДМСО, адсорбируясь на поверхности воды, сообщают газовой фазе более отрицательный потенциал. Благодаря этому, образовавшийся двойной слой адсорбированных молекул неводных растворителей препятствует выходу анионов из раствора в газовую фазу через границу раздела фаз. При содержании органических компонентов выше 0.12 мол. доли, т.е. при той концентрации, при которой поверхностный потенциал раствора становится практически постоянной величиной, изменение  $\lg \gamma_{0,i}^p$  определяется объемным фактором. Поскольку величины этих изменений невелики, то и темп роста значений первичных эффектов среды для всех исследуемых ионов при увеличении содержания неводного компонента незначителен.

Химические и реальные первичные эффекты среды существенно различаются по физическому смыслу. Первые измеряются работой переноса одного моля  $i$ -го компонента (ионов) из стандартного состояния в растворителе сравнения в стандартное состояние в сравниваемом растворителе. Вторые из названных величин, кроме указанной работы переноса, включают работу по преодолению межфазной границы, характеризующейся определенным значением поверхностного потенциала. Поэтому определение ионных составляющих  $\lg \gamma_{0,i}^{\text{хим}}$  можно рассматривать как возможность рассчитать с минимальным количеством допущений химические ионные эффекты среды, что, в свою очередь, позволит получить наиболее объективную картину влияния изменения свойств растворителя на сольватацию индивидуальных ионов.

Как следует из приведенных в табл. 2 данных, для всех представленных систем значения  $\lg \gamma_{0,i}^{\text{хим}}$  положительны и увеличиваются с ростом концентрации неводного компонента. Это говорит о том, что исследуемые ионы лучше сольватированы водой, чем водно-органическим растворителем, что отчасти связано с уменьшением диэлектрической проницаемости водно-органической смеси и, как следствие, уменьшением электростатической составляющей энергии сольватации Гиббса.

Анализ данных, представленных в табл. 4, показывает, что величины  $\Delta_{\text{г}} G_i^{\text{о, хим}} (\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S})$  имеют положительные значения и растут при увеличении содержания неводного компонента, что подтверждает факт ослабления сольватации исследуемых ионов в водно-органических смесях по сравнению с водой. Анионы, способные образовывать с протондонорными растворителями водородные связи, в апротонных растворителях сольватируются слабо. По этой причине вытесне-

ние молекул воды из сольватных оболочек анионов молекулами апротонных растворителей сопровождается существенно положительными эффектами пересольватации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков А.Г., Корнышев А.А. // Электрохимия. 1985. Т. 21. В. 6. С. 814.
2. Маркин В.С., Волков А.Г. // Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 1353.
3. Popovich O. // Crit. Rev. Anal. Chem. 1970. V. 1. P. 73.
4. Parker A.J., Alexander R. // J. Amer. Soc. 1968. V. 95. P. 3313.
5. Cox B.G., Parker A.J. // Ibid. 1973. P. 402.
6. Marcus Y. Ion Solvation. N.Y.: Willey, 1985.
7. Kim Y.J. // Bull. Soc. Chem. Belg. 1968. V. 94. P. 435.
8. Stagert Y., Kamienska-Piotrowez E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1997. V. 93. P. 3463.
9. Coetzee J.E., Dollard W.J., Istone W.K. // J. Solut. Chem. 1991. V. 20. P. 957.
10. Farmer R.M., Sasaki Y., Popov A.Y. // Aust. J. Chem. 1983. V. 36. P. 1785.
11. Кришталик Л.И., Алпатова Н.М., Овсянникова Е.В. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 4. С. 436.
12. Плесков В.А. // Успехи химии. 1947. Т. 16. С. 254.
13. De Lidny C.L., Alfenaar M., Veen V.D. // Recuel Trav. Chim. 1968. V. 87. № 7. P. 585.
14. Alfenaar M. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 2200.
15. Strelow H. The Chemistry of Non-Aqueous Solvents / Ed. by J. Lagovski V. 1. N.Y.: Acad. Press, 1966. P. 120.
16. Gritzner G., Kuta J. // Pure Appl. Chem. 1984. V. 56. P. 461.
17. Кришталик Л.И., Алпатова Н.М., Овсянникова Е.В. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 4. С. 429.
18. Кришталик Л.И., Алпатова Н.М., Овсянникова Е.В. // Там же. 1995. Т. 31. № 8. С. 871.
19. Парфенюк В.И. Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2000.
20. Kenrick F.B. // Z. Phys. Chem. 1896. V. 19. H. 4. S. 625.
21. Фрумкин А.Н. // Труды хим. ин-та им. Карпова, 1924. Вып. 2. С. 106.
22. Randles J.E.B. // Disc. Faraday. 1957. V. 10. P. 194.
23. Парфенюк В.И. // Экспериментальные методы химии растворов: Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы. М.: Наука, 1997. С. 871.
24. Krishtalik L.I., Alpatova N.M., Ovsyannikova E.V. // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 329. P. 1.
25. Trasatti S. // Electrochim. Acta. 1987. V. 32. P. 843.
26. Iakuszewski B., Scholl H. // Ibid. 1972. V. 32. P. 1105.
27. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Иваново, 1988. 412 с.
28. Семенченко В.К., Исраилов И.У. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 8. № 12. С. 3082.
29. Парфенюк В.И., Чанкина Т.И. // Там же. 1996. Т. 70. № 7. С. 1330.

ВЛИЯНИЕ ЧИСЕЛ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ДВИЖЕНИЙ ПО ДАННЫМ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ

© 2002 г. Н. А. Мельниченко, А. В. Бажанов, А. С. Куприянов

*Дальневосточный государственный университет, Владивосток**E-mail: melnich@geo.dvgu.ru*

Поступила в редакцию 05.04.2001 г.

Представлены результаты обработки температурных зависимостей скорости спин-решеточной релаксации на протонах для некоторых водных растворов электролитов полумолярной концентрации с использованием аппроксимирующей функции в виде суммы трех экспонент. Предположено, что энергии активации  $E_i$  характеризуют движение молекул воды в различных областях структуры раствора. Показана возможность раздельного определения энергий активации молекулярных движений в области ближней и дальней гидратации для различных подструктур раствора под влиянием ионов. Дано полуколичественное описание обнаруженных изменений  $E_i$  для различных ионов.

Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ( $1/T_1$ ) на протонах в чистой воде изучались многими исследователями [1–8]. Однако в литературе практически не содержится сведений о результатах измерений зависимостей  $1/T_1$  от температуры в расширенных температурных пределах и их обработки аппроксимирующими функциями для водных растворов электролитов. Зависимость  $1/T_1$  от  $T$  в чистой воде аппроксимируют, как правило, суммой двух экспонент:

$$1/T_1 = A_1 \exp(E_1/RT) + A_2 \exp(E_2/RT), \quad (1)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  – энергии активации молекулярных движений для низко- и высокотемпературного диапазонов. Правомочность использования такой аппроксимации обусловлена суммарным влиянием на параметры молекулярных движений сильно- ( $E_1$ ) и слабосвязанных молекул воды ( $E_2$ ).

В водных растворах диамагнитных солей, согласно теории ЯМР, скорость спин-решеточной релаксации можно выразить в виде [9–11]:

$$1/T_1 = \sum_n A_n J_n(\omega_n), \quad (2)$$

где величина  $A_n$  пропорциональна квадрату энергии взаимодействия резонирующих ядер с окружением;  $J_n(\omega_n)$  – спектральные плотности для флуктуаций взаимодействия вследствие теплового движения частиц в окрестности ядра;  $\omega_n$  – частоты переходов для релаксационных процессов.

Если наличие двух структур в чистой воде приводит к тому, что зависимость  $1/T_1$  от  $T$  наилучшим образом описывается функцией (1), то образование гидратных оболочек в водных растворах диамагнитных солей, появление возмущенной вли-

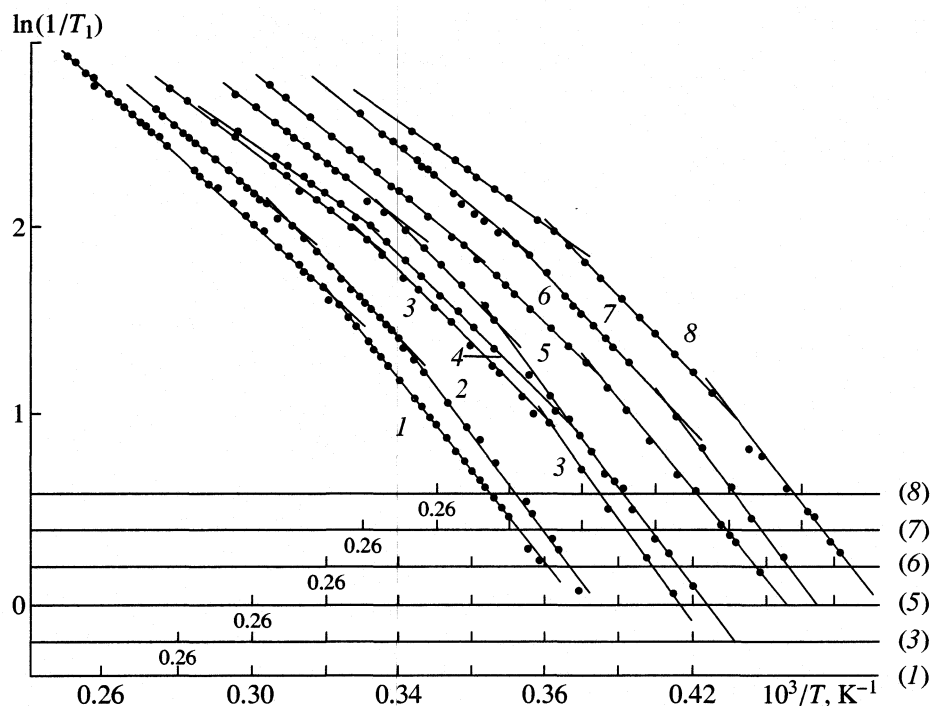
янием ионов подструктуры и присутствие зоны свободной воды приведут к появлению дополнительных слагаемых в выражении (1). Учитывая, что основным механизмом релаксации протонов в водных растворах диамагнитных солей, не содержащих растворенного парамагнитного кислоты и парамагнитных ионов, является прямое диполь-дипольное взаимодействие, а спин-вращательное взаимодействие мало, мы рассматриваем первое приближение зависимости  $1/T_1$  от  $T$ , представляемое в виде суммы трех экспонент:

$$1/T_1 = A_1 \exp(E_1/RT) + A_2 \exp(E_2/RT) + A_3 \exp(E_3/RT). \quad (3)$$

В работе представлены результаты измерений температурной зависимости  $1/T_1$  на протонах и их обработки по методу наименьших квадратов для некоторых водных растворов диамагнитных солей полумолярной концентрации и сделана попытка проанализировать полученные результаты. Выбор указанной концентрации обусловлен тем, что в этом случае отсутствует полное связывание молекул воды ионами, и в растворе должны присутствовать области свободной воды.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения температурных зависимостей  $1/T_1$  на протонах производились на когерентном импульсном спектрометре ЯМР, изготовленном Н.А. Мельниченко, с протонной стабилизацией резонансных условий на частоте 13.52 МГц. Погрешность определения  $T_1$  составляла  $\approx 1\%$  ( $\alpha = 0.95$ ). Температурные пределы – от 16 до 120°C – с дискретностью изменения  $T$  от 0.5 до 1.5 К. Погреш-



Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации в воде (1) и водных растворах электролитов (2 – NaCl, 3 – NaBr, 4 – KCl, 5 – MgCl<sub>2</sub>, 6 – MgSO<sub>4</sub>, 7 – CaCl<sub>2</sub>, 8 – NaHCO<sub>3</sub>).

ность установки, стабилизации и измерения температуры 0,1 К с той же доверительной вероятностью. Неоднородность температуры вдоль образца устранялась встречным обдувом ампулы теплоносителем (пары азота и воздуха). Растворы готовились из солей марки “х.ч.” и “ч.д.а.” весовым способом при комнатной температуре. Для устранения влияния парамагнитного кислорода, значительно укорачивающего времена релаксации, использовалась стандартная и в то же время наиболее точная по сравнению с кипячением, процедура: замораживание–вакуумирование–размораживание с многократным повторением цикла и последующим запаиванием ампулы.

Для получения начального приближения оцениваемых параметров в данной работе использовалась одноэкспоненциальная модель на участках, где моделируемая зависимость в первом приближении может быть заменена линейной функцией (см. рисунок). Полученные при этом результаты можно использовать как начальные значения искомым параметров, например, в итерационных процедурах нелинейного программирования, минимизирующих критерий метода наименьших квадратов.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке представлены результаты измерений температурных зависимостей  $1/T_1$  для семи

**Таблица 1.** Параметры уравнения (3) в одноэкспоненциальном приближении по участкам для различных растворов ( $A_i$ , с<sup>-1</sup>;  $E_i = 8.3144 \times 10^4 E'_i$ , Дж/(моль К))

Соль	$A_1 \times 10^{-5}$	$E'_1$	$A_2 \times 10^{-4}$	$E'_2$	$A_3 \times 10^{-4}$	$E'_3$
NaCl	2.0	2.8	1.6	2.2	6.4	1.8
KCl	7.1	2.4	7.1	1.8	0.1	1.5
NaBr	2.1	2.6	5.9	1.8	0.1	1.6
MgCl <sub>2</sub>	8.0	2.4	3.6	2.0	9.1	1.7
CaCl <sub>2</sub>	5.2	2.6	6.4	1.8	0.1	1.6
NaHCO <sub>3</sub>	1.2	2.3	4.9	1.9	0.3	1.4
MgSO <sub>4</sub>	41.7	2.0	9.0	1.7	0.05	0.3
H <sub>2</sub> O	4.0	2.6	8.6	1.8	–	–

различных растворов солей с концентрацией 0.5 М и чистой воды в качестве эталона сравнения, а в табл. 1 – результаты оценки параметров зависимости (3) в одноэкспоненциальном приближении по участкам. На всех графиках выделены три линейных участка, кроме зависимости для чистой воды, где выделены два линейных участка. На этих участках использовалось одноэкспоненциальное приближение без учета вклада других слагаемых.

Изменение энергий активации  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  в исследованных растворах в целом соответствует подразделению ионов по гидратационной способности и степени воздействия на структуру воды в свете представлений О.Я. Самойлова [12]. Ряд катионов указанных солей в порядке возрастания степени воздействия можно представить следующим образом:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , анионов:  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ .

Величины  $E_1$  и  $E_2$  для всех исследованных растворов, за исключением  $NaCl$ , меньше, чем для чистой воды, а их изменение соответствует параметру  $R$ , включающему в себя собственные размеры ионов и их радиусы экранирования [13]. Следует обратить внимание на то, что суммарное воздействие ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$  на структуру воды увеличивает энергию активации молекулярных движений. Это свидетельствует об образовании достаточно прочных гидратных оболочек ионов  $Na^+$ , обладающих высокой степенью симметрии, и соответствует выводам работы [14]. Отрицательно гидратированный ион  $K^+$  значительно уменьшает высоту потенциального барьера для молекулярных переориентаций в низкотемпературной области с сильными водородными связями и практически не изменяет ее в высокотемпературной области со слабыми Н-связями. При этом величина  $E_2$ , которая, по-видимому, ответственна за область с возмущенной структурой для ионов  $Cl^-$  и  $Br^-$ , примерно одинакова. Величина  $E_3$ , характеризующая высокотемпературный диапазон в ряду 1 : 1-электролитов, наименьшая для  $KCl$  и примерно одинакова для 2 : 1-электролитов.

Двухвалентные катионы и многоатомные анионы значительно уменьшают энергию активации, особенно в высокотемпературной области, что подтверждает дальнедействующий характер влияния растворенного вещества на состояние свободной воды, обоснованный Гуриковым [15]. Следовательно, наличие в растворе двухзарядных катионов и многоатомных анионов приводит к значительному уменьшению доли свободной воды, как в низко-, так и в высокотемпературной областях. “Температурная инверсия” знака гидратации, о которой упоминается в работе [16], не наблюдается. Как показывает сравнение энергий активации для растворов  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$  и  $KBr$ , гидратация ионов в растворе существенно зависит от свойств противоиона, что согласуется

с выводами работы [13] и противоречит гипотезе о преимущественном влиянии катионов на структуру раствора. Если учесть, что концентрация всех растворов не достигает предела, при котором начинается конкуренция между ионами за обладание молекулами воды, то наибольшие изменения  $E_3$ , по-видимому, свидетельствуют о том, что отрицательная гидратация проявляется в большей степени в области дальнего взаимодействия ионов с молекулами воды по сравнению с ближней.

Следует учесть, что приведенные оценки энергий активации молекулярных движений характеризуют не только высоту потенциального барьера для молекулярных переориентаций вследствие трансляционных и вращательных движений, но и изменение количества молекул воды в различных структурах. При фиксированной температуре и наличии в растворе трех структур с различными параметрами молекулярных движений измеряемую скорость релаксации можно представить в следующем виде:

$$1/T_{\text{dip}} = P_r/T_{1r} + P_b/P_{1b} + P_c/P_{1c}, \quad (4)$$

где  $P_r$ ,  $P_b$  и  $P_c$  – относительные доли резонирующих протонов в области ближней, дальней гидратации и в невозмущенной структуре,  $\sum P_i = 1$ .

Величины предэкспоненциальных множителей в (3) должны меняться с температурой подобно количеству молекул воды в различных структурах. С учетом этого уравнение (3) можно переписать в следующем виде:

$$1/T_{\text{dip}} = A_1' P_r \exp(E_1/RT) + A_2' P_b \exp(E_2/RT) + A_3' P_c \exp(E_3/RT). \quad (5)$$

Для интерпретации выражения (5) необходима информация о температурной зависимости относительного количества молекул в различных структурах. Можно предположить, что в области ближней гидратации, особенно в первых гидратных оболочках число молекул мало зависит от температуры. Доля молекул воды со слабыми связями увеличивается с ростом температуры. Поэтому выражение (5) можно приближенно записать в виде

$$1/T_1 = A_1'' \exp(\alpha_1/RT) \exp(E_1/RT) + A_2'' \exp(\alpha_2/RT) \exp(E_2/RT) + A_3'' \exp(\alpha_3/RT) \exp(E_3/RT). \quad (6)$$

В данном выражении  $\alpha_i$  одновременно характеризуют температурную зависимость концентраций молекул воды в различных структурах и результат изменения  $E_i$ .

В табл. 2 приведено относительное количество молекул воды в гидратных оболочках некото-

**Таблица 2.** Относительное количество молекул воды в гидратных оболочках ионов

Ион	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_{\Sigma}$
Cl <sup>-</sup>	4	—	—	4
Na <sup>+</sup>	6	12	—	18
Mg <sup>2+</sup>	6	12	36	54
Ca <sup>2+</sup>	6	12	—	18
K <sup>+</sup>	8	16	—	24

рых ионов, заимствованное из [17, 18]. Обращает на себя внимание корреляция с погрешностью  $\approx 5\%$  между соотношением  $E_1/E_3$  и  $n_2/n_1$  для ионов с двумя гидратными оболочками и  $n_3/n_1$  для ионов с тремя оболочками, свидетельствующая в пользу наших предположений о связи энергий активации с подструктурами раствора.

Ввиду того, что в данной работе использовалось одноэкспоненциальное приближение по участкам, изменение величин предэкспоненциальных коэффициентов  $A_i$  в зависимости от структуры раствора не обсуждалось.

Более полные сведения о характере воздействия различных ионов на параметры молекулярных движений можно получить, анализируя температурные зависимости  $1/T_1$  при различных концентрациях солей с аппроксимацией зависимостью (3) во всем интервале температур.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hausser R. // Z. Naturforsch. 1963. В. 18. S. 1143.
2. Smith D.W.G., Powles J.G. // Mol. Phys. 1966. V. 10. P. 451.
3. Hindman J.C., Suirmickas A., Wood M. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 1517.
4. Jonas J., De Fries T., Wilbur D.J. // Ibid. 1976. V. 65. P. 582.
5. Hindman J.C. // Ibid. 1974. V. 60. P. 4483.
6. Lang E.W., Ludeman H.D. // Ibid. 1977. V. 67. P. 718.
7. Мельниченко Н.А., Чижик В.И. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. С. 76.
8. Манк В.В., Любовька Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев: Наук. думка, 1988.
9. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Мир, 1963. 551 с.
10. Слехтер И. Основы теории магнитного резонанса. 2-е изд., пересмотр., доп. и исправл. М.: Мир, 1981. 448 с.
11. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. Л.: Наука, 1991. 254 с.
12. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Наука, 1957. 252 с.
13. Аллахвердов Г.Р. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1828.
14. Чижик В.И., Подкорытов И.С., Кайконен А.П. // Там же. 1996. Т. 70. № 7. С. 457.
15. Гуриков Ю.В. // Журн. структур. химии. 1984. Т. 58. № 2. С. 358.
16. Севрюгин В.А., Загайнов В.М., Каширин Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 70. № 8. С. 1412.
17. Чижик В.И., Хрипун Н.К. // Ядерный магнитный резонанс. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. Вып. 2. С. 93.
18. Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972. 492 с.

ВЯЗКОСТЬ, СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА И ОСОБЕННОСТИ  
СТРУКТУРЫ В СИСТЕМЕ ВОДА–ИЗОПРОПАНОЛ–АЦЕТОН© 2002 г. **Г. М. Дакар**, **О. В. Гринева***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

Поступила в редакцию 05.07.2001 г.

Измерены плотность, вязкость и скорость ультразвука в тройной системе вода–изопропанол–ацетон в интервале температур 20–35°C; полученные результаты использованы для расчета адиабатической сжимаемости ( $\beta_s$ ) и эффективной энтропии активации вязкого течения ( $\Delta S^\ddagger$ ). Обнаружено, что вязкость растворов при фиксированной температуре и определенной концентрации изопропанола остается постоянной при увеличении концентрации ацетона от нуля до величины мольной доли ~0.06. Выявлены интересные особенности концентрационных и температурных зависимостей  $\beta_s$  и  $\Delta S^\ddagger$ , которые объяснены на основе явления гидрофобной гидратации в области малых концентраций неэлектролитов, приводящего к образованию клатратоподобных структур. Показано, что в тройной системе сосуществуют структуры, характерные для разбавленных водных растворов каждого из неэлектролитов, и они устойчивы при больших добавках хлорида натрия (до 2 моль/кг).

Водные системы с двумя неэлектролитами исследованы сравнительно мало. Выполненные ранее работы посвящены, главным образом, фазовым равновесиям; вопрос о структурных особенностях тройных систем в области малых концентраций неэлектролитов в них не ставится.

Нами [1] была изучена система вода–2-бутанол–ацетон, и найдено, что характер концентрационных и температурных зависимостей адиабатической сжимаемости ( $\beta_s$ ) и эффективной энтропии активации вязкого течения ( $\Delta S^\ddagger$ ) в тройной системе вода–2-бутанол–ацетон такой же, как и в случае бинарных систем вода–2-бутанол и вода–ацетон. Так, энтропия активации вязкого течения при увеличении концентрации неэлектролитов возрастает и достигает максимального значения в области малых концентраций неэлектролитов. Это свидетельствует об увеличении степени упорядоченности в растворах, и, согласно нашим представлениям, может быть объяснено образованием клатратоподобной структуры в водных растворах неэлектролитов.

При фиксированной концентрации одного неэлектролита (А) изотермы адиабатической сжимаемости (зависимости  $\beta_s$  от концентрации второго неэлектролита (В)) пересекаются в области малых концентраций в одной общей точке – точке инверсии. Было обнаружено, что состав в точке инверсии тройной системы  $H_2O$ –А–В и составы в точках инверсии бинарных систем  $H_2O$ –А и  $H_2O$ –В связаны между собой соотношением:

$$x_{H_2O} = [(1 - x_{inv}^A)/x_{inv}^A]x_A + [(1 - x_{inv}^B)/x_{inv}^B]x_B, \quad (1)$$

где  $x_{H_2O}$ ,  $x_A$  и  $x_B$  – мольные доли компонентов в точке инверсии тройной системы,  $x_{inv}^A$  и  $x_{inv}^B$  – мольные доли неэлектролитов А и В в точках инверсии бинарных систем  $H_2O$ –А и  $H_2O$ –В. На этом основании в [1] был сделан вывод о том, что в исследованной тройной системе образуются и сосуществуют две разные клатратоподобные структуры.

Для проверки и обобщения сделанных в [1] выводов было осуществлено экспериментальное исследование системы вода–изопропанол–ацетон, результаты которого представлены в настоящей работе. Выбор этой системы обусловлен тем, что, согласно ранее полученным данным [2–3], в разбавленных водных растворах каждого из неэлектролитов, составляющих изученную систему, образуются клатратоподобные структуры. Число молекул воды, приходящихся в этих структурах на одну молекулу неэлектролита, близко к 16 в случае ацетона ( $x_{inv} \approx 0.06$ ) [2] и 24 в случае изопропанола ( $x_{inv} \approx 0.04$ ) [3].

Полученные значения плотности, вязкости и скорости ультразвука приведены в табл. 1. По методике, изложенной в [1], на основе этих данных были рассчитаны величины адиабатической сжимаемости и эффективной энтропии активации вязкого течения  $\Delta S^\ddagger$  в интервалах температур 293.15–298.15, 298.15–303.15 и 303.15–308.15 К. Графики зависимости  $\beta_s$  от концентрации представлены на рис. 1–4, концентрационные зависимости  $\Delta S^\ddagger$  изображены на рис. 5.

**Таблица 1.** Плотность ( $\rho \times 10^{-3}$ , кг/м<sup>3</sup>), динамическая вязкость ( $\eta \times 10^3$ , Па с) и скорость ультразвука ( $v$ , м/с) в системе H<sub>2</sub>O–изопропанол–ацетон ( $x_2$  и  $x_3$  – мольные доли изопропанола и ацетона соответственно)

$x_2$	293.15 K			298.15 K			303.15 K			308.15 K		
	$\rho$	$\eta$	$v$	$\rho$	$\eta$	$v$	$\rho$	$\eta$	$v$	$\rho$	$\eta$	$v$
$x_3 = 0.01$												
0.000	0.9940	1.089	1504	0.9927	0.962	1520	0.9910	0.858	1526	0.9888	0.771	1528
0.005	0.9913	1.163	1519	0.9899	1.021	1531	0.9884	0.904	1537	0.9856	0.809	1538
0.010	0.9887	1.261	1535	0.9872	1.096	1544	0.9854	0.964	1550	0.9829	0.860	1556
0.015	0.9865	1.351	1548	0.9851	1.170	1558	0.9832	1.026	1566	0.9806	0.912	1571
0.020	0.9843	1.435	1565	0.9827	1.240	1573	0.9811	1.084	1578	0.9781	0.960	1585
0.030	0.9807	1.653	1587	0.9790	1.412	1592	0.9770	1.224	1598	0.9740	1.070	1604
0.040	0.9767	1.884	1610	0.9748	1.587	1607	0.9728	1.357	1605	0.9693	1.178	1604
0.060	0.9700	2.320	1628	0.9673	1.918	1620	0.9647	1.611	1614	0.9610	1.373	1599
0.100	0.9542	2.985	1603	0.9507	2.436	1586	0.9473	2.022	1576	0.9427	1.699	1556
0.150	0.9336	3.406	1533	0.9295	2.769	1516	0.9259	2.294	1502	0.9210	1.922	1484
$x_3 = 0.02$												
0.000	0.9899	1.152	1524	0.9884	1.012	1537	0.9868	0.898	1546	0.9839	0.805	1552
0.005	0.9875	1.244	1544	0.9861	1.088	1550	0.9843	0.958	1554	0.9815	0.854	1566
0.010	0.9853	1.329	1554	0.9838	1.152	1559	0.9816	1.011	1565	0.9789	0.900	1571
0.020	0.9812	1.503	1573	0.9792	1.292	1580	0.9775	1.126	1583	0.9743	0.993	1587
0.030	0.9783	1.714	1589	0.9764	1.461	1590	0.9742	1.263	1592	0.9711	1.103	1592
0.040	0.9736	1.896	1606	0.9715	1.600	1600	0.9692	1.375	1594	0.9657	1.196	1593
0.060	0.9667	2.292	1624	0.9640	1.905	1612	0.9611	1.605	1607	0.9572	1.369	1591
0.100	0.9512	2.884	1592	0.9477	2.360	1578	0.9441	1.968	1568	0.9396	1.660	1562
0.150	0.9311	3.259	1528	0.9270	2.662	1513	0.9232	2.212	1502	0.9186	1.862	1486
0.200	0.9130	3.419	1465	0.9087	2.805	1448	0.9047	2.332	1439	0.8999	1.969	1424
$x_3 = 0.04$												
0.000	0.9828	1.306	1553	0.9807	1.142	1560	0.9788	1.007	1565	0.9755	0.900	1572
0.010	0.9786	1.490	1572	0.9764	1.286	1576	0.9742	1.123	1579	0.9710	0.995	1582
0.020	0.9747	1.630	1592	0.9725	1.396	1590	0.9702	1.213	1589	0.9665	1.064	1589
0.040	0.9675	1.973	1607	0.9648	1.658	1606	0.9622	1.420	1602	0.9581	1.227	1592
0.060	0.9602	2.282	1611	0.9572	1.900	1598	0.9540	1.612	1592	0.9498	1.376	1585
0.100	0.9444	2.728	1586	0.9416	2.252	1563	0.9370	1.891	1550	0.9322	1.604	1534
0.150	0.9252	3.046	1526	0.9220	2.505	1499	0.9173	2.096	1480	0.9122	1.777	1476
0.200	0.9077	3.167	1460	0.9042	2.616	1450	0.8992	2.193	1431	0.8942	1.862	1412
$x_3 = 0.06$												
0.000	0.9765	1.426	1575	0.9742	1.238	1576	0.9718	1.083	1577	0.9682	0.959	1580
0.010	0.9727	1.566	1593	0.9700	1.344	1592	0.9674	1.171	1590	0.9638	1.029	1588
0.020	0.9675	1.728	1601	0.9651	1.468	1597	0.9620	1.271	1595	0.9587	1.109	1592
0.040	0.9610	2.002	1600	0.9579	1.680	1595	0.9548	1.439	1591	0.9517	1.247	1586
0.060	0.9536	2.252	1588	0.9502	1.880	1583	0.9469	1.598	1578	0.9435	1.375	1570
0.100	0.9381	2.565	1551	0.9344	2.133	1545	0.9306	1.801	1536	0.9259	1.538	1520
0.150	0.9195	2.809	1502	0.9155	2.334	1490	0.9115	1.969	1478	0.9066	1.679	1450
0.200	0.9028	2.906	1455	0.8986	2.421	1433	0.8944	2.044	1420	0.8894	1.748	1389
$x_3 = 0.10$												
0.000	0.9634	1.547	1595	0.9606	1.342	1593	0.9575	1.173	1592	0.9535	1.034	1590
0.010	0.9602	1.656	1596	0.9572	1.432	1594	0.9541	1.246	1593	0.9498	1.092	1587
0.020	0.9559	1.754	1593	0.9526	1.508	1594	0.9490	1.306	1588	0.9447	1.139	1582
0.040	0.9482	1.956	1590	0.9447	1.663	1580	0.9412	1.429	1572	0.9363	1.239	1562
0.060	0.9411	2.102	1574	0.9372	1.779	1555	0.9333	1.523	1547	0.9287	1.316	1535
0.100	0.9257	2.309	1527	0.9218	1.944	1511	0.9178	1.660	1502	0.9128	1.429	1487
0.150	0.9082	2.429	1472	0.9043	2.051	1451	0.9002	1.752	1440	0.8947	1.506	1425
0.200	0.8926	2.460	1422	0.8885	2.080	1408	0.8843	1.781	1394	0.8791	1.532	1377

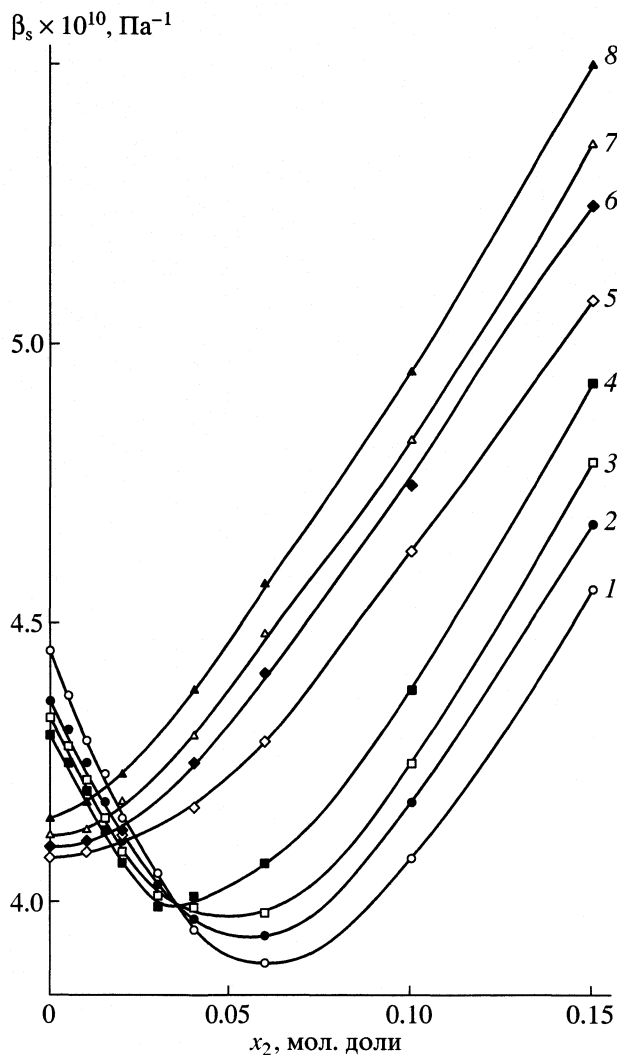


Рис. 1. Изотермы адиабатической сжимаемости ( $\beta_s$ ) для системы вода–изопропанол–ацетон как функции концентрации изопропанола ( $x_2$ ) при значениях мольной доли ацетона 0.01 (1–4) и 0.10 (5–8) и температурах 293.15 (1, 5), 298.15 (2, 6), 303.15 (3, 7) и 308.15 К (4, 8).

Из рис. 1 видно, что при мольной доле ацетона  $x_3 = 0.01$  изотермы адиабатической сжимаемости ( $\beta_s$ ) тройной системы (кривые 1–4) пересекаются в одной общей точке (точке инверсии) при  $x_2 \approx 0.035$ . При концентрации изопропанола выше этого значения температурный коэффициент сжимаемости  $(\partial\beta_s/\partial T)_x$  становится положительным, но при этом уменьшение  $\beta_s$  продолжается до достижения определенного минимума, положение которого с повышением температуры смещается в сторону меньших значений  $x_2$ . Таким образом, при  $x_3 = 0.01$  исследуемая тройная система имеет точку инверсии при следующем составе:

$$x_3 = 0.010, \quad x_2 \approx 0.035, \quad x_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.955.$$

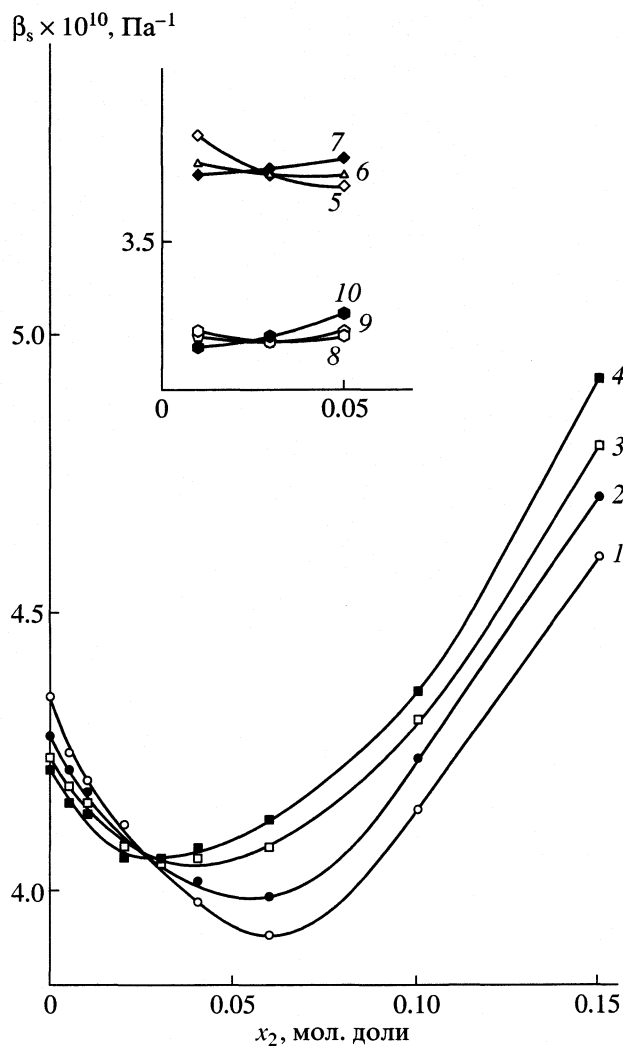


Рис. 2. Изотермы адиабатической сжимаемости ( $\beta_s$ ) для системы вода–изопропанол–ацетон–NaCl как функции концентрации изопропанола ( $x_2$ ) при значениях мольной доли ацетона 0.02, моляльности соли, равной 0 (1–4), 1 (5–7), 2 (8–10), и температурах 293.15 (1, 5, 8), 298.15 (2, 6, 9), 303.15 (3, 7, 10) и 308.15 К (4).

Аналогичная картина наблюдается при мольной доле ацетона 0.02 (рис. 2) и 0.04 (рис. 3), причем с ростом значения заданной концентрации ацетона положение точки инверсии смещается в сторону меньших концентраций изопропанола. Так, при  $x_3 = 0.02$  (рис. 2) тройная система имеет в точке инверсии следующий состав:

$$x_3 = 0.02, \quad x_2 \approx 0.03, \quad x_1 \approx 0.95,$$

а при  $x_3 = 0.04$  (рис. 3) состав системы в новой точке инверсии становится

$$x_3 = 0.04, \quad x_2 \approx 0.012, \quad x_1 \approx 0.948.$$

Нетрудно проверить, что в пределах экспериментальных погрешностей приведенные выше составы тройной системы в точках инверсии удовле-



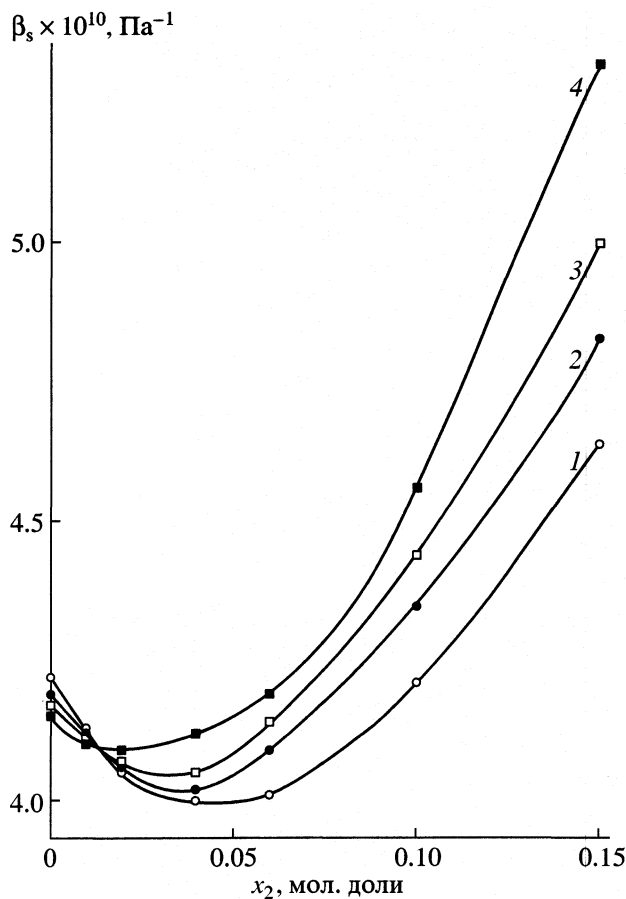


Рис. 3. Изотермы адиабатической сжимаемости ( $\beta_s$ ) для системы вода–изопропанол–ацетон при значении мольной доли ацетона 0.04. Обозначения см. рис. 1.

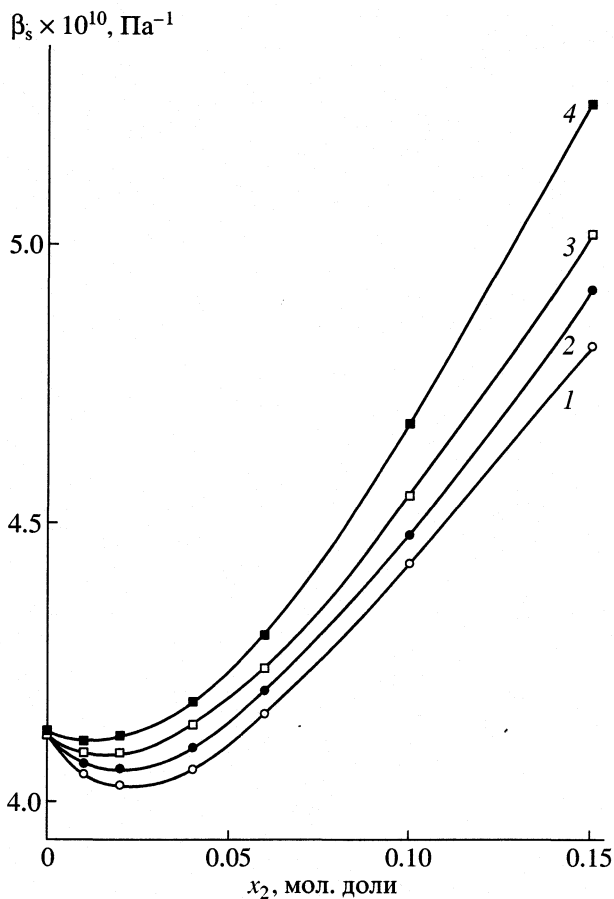


Рис. 4. Изотермы адиабатической сжимаемости ( $\beta_s$ ) для системы вода–изопропанол–ацетон при значении мольной доли ацетона 0.06. Обозначения см. рис. 1.

творяют соотношению (1) при замене  $x_{inv}^A$  и  $x_{inv}^B$  на соответствующие ацетону и изопропанолу значения 0.06 и 0.04.

При  $x_3 = 0.06$  (рис. 4) изотермы  $\beta_s$  тройной системы исходят из одной точки на оси ординат ( $x_2 = 0$ ), которая отвечает точке инверсии  $\beta_s$  бинарной системы вода–ацетон, а при  $x_3 = 0.10$  (рис. 1, кривые 5–8) изотермы  $\beta_s$  тройной системы больше не имеют общей точки. В последнем случае при заданном составе системы значение  $\beta_s$  с ростом температуры монотонно увеличивается, что указывает на уменьшение жесткости структуры молекулярных образований в растворе; определяющим в изменении  $\beta_s$  становится не структурный, а тепловой фактор.

В [1] было отмечено, что соотношение (1) выражает баланс воды в тройной системе: в точке инверсии все молекулы воды участвуют в образовании клатратоподобных структур, характерных для разбавленных водных растворов каждого неэлектролита. Это означает, что в системе вода–изопропанол–ацетон молекулы ацетона и изопропанола формируют отдельные клатратоподобные

структуры в области малых концентраций, которые сосуществуют вплоть до точки инверсии системы (аддитивность клатратообразования). С другой стороны, можно предположить, что образуются и смешанные клатратоподобные структуры, но при этом сохраняется количественное отношение молекул воды к молекулам каждого неэлектролита, что указывает на устойчивость этих структур.

Для испытания клатратоподобных структур “на прочность” было изучено влияние добавок хлорида натрия на положение точки инверсии. С этой целью были измерены плотность и скорость звука для ряда четырехкомпонентных растворов вода–изопропанол–ацетон–хлорид натрия (табл. 2) и рассчитаны значения адиабатической сжимаемости. Концентрация соли составляла 1 и 2 моль/кг, при этом за основу были взяты три раствора следующего состава:

$$x_3 = 0.02, \quad x_2 = 0.01, \quad x_{H_2O} = 0.97; \quad (I)$$

$$x_3 = 0.02, \quad x_2 = 0.03, \quad x_{H_2O} = 0.95; \quad (II)$$

$$x_3 = 0.02, \quad x_2 = 0.05, \quad x_{H_2O} = 0.93. \quad (III)$$

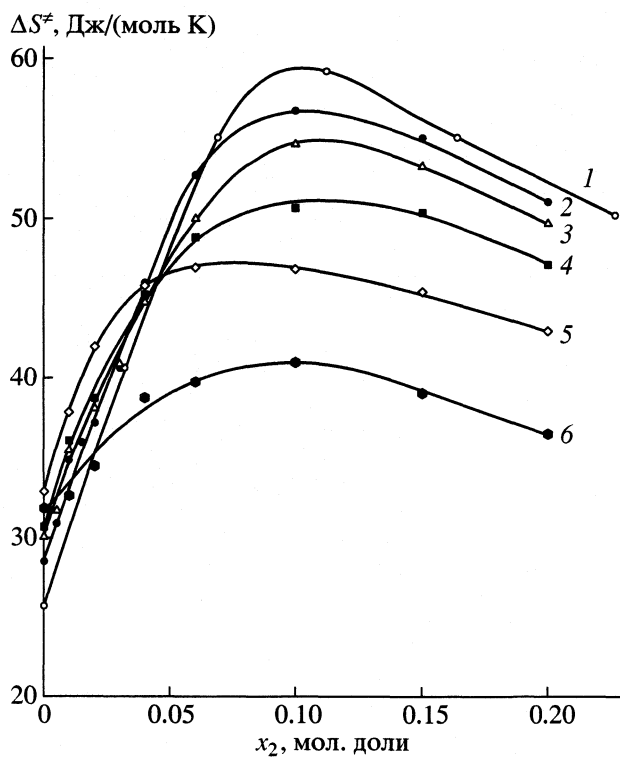


Рис. 5. Зависимость энтропии активации вязкого течения ( $\Delta S^\ddagger$ ), рассчитанной в интервале температур 293.15–298.15 К для системы вода–изопропанол–ацетон, от концентрации изопропанола ( $x_2$ ) при значениях мольной доли ацетона 0 (1 – по данным [4]), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.04 (4), 0.06 (5) и 0.10 (6).

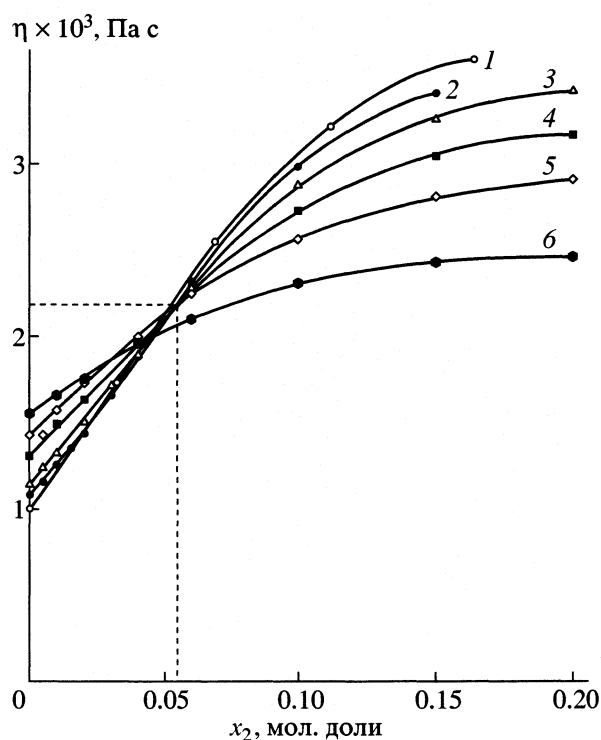


Рис. 6. Зависимость динамической вязкости ( $\eta$ ) в системе вода–изопропанол–ацетон от концентрации изопропанола ( $x_2$ ) при 293.15 К и разных значениях мольной доли ацетона. Обозначения см. рис. 5.

Как следует из рис. 2 (кривые 1–4), раствор II соответствует точке инверсии, т.е. в интервале температур 293.15–308.15 К его адиабатическая сжимаемость остается неизменной. Растворы I и III относятся соответственно к области меньших и больших концентраций второго неэлектролита

Таблица 2. Плотность ( $\rho \times 10^{-3}$ , кг/м<sup>3</sup>) и скорость ультразвука ( $v$ , м/с) в системе H<sub>2</sub>O–изопропанол–ацетон–NaCl при  $x_3 = 0.02$  ( $x_2$  и  $x_3$  – мольные доли изопропанола и ацетона в тройной системе (без соли),  $m$  – моляльность NaCl)

$x_2$	293.15 К		298.15 К		303.15 К	
	$\rho$	$v$	$\rho$	$v$	$\rho$	$v$
$m = 1$						
0.01	1.0249	1626	1.0229	1638	1.0207	1645
0.03	1.0178	1648	1.0155	1649	1.0132	1649
0.05	1.0081	1660	1.0054	1658	1.0029	1652
$m = 2$						
0.01	1.0604	1679	1.0582	1685	1.0566	1690
0.03	1.0533	1691	1.0506	1689	1.0488	1691
0.05	1.0436	1703	1.0406	1695	1.0389	1690

по отношению к точке инверсии, и с ростом температуры  $\beta_s$  уменьшается в случае I и увеличивается в случае III растворов.

Из рис. 2 (кривые 5–10) видно, что добавки хлорида натрия до 2 моль/кг уменьшают адиабатическую сжимаемость (эффект электрострикции), но не влияют на характер ее концентрационной зависимости и не меняют состав системы в точке инверсии. Это свидетельствует о достаточной прочности образующихся в растворах клатратоподобных структур.

Как было отмечено в [1], одним из характерных признаков клатратообразования в водных растворах является значительное увеличение энтропии активации вязкого течения при малом содержании неэлектролитов. На рис. 5 приведены графики зависимости этой величины, рассчитанной для интервала температур 293.15–298.15 К, от мольной доли изопропанола ( $x_2$ ) при фиксированных концентрациях ацетона ( $x_3$ ). Видно, что в области малых концентраций с ростом  $x_2$  значение  $\Delta S^\ddagger$  увеличивается и проходит через максимум, положение которого несколько смещено относительно точки инверсии в сторону больших концентраций  $x_2$ . Примечательно, что эти кривые (за исключением кривой 6:  $x_3 = 0.10$ ) имеют общую точку (пересекаются), и концентрация изо-

пропанола в растворе, отвечающем этой точке, ~0.04 мол. доли. Таким образом, при концентрации изопропанола меньше 0.04 увеличение содержания ацетона вплоть до  $x_3 = 0.06$  увеличивает степень упорядоченности в растворе ( $\Delta S^\ddagger$  возрастает при переходе от кривой 1 к кривой 5 на рис. 5).

При большем содержании изопропанола наблюдается обратная картина. Аналогичный характер концентрационных зависимостей  $\Delta S^\ddagger$  наблюдается и для значений, рассчитанных в интервалах температур 298.15–303.15 и 303.15–308.15 К, но при этом с ростом температуры положение точки пересечения кривых, соответствующих кривым 1–5 на рис. 5, смещается в сторону меньших концентраций спирта, что, вероятно, связано с уменьшением устойчивости молекулярных образований при повышении температуры. При увеличении мольной доли ацетона до 0.10 (кривая 6 на рис. 5) отмеченная выше закономерность нарушается; по всей видимости, это означает, что при высокой концентрации ацетона клатратоподобная структура разрушается.

Внимательный анализ данных по вязкости для исследованной тройной системы позволил обнаружить еще одну интересную особенность, которая ранее не была отмечена в литературе. Оказалось, что при фиксированной температуре и определенной концентрации изопропанола  $x_2^n$  динамическая вязкость растворов остается постоянной при изменении мольной доли ацетона от нуля (бинарная система) до 0.06. Это показано на рис. 6 при 298.15 К; соответствующая концентрация изопропанола ( $x_2^n$ ) немного увеличивается при повышении температуры:  $x_2^n \approx 0.055$  при 293.15 К и  $x_2^n \approx 0.060$  при 308.15 К. Эти величины близки к мольной доле спирта в растворах, имеющих минимальное значение сжимаемости в системе вода–изопропанол [3]. При значительном содержании ацетона (0.10 мол. доли) вязкость тройной системы при концентрации  $x_2^n$  оказывается ниже (кривая 5), чем в описанном выше случае изовязких растворов (кривые 1–4). Следует отметить, что замена молекул ацетона в указанных изовязких растворах молекулами изопропанола приводит к увеличению вязкости, которая достигает максимального значения при мольной доле изопропанола примерно 0.27 [4].

Одним из возможных объяснений существования изовязких растворов мы считаем следующее.

При концентрации  $x_2^n$  реализуется достаточно прочная клатратоподобная структура, которая содержит полости, доступные по размеру молекулам ацетона, но не молекулам изопропанола; при этом вязкость таких растворов определяется прочностью каркаса и не зависит от соотношения занятых и незанятых полостей. Однако если число молекул ацетона превышает количество полостей, прочность каркаса нарушается, и вязкость растворов уменьшается.

Примечательно, что состав растворов, отвечающих “особым” точкам, для разных свойств несколько различен. Возможно, что при концентрациях неэлектролитов выше их значений в точке инверсии тройной системы реализуется несколько типов клатратоподобных структур, которые могут испытывать достаточно сильные искажения и деформации. Последнее обстоятельство находит отражение в существовании широкого максимума на концентрационных зависимостях энтропии активации вязкого течения (рис. 5).

Таким образом, в настоящей работе показано, что в тройной системе вода–изопропанол–ацетон могут сосуществовать разные клатратоподобные структуры, в том числе и те, которые характерны для разбавленных водных растворов данных неэлектролитов. Эти структуры устойчивы к добавлению заметных количеств хлорида натрия, хотя ионы этой соли достаточно сильно взаимодействуют с молекулами воды. Разрушение клатратоподобных структур наступает, когда концентрации неэлектролитов становятся существенно больше их значений в точке инверсии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-32084а и 00-15-97346).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дакар Г.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 656.
2. Дакар Г.М., Хакимов П.А., Корицова М.Л. // Там же. 1992. Т. 66. № 1. С. 200.
3. Дакар Г.М., Хакимов П.А. // Там же. 1994. Т. 68. № 6. С. 996.
4. Hirata M., Kanai T. // J. Chem. Eng. (Japan). 1958. V. 22. № 3. P. 155.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.72;547.532;541.12

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТЯХ  
С УЧЕТОМ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ

© 2002 г. А. А. Дубровин, В. Я. Рудяк, Г. В. Харламов

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет

E-mail: rudyak@ngasu.nsk.su

Поступила в редакцию 22.03.2001 г.

Методом молекулярной динамики в модели абсолютно шероховатых упругих сфер проведен расчет коэффициентов самодиффузии жидкого бензола в широком диапазоне температур и давлений. Установлено, что результаты расчетов с хорошей точностью согласуются с экспериментальными данными. Показано, что учет наличия вращательных степеней свободы рассматриваемых молекул принципиален, и при высоких давлениях среды использовавшаяся в литературе для этой цели корреляция Чэндлера не применима.

Проблема вычисления коэффициентов диффузии в жидкостях вызывает постоянный научный и практический интерес в связи с развитием химии и физики жидких растворов. Ввиду того, что строгие кинетические теории жидкого состояния развиты слабо, для практических целей используются экспериментальные корреляции и феноменологические теории, позволяющие оценить коэффициенты диффузии в таких системах. Эти подходы, однако, ограничены как с практической, так и с теоретической точек зрения, поскольку могут применяться в узкой области внешних и внутренних параметров растворов, и не дают представления о микроскопическом механизме диффузии в жидкостях. В связи с этим большое значение для изучения процессов переноса в жидкостях приобретают методы прямого численного моделирования, в частности, метод молекулярной динамики (МД).

Метод МД давно применяется для расчетов коэффициентов переноса в жидкостях и растворах. Однако почти всегда в таких расчетах приходится ограничиваться модельными представлениями о характере взаимодействия молекул. Наиболее часто используются модель твердых абсолютно гладких упругих сфер и потенциалы типа Леннарда-Джонса. Потенциал твердых абсолютно гладких упругих сфер является достаточно приемлемым, так как определяется одним параметром – эффективным диаметром молекулы  $\sigma$ . Коэффициенты самодиффузии в жидкостях методом МД в модели твердых абсолютно гладких упругих сфер вычислялись в ряде работ [1–5]. В [1–3] изучалась зависимость коэффициентов самодиффузии в однокомпонентной жидкости от плотности системы. В [3, 6] предложены аппроксимационные формулы, описывающие данные МД по зависимости коэффициентов самодиффузии

от плотности среды. В [7–9] измерены коэффициенты самодиффузии в жидких метане и этилене. Отмечено хорошее согласие экспериментальных данных и результатов МД в модели твердых абсолютно гладких упругих сфер. Потенциал твердых абсолютно гладких упругих сфер применялся также для моделирования диффузии наночастиц в коллоидных растворах [4, 5].

Вместе с тем молекулы в реальных жидкостях совершают вращательное движение, которое при обычных температурах можно описывать классически. Несомненно, учет вращательных степеней свободы повлияет на расчеты поступательного движения молекул в жидкостях и приведет к изменению расчетной величины коэффициента диффузии. Однако в работе [10] утверждалось, что и в этом случае расчеты вполне можно проводить на основе модели гладких упругих твердых сфер, а наличие вращательных степеней свободы учесть посредством простой корреляции коэффициентов диффузии для твердых абсолютно гладких упругих сфер  $D_S$  и твердых абсолютно шероховатых упругих сфер  $D_{RS}$

$$D_{RS} = AD_S, \quad (1)$$

где константа  $A$  изменяется в диапазоне  $0 < A \leq 1$  и связана с наличием вращательных степеней свободы. Предполагалось, что она не зависит от температуры и давления среды. В то же время систематических расчетов коэффициентов диффузии методом МД в модели твердых абсолютно шероховатых упругих сфер, описанной в [11], и сопоставления полученных результатов с данными для гладких сфер до сих пор проведено не было. Это является одной из целей настоящей работы.

Молекулярная динамика в модели твердых абсолютно шероховатых упругих сфер впервые изучалась в работах [12–14]. Были рассчитаны

временные зависимости автокорреляционных функций скорости, угловой скорости и вектора ориентации молекул [12, 13] и коллоидных частиц [14]. В последнее время модель твердых шероховатых сфер приобретает особое значение в связи с развитием методов моделирования гранулированных сред [15, 16]. В этом случае приходится учитывать неупругость столкновений частиц гранулированной среды.

Учет вращательных степеней свободы при моделировании диффузии наночастиц в жидкостях имеет принципиальное значение. В работах [17–20] это делалось путем представления наночастицы кластером, состоящим из молекул, взаимодействующих с молекулами жидкости посредством потенциала Леннард-Джонса. На наш взгляд, в данном случае более простой альтернативной моделью может служить модель твердых абсолютно шероховатых упругих сфер, которую можно использовать как для молекул жидкости, так и для наночастиц. Возникает вопрос об адекватности модели твердых абсолютно шероховатых упругих сфер при моделировании самодиффузии в жидкостях и растворах, тем более, что она часто применяется при интерпретации экспериментальных данных (например, по диффузии  $\text{CCl}_4$  [10]). В [21] на ее основе рассмотрены экспериментальные данные по вращательной и поступательной диффузии  $\text{CFCl}_3$ , отмечено их хорошее согласие с выводами модели.

В то же время систематическое сопоставление экспериментальных значений коэффициентов по самодиффузии молекул в жидком бензоле с корреляцией (1) выявило их существенное расхождение при высоких давлениях жидкого бензола [22]. Для определения  $D_S$  использовались результаты расчетов методом МД коэффициентов самодиффузии в системе твердых абсолютно гладких сфер, выполненные в работе [1] и обобщенные Даймондом [6]. По мнению авторов [22], указанное расхождение связано с несферичностью формы молекулы бензола, которая в большей мере проявляется при повышенных давлениях.

Цель настоящей работы состоит в проверке указанной точки зрения. Методом МД проведена серия систематических расчетов коэффициентов самодиффузии плотной системы твердых абсолютно шероховатых упругих сфер. Полученные величины затем сравнивались с результатами расчетов коэффициентов самодиффузии системы твердых абсолютно гладких упругих сфер [1–3] и экспериментальными данными для жидкого бензола [22]. Такие расчеты необходимы, поскольку корреляция (1) до сих пор используется при интерпретации экспериментальных данных по вращательной и поступательной диффузии в жидкостях, например, в жидком HF [23, 24].

## РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ ШЕРОХОВАТЫХ СФЕР

Динамика парного столкновения твердых абсолютно шероховатых сфер описывается формулами [11]

$$\begin{aligned} \mathbf{v}'_1 &= \mathbf{v}_1 + \frac{k\mathbf{V} + \mathbf{e}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{V})}{1+k}, & \mathbf{v}'_2 &= \mathbf{v}_2 - \frac{k\mathbf{V} + \mathbf{e}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{V})}{1+k}, \\ \boldsymbol{\omega}'_1 &= \boldsymbol{\omega}_1 - 2\frac{\mathbf{e} \times \mathbf{V}}{\sigma(1+k)}, & \boldsymbol{\omega}'_2 &= \boldsymbol{\omega}_2 - 2\frac{\mathbf{e} \times \mathbf{V}}{\sigma(1+k)}, \quad (2) \\ \mathbf{V} &= \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 - \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}\mathbf{e} \times (\boldsymbol{\omega}_1 + \boldsymbol{\omega}_2). \end{aligned}$$

Здесь  $\mathbf{v}_1$ ,  $\boldsymbol{\omega}_1$ ,  $\mathbf{v}_2$ ,  $\boldsymbol{\omega}_2$  и  $\mathbf{v}'_1$ ,  $\boldsymbol{\omega}'_1$ ,  $\mathbf{v}'_2$ ,  $\boldsymbol{\omega}'_2$  – линейные и угловые скорости сталкивающихся сфер до и после столкновения соответственно;  $\mathbf{V}$  – относительная скорость движения точек соприкосновения сфер до столкновения;  $\mathbf{e}$  – единичный вектор, направленный от центра второй молекулы к центру первой в момент столкновения;  $k = 4I/m\sigma^2$ ;  $I$ ,  $m$  и  $\sigma$  – соответственно момент инерции, масса и диаметр сферы. Параметр  $k$  может изменяться от нуля (что соответствует сосредоточению всей массы молекулы в центре) до  $2/3$  (когда масса равномерно распределена по ее поверхности).

Ячейка для моделирования методом МД выбиралась кубической или в форме параллелепипеда. В нее помещались  $N$  твердых сфер ( $N = 1000$ – $3000$ ) с полным импульсом системы, равным нулю. В начальный момент времени сферы располагались в узлах простой кубической решетки или в узлах гранецентрированной кубической решетки. Все сферы обладали одинаковой по величине скоростью со случайной ориентацией в пространстве. Следует заметить, что расположение сфер в узлах простой кубической решетки при большой плотности системы более предпочтительно для наших целей, так как позволяет избежать фазового перехода жидкость–твердое тело, обнаруженного в системе твердых абсолютно гладких упругих сфер [25] при начальном расположении сфер в узлах гранецентрированной кубической решетки при  $\alpha \approx 1.5$  ( $\alpha = V/V_0 = \sqrt{2}/n\sigma^3$ ,  $V$  – объем системы,  $V_0$  – объем плотной упаковки сфер,  $n$  и  $\sigma$  – концентрация и диаметр сфер). Дальнейший расчет системы проводился путем составления “расписания” времен столкновений сфер друг с другом и времен достижения сферами границ ячейки. После каждого столкновения или перехода сферой границы ячейки “расписание” корректируется. Чтобы компенсировать эффекты, свя-

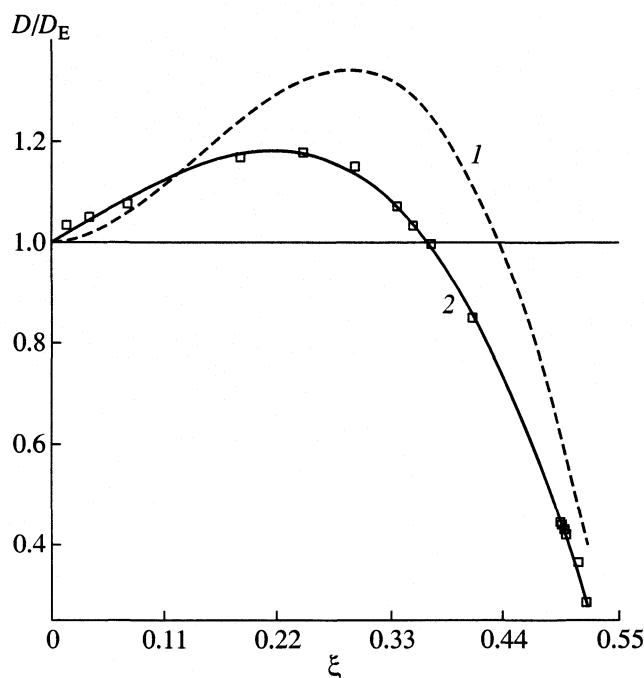


Рис. 1. Зависимости от плотности системы коэффициентов диффузии  $D_R/D_{RE}$  (точки – настоящая работа) и  $D_S/D_{SE}$  (1 – аппроксимация (5) [4]); линия 2 – аппроксимация наших расчетов формулой (6).

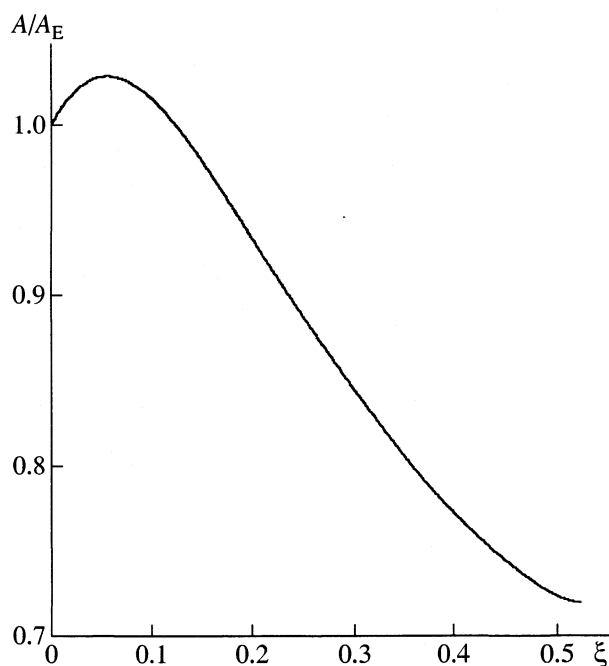


Рис. 2. Зависимость  $A/A_E$  от плотности системы. Использованы результаты настоящей работы и данные [4].

занные с конечностью числа частиц в ячейке, использовались периодические граничные условия.

Коэффициент самодиффузии вычислялся по формуле Грина–Кубо

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle dt, \quad (3)$$

где  $\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle$  – автокорреляционная функция скорости сфер, которая рассчитывалась методом МД путем усреднения по ансамблю и по времени произведения скоростей отдельных сфер в разные моменты времени, отличающиеся на некоторый интервал  $\Delta t$ . Полное время эволюции системы в наших численных экспериментах составляло  $5000\tau_\lambda$  ( $\tau_\lambda$  – время свободного пробега одной частицы).

В табл. 1 и на рис. 1 представлены результаты расчета коэффициентов самодиффузии в системе твердых абсолютно шероховатых сфер в зависимости от плотности среды, которая описывается параметром  $\xi = \pi n \sigma^3 / 6$ . Расчеты проводились при значении  $k = 0.4$ . Для сравнения там же представлены коэффициенты самодиффузии в системе твердых абсолютно гладких сфер, полученные в работах [3]. Коэффициент самодиффузии Энскога  $D_E$  для шероховатых сфер, на который нормирован рассчитываемый коэффициент, вычислялся по формуле [11]

$$D_E = \frac{3}{8n\sigma^2 g(\sigma)} \frac{1+k}{1+2k} \left( \frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где  $g(\sigma) = (1 - \xi/2)/(1 - \xi)^3$  – парная конфигурационная функция твердых сфер в точке контакта двух сфер, предложенная в работе [26]. Для определения  $D_E$  твердых абсолютно гладких сфер в формуле (4) следует положить  $k = 0$ .

В [3] предложена интерполяционная формула, хорошо описывающая результаты расчета МД для системы абсолютно гладких твердых сфер,

$$\begin{aligned} \frac{D}{D_E} = & 1 + 0.05403449 \frac{V_0}{V} + \\ & + 6.365616 \left( \frac{V_0}{V} \right)^2 - 10.942539 \left( \frac{V_0}{V} \right)^3. \end{aligned} \quad (5)$$

Формула (5) хорошо согласуется и с результатами расчетов [2] при экстраполяции их на случай бесконечно большой ячейки ( $N \rightarrow \infty$ ).

Сравнение результатов расчетов самодиффузии абсолютно гладких и абсолютно шероховатых упругих сфер показывает, что имеет место систематическое расхождение результатов в области большой плотности ( $\alpha \leq 2.5$ ). В частности, это означает, что если попытаться связать коэффициенты самодиффузии шероховатых и гладких сфер при помощи корреляции (1), то параметр  $A$  должен зависеть от плотности системы.

Для коэффициентов диффузии, вычисленных по теории Энскога, параметр  $A_E$  определяется выражением:  $A_E = D_{ER}/D_{ES} = (1+k)/(1+2k)$ . Зависи-

мость нормированной на  $A_E$  константы  $A$  (см. формулу (1)) от параметра плотности  $\xi$  для фиксированного значения  $k = 0.4$  представлена на рис. 2. Наблюдается сильное уменьшение параметра  $A$  в области большой плотности, обусловленное тем, что автокорреляционная функция скорости шероховатых сфер имеет более глубокий отрицательный "хвост" при  $\alpha \leq 2$  по сравнению с автокорреляционной функцией гладких сфер [13]. Это приводит к определенному уменьшению коэффициента диффузии шероховатых сфер по сравнению с соответствующим значением для гладких сфер.

Таким образом, формулу (1) с постоянным параметром  $A$  нельзя применять для интерпретации экспериментальных данных по самодиффузии в жидкостях, как это делается в [1] для  $CCl_4$  и в [22] для бензола и тетраметилсилана, по крайней мере, в области достаточно высоких давлений.

Если молекулы среды имеют вращательные степени свободы, то их коэффициент самодиффузии будет существенно зависеть от момента инерции молекулы. Характер такой зависимости представлен на рис. 3 для фиксированного значения плотности среды  $\alpha = 1.51$ . Видно, что при уменьшении  $k$  коэффициент диффузии шероховатых сфер стремится к коэффициенту диффузии гладких сфер ( $D_S/D_{ES} = 0.631$ ). Следовательно, использовать корреляцию (5) для описания коэффициента самодиффузии для молекулярной системы с вращательными степенями свободы нельзя, по крайней мере, в области высоких плотностей (давлений). В общем случае коэффициент самодиффузии системы абсолютно шероховатых упругих сфер можно описать корреляцией вида

$$D_E/D_{RE} = 1 + A_1(k)\xi + A_2(k)\xi^2 - A_3(k)\xi^3,$$

коэффициенты которой являются функциями момента инерции частиц (параметра  $k$ ). Результаты наших расчетов, представленных на рис. 1, хорошо описываются выражением (непрерывная кривая на рис. 1)

$$D_E/D_{RE} = 1 + 1.14468\xi + 1.04802\xi^2 - 11.37528\xi^3. \quad (6)$$

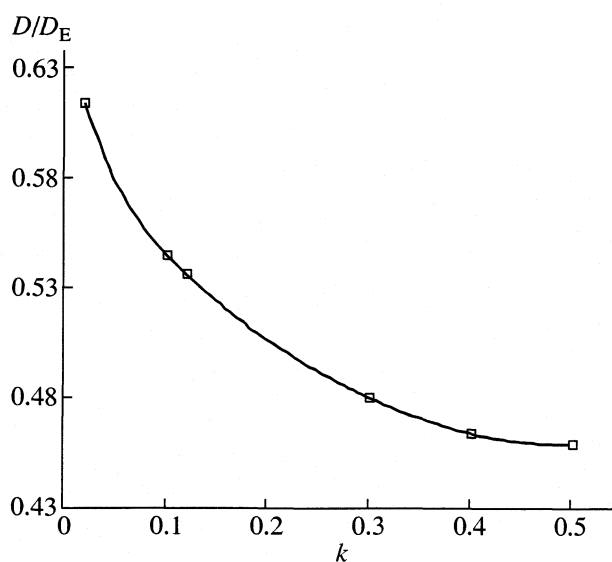
### КОЭФФИЦИЕНТ САМОДИФФУЗИИ ЖИДКОГО БЕНЗОЛА

Чтобы проверить степень адекватности моделирования коэффициента самодиффузии молекулярных систем с вращательными степенями свободы, были выполнены расчеты коэффициента самодиффузии жидкого бензола. Для расчета коэффициента диффузии бензола методом МД в модели абсолютно шероховатых упругих сфер необходимо предварительно определить момент инерции  $I$  и эффективный диаметр  $\sigma$  молекулы бензола. Момент инерции, соответствующий

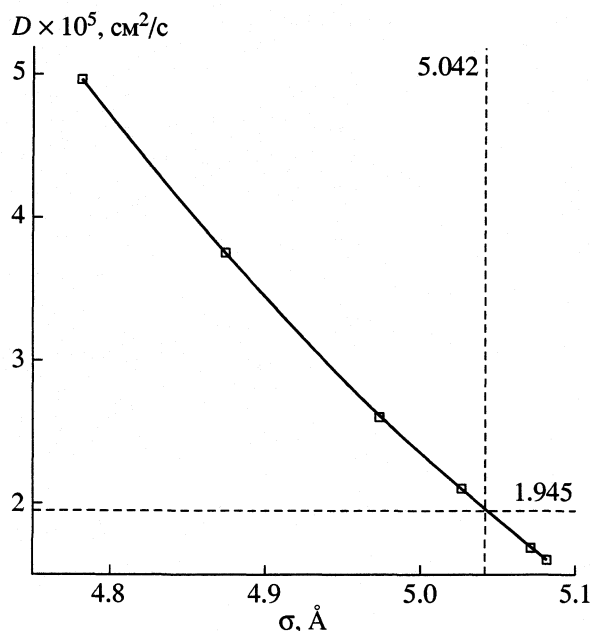
**Таблица 1.** Коэффициенты самодиффузии твердых абсолютно шероховатых и абсолютно гладких сфер в зависимости от  $\alpha$

$\alpha$	$\xi$	$D_{RS}/D_E$	$(D_S/D_E)$ [3]	$(D_S/D_E)$ [2]	$(D_S/D_E)$ [4]
1.45	0.511	0.366	—	—	—
1.485	0.499	0.42	—	—	—
1.49	0.497	0.43	—	—	—
1.495	0.495	0.44	—	—	—
1.5	0.494	0.444	0.62	0.58	—
1.55	0.478	—	0.71	—	—
1.6	0.463	—	0.79	0.84	0.843
1.7	0.436	—	0.9	—	1.010
1.8	0.411	0.848	1.0	1.15	1.129
1.9	0.390	—	1.07	—	—
2.0	0.370	0.994	1.11	1.27	1.249
2.1	0.353	1.03	—	—	—
2.2	0.337	1.07	—	—	—
2.5	0.296	1.15	1.21	—	—
3.0	0.247	1.18	1.21	1.34	1.32
4.0	0.185	1.17	1.15	—	1.242
10	0.074	1.075	—	—	1.057
20	0.037	1.05	—	1.04	—
50	0.015	1.03	—	—	—

молекуле бензола, вычислялся в предположении, что в результате быстрого вращения молекулы масса атомов углерода и водорода равномерно распределяется по двум сферическим поверхностям с радиусами, равными расстоя-



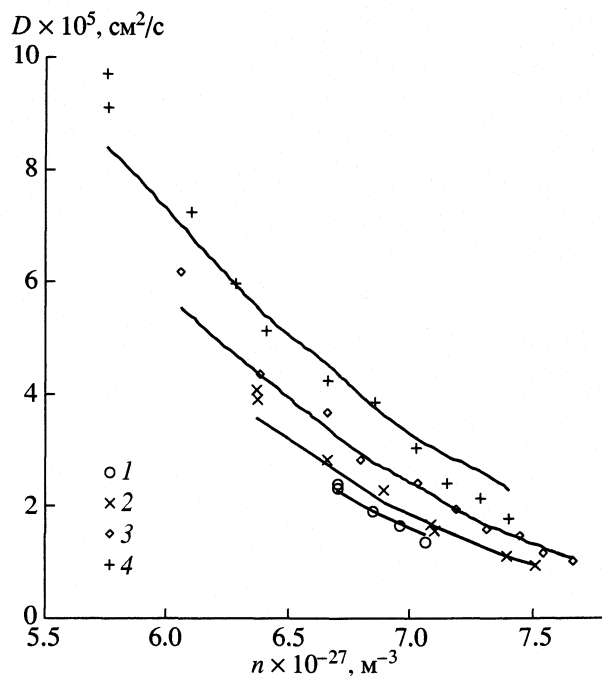
**Рис. 3.** Зависимость коэффициента самодиффузии твердых абсолютно шероховатых сфер от параметра  $k$ .



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента самодиффузии системы твердых абсолютно шероховатых упругих сфер от диаметра сферы,  $n = 7.1862 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$ ,  $T = 393 \text{ К}$ . Штриховыми линиями показаны коэффициент самодиффузии бензола при этой плотности и соответствующий ему эффективный диаметр молекулы.

ниям от центра молекулы до атомов углерода ( $a = 1.39 \text{ \AA}$ ) и водорода ( $b = 2.51 \text{ \AA}$ ). В результате момент инерции молекулы определялся формулой:  $I = (2/3)(6m_C a^2 + 6m_H b^2)$ , где  $m_C$  и  $m_H$  — соответственно масса атомов углерода и водорода.

Эффективный диаметр молекулы бензола трудно определить независимым образом. Это связано с тем, что эффективные диаметры молекул, определяемые из экспериментальных данных по коэффициентам переноса в разреженных газах, непригодны для моделирования жидкостей, где определяющую роль во взаимодействии молекул имеют силы взаимного отталкивания. В разреженных же газах существенную роль в процессах переноса играют силы взаимного притяжения, которые быстро меняются в течение парного столкновения молекул. Это приводит к тому, что эффективные диаметры молекул в газовой фазе больше, чем в жидкости. Кроме того, эффективный диаметр молекул, как в жидкости, так и в газовой фазе существенно зависит от температуры, причем характер этой зависимости не универсален. В то же время величина коэффициента самодиффузии в жидкости очень чувствительна к выбору эффективного диаметра. Поэтому для определения эффективного диаметра молекулы бензола в жидкой фазе в данной работе сначала выполнялись серии расчетов коэффициента самодиффузии системы твердых шероховатых сфер при одной произвольно выбранной



**Рис. 5.** Зависимость коэффициента самодиффузии бензола от плотности при различных температурах: 1 – 303, 2 – 348, 3 – 393, 4 – 433 К; линии – расчет данной работы, точки – эксперимент [22].

плотности, соответствующей экспериментальным данным [22] (при заданной температуре) и различных значениях диаметра. В результате была получена зависимость коэффициента диффузии системы от диаметра. На рис. 4 приведен пример такой зависимости, соответствующий температуре  $T = 393 \text{ К}$ . Затем по экспериментальному значению коэффициента самодиффузии бензола при данной плотности определялся эффективный диаметр молекулы (см. рис. 4). Процедура повторялась для четырех различных температур (303, 348, 393, 433 К), для которых в [22] приведены экспериментальные данные. В дальнейших расчетах считалось, что определенный таким образом эффективный диаметр зависит только от температуры, но не от плотности бензола.

С использованием полученного эффективного диаметра в дальнейшем рассчитывались коэффициенты самодиффузии бензола при различных давлениях. Результаты расчетов приведены в табл. 2 и на рис. 5. Сопоставление расчетных данных с экспериментальными указывает на их согласие во всем рассматриваемом диапазоне параметров практически с точностью экспериментальной погрешности. Удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных данных наблюдается даже в области больших давлений, где в [22] отмечалось систематическое расхождение с теорией [10] (уравнение (1)). Как уже отмечалось, это связано с тем, что уравнение (1) с



**Таблица 2.** Результаты расчетов методом МД и экспериментальные [22] коэффициенты диффузии бензола при различных температурах и давлениях

$n \times 10^{-27}, \text{M}^{-3}$	$D \times 10^5, \text{cm}^2/\text{c}$	
	[22]	МД
303 К, $\sigma = 5.105 \text{ \AA}$		
6.700	2.311–2.398	2.275
6.847	1.912	1.912
6.955	1.649	1.689
7.064	1.351	1.486
348 К, $\sigma = 5.089 \text{ \AA}$		
6.369	4.067	3.58
6.372	3.908	3.568
6.655	2.822	2.748
6.893	2.264	2.065
7.083	1.637	1.694
7.097	1.562	1.619
7.388	1.089	1.089
7.507	0.933	0.927
393 К, $\sigma = 5.042 \text{ \AA}$		
6.069	6.189	5.546
6.384	4.359	4.332
6.662	3.67	3.383
6.800	2.823	–
7.031	2.412	2.347
7.186	1.945	1.931
7.312	1.585	1.646
7.444	1.454	1.409
7.540	1.153	1.238
7.660	1.000	1.061
433 К, $\sigma = 4.965 \text{ \AA}$		
5.761	9.723	8.406
5.769	9.113	8.376
6.108	7.256	6.799
6.282	5.968	5.96
6.408	5.13	5.395
6.661	4.236	4.529
6.860	3.856	3.747
7.023	3.052	3.219
7.151	2.418	2.893
7.287	2.133	2.61
7.398	1.768	2.276

постоянным параметром  $A$  не применимо в данной области давлений, поскольку здесь он не является константой и сильно зависит от плотности (см. рис. 2). Кроме того, авторы [22] некорректно используют аппроксимационную формулу Даймонда [6], распространяя ее действие на область

концентраций, соответствующих значениям  $1.417 \leq \alpha \leq 1.788$ , в которой она заведомо не работает.

Таким образом, метод молекулярной динамики в модели твердых шероховатых сфер вполне пригоден для расчетов коэффициентов самодиффузии в плотных жидкостях, молекулы которых имеют вращательные степени свободы.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-15-96164 и № 01-01-00045).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alder B.J., Gass D.M., Wainwright T.E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 10. P. 3813.
2. Easteal A.J., Woolf L.A., Jolly D.L. // Physica. 1983. V. 121A. P. 286.
3. Erpenbeck J.J., Wood W.W. // Phys. Rev. A. 1991. V. 43. № 8. P. 4254.
4. Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 13. С. 29.
5. Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. // ТВТ. 2001. Т. 31. № 2. С. 283.
6. Dymond J.H. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 3. P. 969.
7. Harris K.R. // Physica 1978. V. 94A. P. 448.
8. Harris K.R., Trappeniers N.J. // Ibid. 1980. V. 104A. P. 262.
9. Arends B., Prins K.O., Trappeniers N.J. // Ibid. 1981. V. 107A. P. 307.
10. Chandler D. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 4. P. 1358.
11. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с.
12. O'Dell J., Berne B.J. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 6. P. 2376.
13. Pangali C.S., Berne B.J. // Ibid. 1977. V. 67. № 10. P. 4571.
14. Subramanian G., Davis H. // Phys. Rev. A. 1975. V. 11. № 4. P. 1430.
15. McNamara S., Luding S. // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. № 2. P. 2247.
16. Luding S., Huthman M., McNamara S., Zippelins A. // Ibid. 1998. V. 58. № 3. P. 3416.
17. Nuevo M.J., Morales J.J. // Ibid. 1997. V. 55. № 4. P. 4217.
18. Nuevo M.J., Morales J.J. // Ibid. 1998. V. 58. № 5. P. 5845.
19. Heyest D.M., Nuevo M.J., Morales J.J., Branka A.C. // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 10159.
20. Heyest D.M., Branka A.C. // Mol. Phys. 1999. V. 96. № 12. P. 1757.
21. DeZwaan J., Jonas J. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 10. P. 4036.
22. Pakhurst H.J., Jonas J. // Ibid. 1975. V. 63. № 6. P. 2698.
23. Karger N., Vardag T., Lüdemann H.-D. // Ibid. 1994. V. 100. № 11. P. 8271.
24. Karger N., Lüdemann H.-D. // Ibid. 1998. V. 109. № 9. P. 3301.
25. Alder B.J., Wainwright T.E. // Ibid. 1960. V. 31. № 2. P. 459.
26. Carnahan H.F., Starling K.E. // Ibid. 1969. V. 51. № 3. P. 635.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.266:532.74

ЭЛЕКТРОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ВОДНЫХ  
И ВОДНО-ГЛИЦЕРИНОВЫХ РАСТВОРАХ НИТРАТА ГАДОЛИНИЯ

© 2002 г. Г. П. Вишнеvская, Е. Н. Фролова, А. Р. Фахрутдинов

Российская академия наук, Казанский научный центр

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского

E-mail: vishnevskaya@mail.knc.ru.

Поступила в редакцию 09.07.2001 г.

Методом нерезонансного парамагнитного поглощения в параллельных полях (НПП) измерены времена электронной спин-решеточной релаксации ионов  $Gd^{3+}$ , а также исследованы спектры ЭПР для водно-глицериновых растворов  $Gd(NO_3)_3$  в широком диапазоне температур и вязкостей. Экспериментальные данные интерпретированы на основе теории, согласно которой, спиновая релаксация обусловлена модуляцией компонент тензора тонкого расщепления вращательным движением аквакомплексов. Показано, что линии ЭПР уширены неоднородно, и их анализ дает завышенные значения времен корреляции и эффективных в релаксации параметров тонкой структуры. Точные значения этих параметров определены из данных по спин-решеточной релаксации, полученных методом НПП, и подтверждены на основе симуляции спектров ЭПР с разрешенной тонкой структурой в растворах с большим содержанием глицерина и в разбавленных ( $<0.01$  М  $Gd^{3+}$ ) водных растворах. Для объяснения температурных и вязкостных зависимостей времен корреляции в водно-глицериновых растворах привлечено понятие о микровязкости, определяемой межмолекулярными силами на границе парамагнитный комплекс–растворитель. Установлено соответствие между извлекаемыми из релаксационных данных параметрами и структурой растворов при изменении температуры и содержания глицерина в растворе.

Изучение процессов внутримолекулярной электронной релаксации парамагнитных ионов со спином  $S > 1/2$  в растворах электролитов связано, как правило, с рядом трудностей. Линии ЭПР для таких ионов не всегда имеют чисто релаксационную природу и могут испытывать неоднородное уширение вследствие не полностью усредненной тонкой структуры даже в водных растворах [1]. В этом случае информация о локальной симметрии комплексов и их подвижности, полученная при формальном использовании релаксационных формул, будет неточной.

Для разделения релаксационных и структурных вкладов в ширину линии наряду с методом ЭПР следует применять независимые методы, позволяющие измерять времена спин-решеточной  $T_1$  и спин-спиновой  $T_2$  релаксации и, следовательно, определять релаксационную ширину линии. Используемый нами метод определения коротких времен электронной релаксации ( $10^{-8}$ – $10^{-10}$  с), в том числе и в жидких растворах электролитов, основан на измерении нерезонансного парамагнитного поглощения в параллельных полях (НПП) [1, 2].

Совместное применение резонансных и релаксационных методов позволило ранее установить, что в X-диапазоне длин волн линии ЭПР уширены неоднородно ( $\delta H_{ЭПР} > \delta H_{рел}$ ) в растворах солей  $Cr^{3+}$  в воде [3], в водных растворах  $Fe^{3+}$  [4], в рас-

творах ряда комплексов хрома с органическими лигандами [5] и др. При увеличении температуры и частоты измерений неоднородное уширение, как правило, уменьшается, причем равенство  $\delta H_{ЭПР}$  и  $\delta H_{рел}$  достигается при индивидуальных для каждого соединения значениях  $T$  и  $\omega_0$ . Для водных же и водно-глицериновых растворов  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ,  $I = 5/2$ ), в которых анализируется ширина линии ЭПР отдельной сверхтонкой компоненты, при всех исследованных температурах и вязкостях  $\delta H_{ЭПР} = \delta H_{рел}$  [6]. Для растворов  $Cr^{3+}$  в фосфорной кислоте, дающих при комнатной температуре хорошо разрешенную тонкую структуру спектров ЭПР, значение  $\delta H_{ЭПР}$  для отдельной тонкой компоненты также согласуется с  $\delta H_{рел}$  [1].

Внутримолекулярная электронная релаксация в водных растворах солей  $Gd^{3+}$  уже изучалась методом ЭПР в ряде работ [7–10]. Их авторы полагают, что ширины линий имеют чисто релаксационную природу. Некоторые из полученных выводов оказались неоднозначными. Так, при анализе температурных зависимостей ширины линий ЭПР одни авторы исходили из предположения о статической природе эффективного в релаксации параметра тонкой структуры [8]. Другие же авторы использовали модель, согласно которой, правильная конфигурация комплекса искажается при столкновениях с молекулами растворителя

[7, 9], в результате чего параметр тонкой структуры должен зависеть от интенсивности этих столкновений. Структура аквакомплексов рассматривалась как восьми- [9] или девятикоординированная [8]. Использовались также и различные подходы к интерпретации времен корреляции, основанные на вращательной или поступательной подвижности комплексов, хотя достаточно веских аргументов в пользу тех или иных моделей, на наш взгляд, не приводилось. В одних работах полагалось, что ширины линий обязаны наиболее узкому центральному переходу  $+1/2 \longleftrightarrow -1/2$  [7, 9], в других – использовались выражения для средних скоростей релаксации [8]. Для водных растворов  $Gd^{3+}$  получен достаточно большой разброс в величинах эффективного в релаксации параметра тонкой структуры  $\Delta$  (от 200 до 580 Гс) и энергий активации молекулярного движения (от 2.6 до 3.5 ккал/моль). Не нашли достаточно аргументированных объяснений и возрастание ширины линии для водных растворов  $Gd(NO_3)_3$  при концентрациях ниже 0.5–0.8 М и независимость  $\delta H$  от разведения в тех же пределах концентраций для  $GdCl_3$  [10].

В настоящей работе мы рассмотрим особенности проявления внутримолекулярной электронной релаксации в водных и водно-глицериновых растворах нитрата гадолиния и попытаемся прояснить некоторые из перечисленных проблем.

## ТЕОРИЯ

Механизм внутримолекулярной релаксации в растворах для систем, обладающих начальным расщеплением в нулевом магнитном поле, был предложен Мак-Гарви [11], который объяснил релаксацию спина модуляцией компонент тензора тонкого расщепления вращательным (“кувыркальным”) движением комплексов. Результаты этой работы были уточнены и развиты в последующих публикациях, например, [12–17]. Использование релаксационной теории Редфилда [18] позволило установить, что для систем со спином  $S > 1/2$  отдельные переходы характеризуются собственными величинами скоростей релаксации и интенсивностями, для получения которых необходима диагонализация соответствующих релаксационных матриц. Для  $S > 3/2$  матрица диагонализуется только численно, и результаты расчетов обычно представляются в виде графиков. Средние значения скоростей релаксации получены в аналитическом виде; для  $S = 7/2$  [12]:

$$\left\langle \frac{1}{T_1} \right\rangle = \frac{12}{5} \Delta^2 \left\{ \frac{\tau_r}{1 + \omega_0^2 \tau_r^2} + \frac{4\tau_r}{1 + 4\omega_0^2 \tau_r^2} \right\}, \quad (1)$$

$$\left\langle \frac{1}{T_2} \right\rangle = \frac{6}{5} \Delta^2 \left\{ 3\tau_r + \frac{5\tau_r}{1 + \omega_0^2 \tau_r^2} + \frac{2\tau_r}{1 + 4\omega_0^2 \tau_r^2} \right\}. \quad (2)$$

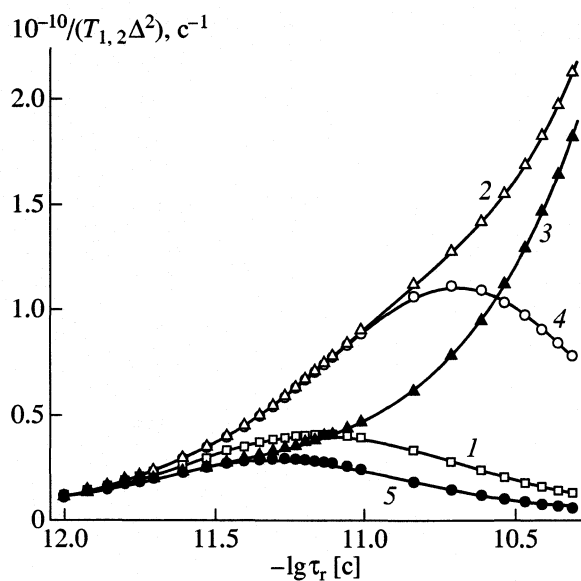
Здесь  $\Delta^2 = [(2/3)D^2 + 2E^2]$  – параметр тонкой структуры, эффективный в релаксации, причем  $D$  дает величину аксиального искажения локальной симметрии комплекса, а  $E$  – ромбического;  $\tau_r$  – время корреляции соответствующего движения, модулирующего величину штарковских расщеплений,  $\omega_0$  – частота Лармора.

Исследования соединений ионов  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ) и  $Cr^{3+}$  ( $S = 3/2$ ), показали, что уравнение (1) для  $\langle 1/T_1 \rangle$  хорошо описывает экспериментальные данные [1, 3, 5, 6]. Это естественно, так как величины скоростей спин-решеточной релаксации для отдельных переходов и их средних значений имеют аналогичные зависимости от  $\tau_r$  и  $\omega_0$ , отличаясь лишь коэффициентами. По мере увеличения  $\omega_0^2 \tau_r^2$  ( $\omega_0^2 \tau_r^2 \ll 1 \rightarrow \omega_0^2 \tau_r^2 \approx 1 \rightarrow \omega_0^2 \tau_r^2 \gg 1$ ) они проходят через максимум, а величины  $T_1$  – через минимум. Уравнение (2) для  $\langle 1/T_2 \rangle$  обычно не отражает экспериментальных зависимостей скоростей релаксации от  $\omega_0 \tau_r$ , особенно в области  $\omega_0 \tau_r \gg 1$ . Экспериментальные значения скоростей релаксации, как правило, проходят через максимум и соответствуют самому интенсивному и самому узкому центральному переходу  $+1/2 \longleftrightarrow -1/2$ ; остальные же переходы резко уширяются с увеличением  $\tau_r$  и не дают вклада в наблюдаемую ширину линии. Эмпирическое выражение для  $1/T_2$  ( $S = 7/2$ ), соответствующее центральному переходу, приведено в работе [9]:

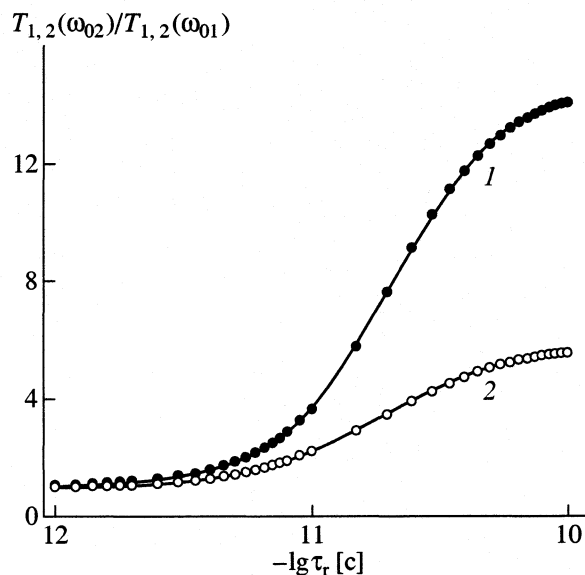
$$\frac{1}{T_2} = \Delta^2 \left\{ \frac{(10.5 \pm 0.5)\tau_r}{1 + (0.637 \pm 0.006)\omega_0^2 \tau_r^2} + \frac{(1.5 \pm 0.5)\tau_r}{1 + (9.2 \pm 3.1)\omega_0^2 \tau_r^2} \right\}. \quad (3)$$

Формулы (1)–(3) действительны как для механизма Мак-Гарви [11], так и для механизма Бломбергена–Моргана [19]. Согласно последнему, величина  $\Delta$  имеет не статическую природу, а возникает в результате искажения правильной конфигурации комплекса при столкновениях с молекулами растворителя; величина штарковских расщеплений меняется с характеристическим временем, равным среднему времени жизни между столкновениями.

На рис. 1 представлены теоретические зависимости скоростей спин-спиновой и спин-решеточной релаксации от  $\tau_r$ , вычисленные по формулам (1)–(3), а на рис. 2 – отношения скоростей релаксации при  $\omega_{01}$  и  $\omega_{02}$  в зависимости от  $\tau_r$ , рассчитанные по формулам (1) и (3). Анализ экспериментальных зависимостей скоростей релаксации позволяет оп-



**Рис. 1.** Теоретические зависимости скоростей спин-решеточной и спин-спиновой релаксации (в единицах  $\Delta^2$ ) от  $\tau_r$ , вычисленные по формулам: 1 – (1), 2 и 3 – (2), 4 и 5 – (3) при  $\omega_0 = 0.8448 \times 10^{11}$  (1),  $0.6015 \times 10^{11}$  (2, 4) и  $2.3 \times 10^{11}$  рад/с (3, 5).



**Рис. 2.** Теоретические зависимости отношения скоростей спин-спиновой релаксации от  $\tau_r$ , вычисленных по формуле (3) для  $\omega_{01} = 0.6015 \times 10^{11}$  рад/с и  $\omega_{02} = 2.3 \times 10^{11}$  рад/с, (1) и спин-решеточной релаксации, вычисленных по формуле (1) для  $\omega_{01} = 0.352 \times 10^{11}$  рад/с и  $\omega_{02} = 0.848 \times 10^{11}$  рад/с, (2).

ределить времена корреляции и эффективный в релаксации параметр тонкой структуры в области температур и вязкостей, достигаемых в проводимом эксперименте. Результаты должны быть более точными, если анализируются времена или скорости спин-решеточной, а не спин-спиновой релаксации. И, наконец, отметим, что условия применимости уравнений Редфилда ( $\tau_r \ll T_1, T_2$ ) были значительно расширены Н.Н. Корстом [20] в область более медленных движений, а именно, для их выполнения достаточно чтобы резонансная частота была больше ширины линии ( $\omega_0 > \delta\omega$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом ЭПР в  $X$ - и  $Q$ -диапазонах длин волн, которым соответствуют ларморовские частоты  $\omega_0 = 0.6 \times 10^{11}$  и  $2.3 \times 10^{11}$  рад/с, исследованы водно-глицериновые растворы нитрата гадолиния. Спектры ЭПР водных растворов  $Gd(NO_3)_3$  были получены только в  $X$ -диапазоне. Образцы помещались в тонкие “волосные” капилляры. Измерения проводились в интервале от 290 до 453 К. Концентрация ионов  $Gd^{3+}$  менялась от 0.00065 до 3 М, концентрация глицерина – от 0 до 95 об. %. Исследования внутримолекулярных механизмов релаксации методом ЭПР выполнялись в основном при двух концентрациях  $Gd^{3+}$  (0.01 и 0.1 М), так как при более высоких концентрациях становится существенным вклад от диполь-дипольных взаимодействий, а при более низких concentra-

циях в водных растворах  $Gd(NO_3)_3$  наблюдается значительное уширение линий, сопровождающееся разрешением тонкой структуры, характерной для порошкообразных спектров. Добавление кислоты или глицерина частично подавляет этот эффект, сдвигая его в сторону более слабых концентраций.

Прямые измерения времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации методом НПП проводились на интегрирующем релаксметре [2], работающем в области частот 1–100 МГц и при значениях напряженности постоянного магнитного поля  $H_0$  от 1200 до 4800 Гс. Эти значения  $H_0$  соответствуют ларморовским частотам  $\omega_0$  от  $0.352 \times 10^{11}$  до  $0.8448 \times 10^{11}$  рад/с. Измерения проводились в водных и глицериновых растворах при 295–360 К. Концентрация  $Gd^{3+}$  менялась от 0.1 до 3.6 М. Образцы помещались во фторопластовые ампулы диаметром 8–9 мм и длиной ~20 мм.

Измерения вязкости проводились или с помощью вискозиметра Оствальда или вискозиметра, сконструированного В.А. Гончаровым [21].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Зависимости ширин линий ЭПР 0.1 М водных растворов  $Gd(NO_3)_3$  от температуры в  $X$ -диапазоне длин волн представлены на рис. 3. В работах других авторов в основном исследовались водные растворы перхлората гадолиния. Отли-

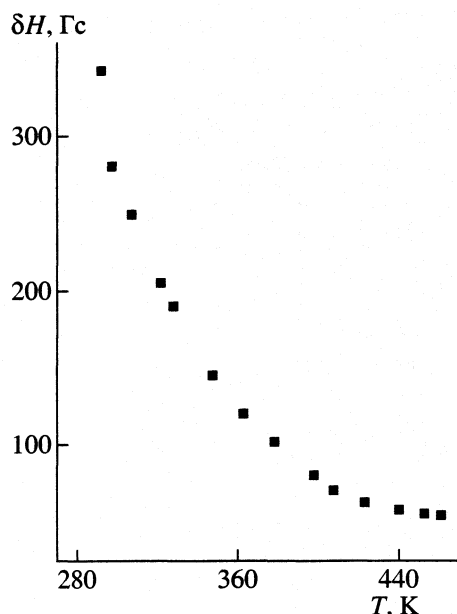


Рис. 3. Температурная зависимость ширины линий ЭПР для водных 0.1 М растворов  $Gd(NO_3)_3$  в X-диапазоне длин волн.

деления релаксационных параметров в широком диапазоне вязкостей мы провели измерение ширины линий ЭПР не только в водных, но и в водно-глицериновых растворах  $Gd(NO_3)_3$  при комнатной температуре в зависимости от состава растворителя (см. рис. 4) и при различных температурах для определенных соотношений вода–глицерин (см., например, рис. 5). Аналогичные исследования, выполненные ранее для водно-глицериновых растворов солей  $Cr^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  [1, 6], показали, что даже при очень незначительном содержании воды наблюдаемый сигнал ЭПР обязан аквакомплексам. Отметим, что в децимолярных растворах  $Gd^{3+}$  были сделаны поправки на диполь-дипольные взаимодействия, учет которых особенно существен в Q-диапазоне длин волн. При определении  $\delta H_0$  учитывалось, что форма линии в исследованных растворах является лоренцовой. Расчет диполь-дипольных взаимодействий для  $S = 7/2$  и  $g = 2$  проводился по формулам

$$\delta H = 2361S(S + 1)c\eta/T$$

в жидкостном приближении и

$$\delta H = 56.36c[S(S + 1)]^{1/2}$$

в твердотельном приближении. Здесь  $c$  – концентрация, М;  $\eta$  – вязкость, сП. Как показали наши исследования [22], в растворах  $Gd(NO_3)_3$  диполь-дипольные взаимодействия не усредняются поступательным движением частиц жидкости уже при значениях вязкости  $\eta > 4$  сП.

Ширины линий при увеличении концентрации глицерина в растворах проходят через максимум.

чия в температурных зависимостях ширины линий растворов этих двух солей наблюдаются, хотя и не очень существенные. Если для раствора  $Gd(NO_3)_3$  ширина линии при нагревании от 288 до 423 К уменьшается от 340 до 55 Гс, то в растворе  $Gd(ClO_4)_2$  для того же диапазона температур значение  $\delta H$  уменьшается от 450–570 до 90–100 Гс [8, 9]. Для уточнения механизмов релаксации и опре-

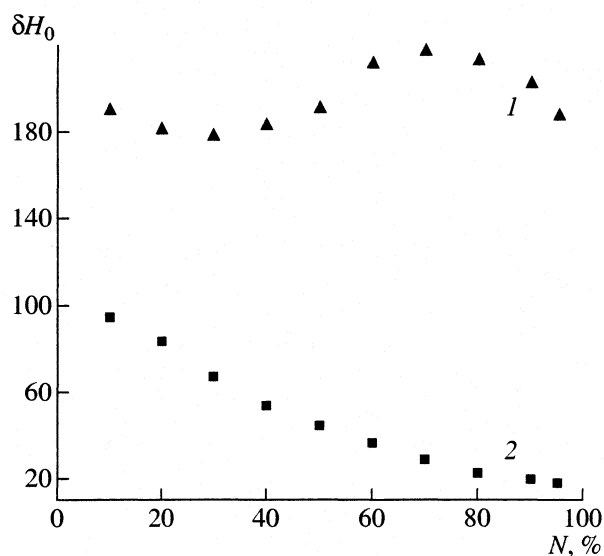


Рис. 4. Зависимости ширины линий ЭПР с поправкой на диполь-дипольные взаимодействия для 0.1 М растворов  $Gd(NO_3)_3$  от содержания глицерина в растворе при 298 К в X- (1) и Q-диапазоне (2) длин волн.

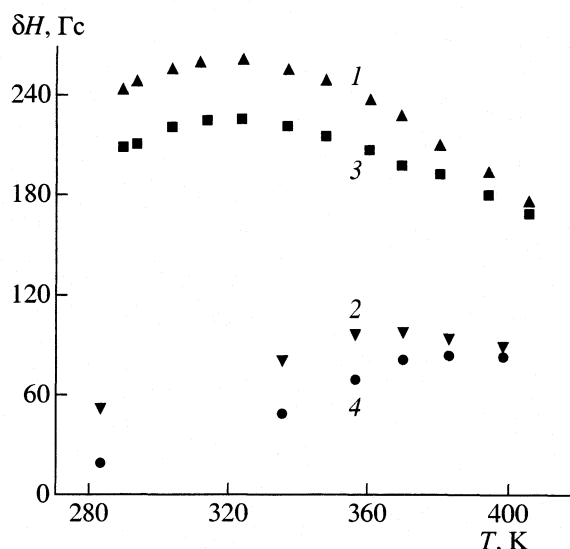


Рис. 5. Температурные зависимости общих ширины линий (1, 2) и с поправкой на диполь-дипольные взаимодействия (3, 4), измеренные в X- (1, 3) и Q-диапазоне (2, 4) длин волн для 0.1 М  $Gd(NO_3)_3$  в растворителе, содержащем 85% глицерина и 15% воды.

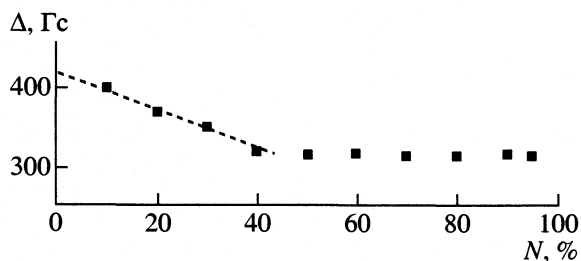


Рис. 6. Величины параметров тонкой структуры  $\Delta$  при различном содержании глицерина в растворе, полученные из анализа отношений ширины линий в  $X$ - и  $Q$ -диапазонах длин волн (298 К).

Его положение в температурной зависимости  $\delta H(T)$  сдвигается в сторону более высоких температур при увеличении частоты измерения или содержания глицерина в растворе. Следовательно, можно полагать, что при условиях медленного движения ( $\omega_0^2 \tau_r^2 \gg 1$ ) основной вклад в наблюдаемые ширины линий дает лишь центральный переход  $+1/2 \longleftrightarrow -1/2$ . В области же быстрого движения ( $\omega_0^2 \tau_r^2 \ll 1$ ) все переходы имеют близкие значения для скоростей релаксации. Поэтому при обработке экспериментальных данных по ширинам линий в широком диапазоне значений  $\tau_r$  мы будем пользоваться уравнением (3). Величины времен корреляции и параметров тонкой структуры, эффективных в релаксации, были определены двумя способами: из сравнения теоретически рассчитанных зависимостей величин  $\delta H(X)/\delta H(Q)$  от  $\tau_r$  с экспериментальными или из положения максимума в зависимости  $\delta H(\tau_r)$ . Применение этих двух методов делает обработку экспериментальных результатов более точной.

При проведении таких вычислений мы, как и авторы других работ, считали, что ширины линий имеют релаксационную природу, т.е. уширены однородно, хотя это утверждение и является чисто формальным.

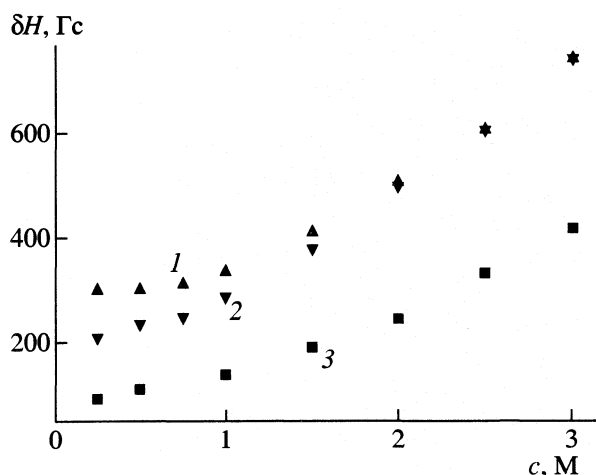
2. На рис. 6 представлены зависимости величин параметров тонкой структуры  $\Delta$  от содержания глицерина в растворе при комнатной температуре, определенные из анализа отношений ширины линий для  $X$ - и  $Q$ -диапазонов длин волн. В чисто водных растворах величина  $\Delta$  получена путем аппроксимации. При увеличении концентрации глицерина от 0 до 50% величины  $\Delta$  слабо уменьшаются (в 1.3 раза от 420 до 320 Гц), в то время как вязкость в этом диапазоне концентраций глицерина увеличивается в 6 раз. При последующем росте содержания глицерина в растворе величины  $\Delta$  в пределах ошибки эксперимента остаются постоянными. Практически для каждого определенного состава растворителя величины  $\Delta$  не меняются или меняются очень слабо с измене-

нием температуры. Небольшое возрастание  $\Delta$  при нагревании наблюдается лишь в концентрированных по глицерину растворах. Так, при изменении температуры от 273 до 386 К величина  $\Delta$  в растворе, содержащем 70% глицерина, возрастает в  $\sim 1.2$  раза.

Рассмотрим теперь величины параметров тонкой структуры, получаемые из данных по спин-решеточной релаксации. Выбор между одночастичными или межчастичными механизмами релаксации определяется критерием, основанным на концентрационном поведении времен релаксации. Время релаксации  $T_1$  составляет  $\sim 10^{-9}$  с и очень слабо зависит от разведения раствора: при комнатной температуре и  $H_0 = 3600$  Гц ( $\omega_0 = 0.633 \times 10^{11}$  рад/с) в 0.1 М водном растворе  $T_1 = 3.67 \times 10^{-9}$  с, а при  $c = 3.6$  М значение  $T_1 = 2.71 \times 10^{-9}$  с. Следовательно, время спин-решеточной релаксации определяется одночастичными механизмами релаксации, а небольшие изменения с увеличением концентрации обязаны структурным преобразованиям в растворе, как, например, и в растворах ионов  $Mn^{2+}$  [1].

Сопоставляя экспериментальные значения отношений  $T_1$  при разных  $\omega_0$  (от  $0.35 \times 10^{11}$  до  $0.85 \times 10^{11}$  рад/с) с теоретическими, вычисленными по формуле (1), в зависимости от  $\tau_r$ , мы определили величины  $\tau_r$  и параметров тонкой структуры. Оказалось, что для водных 0.5 и 1 М растворов  $Gd(NO_3)_3$  значения  $\Delta = 153 \pm 5$  Гц, для 3 М раствора  $\Delta = 175 \pm 5$  Гц, и величины  $\Delta$  не зависят от нагревания в диапазоне температур 293–343 К. Времена спин-решеточной релаксации методом НПП были измерены также в растворах с большим содержанием глицерина ( $\sim 90$  об. %). При изменении концентрации  $Gd^{3+}$  от 0.1 до 1 М при 293 К и  $H_0 = 3600$  Гц время релаксации изменилось соответственно от  $9.9 \times 10^{-9}$  до  $6.75 \times 10^{-9}$  с. Величина  $\Delta = 92 \pm 2$  Гц уменьшилась по сравнению с полученной в водных растворах, и при увеличении температуры до 343 К незначительно возросла. Таким образом, наблюдается качественное согласие в зависимостях величин  $\Delta$  от концентрации глицерина и температуры, полученных из анализа ширины линий и времен спин-решеточной релаксации. Но это согласие только качественное, так как по абсолютной величине значения  $\Delta$  существенно отличаются ( $\Delta_{\delta H} > \Delta_{T_1}$ ).

3. Причиной такого разногласия может оказаться неоднородное уширение линий ЭПР. Мы вычислили релаксационные ширины линий  $\delta H_{\text{рел}} = 2(1/T_2 + 1/T_1)/\gamma\sqrt{3}$ , где значения  $T_1$  и  $T_2$  измерены методом НПП в диапазоне концентраций 0.25–3 М при  $H_0 = 3400$  Гц ( $\omega_0 = 0.6 \times 10^{11}$  рад/с), и сравнили их с резонансными ширинами (см. рис. 7). Заметим, что в отличие от  $T_1$ , время  $T_2$ , измеренное методом НПП, в данном диапазоне концентраций определяется диполь-дипольными взаимодействиями. Поскольку  $\delta H_{\text{ЭПР}} > \delta H_{\text{рел}}$ , можно по-



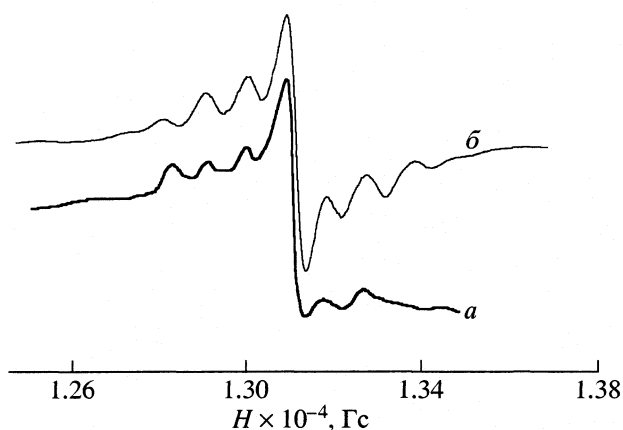
**Рис. 7.** Зависимости ширин линий ЭПР от концентрации  $Gd(NO_3)_3$  в водных (1, 3) и водно-кислых (2) растворах и релаксационных ширин  $\delta H_{\text{рел}} = 2(1/T_2 + 1/T_1)/\gamma\sqrt{3}$ , где  $T_2$  и  $T_1$  измерены методом НПП (3).

лагать, что концентрационно независимый вклад в общую ширину линии обязан полностью усредненной тонкой структуре спектров ЭПР.

В растворах с большим содержанием глицерина в  $Q$ -диапазоне длин волн наблюдается хорошо разрешенная тонкая структура спектров ЭПР (в  $X$ -диапазоне она разрешается лишь частично). Спектр описывается спин-гамильтонианом

$$\hat{H} = q\beta H S + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2),$$

с  $D \ll h\nu$  и  $D \gg E$ . Симуляция теоретического спектра с использованием параметров, определен-

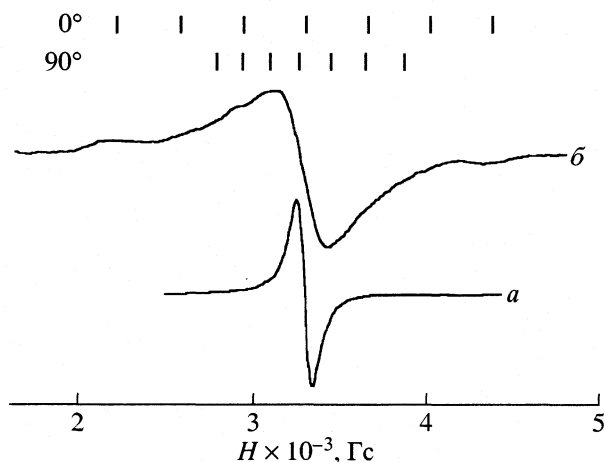


**Рис. 8.** Экспериментальный спектр (а) для 0.1 М  $Gd^{3+}$  в водно-глицериновых растворах (85% глицерина) при 298 К в  $Q$ -диапазоне длин волн ( $\omega_0 = 2.3 \times 10^{11}$  рад/с) и симулированный спектр (б) с величинами  $D = 110$  Гс и  $\delta H = 50$  Гс, соответствующими данным метода НПП.

ных из релаксационных данных, полученных методом НПП ( $D = \sqrt{1.5} \Delta = 112$  Гс,  $\delta H = 50$  Гс), дает результаты, согласующиеся с экспериментальным спектром (рис. 8). Это дополнительно подтверждает неоднородное уширение линий ЭПР в водных и большинстве водно-глицериновых растворов, так как анализ дает завышенные величины параметров тонкого расщепления.

Как мы уже упоминали, в чисто водных растворах  $Gd(NO_3)_3$  при концентрациях 0.01–0.1 М проявляются признаки твердотельных спектров (измерения проводились только в  $X$ -диапазоне длин волн), обязанных, по-видимому, адсорбции на поверхности капилляра части молекул жидкости. Испытывая воздействие стенок капилляра, по своей подвижности они приближаются к молекулам твердого вещества. При этом центральная линия представляет собой огибающую линий нескольких переходов; разрешены только крайние компоненты перехода  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$  в параллельной ориентации, расстояние между которыми составляет  $12D$  (рис. 9). Параметр тонкой структуры, оцененный из положения линий для этих компонент, дает величину  $D = 180$  Гс ( $\Delta = 147$  Гс), хорошо согласующуюся с полученной из данных по  $T_1$ . Повышение температуры приводит к постепенному усреднению тонкой структуры и сужению линий ЭПР (рис. 9). К сужению линий ЭПР вследствие уменьшения взаимодействия растворенного вещества со стенками капилляра приводит также добавление глицерина. Этот эффект наглядно проявляется на рис. 4 при увеличении концентрации глицерина от 0 до 30%.

Параметр тонкой структуры характеризует симметрию и величину электрического поля на центральном ионе, создаваемого его локальным



**Рис. 9.** Спектры ЭПР 0.01 М водных растворов  $Gd(NO_3)_3$  в  $X$ -диапазоне длин волн при 397 (а) и 298 К (б). Положение линий тонкой структуры рассчитано с использованием величины  $D = 180$  Гс, полученной из данных по  $T_1$ .

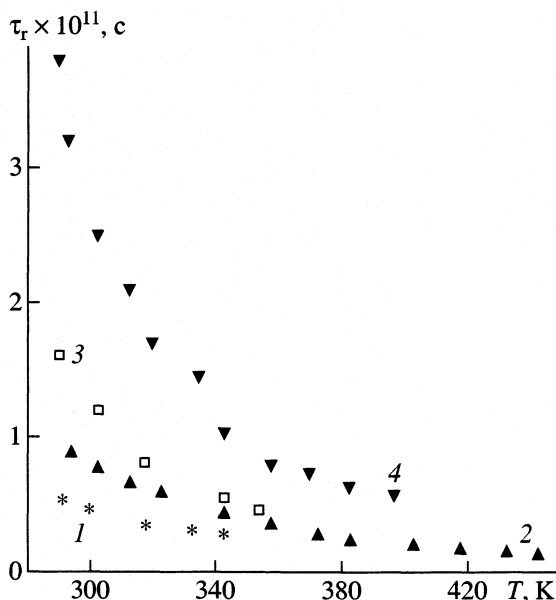


Рис. 10. Температурные зависимости времен корреляции  $\tau_r$  для водных (1, 2) и водно-глицериновых (3, 4; 90% глицерина) 0.1 М растворов  $Gd^{3+}$ , полученных из анализа времен спин-решеточной релаксации (1, 3) и ширины линий ЭПР (2, 4).

окружением. Сравнивая полученные параметры тонкой структуры для водных растворов  $Gd(NO_3)_3$  ( $\Delta = 150$  Гс) с аналогичными величинами для растворов  $Mn(NO_3)_2$  ( $\Delta = 257$  Гс) [1, 6] и  $Cr(NO_3)_3$  ( $\Delta = 600$  Гс) [1], мы можем утверждать, что наблюдаемые сигналы ЭПР и НПП в водных и водно-глицериновых растворах гадолиния обязаны высоко-симметричным аквакомплексам со стабильной гидратной оболочкой. Согласно данным рентгеновских методов, они могут быть отнесены к восьми координированным ионам  $Gd^{3+}$  [23]. В водных растворах предполагается также присутствие менее симметричных девяти- и даже 10-координированных ионов  $Gd^{3+}$  [10, 23]. Мы не исключаем такой возможности, полагая, что в растворе могут одновременно существовать комплексы с различными координационными числами и разными величинами  $\Delta$ . Однако, согласно [24], при наличии в жидких растворах комплексов с различными локальными симметриями вклад в релаксацию дают только комплексы с такими величинами  $\Delta$ , которые одновременно усредняются движением при данной температуре.

Независимость величин  $\Delta$  от температуры и практически от вязкости при увеличении содержания глицерина в растворе свидетельствует о статической природе искажения симметрии комплексов. Под “статическими” будем подразумевать искажения, которые, если и флуктуируют в растворе, то с характеристическим временем, большим, чем время электронной спин-решеточ-

ной релаксации ( $\sim 10^{-9}$  с). В концентрированных растворах дополнительные искажения симметрии комплексов могут возникнуть вследствие образования кристаллоподобных областей и влияния анионов, что и наблюдается в водных 3 М растворах  $Gd(NO_3)_3$ . Увеличение  $\Delta$  в концентрированных растворах по сравнению с разбавленными наблюдалось и в водных растворах  $Mn(NO_3)_2$  [1].

Таким образом, основным релаксационным механизмом для ионов  $Gd^{3+}$  в водных и водно-глицериновых растворах является механизм Мак-Гарви, так как в механизме Бломбергера–Моргана, принятом за основу в ряде работ [7, 9], подразумевается не статическая, а динамическая природа искажения конфигурации комплекса за счет столкновений с молекулами растворителя. При этом значение  $\Delta$  должно расти с увеличением интенсивности молекулярного движения, что противоречит экспериментальным данным.

Незначительное уменьшение  $\Delta$  с увеличением содержания глицерина в растворе до  $\sim 60\%$ , по-видимому, связано с упорядочением структуры раствора за счет образования сильных водородных связей и внедрения аквакомплексов  $Gd^{3+}$  в “клетки” растворителя. Таким образом, следует считать, что при концентрациях глицерина больше 60% формирование упорядоченной структуры в основном заканчивается. Не исключено также, что симметрия аквакомплекса может незначительно повышаться и за счет связывания глицерином молекул воды из нестабильной второй гидратной оболочки иона гадолиния.

4. На рис. 10 в качестве примера приведены температурные зависимости времен корреляции для аквакомплексов  $Gd^{3+}$ , полученные из анализа ширины линий и времен спин-решеточной релаксации в водных растворах и растворах, содержащих 85–90% глицерина. Времена корреляции, определенные из данных НПП, в 1.5–2 раза короче полученных из анализа ширины линий ЭПР при одинаковых температурах. К сожалению, вследствие технических ограничений температурный интервал, в котором измерялись  $T_1$ , а, следовательно и  $\tau_r$ , был значительно более узким, чем при измерении ширины линий. Однако характер зависимости  $\tau_r(T)$  в обоих случаях сохраняется. Используя формулу Аррениуса  $\tau_r = \tau_0 \exp(E_a/RT)$ , можно оценить энергию активации молекулярного движения, связанного с модуляцией тензора тонкого расщепления  $\Delta$ . Оказалось, что для водных растворов при оценке  $\tau_r$  из ширины линий ЭПР величина  $E_a = 3.35$  ккал/моль, а при оценке  $\tau_r$  из данных по спин-решеточной релаксации  $E_a = 2.48$  ккал/моль. Разногласие в величинах  $E_a$ , полученных с помощью методов ЭПР и НПП, естественно, так как для разбавленных водных растворов  $Gd^{3+}$  становится существенным взаимодействие молекул



жидкости со стенками капилляров. При измерениях в ампулах (метод НПП) такие явления не наблюдаются. В растворах с большим содержанием глицерина в области 290–340 К оба метода дают величину  $E_a = 3.8$  ккал/моль. В то же время при повышенных температурах (>350 К) величина энергетического барьера по данным ЭПР составляет уже 2.65 ккал/моль.

Две энергии активации, соответствующие различным интервалам высоких и низких температур, наблюдаются также для растворов  $Gd^{3+}$  с содержанием глицерина 60–70%. В смешанных растворах, имеющих очень сложную внутреннюю структуру, постоянно образуются и распадаются ассоциаты молекул воды и глицерина, во взаимодействии с которыми находятся ионы гадолиния, причем степень ассоциации возрастает с понижением температуры [25]. Наличие двух величин энергий активации в таких растворителях соответствует вращению аквакомплексов  $Gd^{3+}$  в “клетках” структурированного растворителя или в условиях разрушения упорядоченной структуры растворов, вызванного повышением температуры. Образование клеток или полостей особенно характерно для растворителей, образующих водородные связи. Отметим, что перестройка структуры раствора, согласно нашим данным, происходит в очень узком интервале температур (~10 К).

Рассмотрим данные для времен корреляции в растворителях различного состава при комнатной температуре, приведенные в таблице. Изменение  $\tau_r$  не соответствует изменению макровязкости. Так, при увеличении  $\eta$  в 130 раз значение  $\tau_r$  изменяется всего лишь в 3–4 раза, т.е. время корреляции не может быть связано с поступательным движением частиц жидкости, и, следовательно, механизм Бломбергера–Моргана не является определяющим.

Времена корреляции не описываются и формулой Дебая, справедливой для вращения больших сферических частиц, двигающихся в непрерывной вязкой среде. Согласно [26–29], мы будем пользоваться понятием о макровязкости:  $\eta_{\text{микро}} = k\eta_{\text{макро}}$ , где  $k$  – поправочный безразмерный множитель, учитывающий размеры молекул растворителя и растворенного вещества, и связь вращательного движения комплекса с трансляционным движением молекул среды. Если  $k \rightarrow 0$ , что наблюдается в нашем случае при большом содержании глицерина в растворителе, вращение аквакомплекса осуществляется в “клетке” растворителя, и его поступательное движение практически отсутствует. При повышении температуры и уменьшении вязкости усиливается связь вращательного движения комплекса с поступательным движением окружающих комплекс мо-

Времена корреляции  $\tau_r$ , полученные из анализа экспериментальных данных (из  $\delta H$  и  $T_1$ ), и параметр макровязкости  $k$

$N$	$\tau_r \times 10^{11}, \text{с}$	$\tau_D \times 10^{11}, \text{с}$	$k$
0	0.88 (0.54)	5.64	0.156 (0.095)
10	0.9	5.77	0.133
15	0.95	7.9	0.12
20	1.05	9.0	0.116
40	1.2	17.5	0.07
60	1.6	42.3	0.04
70	1.95	75.6	0.026
85	2.8	242.5	0.011
90	3.8 (1.6)	733	0.005 (0.002)

Примечание. Параметр  $k = \tau_r/\tau_D$ , где величина  $\tau_D$  вычислена по формуле Дебая  $\tau_D = (4/3)\pi a^3 \eta / 3kT$  с использованием соответствующих значений макровязкости  $\eta$  и радиуса аквакомплекса  $a = 3.8 \text{ \AA}$ . В скобках приведены значения, определенные из  $T_1$ ;  $N$  – содержание глицерина, об. %.

лекул растворителя, и значение фактора макровязкости увеличивается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты исследований водных и водно-глицериновых растворов  $Gd(NO_3)_3$  двумя независимыми методами (ЭПР и НПП) позволили уточнить и расширить объем информации о релаксационных процессах в растворах, о локальных кристаллических полях на ионах  $Gd^{3+}$  и молекулярной подвижности комплексов. Впервые прямым методом измерены времена электронной спин-решеточной релаксации для ионов  $Gd^{3+}$  в указанных растворах.

Установлено, что линии ЭПР в водных и в водно-глицериновых растворах уширены неоднородно; их анализ дает завышенные данные о величинах параметров тонкой структуры и времен корреляции. В разбавленных водных растворах обнаружено взаимодействие аквакомплексов  $Gd^{3+}$  с поверхностью капилляров, в результате чего линии в спектрах ЭПР уширяются, и проявляется частично разрешенная тонкая структура. Полностью разрешенная тонкая структура наблюдается в растворах с содержанием глицерина более 70% при измерении спектров ЭПР в  $Q$ -диапазоне длин волн.

Точные значения параметров тонкой структуры  $D$  получены из данных метода НПП. Они согласуются с величинами  $D$ , определенными из анализа спектров ЭПР с полностью или частично разрешенной тонкой структурой. Использование метода НПП позволило также определить величины локальных кристаллических полей в концентрированных растворах  $Gd^{3+}$ , что невозможно осуществить методом ЭПР.

Показано, что основной механизм релаксации обязан модуляции компонент тензора тонкого расщепления, имеющего статическую природу, вращательным движением комплексов. Определены энергии активации и параметры микровязкости, характеризующие особенности вращения акваионов в широком диапазоне вязкостей и температур. Проведена корреляция между величинами релаксационных параметров и микроструктурой водно-глицериновых растворов. Установлены концентрационные и температурные границы существования упорядоченных структур в водно-глицериновых растворах  $Gd(NO_3)_3$ .

Авторы работы благодарят В.Н. Константинова за представление программы симуляции спектров ЭПР со спином  $S > 1/2$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32915а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишневецкая Г.П. // Радиоспектроскопия конденсированных сред. М.: Наука, 1990. С. 13–45.
2. Волков Б.А., Вишневецкая Г.П., Горожанин В.А., Рамазанов Р.Т. // ПТЭ. 1973. № 4. С. 167.
3. Вишневецкая Г.П., Гумеров Ф.М., Филиппов А.И. // Теор. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. С. 72.
4. Каримова А.Ф. // Там же. 1981. Т. 17. № 2. С. 268.
5. Вишневецкая Г.П., Каримова А.Ф., Козырев Б.М., Терпиловский Д.Н. // Там же. 1970. Т. 6. № 5. С. 657.
6. Вишневецкая Г.П., Гумеров Ф.М., Фролова Е.Н., Фахрутдинов А.Р. // Структура и динамика молекулярных систем. М.: Ин-т физ. химии РАН, 2000. Вып. VII. С. 329–333.
7. Reuben J. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 20. P. 3164.
8. Southwood-Jones R.V., Earl W.L., Newman K.E., Merbach A.E. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 12. P. 5909.
9. Powell D.H., Merbach A.E., Gonzales G. et al. // Helvetica Chimica Acta. 1993. V. 76. P. 2129.
10. Sandip K., Sur S.K., Bryant R.G. // J. Magnetic Resonance. Series B. 1996. V. III. P. 105.
11. Mc. Garvey B.R. // J. Chem. Phys. 1957. V. 61. № 9. P. 1232.
12. Mc. Lachlan A.D. // Proc. Roy. Soc. (L.) A. 1964. V. 280. № 1381. P. 271.
13. Carrington A., Luckhurst G.R. // Mol. Phys. 1964. V. 8. № 1. P. 125.
14. Hudson A., Lewis J.W.E. // Frans. Faraday Soc. 1970. V. 66. № 570. P. 1297.
15. Levanon H., Stein G., Luz L. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 3. P. 876.
16. Levanon H., Charbinsky S., Luz L. // Ibid. 1970. V. 53. № 8. P. 3056.
17. Rubinstein M., Baram A., Luz L. // Mol. Phys. 1971. V. 20. № 1. P. 67.
18. Redfield A.G. // Adv. Magn. Res. 1965. V. 1. P. 1.
19. Bloembergen N., Morgan L.O. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 3. P. 842.
20. Корст Н.Н. // Теория спин-решеточной релаксации в вязких средах: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1973. 32 с.
21. Гончаров В.А. Патент РФ № 1749776.
22. Вишневецкая Г.П., Фролова Е.Н., Юльметьев Р.М. // Тезисы III Всерос. конф. "Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях". Казань, 2000. С. 82.
23. Yamaguchi T., Monura M., Wakita H., Ohtaki H. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 8. P. 5153.
24. Burlamacchi L., Martini G., Ottaviani M.F., Romanelli M. // Adv. in Molecular Relaxation and Interaction Processes. 1978. V. 12. P. 145.
25. Эрдеу-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 594 с.
26. Sperrin A., Wirtz K. // Z. Naturforsch. A. 1953. № 8. S. 522.
27. Steele W.A. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 10. P. 837.
28. Mc. Clung R.E.D., Kivelson D. // Ibid. 1968. V. 49. № 8. P. 3380.
29. Hoel D., Kivelson D. // Ibid. 1975. V. 62. № 4. P. 1323.

## СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕКСАФТОРИЗОПРОПАНОЛА

© 2002 г. Ю. С. Ежов, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов

Российская академия наук, Объединенный институт высоких температур,

Термоцентр им. В.П. Глушко, Москва

Поступила в редакцию 30.08.2001 г.

В результате комплексного исследования строения молекулы 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанола (гексафторизопропанола) методами ИК-спектроскопии, газовой электронографии и методами ММ<sup>+</sup> и полуэмпирических расчетов (MNDO) определены параметры геометрической конфигурации, частоты колебательного спектра, барьеры внутреннего вращения. Рассчитаны термодинамические свойства (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(OH) (газ) в интервале температур 300–500 К. Найдено, что в газовой фазе существует только один конформер, барьер внутреннего вращения групп CF<sub>3</sub> составляет 44.4 ± 3.6 кДж/моль, а OH-группы – 6.0 ± 0.3 кДж/моль.

Алкоксиды металлов обладают заметной летучестью. Это обуславливает перспективность их использования для получения, например, диоксида циркония CVD-технологией. Направленный синтез гомологов с различным числом и типом заместителей предполагает знание особенностей их строения и парообразования.

Гексафторизопропоксидная группа имеет разветвленное строение и объемные фторуглеродные заместители. Сочетание этих свойств должно приводить к высокой степени экранирования центрального атома, и, как следствие, к летучести и стабильности в газовой фазе при невысоких температурах (~150°C). Однако, несмотря на заметное число координационных соединений с этой группой, наиболее интересными из которых яв-

ляются комплексы с ураном [1], титаном [2, 3] и др., особенности их строения, определяющие переход веществ в газовую фазу, не изучены. Отсутствуют до настоящего времени и какие-либо данные о строении и термодинамике 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанола. В связи с перспективностью использования гексафторизопропоксидатов в указанных выше технологиях как летучих соединений, содержащих цирконий, нами выполнено комплексное исследование строения (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(OH) и его некоторых термодинамических свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался препарат 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанола, количество примесей в кото-

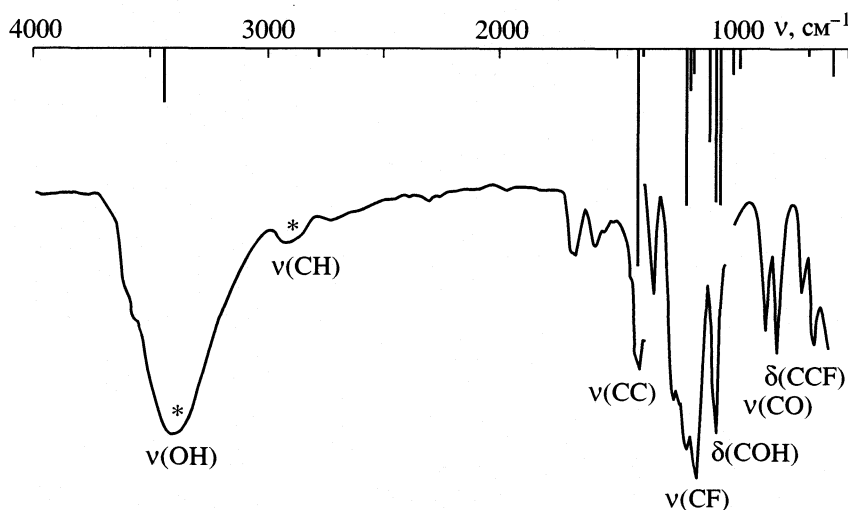


Рис. 1. ИК-спектр жидкого гексафторизопропанола.

**Таблица 1.** Частоты колебательного спектра гексафторизопропанола

$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Отнесение, метод
3390	$\nu(\text{OH})$ , ИК(ж)
2830	$\nu(\text{CH})$ , ИК(ж)
1414	$\nu(\text{CC})$ , $\delta(\text{HCO})$ + ..., ИК(ж)
1368	$\nu(\text{CC})$ , $\nu(\text{CF})$ + ..., ИК(ж)
1265	$\delta(\text{CCF})$ , $\nu(\text{CF})$ + ..., ИК(ж)
1252	$\nu(\text{CF})$ , $\delta(\text{HCO})$ + ..., ИК(ж)
1219	$\nu(\text{CF})$ + ..., ИК(ж)
1209	$\nu(\text{CF})$ + ..., ИК(ж)
1151	$\nu(\text{CC})$ , $\nu(\text{CF})$ + ..., ИК(ж)
1076	$\nu(\text{COH})$ , ИК(ж)
875	$\nu(\text{CF})$ , $\nu(\text{CO})$ , ИК(ж)
822	$\nu(\text{CF})$ , $\delta(\text{CCF})$ + ..., ИК(ж)
710	$\nu(\text{CF})$ , $\delta(\text{CCF})$ , ИК(ж)
685	$\delta(\text{CCH})$ , $\tau(\text{HCCF})$ , ИК(ж)
570	$\nu(\text{CF})$ , $\delta(\text{CCF})$ + ..., MNDO
542	$\nu(\text{CF})$ , $\delta(\text{CCF})$ + ..., MNDO
480	$\delta(\text{CCF})$ , $\nu(\text{CO})$ + ..., MNDO
425	$\tau(\text{HCOF})$ , MNDO
415	$\nu(\text{CF})$ , $\delta(\text{CCF})$ + ..., MNDO
380	$\nu(\text{CF})$ , $\delta(\text{CCF})$ + ..., MNDO
355	$\delta(\text{CCF})$ + ..., MNDO
310	Смешан., MNDO
300	$\delta(\text{CCF})$ + ..., MNDO
258	$\delta(\text{FCF})$ + ..., ЭГ
255	$\delta(\text{FCF})$ + ..., ЭГ
248	$\delta(\text{FCF})$ + ..., ЭГ
240	$\delta(\text{FCF})$ + ..., ЭГ
155	Смешан., ЭГ
125	$\delta(\text{CCC})$ + ..., ЭГ
98	$\tau(\text{HCCF})$ , ЭГ

ром не превышало 0.5% (вода – по данным ИК-спектроскопии). Электронографическое исследование проводилось по традиционной методике [4]. В базе NIST имеются неопубликованные данные о спектре соединения в газовой фазе (графическое представление). ИК-спектр  $(\text{CF}_3)_2\text{CH}(\text{OH})$  (ж) получен на спектрометре SPECORD 75IR с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$  в области  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ . Он распадается на несколько групп полос (рис. 1), отнесение которых к характеристичным колебаниям не представляет затруднений по значению частоты (эти частоты на рис. 1 отмечены звездочкой с указанием отнесения). Сравнение полученного спектра и графического представления спектра в газовой фазе показывает их практически полную анало-

гию: разница частот, кроме валентных колебаний ОН-группы, составляет  $5\text{--}15 \text{ см}^{-1}$ . Отнесение остальных частот было уточнено после расчета теоретического спектра методом MNDO и решения обратной колебательной задачи с учетом величин среднеквадратных амплитуд, полученных методом газовой электронографии (ЭГ). Отнесение всех частот приведено в табл. 1.

Для молекул с низкой симметрией почти все частоты по форме колебаний являются смешанными. В табл. 1 указаны только типы координат, изменение которых вносит основной вклад в изменение энергии. Для выяснения более тонких особенностей строения молекулы гексафторизопропанола были выполнены расчеты методами  $\text{MM}^+$  и MNDO. Результаты этих расчетов были использованы при исследовании методом ЭГ (подробнее см. [4]), анализе ИК-спектра и определении особенностей поверхности потенциала внутреннего вращения.

Полученные как методом ЭГ, так и расчетными методами, значения межъядерных расстояний и углов соответствуют геометрической конфигурации, имеющей симметрию  $C_s$  (плоскость симметрии проходит через ядра атомов C1, O, H1 и H2). Группы  $\text{CF}_3$  повернуты таким образом, что один из атомов фтора (F2) расположен в *транс*-положении к атому кислорода (рис. 2). В табл. 2 приведены значения величин полного набора структурных параметров, полученные разными методами, описывающих геометрическую конфигурацию молекулы (обозначения атомов см. на рис. 2). Как показывают расчеты методом MNDO конфигурация группы  $\text{CF}_3$  мало отличается от соответствующей локальной симметрии волчка  $C_{3v}$ , ( $\Delta R(\text{C-F}) = 0.6 \text{ пм}$ ,  $\Delta \angle \text{FC}_2\text{C}_1 = 2.2 \text{ град}$ ). Эти отличия были учтены при анализе экспериментальной дифракционной картины (подробнее см. [4]).

Полученные методом MNDO значения частот существенно отличались от зарегистрированных в спектре жидкого гексафторизопропанола. Однако, коэффициенты  $\nu_{\text{экс}}/\nu_{\text{теор}}$  ( $0.87 \pm 0.02$  – для валентных и  $0.75 \pm 0.09$  – для деформационных частот) оказались достаточно постоянными. Как показано в [5], эти константы могут непосредственно использоваться для нормировки теоретических частот, минуя стадию нормировки силовых постоянных. Это позволяет рассчитать теоретические значения среднеквадратичных амплитуд и использовать их при уточнении параметров методом наименьших квадратов (МНК) в исследовании методом ЭГ, чтобы избежать корреляционных эффектов [4].

При этом оставался неизвестным коэффициент нормировки частот торсионных колебаний, поскольку в экспериментальной спектре они не были зарегистрированы. Для их определения и уточнения частот в области  $<500 \text{ см}^{-1}$  была ис-

пользована методика решения колебательной задачи для сетки значений силовых постоянных, от которых зависят эти величины. В качестве критерия отбора окончательного варианта использовались экспериментальные значения среднеквадратичных амплитуд, чувствительных к этим силовым постоянным. В табл. 1 и 3 приведены значения частот и амплитуд. Набор значений теоретических амплитуд в табл. 3 соответствует набору теоретических частот в табл. 1, полученных решением колебательной задачи по программе NCA [6].

Анализ геометрической конфигурации молекулы (рис. 2) показывает, что потенциал внутреннего вращения групп  $\text{CF}_3$  будет подобен потенциалу вращения группы, имеющей локальную симметрию  $C_{3v}$ , и может быть в первом приближении описан для двух волчков с учетом их взаимодействия уравнением:

$$2V(\varphi_1, \varphi_2) = V_0(2 - \cos(3\varphi_1) - \cos(3\varphi_2) + a \sin(|\varphi_1\varphi_2|)). \quad (1)$$

(В (1) используются общепринятые обозначения для барьера внутреннего вращения ( $V_0$ ) и углов поворота первого и второго волчков [7]).

Как показано в [8] и подтверждено результатами нашего ЭГ-исследования [4], реальные значения структурных параметров немного отличаются от соответствующих симметрии  $C_{3v}$ . Это приводит к необходимости корректировки (1) для получения наиболее точных величин барьера и частот переходов. Для проверки этих отличий была рассчитана поверхность потенциала внутреннего вращения групп  $\text{CF}_3$ . На рис. 3 показана поверхность, полученная расчетом методом ММ<sup>+</sup> с варьированием всех структурных параметров в каждой точке. Нетрудно видеть, что поверхность имеет две ложбины, дно которых соответствует сечениям  $V(\varphi_{1,2} = 0; \varphi_{2,1} \neq 0)$ , разделенных хребтами, соответствующими сечениям  $V(\varphi_1 = \varphi_2)$ . На рис. 4 показаны оба эти сечения (крестики) и соответствующие им теоретические аппроксима-

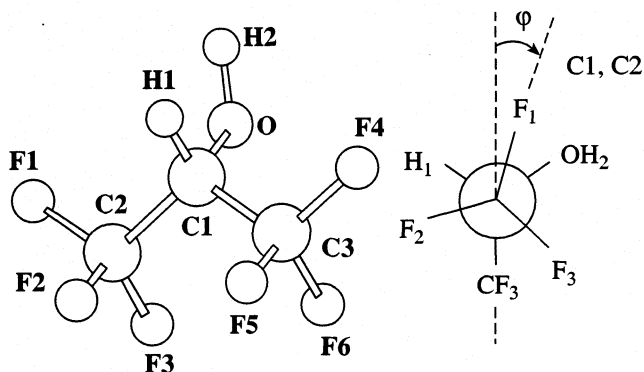


Рис. 2. Модель молекулы гексафторизопранола.

ции, рассчитанные по (1) (энергии даны в единицах барьера  $V_0$ ).

Анализ рис. 4 показывает, что теоретические функции хорошо аппроксимируют рассчитанные значения. Это позволяет рассчитать барьер внутреннего вращения  $\text{CF}_3$ -групп по известному уравнению [7]:

$$3V_3 = 8n^2\nu_i^2 I_{\text{пр}}, \quad (2)$$

где  $\nu_i$  – частота торсионного колебания,  $I_{\text{пр}}$  – приведенный момент инерции волчка и  $V_3 = V_0$ . В табл. 2 приведены значения приведенных моментов инерции с учетом, (а для  $\text{CF}_3$  и без учета) взаимного влияния волчков. Используя частоты торсионных колебаний  $\text{CF}_3$ -группы  $\nu_i = 98.5 \text{ см}^{-1}$  (табл. 1), соответствующие сечению вдоль наиболее пологой ложбины ( $V(\varphi_{1,2} = 0; \varphi_{2,1} \neq 0)$ , и ССОН-группы  $\nu_i = 424 \text{ см}^{-1}$ , рассчитаны барьеры внутреннего вращения  $V_0(\text{CF}_3) = 44.4 \pm 3.6 \text{ кДж/моль}$ ,  $a = 0.8952$  и  $V_0(\text{OH}) = 6.0 \pm 0.3 \text{ кДж/моль}$  соответственно. (Как видно из табл. 2 учет взаимодействия волчков  $\text{CF}_3$  необходим, поскольку разница превышает погрешность определения величины.)

Все значения моментов инерции (табл. 2) соответствуют структурным параметрам, получен-

Таблица 2. Структурные параметры гексафторизопранола (расстояния, пм; углы, град) и моменты инерции ( $I_A I_B I_C$ ,  $10^{-117} \text{ г}^3 \text{ см}^6$ ,  $I_{\text{пр}}$ , в  $10^{-39} \text{ г см}^2$ )

Параметр	ЭГ	MNDO	Параметр	ЭГ	MNDO
C1–C2	152.7(4)	163.0	$\angle(\text{C1–C2–F1})$	104.0(3)	110.2
C2–F1	135.1(2)	135.5	$\angle(\text{C3–C1–C2})$	127.7(5)	114.7
C1–O	146.5(1)	138.0	$\angle(\text{C1–O–H2})$	135(6)	113
C1–H1	110(2)	112	$\angle(\text{C1–O–H1})$	110(2)	114
O–H2	99.1(5)	94.3	$\varphi_{1,2}$	–0.5	0.0
$I_{\text{пр}}(\text{CF}_3)^*$	10.52(4)	10.01	$I_A I_B I_C$	$2.96(5) \times 10^5$	$3.54 \times 10^5$
$I_{\text{пр}}(\text{CF}_3)$	9.55(4)	10.29	$I_{\text{пр}}(\text{HO})$	0.077(3)	0.1251

\* Рассчитано без учета влияния взаимодействия волчков.

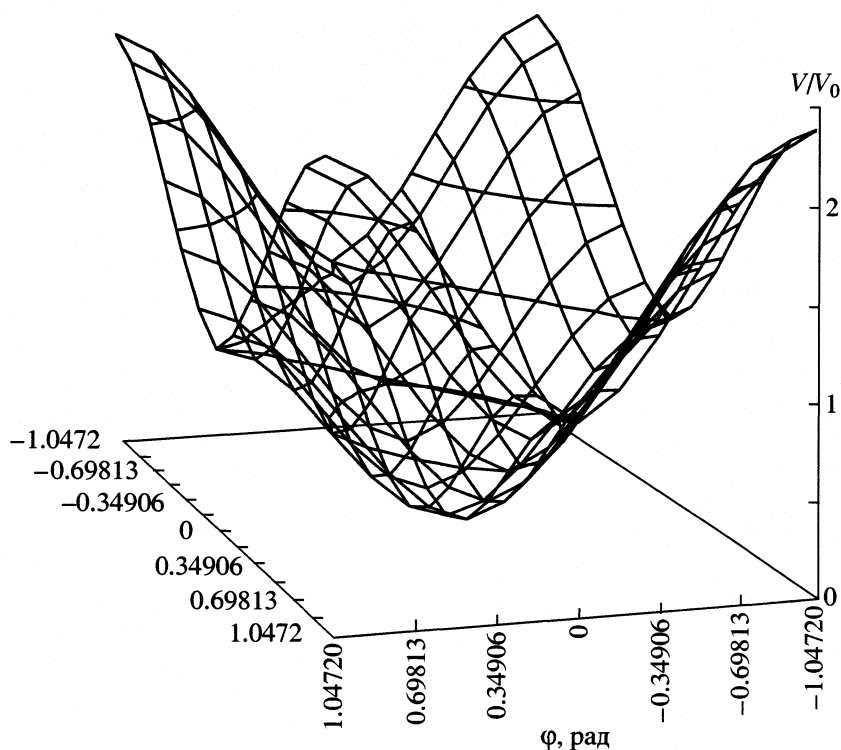


Рис. 3. Поверхность потенциальной энергии внутреннего вращения волчков  $\text{CF}_3$ .

ным методом ЭГ и MNDO. Колебательные расчеты и расчеты моментов инерции проводились по программе [6]. Сравнение величин показывает, что параметры, полученные методом MNDO, приводят к существенным погрешностям в моментах инерции.

Таблица 3. Экспериментальные и теоретические значения (пм) среднеквадратичных амплитуд  $(\text{CF}_3)_2\text{CH}(\text{OH})$ ,  $T_{\text{экс.}} = 268(1) \text{ K}$

Тип	$I_{\text{теор}}$	$I_{\text{экс.}}$	Тип	$I_{\text{теор}}$	$I_{\text{экс.}}$
C1–C2	5.2	5	F1–F4	8.0	14(8)
C1–O	5.2	5	F1–F5	10.6	12(2)
O–H2	7.2	7	F1–O	10.1	10
C1–H1	8.0	8	F1–H1	18.0	17(3)
C2–F1	4.93	4.4(4)	F1–H2	21.0	23(3)
C1–F1	6.6	7	F2–F5	15.0	15(7)
C2–C3	7.4	7	F2–F6	16.6	15(3)
C1–H2	11.2	12(1)	F2–O	7.1	7
C2–F4	7.3	7(3)	F2–H1	16.0	16
C2–F5	10.7	9(2)	F2–H2	15.7	17(3)
C2–O	6.7	7	F3–H1	11.8	12
C2–H1	14.0	14	F3–H2	20.0	23(3)
C2–H2	16.8	19(3)	O–H1	10.9	11
F1–F2	8.6	11(3)	F3–O	10.0	11
H1–H2	13.0	15(3)	–	–	–

В табл. 4 приведены значения термодинамических функций гексафторизопропанола в интервале температур 300–500 К. Функции рассчитаны в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” с учетом внутреннего вращения. Расчет термодинамических функций проводился по программам банка ИВТАНТЕРМО, по методам [9].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полный набор молекулярных постоянных, необходимых для расчета зависимости термодинамических функций от температуры получены нами впервые. Как отмечено в [4], существенное внутримолекулярное взаимодействие в молекуле

Таблица 4. Влияние учета внутреннего вращения на термодинамические свойства  $\text{C}_3\text{F}_6\text{OH}_2$ ,  $S(T)$  и  $\Phi(T)$ , Дж/(К моль);  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , кДж/моль

$T, \text{ K}$	$\Phi^\circ(T)^*$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)^*$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
298.15	308(4)	280.062	405(6)	365.411	25.447
350	324(4)	294.474	431(6)	389.018	33.091
400	339(4)	307.640	454(6)	410.373	41.093
450	370(5)	337.692	498(7)	453.261	52.006
500	382(5)	350.296	518(7)	474.025	61.864

\* Расчет по торсионным частотам.

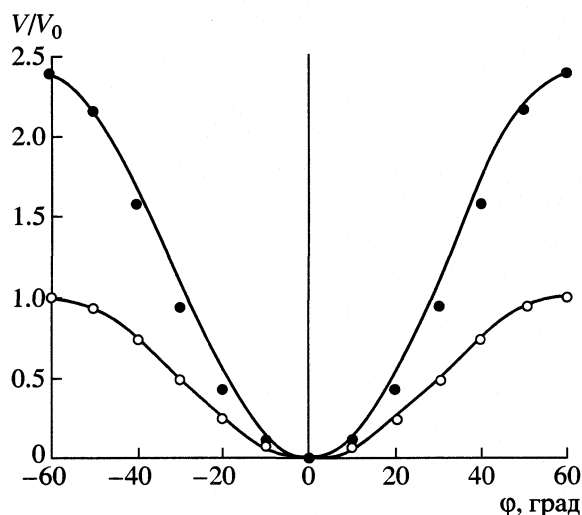


Рис. 4. Сечения поверхности внутреннего вращения (сплошные линии – теоретические значения; см. рис. 3 и уравнение (1)).

$(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{H}$  приводит к значительным отличиям структурных параметров этой молекулы от соответствующих аналогов. Эти отличия проявляются также и в ИК-спектрах. Так уменьшение значений расстояний  $R(\text{C}-\text{C})$  и  $R(\text{C}-\text{O})$  приводит к увеличению барьера внутреннего вращения гидроксильной группы, по сравнению с соответствующей величиной в изопропанолe [10]. Так, например,  $V_0(\text{OH})$  в изопропанолe равен 3.3 кДж/моль, т.е. вдвое меньше. Эти отличия выходят за рамки современных прецизионных измерений, поэтому прямой перенос значений молекулярных постоянных может привести к большим ошибкам в расчете термодинамических функций.

Для анализа влияния учета внутреннего вращения при расчете термодинамических свойств, в табл. 4 приведены значения приведенного потен-

циала Гиббса и энтропии, рассчитанных без учета барьера внутреннего вращения (по частотам торсионных колебаний) и с учетом значений  $V_0$ , приведенного в табл. 2. В табл. 4 в скобках указаны погрешности приведенного потенциала Гиббса, обусловленные погрешностями принятых значений молекулярных постоянных, рассчитанные по методике [9]. Для всего интервала температур учет внутреннего вращения является значимым.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eller P.G., Vergamini P.J.* // *Inorg. Chem.* 1983. V. 22. № 22. P. 3184.
2. *Campbell C., Bott S.G., Larsen R., Van Der Sly W.G.* // *Ibid.* 1994. V. 98. № 33. P. 4950.
3. *Fisher J., Vandersluys W.G., Huffman J.C., Sears J.* // *Synth. R. Inorg. Met. Org. chem.* 1993. V. 23. № 3. P. 479.
4. *Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Ежов Ю.С.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* В печати.
5. *Краснощечков С.В., Степанов Н.Ф., Панченко Ю.Н.* // *Журн. структур. химии.* 1998. Т. 39. № 2. С. 210.
6. *Новиков В.П., Мальшев А.И.* // *Журн. прикл. спектроскопии.* 1980. Т. 33. № 3. С. 545.
7. *Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса.* М.: Мир, 1977. С. 155, 168.
8. *Тюлин В.И., Бачи-Том П.А.Л., Матвеев В.К.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1999. № 3. С. 239.
9. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под. ред. В.П. Глушко.* М.: Наука, 1978. Т. 1. Кн. 1. С. 52.
10. *Green J.H.S.* // *Trans. Farad. Soc.* 1963. V. 59. № 7. P. 1559.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.123

### АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2002 г. В. В. Самонин, Е. А. Маракулина

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

Поступила в редакцию 09.01.2001 г.

Исследованы сорбционные свойства фуллереносодержащих материалов по отношению к ряду паровых и растворенных веществ. Приведены сравнительные характеристики фуллереносодержащих материалов и промышленных марок силикагелей и активных углей.

Фуллерены представляют собой новую, недавно открытую и сравнительно мало изученную форму гиперкоординированного углерода [1]. Молекулы фуллеренов имеют структуру замкнутой сферической поверхности, выложенной пяти- и шестиугольниками, вершинами которых являются атомы углерода, причем каждый атом – вершина одного пятиугольника и двух шестиугольников.

Для фуллерена характерно два типа связей С–С: для атомов, входящих одновременно в состав колец  $C_5$  и  $C_6$ , длина связи в среднем равна 1.448 Å; для атомов, соединяющих два кольца  $C_6$ , длина связи С–С равна 1.404 Å. Длинные связи соответствуют одинарным, короткие – ближе к двойным связям. В каждом узле имеется одна двойная и две одинарных связи, что соответствует  $sp^2$ -гибридизации материала (как в графите [1, 2]). Самый распространенный и стабильный представитель фуллеренов –  $C_{60}$ . Он обладает наибольшей симметрией, и поэтому при получении фуллеренов из графита образуется в наибольшем количестве. Соотношение  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при этом составляет ~4 : 1.

По своей структуре фуллерены могут рассматриваться как трехмерные аналоги ароматических соединений. Все связи ненасыщены, молекула имеет мощную  $\pi$ -электронную систему, электроотрицательна, гидрофобна. Как следствие, она способна к сильному  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействию с адсорбатами ароматической природы и тем лучше взаимодействует с адсорбатом, чем более он гидрофобен и менее отрицательно заряжен.

Если гидрофобные молекулы фуллерена расположить на хорошо развитой поверхности подложки, это приведет к ее соответствующей модификации. Таким образом, фуллереновый адсорбент будет характеризоваться значительной адсорбционной способностью по отношению к гидрофобным веществам, растворенным в водных растворах. Поверхность такого фуллеренового адсорбента обладает отрицательным поверхностным потенциалом, что может дополнительно уве-

личивать адсорбцию положительно заряженных молекул [3]. В [3] исследуются закономерности адсорбции липопротеидов на фуллерен-силикагеле и анализируется возможность его использования в качестве гемосорбента. Сложная форма изотерм и высокая селективность связываются с трехмерной структурой фуллерена и, как следствие, с образованием сложной надмолекулярной макроструктуры на поверхности силикагеля при модифицировании. Отмечается, что такая структура не может возникнуть при модифицировании плоскими аналогами фуллерена – ароматическими углеводородами (антрацен, нафталин).

В результате модификации силикагелей фуллеренами получают адсорбенты, которые также рекомендуются для хроматографического разделения веществ, близких по своей химической природе [4, 5]. Для проведения модифицирования в этих работах использовались два различных подхода к нанесению фуллерена на силикагель. В первом случае применялась методика, сущность которой состоит в многократном взаимодействии силикагеля с насыщенным раствором фуллеренов в органическом растворителе. При хроматографическом исследовании данного силикагеля было показано, что удерживаемые объемы различных адсорбатов составляют следующий ряд:  $n$ -пентан <  $n$ -гексан <  $n$ -гептан <  $n$ -октан <  $n$ -нонан < бензол < толуол < хлорбензол < диэтиловый эфир < ацетон < этилацетат < этанол. Во втором случае  $C_{60}$  наносился на  $\gamma$ -аминопропилсиликагель, в результате чего был получен сорбент на основе силикагеля, содержащего ковалентно связанный фуллерен. При исследовании хроматографических свойств такого  $C_{60}$ -силикагеля было выявлено, что присутствие  $C_{60}$  на поверхности силикагеля значительно увеличивает удерживание ароматических, нитро- и гетероциклических соединений. Этот эффект объясняется образованием донорно-акцепторных  $\pi$ -комплексов с  $C_{60}$ . Факторы емкости образуют ряд: бензол < толуол <  $n$ -кси-



Таблица 1. Сорбционные характеристики фуллереновой сажи

Образец	$W_s(\text{H}_2\text{O}), \text{ г/г}$ ( $p/p_s = 0.85$ )	$W_s(\text{C}_6\text{H}_6), \text{ г/г}$	$s_{\text{уд}}(\text{Ar}), \text{ м}^2/\text{г}$	$h_{\text{воды}}, \text{ нм}$
Исходная сажа	–	0.21	56	–
Полуотмытая сажа 1	–	0.80	106	–
Полуотмытая сажа 2	0.024	0.70	141	0.17
Полуотмытая сажа 3	0.033	0.69	196	0.17
Отмытая сажа	0.030	0.67	229	0.13

лол < *n*-дихлорбензол < *o*-ксилол < нафталин < < трифенилметан ≪ фенантрен ≪ антрахинон.

В работе [5] также отмечается высокая селективность фуллеренсиликагеля при разделении химически близких веществ. Приводятся данные о хорошей селективности при разделении фенолов и ароматических кислот. Несмотря на наличие достаточно большой информации о хроматографических характеристиках фуллеренсодержащих материалов, изложенные данные свидетельствуют об отсутствии системных сведений о сорбционных свойствах фуллеренов, взаимодействии фуллеренов с сорбентами различной природы, способах нанесения фуллеренов на подложки.

В настоящей работе были предприняты попытки получения фуллеренсодержащих сорбентов различных видов с дальнейшим исследованием их сорбционных свойств по отношению к парообразным и растворенным веществам.

Определение предельного объема сорбционного пространства ( $W_s$ ), по парам воды и органических растворителей проводилось по известной методике [6] эксикаторным методом, в соответствии с которой, в закрытом эксикаторе, заполненном бензолом, выдерживают при 20°C исследуемый сорбент, находящийся там в бюксе с открытой крышкой, вплоть до полного насыщения. Равновесную величину сорбции  $a_s$  (г/г) рассчитывают при этом по формуле  $a_s = A/m$ , где  $A$  – общее количество бензола, поглощенного образцом из паровой фазы,  $m$  – навеска сорбента. Предельный объем сорбционного пространства ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) определяют по формуле  $W_s = a_s/\rho$ , где  $\rho$  – плотность бензола в жидком состоянии при 20°C. Определение удельной поверхности ( $s_{\text{уд}}$ ) образцов осуществлялось методом тепловой десорбции аргона [7].

Сорбционная емкость по ионам меди(II) и свинца(II) из водных растворов определялась путем выдержки навесок исследуемого материала в растворах различных концентраций с фиксированием изменения содержания ионов в растворе до прекращения изменения концентрации. Избыточная адсорбция определялась по традиционной формуле:  $E = V(c_n - c_k)/M$ , где  $c_n$  и  $c_k$  – соответственно начальная и конечная (равновесная) кон-

центрации растворов,  $V$  – объем раствора,  $M$  – масса навески.

Содержание меди(II) и свинца(II) в водных растворах определялось по изменению оптической плотности раствора по методу градуировочного графика [8] с использованием спектрофотометра СФ-26 и колориметра фотоэлектрического концентративного КФК-2. В качестве водных сред использовались нитратные растворы. Электрическое сопротивление углеродсодержащих материалов определялось по стандартной методике [9].

Фуллеренсодержащие материалы, использованные в работе, предоставлены ЗАО АСТРИН, Санкт-Петербург. Одним из объектов исследования являлась фуллереновая сажа, содержащая ~10% смеси фуллеренов. Сажа отмывалась в аппарате Сокслета *o*-ксилолом с образованием насыщенного раствора фуллеренов, из которого при последующей отгонке растворителя получалась кристаллическая смесь фуллеренов. По мере отмывки отбирались образцы сажи с различным содержанием фуллеренов. В полученном ряду материалов содержание фуллеренов убывало от первого образца к последнему.

Сорбционные свойства образцов сажи приведены в табл. 1, из которой видно, что исходная сажа характеризовалась высокой поглотительной способностью по парам бензола (2.01 г/г) и сравнительно низкой удельной поверхностью (56 м<sup>2</sup>/г). Удельная поверхность в различной степени отмытых материалов варьирует в пределах 106–229 м<sup>2</sup>/г, а сорбционная емкость по бензолу – в диапазоне 0.67–0.80 г/г. Снижение содержания фуллеренов в исследованных материалах приводит к резкому повышению величины их удельной поверхности, определенной по аргону, и повышению поглотительной способности образцов по отношению к парам бензола. Сорбционная емкость фуллеренсодержащей сажи по парам воды при относительно высоком их относительном давлении ( $p/p_s = 0.85$ ) невелика и характеризует этот материал как в значительной степени гидрофобный. Геометрический расчет толщины пленки воды, адсорбированной на фуллеренсодержащей саже, привел к величине, близкой к толщине монослоя.

**Таблица 2.** Сорбционная способность (*A*) и растворимость (*S*) фуллереновых материалов по отношению к органическим растворителям

Образец	CCl <sub>4</sub>	Бензол	Толуол	<i>o</i> -Ксилол	H <sub>2</sub> O
<i>A</i> , г/г					
I	2.24	0.61	0.59	0.25	–
II	2.66	–	0.94	0.44	–
C <sub>60</sub>	–	1.00	0.45	0.30	0.01
<i>S</i> , г/л					
C <sub>60</sub>	0.3–0.4	1.4–1.7	2.1–4.0	8.7–11.0	~0.0
C <sub>70</sub>	~0.1	0.8–1.1	1.2–2.1	12.6	~0.0

Обозначения: I – смесь C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> (20 мас. % примеси сажи), II – смесь C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, высушенная при 150°C и 50 мм рт. ст.

Для образцов сажи с различным содержанием фуллерена (<8 и ≥10%), для наростов, образующихся на электродах в результате проведения процесса получения фуллереновой сажи (так называемых “deposit”, характеризующихся наличием наноструктур), а также для образцов активного угля марки СКТ-6 и графита, взятых в качестве сравнения, были определены значения электросопротивления, равные соответственно  $1.88 \times 10^6$ ,  $1.71 \times 10^6$ ,  $1.80 \times 10^5$ ,  $4.80 \times 10^6$  и  $7.10 \times 10^5$  Ом мм<sup>2</sup>/м. Фуллеренсодержащие материалы характеризуются лучшей электропроводностью, чем аналогичные графитоподобные образцы (например, фуллереновая сажа лучше проводит электрический ток, чем СКТ-6, а “deposit” – лучше, чем графит). Эти свойства фуллереновых материалов можно объяснить особенностью их электронного строения, что должно положительно повлиять на их сорбционную способность, например, по отношению к ароматическим углеводородам растворенным в воде.

На следующем этапе работы для чистого C<sub>60</sub> и для некоторых образцов смесей C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> (80 : 20 по массе) были определены значения удельной поверхности по аргону (0.20 и 0.18 м<sup>2</sup>/г соответственно) и величины сорбции из газовой фазы в статических условиях по отношению к молекулам различных растворителей (табл. 2). Все исследованные образцы регенерировались при 90°C и остаточном давлении 100 мм рт. ст. Для смеси фуллеренов были также получены экспериментальные результаты после их сушки при разрежении (50 мм рт. ст.) и 150°C.

Из табл. 2 видно, что сорбционная способность фуллеренов, регенерированных при 90°C и остаточном давлении 100 мм рт. ст., снижается в ряду CCl<sub>4</sub>–бензол–толуол–*o*-ксилол, обратном полученному для растворимости C<sub>60</sub> в этих соединениях. Аналогичная зависимость наблюдается и для других исследованных фуллереновых материалов. Проведение процесса регенерации смеси фуллеренов в более жестких условиях привело к некоторо-

му повышению сорбционной способности образцов. Этот эффект может быть объяснен высоким сродством фуллеренов к данным растворителям, что приводит к необходимости более длительной регенерации при более высоких разрежениях и температурах.

Определение удельной поверхности фуллеренов по аргону показало, что ее значение для этих материалов лежит в интервале 0.18–0.20 м<sup>2</sup>/г. Сопоставление этих данных с высокой сорбционной способностью фуллеренов по парам органических молекул, дает возможность предположить, что поглотительная способность фуллеренов по отношению к органическим растворителям в определенной степени обусловлена сольватацией молекул сорбирующего материала. Наряду с этим обратная зависимость сорбционной емкости фуллеренов от их растворимости в данных адсорбатах не может быть удовлетворительно объяснена указанным эффектом. Возможно, сорбционная способность фуллеренов, по сути массивных поглотителей с неразвитой удельной поверхностью, по отношению к исследованным адсорбатам лимитируется диффузионной способностью сорбатов в системе фуллерен–сорбат (растворитель). Диффузионные же ограничения в рассматриваемой системе определяются критическими размерами молекул сорбатов одинаковой химической природы, которые для ряда бензол–толуол–*o*-ксилол составляют соответственно 0.60–0.67–0.73 нм [10].

На следующем этапе работ изучалась сорбционная способность фуллеренсодержащих материалов по отношению к ионам металлов в водных растворах. Как следует из обзора научно-технической литературы [3], фуллеренсодержащие материалы по отношению к положительно заряженным частицам должны характеризоваться высокими сорбционными показателями, превышающими сорбционную активность промышленных углеродных сорбентов, представленных, как правило, рентгеноаморфным и рентгенокристаллическим углеродом, образующим пакеты плос-

**Таблица 3.** Поглотительная способность ( $\text{мкг}/\text{м}^2$ ) фуллереносодержащих материалов по ионам металлов из водных растворов

Образец	$s_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$c_p^*, \text{г}/\text{л}$	$A_{\text{max}}$	$A$	$c_p^*, \text{г}/\text{л}$	$A_{\text{max}}$	$A$
			Cu(II)		Pb(II)		
КСК-2.5	395	0.96	38	20	–	–	–
КСК-2.5 + 2% ( $C_{60} + C_{70}$ )	360	0.73	83	36	–	–	–
КСК-3	506	0.98	30	14	216	14	8
КСК-3 + 2% ( $C_{60} + C_{70}$ )	455	0.96	154	51	200	19	11
СКГ-6А	1496	1.36	36	27	–	–	–
АГ-5	1024	1.43	35	21	3	20	–
Сажа фуллереновая	27.8	1.12	3020	3020	140	719	–

Примечание. Значения  $A$  приведены при  $c_p = 1 \text{ мг}/\text{л}$  для Cu(II) и при  $c_p = 0.2 \text{ мг}/\text{л}$  для Pb(II);  $c_p^*$  – равновесное значение концентрации, при котором достигается максимальная сорбционная емкость ( $A_{\text{max}}$ ).

ких сеток циклически полимеризованного углерода.

В табл. 3 сорбционные характеристики фуллереновых материалов сравнены с аналогичными показателями ионообменных неорганических сорбентов (силикагелей КСК-2.5 и КСК-3) и активных углей (СКГ-6А и АГ-5) по ионам меди(II) и свинца(II). Поглотительная способность исследованных материалов представлена как значениями их максимальной сорбционной емкости ( $A_{\text{max}}$ ), так и сорбционной емкости ( $A$ ) для фиксированных значений равновесных концентраций ( $c_p$ ) адсорбатов в водных растворах. Максимальная сорбционная емкость  $A_{\text{max}}$  бралась из экспериментально определенных изотерм адсорбции ионов металла в растворе. В табл. 3 вместе со значениями  $A_{\text{max}}$  приведены равновесные концентрации  $c_p^*$ , соответствующие достижению максимальной величины сорбции. Дальнейшее повышение концентраций ионов металлов в растворе не приводило к увеличению сорбционной емкости.

Из приведенных в табл. 4 значений  $A_{\text{max}}$  и  $A$  видно, что модифицирование силикагелей фуллеренами приводит к значительному (в 2–5 раз) повышению их сорбционной емкости по ионам меди(II) и практически не изменяет поглотительной способности по ионам свинца(II). Данный эффект можно объяснить тем, что в водных растворах  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ион свинца(II) находится в виде лабильного и относительно термодинамически непрочного акваиона  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , который не может восстанавливаться до металлического свинца на поверхности углеродного материала. Кроме того, Pb(II), являясь типичным ионом  $p$ -элемента, не образует  $\pi$ -комплексов с лигандами ароматического типа. В отличие от  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , ионы  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  при взаимодействии с графитом и активными углями восстанавливаются до металли-

ческой меди. По этой же причине сорбционная емкость как классических активных углей, так и фуллереновой сажи по ионам меди(II) значительно выше их поглотительной способности по ионам свинца(II). Приведение сорбционной емкости по меди(II) к единице поверхности исследованных промышленно выпускаемых сорбентов показывает, что для силикагелей она составляет 14–40  $\text{мкг}/\text{м}^2$ , а для активных углей 21–36  $\text{мкг}/\text{м}^2$ . Для модифицированных фуллеренами силикагелей сорбционная емкость единицы площади составляет 36–154  $\text{мкг}/\text{м}^2$ , что в 1.8–5.1 раза больше аналогичной характеристики силикагелей, а для фуллереновой сажи достигает 3020  $\text{мкг}/\text{м}^2$ , что практически на два порядка превышает данный показатель неорганических ионообменных и углеродных сорбентов.

Таким образом, фуллереновые формы углерода отличаются высокими сорбционными свойствами по отношению к парам органических растворителей. Сорбционная способность данных материалов предположительно в большой степени обусловлена сольватационными эффектами и диффузионными ограничениями. Изучение сорбционной активности фуллереновых материалов по отношению к ионам цветных металлов из водных растворов показывает их высокую поглотительную способность на единицу поверхности адсорбента, что определяется особенностью электронного строения сорбирующего материала. Перспективность использования фуллеренов в сорбционной технике, несомненно, связана с их нанесением на подложку для повышения активной поверхности и, как следствие, сорбционной емкости по отношению к растворенным веществам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 455.

2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1993. Т. 163. № 2. С. 33.
3. Подосенова Н.Г., Седов В.М., Кузнецов А.С., Князев А.С. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 103.
4. Давыдов В.Я., Роцина Т.М., Филатова Г.Н., Хрусталева Н.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1995. Т. 36. № 6. С. 518.
5. Гуманов Л.Л., Волков Г.А., Шастин А.В., Корсунский Б.Л. // Изв. АН Сер. хим. 1996. № 4. С. 814.
6. Черепов А.Г., Ворожбитова Л.Н., Колосенцев С.Д. Методы исследования сорбционных свойств высокодисперсных пористых тел (текст лекций) / Под ред. Н.Ф. Федорова. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. 52 с.
7. Ворожбитова Л.Н., Ивахнюк Г.К., Самонин В.В. и др. Определение удельной поверхности твердых тел газохроматографическим методом. Методические указания. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. 24 с.
8. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
9. Изделия углеродистые. Методы измерения удельного электрического сопротивления. ГОСТ 23776-79. М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1979. 10 с.
10. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 486 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.123: 542.934.2

ТРИАНГУЛЯЦИЯ СИСТЕМЫ  $MgO-Al_2O_3-H_2O$ ,  
МЕХАНИЗМ ГИДРАТАЦИИ АЛЮМИНАТОВ МАГНИЯ  
И ДЕГИДРАТАЦИИ ИХ ГИДРАТОВ

© 2002 г. М. К. Алдабергенов, Г. Т. Балакаева, Г. Т. Кокибасова

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

E-mail: aldabergenov@chem.kargu.krg.kz

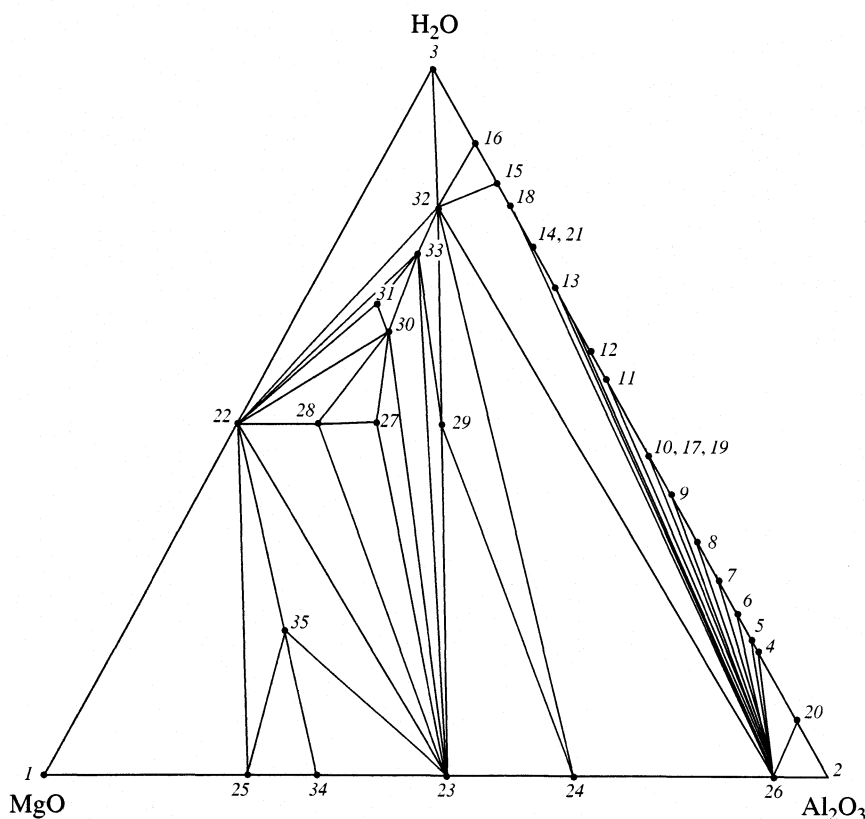
Поступила в редакцию 15.05.2001 г.

На основании результатов исследования триангуляции системы  $MgO-Al_2O_3-H_2O$  в стандартных условиях предложен механизм дегидратации гидратов  $Mg_2AlO_2(OH)_3 \cdot H_2O$ ,  $MgAlO_2(OH) \cdot H_2O$ ,  $Mg_3Al_2O_6 \cdot 8H_2O$  и гидратации алюмината  $Mg_2Al_2O_5$ .

В глиноземном производстве при замене дорогостоящего известняка на доломит, а также при использовании доменных шлаков, в состав которых обязательно входит магний, образуются системы, содержащие различные алюминаты магния. Поэтому изучение системы  $MgO-Al_2O_3-H_2O$  весьма актуально. Кроме того, алюминаты магния, обладая высокой температурой плавления,

незаменимы при получении жаростойких огнеупоров.

Нами предложен механизм процессов дегидратации и гидратации алюминатов на основе результатов исследования триангуляции системы  $MgO-Al_2O_3-H_2O$  в стандартных условиях. Модель триангуляции системы представлена на рисунке. В этой системе обнаружено образование 35 двойных и тройных соединений (таблица) [1–3]. Тер-



Модель триангуляции системы  $MgO-Al_2O_3-H_2O$ .

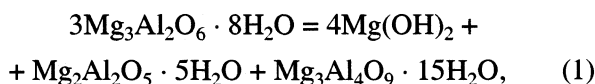
Соединения системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O и значения энергии Гиббса, кДж/моль

№	Формула	$-\Delta_f G_{298}^\circ$	№	Формула	$-\Delta_f G_{298}^\circ$
1	MgO	569.6	19	H <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	2739.9
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1582.3	20	HA <sub>11</sub> O <sub>17</sub>	8824.3
3	H <sub>2</sub> O	237.2	21	H <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2313.4
4	H <sub>2</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>13</sub>	6572.6	22	Mg(OH) <sub>2</sub>	833.7
5	H <sub>6</sub> Al <sub>22</sub> O <sub>36</sub>	18317.7	23	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2148.5
6	H <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>10</sub>	5036.2	24	MgAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	3730.8
7	H <sub>6</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>24</sub>	11897.7	25	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3063.3
8	H <sub>6</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>18</sub>	8688.1	26	MgAl <sub>26</sub> O <sub>40</sub>	21357.5
9	H <sub>6</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>15</sub>	7060.2	27	MgAlO <sub>2</sub> (OH) · H <sub>2</sub> O	1687.3
10	H <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1821.5	28	Mg <sub>2</sub> AlO <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	2394.1
11	H <sub>8</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>30</sub>	13269.3	29	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	2636.6
12	H <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	3895.7	30	Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 5H <sub>2</sub> O	3869.6
13	H <sub>30</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>36</sub>	14731.5	31	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> · 8H <sub>2</sub> O	5015.4
14	H <sub>3</sub> AlO <sub>3</sub>	1156.6	32	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 7.9H <sub>2</sub> O	4076.3
15	HA(OH) <sub>4</sub>	1400.4	33	Mg <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>9</sub> · 15H <sub>2</sub> O	8458.3
16	H <sub>3</sub> Al(OH) <sub>6</sub>	913.0	34	Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2649.5
17	HAIO <sub>2</sub>	913.0	35	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O	3307.3
18	H <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2557.1			

модинамические данные [4] рассчитаны методом ионных инкрементов [5]. Сущность методики триангуляции систем [6] заключается в разбиении полиэдра состава компонентов на вторичные элементы – фазовые единичные блоки (ФЕБ), которые определяются стабильными секущими. Стабильной называется секущая, соединяющая полюса соединений, не вступающих во взаимодействие при стандартных условиях. Положение полюсов в треугольнике состава определяется состоянием равновесия во взаимной системе, т.е. направлением реакции обмена. Направление реакции обмена определяется по закону Гесса [7], правилу Каблукова [8] и дополнению к правилу Каблукова [9]. Изменение энергии Гиббса позволяет оценить направление обменных процессов в системе.

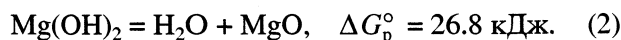
Рассмотрим процесс дегидратации Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · 8H<sub>2</sub>O (№ 31 в таблице). Это соединение синтезировано и изучено в [1]. Установлено, что разложение Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · 8H<sub>2</sub>O представляет собой сложный процесс, протекающий с образованием промежуточных соединений (Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O, Mg(OH)<sub>2</sub>) и конечных продуктов реакции (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и MgO). Процесс дегидратации в системе проходит только по стабильным диагоналям, исходящим из полюса воды [6]. Так как данное соединение не связано с полюсом воды, то процесс дегидратации начи-

нается с его разложения на компоненты №№ 22, 30 и 33 по следующему уравнению:

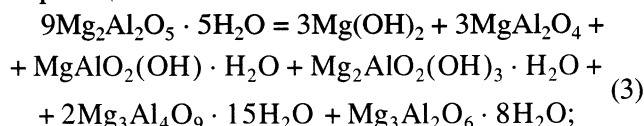


$$\Delta G_p^\circ = -616.4 \text{ кДж.}$$

Из образующихся соединений только Mg(OH)<sub>2</sub> связан с полюсом воды и подвергается дегидратации по реакции:

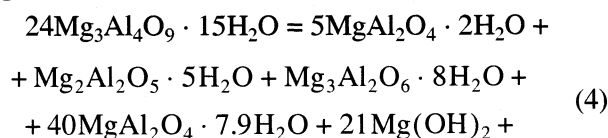


Два алюмината, образующихся по реакции (1), непосредственно воду не выделяют, а разлагаются на соединения, связанные с ними по диаграмме, по реакции:

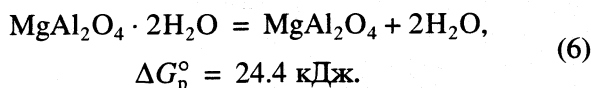
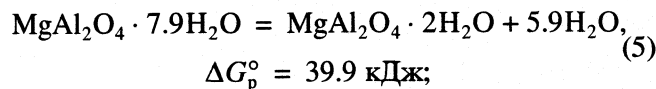


$$\Delta G_p^\circ = -133.6 \text{ кДж.}$$

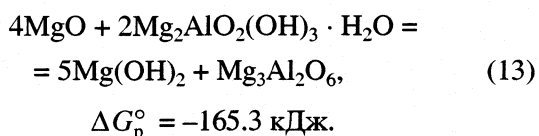
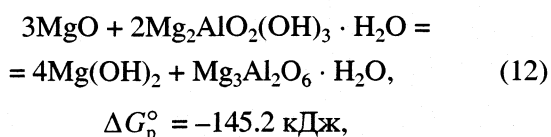
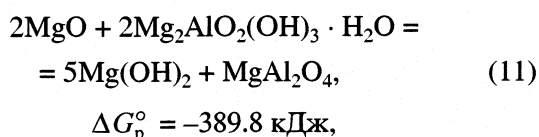
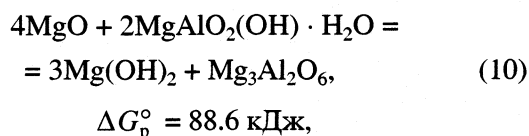
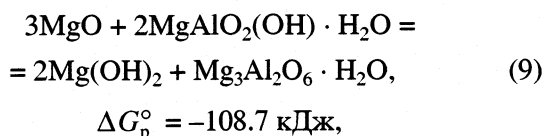
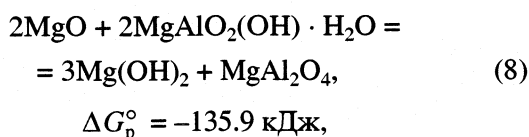
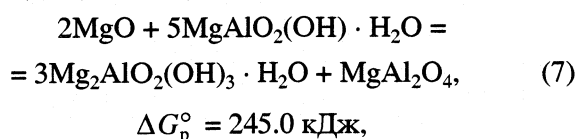
Соединение Mg<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>9</sub> · 15H<sub>2</sub>O (№33) разлагается по реакции:



В результате протекания реакций (3) и (4) в системе образуются соединения MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 7.9H<sub>2</sub>O, способные выделить воду по реакциям:

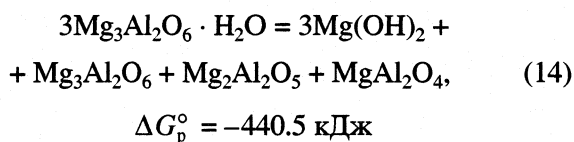


Термодинамические показатели этих реакций указывают, что выделение воды из системы происходит как по реакции (2), так и по реакциям (5), (6). В результате протекания реакции (2) в системе накапливается MgO, который способен реагировать с соединениями MgAlO<sub>2</sub>(OH) · H<sub>2</sub>O (№27), Mg<sub>2</sub>AlO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (№28) согласно правилу [6]: при взаимодействии двух исходных реакционно-способных компонентов состав образующихся соединений определяется ФЕБ, находящимися на прямой, соединяющей полюса этих компонентов:

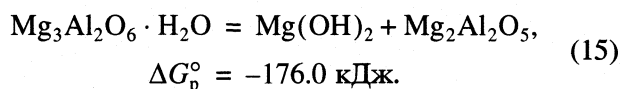


Термодинамический анализ указывает на возможность протекания реакций (8), (9) и (11)–(13). В результате в системе появляется новая фаза

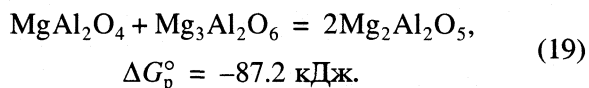
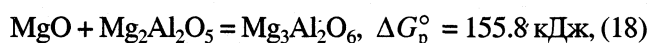
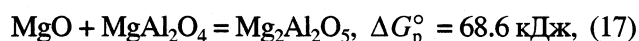
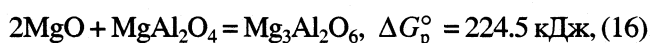
Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O, которая разлагается на соединения, связанные с ней по диаграмме:



или подвергается реакции конверсии:

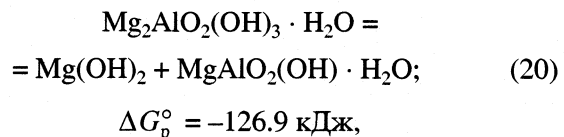


Протекание каждой из этих реакций термодинамически возможно. Дегидратация Mg(OH)<sub>2</sub> приведет опять же к образованию MgO. При полном удалении воды из системы в твердой фазе остаются компоненты MgO, Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, которые являются реакционноспособными и могут реагировать по следующим реакциям:

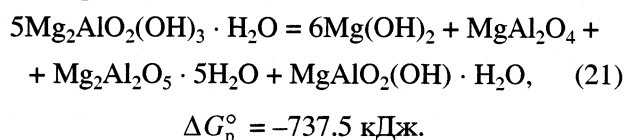


Хотя термодинамически возможно образование Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub> по реакции (19), однако смесь характеризуется избытком MgO и недостатком MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, при полном обезвоживании Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · 8H<sub>2</sub>O состав смеси попадает на линию MgO–Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. При этом соединения, Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, находясь в одном ФЕБ, друг с другом не взаимодействуют и оба будут определять состав двойной эвтектики. Таким образом, указанные соединения являются конечными продуктами дегидратации, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Рассмотрим процесс дегидратации Mg<sub>2</sub>AlO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (№ 28 в таблице). Это соединение также не связано с полюсом воды, поэтому непосредственное выделение воды из системы невозможно. Оно либо подвергается реакции конверсии:

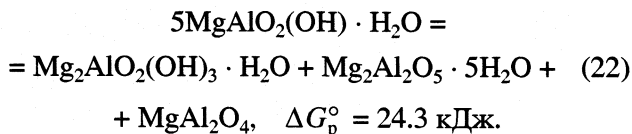


либо разлагается на соединения, связанные с ним по диаграмме (соединения №№ 30, 27, 22 и 23):

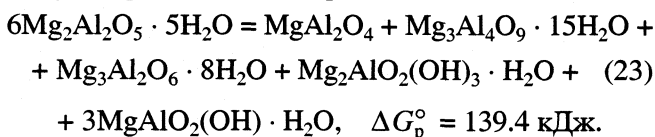


Сравнение значений энергии Гиббса реакций (20) и (21) указывает на преимущественное протекание реакции (21). Из образующихся соединений, только  $Mg(OH)_2$  связан с полюсом воды, дегидратация его описана выше.

Соединение  $MgAlO_2(OH) \cdot H_2O$  распадается по реакции:



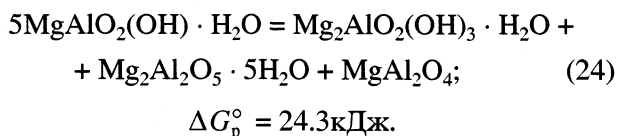
Ни одно из указанных соединений не связано с полюсом воды, поэтому непосредственно не выделяет воду. Соединение  $Mg_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O$ , в свою очередь, разлагается по реакции:



Указанные соединения также не связаны с полюсом воды. Только при разложении  $Mg_3Al_4O_9 \cdot 15H_2O$  образуется гидрат  $MgAl_2O_4 \cdot 7.9H_2O$  (№ 32), непосредственно выделяющий воду по реакциям (5), (6).

Термодинамический анализ показывает, что реакция разложения  $Mg(OH)_2$  предпочтительнее, чем реакции (5) и (6). Поэтому можно утверждать, что наиболее вероятно выделение воды из системы при дегидратации  $Mg(OH)_2$ . В дальнейшем процесс дегидратации  $Mg_2AlO_2(OH)_3 \cdot H_2O$  аналогичен процессу дегидратации  $Mg_3Al_2O_6 \cdot 8H_2O$ , т.е. продолжается по реакциям (7)–(19).

Можно также рассмотреть процесс дегидратации  $MgAlO_2(OH) \cdot H_2O$ . Это соединение не связано с полюсом воды, так что протекает следующая реакция разложения:

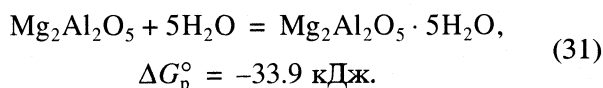
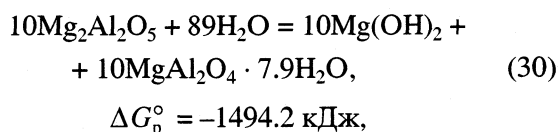
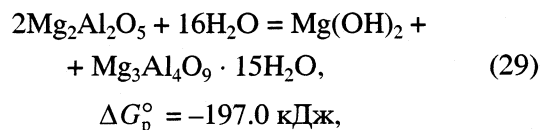
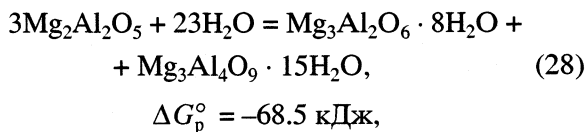
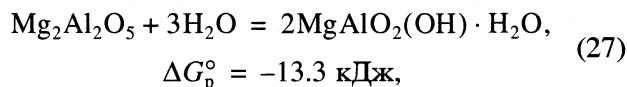
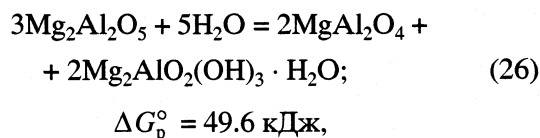
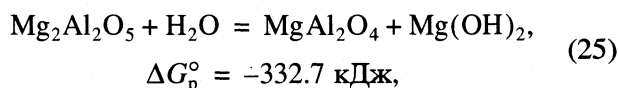


Выделение воды происходит из  $Mg_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O$  и  $Mg_2AlO_2(OH)_3 \cdot H_2O$ . Процесс дегидратации  $Mg_2AlO_2(OH)_3 \cdot H_2O$  рассмотрен выше. При полном удалении воды из системы в твердой фазе в равновесном состоянии образуются  $Mg_2Al_2O_5$  и  $MgAl_2O_4$ , их образование определяется уравнениями (17), (19).

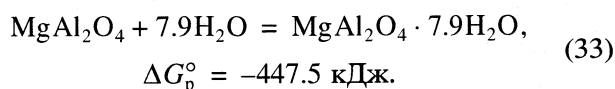
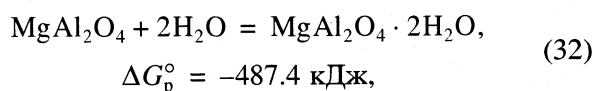
На основании триангуляции системы можно также рассмотреть механизмы гидратации алюминатов. Процессы взаимодействия алюминатов магния с водой протекают с большой скоростью. Схватывание материала протекает так быстро, что приводит к скоплению материалов, покрытых оболочкой из продуктов гидратации. Образование новой фазы происходит быстро, поэтому

экспериментально изучать процессы гидратации очень сложно [10–12].

Рассмотрим процесс гидратации  $Mg_2Al_2O_5$  (№ 34). Возможны два случая: при избытке и стехиометрическом количестве воды реакция протекает только по прямой 34–3 (рисунок). При избытке воды каждое соединение, образующееся в предыдущих реакциях, самостоятельно взаимодействует с водой. Рассмотрим случай, когда количество воды соответствует стехиометрическому. При взаимодействии  $Mg_2Al_2O_5$  (№ 34) с водой (№ 3) прямая 3–34 пересекает стабильные секущие: 22–23, 23–28, 31–33, 22–32 и проходит через соединения  $MgAlO_2(OH) \cdot H_2O$  (№ 27) и  $Mg_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O$  (№ 30). В точке конверсии Радицева протекают реакции:

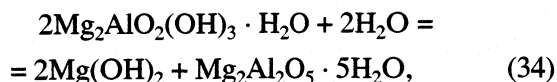


Термодинамический анализ показывает, что наиболее вероятны реакции (30), (25), (29) и (28). При стехиометрическом количестве воды протекают именно эти реакции. А при избытке воды первоначально протекает реакция образования  $Mg(OH)_2$  и  $MgAl_2O_4$  по реакции (25). Далее  $MgAl_2O_4$  взаимодействует с водой:

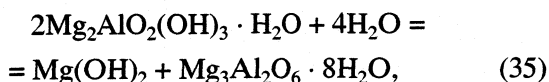




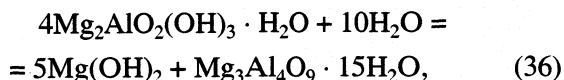
Наряду с этим имеет место реакция (26). Образовавшееся соединение Mg<sub>2</sub>AlO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O гидратируется по следующим реакциям:



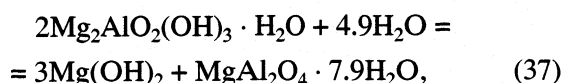
$$\Delta G_p^\circ = -274.4 \text{ кДж},$$



$$\Delta G_p^\circ = -112.1 \text{ кДж},$$

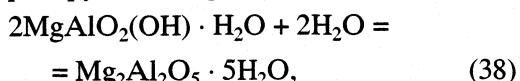


$$\Delta G_p^\circ = -678.2 \text{ кДж},$$

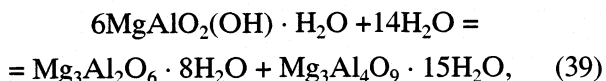


$$\Delta G_p^\circ = -627.0 \text{ кДж}.$$

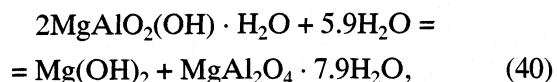
При избыточном количестве воды образующиеся в результате реакций (27), (28) и (31) продукты гидратируются по реакциям:



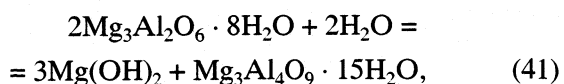
$$\Delta G_p^\circ = -20.6 \text{ кДж},$$



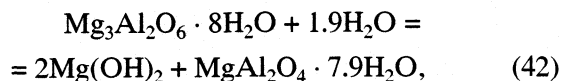
$$\Delta G_p^\circ = -28.3 \text{ кДж},$$



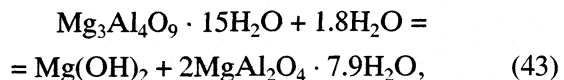
$$\Delta G_p^\circ = -135.6 \text{ кДж},$$



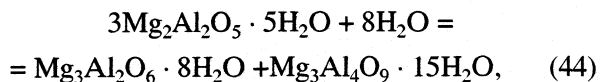
$$\Delta G_p^\circ = -454.1 \text{ кДж},$$



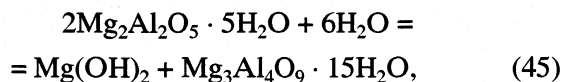
$$\Delta G_p^\circ = -277.5 \text{ кДж},$$



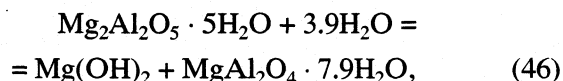
$$\Delta G_p^\circ = -100.9 \text{ кДж},$$



$$\Delta G_p^\circ = 33.1 \text{ кДж},$$



$$\Delta G_p^\circ = -129.3 \text{ кДж},$$



$$\Delta G_p^\circ = -115.1 \text{ кДж}.$$

Анализ термодинамических параметров реакций указывает на возможность протекания каждой из них при избыточном количестве воды, причем с очень высокой скоростью гидратации алюминатов магния. Наиболее вероятны реакции (32)–(34), (36), (37) и (41).

Таким образом, на основании исследования триангуляции систем можно описывать процесс дегидратации и гидратации любого компонента системы с учетом всех возможных промежуточных соединений, образующихся при элементарном акте столкновения молекул.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альменов А.А., Ахметов С.Ф. // Тр. хим.-металлург. ин-та АН Каз. ССР. 1972. Вып. 17. С. 58–67.
2. Ни Л.Н., Халыпина О.Б. Физико-химические свойства сырья и продуктов глиноземного производства. Алма-Ата: Наука, 1978. 249 с.
3. Sasamoto Tadashi, Hara Hiroshi, Sata Toshiyuki // Chem. Soc. Jap. 1981. V. 54. № 11. P. 3327.
4. Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т., Кокибасова Г.Т. // Журн. физ. химии. 1998. Т.72. № 5. С. 808.
5. Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашичкин А.С. Термодинамические методы в химии и металлургии. Алматы: Рауан, 1994. 230 с.
6. Алдабергенов М.К., Трунин А.С., Балакаева Г.Т. // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. № 5. С. 885.
7. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. 536 с.
8. Каблуков И.А. // Журн. Рус. физ.-хим. об-ва. 1905. Т. 37. С. 577.
9. Алдабергенов М.К., Трунин А.С., Балакаева Г.Т. Дифференциация системы К<sub>2</sub>O–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O. Алма-Ата, 1993. Деп. в Каз ГОСИНТИ 28.12.93, № 4564–K93.
10. Румянцев П.Ф., Хотимченко В.С., Никущенко В.М. Гидратация алюминатов кальция. Л.: Наука. 1974. 80 с.
11. Кузнецова В.В., Талайбер И. Глиноземистый цемент. М.: Стройиздат, 1988. 272 с.
12. Гидратация и твердение цементов //Тр. VI Международного конгресса по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т.11. 224 с.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УУДК 539.216.2:541.6

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО СПИРТА И ЕГО СМЕСИ С ДИАЦЕТИЛЕНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

© 2002 г. А. С. Алексеев\*, И. Н. Домнин\*\*, Х. Лемметюйнен\*\*\*,  
В. А. Миляев\*, А. А. Никитенко\*

\*Российская академия наук, Институт общей физики, Москва

\*\*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

\*\*\*Институт химии материалов, Технологический университет Тампере, Финляндия

Поступила в редакцию 18.06.2001 г.

Изучена активность модифицированных молекул диацетиленового спирта (I) и диацетиленовой кислоты (II) в реакции твердофазной топохимической полимеризации (ТПП) в пленках Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) этих соединений. Пленки были приготовлены как из отдельных диенов, так и из их смеси. Показано, что стабильность монослоя мономеров на поверхности жидкой субфазы и его организация могут быть улучшены путем кратковременного УФ-облучения молекул мономера при небольшом поверхностном давлении в процессе формирования монослоя. Установлено, что пленки ЛБ, приготовленные из смеси молекул мономеров I и II, изменяли свой цвет с увеличением дозы УФ-облучения в результате реакции ТПП: бесцветная пленка становилась сначала красной, а затем приобретала пурпурно-синий цвет. Сделан вывод, что использование образцов с таким цветовым переходом для приготовления биологических и химических сенсоров будет более предпочтительным по сравнению со структурами, основанными на традиционном переходе от неустойчивой голубой формы полимера к красной.

Диацетилены и полидиацетилены (ПДА) привлекают значительное внимание исследователей на протяжении последних десятилетий, что объясняется их уникальными оптическими, механическими и химическими свойствами. Так, под воздействием тепла, УФ-облучения,  $\gamma$ -излучения или механических напряжений диацетилены превращаются из прозрачных кристаллов мономеров в интенсивно окрашенные полимерные кристаллы [1].

Большое число работ посвящено исследованию синтеза, структуры и оптических свойств, а также возможных применений производных диацетилена [2–14]. Во многих случаях для приготовления образцов использовалась техника Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Приготовленные этим методом мономолекулярные пленки амфифильных молекул имеют целый ряд преимуществ по сравнению с объемными монокристаллическими образцами. Так, термическая и механическая устойчивость тонких ЛБ-пленок в совокупности с их специфическими оптическими свойствами, а также с характеристиками, привнесенными другими функциональными группами производных диацетилена, могут быть использованы в микроэлектронике, интегральной оптике, в разработках различных молекулярных устройств [15–17].

Цветовой переход в процессе полимеризации ЛБ-пленок диацетиленовых производных от голубой формы полимера (максимум полосы по-

глощения ~630 нм) к красной (~500 нм) наблюдался многими авторами [5, 10, 18–29]. Аналогичные результаты были получены и при изучении монослоев, приготовленных из смеси диеновых кислот [30]. Исключением были данные, полученные при УФ-облучении многослойной ЛБ-структуры чистой диацетиленовой кислоты  $C_{16}H_{33}(C\equiv C)_2(CH_2)_2COOH$  [31]. Здесь кратковременное УФ-облучение образца мономеров приводило к образованию красной формы полимера, что соответствовало появлению полосы оптического поглощения с максимумами при 500 и 540 нм. При более длительном воздействии УФ-светом на образец в спектре его поглощения появлялись дополнительные максимумы (600 и 640 нм), и цвет образца становился темно-голубым. К сожалению, авторы [31] не смогли объяснить такое необычное протекание реакции полимеризации образца, однако указывали на возникновение фазового перехода в процессе полимеризации и, как следствие, изменение упаковки алифатических цепочек.

До недавнего времени наименее изученными из соединений диацетиленового ряда были спирты и их производные. Частично этот пробел был восполнен при изучении процесса фотополимеризации ряда новых диацетиленовых спиртов как на поверхности водной субфазы (монослой Ленгмюра), так и в состоянии многослойных ЛБ-структур

на твердых подложках [32, 33]. Данные диины были модифицированы путем введения различных дополнительных групп в гидрофобную часть молекулы. Характерной особенностью этих диин в ЛБ-структурах оказалась их способность образовывать в процессе фотополимеризации сразу красную форму полимера, минуя менее устойчивую голубую.

В этой связи представлялось интересным исследовать динамику процесса фотополимеризации ЛБ-пленок, приготовленных на основе смеси молекул диинового спирта и дииновой кислоты. Результаты такого исследования могли иметь и практическое значение с точки зрения совершенствования свойств и технологии приготовления сенсоров на основе ЛБ-пленок ПДА. Недавно была продемонстрирована возможность создания биодетектора на базе ЛБ-пленки производной диацетиленовой кислоты, когда в результате взаимодействия рецептора и лиганда на поверхности образца в пленке ПДА возникали механические напряжения, и ее цвет изменялся: голубая форма полимера переходила в красную [13, 17]. Необходимо отметить, что голубая форма ПДА недостаточно устойчива и при малых возмущениях окружающей среды или с течением времени хранения легко переходит в красную форму. По этой причине датчики, основанные на регистрации цветового перехода из голубой формы в красную, не могут считаться достаточно надежными.

Нам представлялось возможным использовать монослой смеси молекул диацетиленовой кислоты с молекулами диацетилена с другой терминальной функциональной группой, например, первичноспиртовой, для потенциального детектирования реакции взаимодействия рецептора и лиганда с помощью биодатчика по цветовому изменению ЛБ-пленки ПДА. В такой комбинации молекулы второго соединения служили бы матрицей для включения первых молекул. Исследованию динамики процесса полимеризации ЛБ-пленок смеси диинового спирта и дииновой кислоты и посвящена настоящая работа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Объектами исследования были производные диацетилена: 9-гептадецилкарбонилокси-5,7-нонадин-1-овая кислота (II), 6-гидрокси-2,4-гексадииниловый эфир гептадекановой кислоты (I), а также их смесь. Процедура приготовления диин I и II описана в работах [34] и [35] соответственно.

Хлороформ с чистотой 99.9% получен от фирмы Aldrich (США) и использован для приготовления растворов диацетиленовых производных. Стеариновая кислота (Sigma, США) применялась для модифицирования поверхности кварцевых

подложек путем нанесения мономолекулярных подслоев. Вода для субфазы очищалась с помощью фильтрующей системы Millipore Milli-Q (США). Прямоугольные кварцевые подложки с размерами  $36 \times 12 \times 1$  мм<sup>3</sup> использовались для переноса на них ленгмюровских пленок и изучения спектров поглощения образцов.

*Приготовление пленок Ленгмюра–Блоджетт.* Для приготовления диацетиленовых ЛБ-структур мономеров использовалась двухбарьерная установка KSV 5000 Langmuir Trough (KSV Instruments, Финляндия). Амфифильные диины растворялись в хлороформе с концентрацией 0.5–1.0 мг/мл. Раствор наносился на поверхность водной субфазы. Температура субфазы поддерживалась в пределах  $19 \pm 0.5^\circ\text{C}$ , а величина pH составляла 5.8. В тех случаях, когда на подложку требовалось нанести подслои стеариновой кислоты, в субфазу объемом 2 л добавляли 0.3 ммоль CdCl<sub>2</sub>. В эксперименте формирование монослоя мономеров на поверхности водной субфазы происходило при суммарной скорости поджимающих барьеров, равной 10 мм/мин. Монослой переносился на твердую подложку вертикальным способом. Скорость перемещения подложки через границу раздела воздух–вода составляла 7–10 мм/мин при движении вверх и 20 мм/мин при движении вниз.

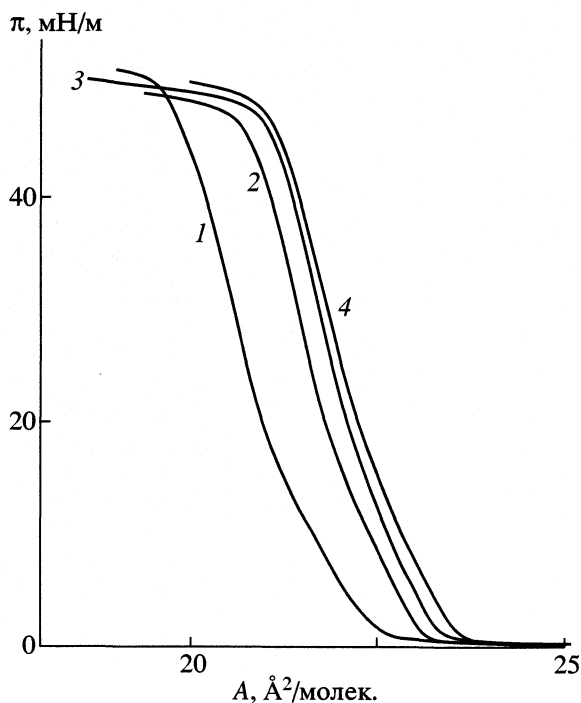
Монослой соединения I образовывали ЛБ-структуру Z-типа при переносе их на чистую поверхность кварцевой подложки в то время, как на подложке с семью подслоями стеариновой кислоты получалась многослойная ЛБ-структура Y-типа. При нанесении на подложку многослойной пленки мономеров диацетиленовой кислоты (II) всегда получалась структура Z-типа. При смешивании двух диин перенос монослоя на подложку происходил как при движении подложки из воздуха в воду, так и в обратном направлении, и многослойный образец имел структуру Y-типа.

*Полимеризация пленок диацетиленовых мономеров* происходила при их облучении светом фотолампы Pulsar (Великобритания) через специальные фильтры, которые не пропускали свет с длиной волны более 400 нм. В диапазоне длин волн от 200 до 400 нм пик излучения с длиной волны 254 нм был доминирующим. Расстояние между образцом и источником УФ-облучения составляло 150 мм.

*Спектры поглощения* дииновых ЛБ-структур и их изменение в результате протекания реакции топхимической полимеризации записывались на спектрофотометре Shimadzu UV-2501 PC (Япония).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для сохранения механизма детектирования реакции взаимодействия биологических объектов за счет изменения напряжений в ЛБ-пленке, со-



**Рис. 1.** Изотермы  $\pi$ - $A$  диена I с предварительным УФ-облучением молекул на поверхности водной субфазы при средней площади на молекулу  $30 \text{ \AA}^2$ . Время УФ-облучения: 1 - 0, 2 - 1, 3 - 2, 4 - 3 мин.

проводящего изменением ее спектра поглощения (цвета) в качестве молекул матрицы должны использоваться молекулы диацетиленов с высокой активностью в реакции топохимической полимеризации. Недавно мы исследовали активность новых амфифильных диенов в реакции твердофазной топохимической полимеризации (ТПП) как в ленгмюровских монослоях на поверхности водной субфазы, так и в ЛБ-пленках на твердой подложке [32, 33]. Молекулы диацетиленового спирта I в ЛБ-пленках проявляли высокую активность в реакции ТПП вследствие введения в гидрофобную часть амфифильной молекулы сложноэфирной группы. В настоящей работе вещество I использовалось в качестве матрицы при создании монослоев, содержащих активные молекулы диацетиленовой кислоты II, способные связываться с биологическими лигандами.

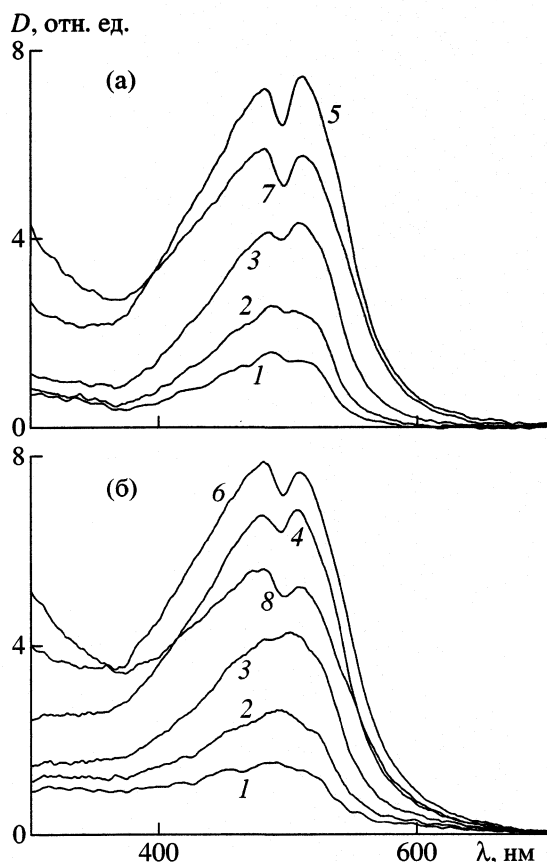
Известно, что активность различных производных диацетиленов в реакции ТПП зависит не от химической структуры боковых групп, а от их геометрии и упаковки молекул мономера в монослое. В случае смеси двух типов молекул положение их в слое различно по отношению к нормали к поверхности монослоя. Это может привести к различному поведению ЛБ-пленок отдельных соединений и их смеси в реакции ТПП, включая цветовые изменения структуры ПДА при УФ-облучении [30, 31].

В этой связи возникает несколько вопросов. Возможно ли будет приготовить на основе смеси молекул двух производных диацетиленов стабильный монослой и перенести его на кварцевую подложку в необходимой конфигурации? Какой окажется активность смешанного слоя в реакции ТПП, и как будет изменяться спектр поглощения пленки по мере увеличения дозы УФ-облучения? И, наконец, как улучшить динамику изменений спектра поглощения ЛБ-пленки диацетиленов в процессе полимеризации?

Последний вопрос действительно является важным, поскольку для успешного приготовления пленки молекулы необходимо поджать на поверхности жидкой субфазы до состояния высокого поверхностного давления, при котором они находятся достаточно близко друг от друга. Чем меньше площадь, приходящаяся на одну молекулу в монослое, тем меньше расстояние между молекулами. В конце концов это может привести к снижению активности молекул мономера в реакции полимеризации [32]. Причина здесь кроется в нарушении геометрических условий в расположении диацетиленовых фрагментов молекул по отношению друг к другу.

Для решения этой проблемы было применено кратковременное УФ-облучение диеновых молекул, нанесенных на поверхность жидкой субфазы. Экспериментальным путем установлено, что такое облучение следует проводить при малых величинах поверхностного давления в монослое. Обнаружено, что наилучшей является такая упаковка молекул в монослое, при которой их ориентация становится близкой к перпендикулярной по отношению к поверхности субфазы, однако, монослой все еще находится в состоянии жидкости. Измерения поверхностного потенциала молекул I и II в монослое позволили определить площади, приходящиеся на одну молекулу ( $A$ ) в тот момент, когда начинался резкий рост величины поверхностного потенциала в результате коллективной ориентации молекул в пленке. Таким образом, молекулы одновременно УФ-облучались и оказывались частично полимеризованными при  $A = 30$  и  $37 \text{ \AA}^2/\text{молек.}$  в случае I и II соответственно.

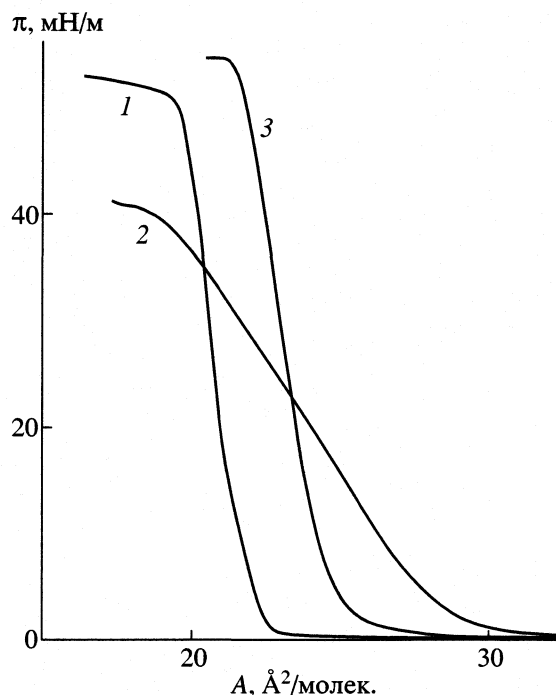
На рис. 1 показаны изотермы сжатия молекул соединения - при различной продолжительности предварительного облучения формируемого монослоя. С увеличением времени УФ-облучения монослой расширялся, и площадь его возрастала. Такое поведение полностью согласуется с результатами экспериментов по изучению кинетики полимеризации монослоя на поверхности водной субфазы [32]. Поведение изотермы сжатия для соединения I позволяло надеяться на улучшение динамики полимеризации ЛБ-пленки, поскольку при кратковременном облучении расстояние между молекулами в формируемом монослое



**Рис. 2.** Спектры поглощения ЛБ-структуры диена I Z-типа при различных временах УФ-облучения: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50, 7 – 60, 8 – 80 мин. При формировании монослоя на поверхности водной субфазы молекулы мономера предварительно не облучали (а), подвергали УФ-облучению в течение 1 мин при  $A = 30 \text{ \AA}^2/\text{молек.}$  (б).

увеличивалось, и сформированный слой оказывался менее плотным. В результате этого проявлялись конформационные изменения в слоях в процессе реакции ТТП под действием УФ-света.

Изменения спектров поглощения ЛБ-структур (Z-тип) соединения I с увеличением времени УФ-облучения образца показаны на рис. 2. Без предварительного УФ-облучения молекул мономера на поверхности жидкой субфазы в спектрах поглощения ЛБ-структуры не было замечено изменений ни формы полос поглощения, ни положения максимумов этих полос. Другая картина наблюдалась, когда молекулы сначала были облучены в течение 1 мин и только после этого были поджаты на водной поверхности до величины давления переноса слоя на подложку. Здесь с увеличением дозы УФ-облучения образца была видна динамика изменения спектров поглощения (рис. 2б). Не только изменялся общий вид спектра, но и происходило смещение его максимумов, что сви-

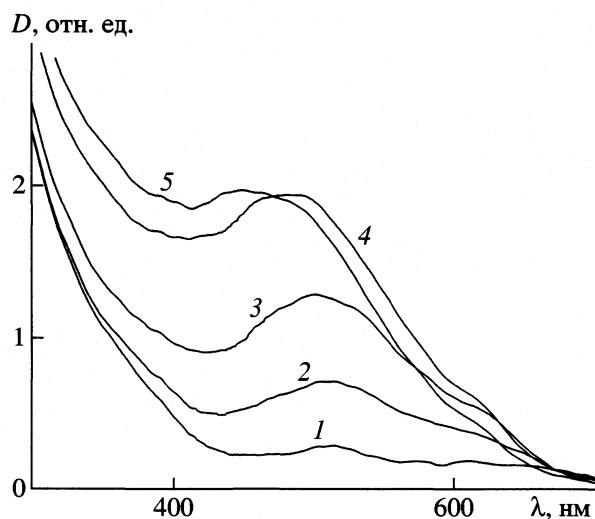


**Рис. 3.** Изотермы сжатия монослоя диенов I (1), II (2) и их смеси (80 об. % I + 20 об. % II) (3) на поверхности водной субфазы.

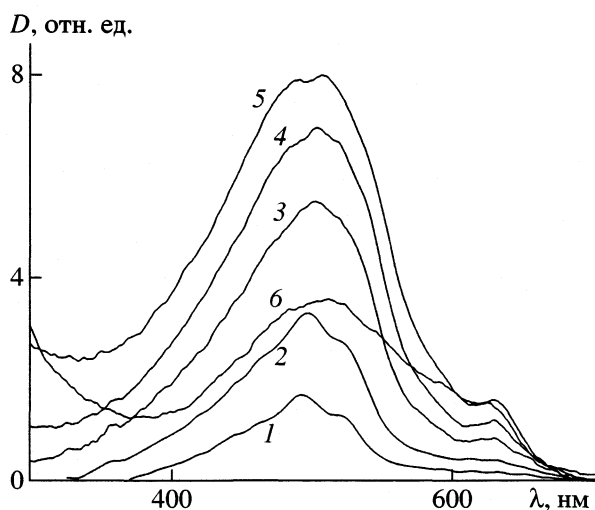
детельствовало о конформационных изменениях в структуре полимерной пленки.

Заметим, что аналогичная динамика спектров наблюдалась и без предварительного УФ-облучения диеновых молекул, если перенос монослоев с поверхности жидкой субфазы осуществлялся на подложку, заранее покрытую ЛБ-подслоями стеариновой кислоты (7 слоев). Интересно, что в этом случае ЛБ-пленка имела структуру Y-типа. Из приведенных результатов следует, что условия приготовления поверхности подложки оказывают существенное влияние как на протекание реакции ТТП в ЛБ-слоях, так и на тип многослойной структуры образца.

На рис. 3 представлены изотермы сжатия, измеренные при формировании монослоя диенов I и II, а также их смеси (80 об. % I + 20 об. % II). Монослой молекул мономера диацетиленовой кислоты на поверхности жидкой субфазы при достижении поверхностного давления  $\sim 30 \text{ мН/м}$  не был достаточно стабильным. Барьеры продолжали двигаться со скоростью более 1 мм/мин, и площадь, занимаемая монослоем, уменьшалась. Стабильность монослоя удалось повысить только после того, как молекулы были подвергнуты кратковременному УФ-облучению при малом поверхностном давлении в монослой в начале процесса его формирования. При использовании такой процедуры на кварцевую подложку с семью подслоями стеариновой кислоты было перенесено несколько



**Рис. 4.** Спектры поглощения ЛБ-структуры Z-типа диена II при различных временах УФ-облучения. 1 – 0, 2 – 1.5, 3 – 5, 4 – 20, 5 – 40 мин. При формировании монослоя на поверхности водной субфазы молекулы мономера были предварительно облучены в течение 1 мин при  $A = 37 \text{ \AA}^2/\text{молек.}$



**Рис. 5.** Спектры поглощения ЛБ-структур Y-типа смеси диенов I и II при различных временах УФ-облучения: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 35, 4 – 50, 5 – 80, 6 – 200 мин.

монослоев диена II и получена ЛБ-структура Z-типа. Перенос слоев осуществлялся при поверхностном давлении  $\pi = 28 \text{ мН/м.}$

На рис. 4 показаны изменения, происходившие в спектре поглощения ЛБ-пленки диена II в процессе полимеризации с увеличением продолжительности облучения образца УФ-светом. При облучении образца в течение первых 5 минут в спектре наблюдались два максимума: основной – в области 500 нм и второстепенный (в виде плеча) около 630 нм. Первый указывал на наличие в образце в основном красной формы полимера, а вто-

рой – голубой. Такой образец имел пурпурно-синий цвет. При облучении образца УФ-светом в течение более 10 мин голубая форма полимера начинала постепенно трансформироваться в красную в результате уменьшения степени пространственного сопряжения в цепях ПДА вследствие менее планарного их расположения. При этом длина цепи сопряжения молекул также уменьшалась, а пленка приобретала красный цвет.

На основании данных [13, 17] можно сделать вывод о том, что только несколько процентов молекул диацетиленовой кислоты от их общего числа в монослое может быть связано с биологическими лигандами. Причина заключается в значительном различии размеров диеновых молекул и больших биологических объектов. С этих позиций наличие 20% молекул II в смеси с молекулами I (матрица) в ЛБ-пленке было вполне достаточным для целей данного исследования.

Для получения монослоев раствор смеси диенов в хлороформе наносился на поверхность водной субфазы. Стабильность состояния молекул соединения II на воде достигалась за счет присутствия в смеси гораздо большего количества стабильных молекул матрицы (I). Монослой поджимался на водной поверхности до давления  $\sim 28 \text{ мН/м}$  и затем переносился на кварцевую подложку, покрытую предварительно семью слоями стеариновой кислоты. Получавшаяся в этих условиях многослойная ЛБ-пленка имела структуру Y-типа. (В дальнейшем этот факт может сыграть положительную роль в упрощении технологии приготовления биодатчиков на основе ЛБ-пленки, состоящей из смешанных диенов. Дело в том, что в функциональной детектирующей структуре на внешней, активной поверхности пленки должны находиться гидрофильные головные группы молекул диацетиленовой кислоты с “пришитыми” к ним биологическими фрагментами. Такое состояние может быть достигнуто, когда ЛБ-пленка готовится в структуре X-типа, и это требует применения сложной технологии (см. [13]). Альтернативным способом может быть использование бислойной ЛБ-пленки Y-типа, когда верхний (рабочий) слой структуры получается путем переноса на подложку при движении последней из воздуха в воду сквозь монослой, сформированный на водной поверхности. После этого подъем образца осуществляется сквозь чистую водную поверхность. Именно такая технология приготовления образца и была использована в данной работе.)

На рис. 5 показана динамика изменения спектра поглощения ЛБ-пленки смешанных диенов I и II в результате полимеризации образца под действием УФ-света. С самого начала появлялась только красная форма ПДА, и цвет образца становился красным уже после первых нескольких минут облучения. Через 30 мин УФ-воздействия в спек-

тре поглощения появлялся второй четкий максимум при 630 нм. При дальнейшем облучении образца его красный цвет постепенно переходил в пурпурно-синий. Амплитуда пика поглощения красной формы полимера при этом падала в то время, как амплитуда пика голубой формы продолжала расти. Такой цветовой переход в ЛБ-пленке, содержащей смесь двух типов молекул производных диацетилена, наблюдался впервые. Об аналогичном эффекте сообщалось только однажды, когда исследовалась полимеризация ЛБ-пленки, состоявшей из молекул одной из диацетиленовых кислот [31]. Во всех других случаях в процессе полимеризации производных диацетиленовых кислот при малых дозах УФ-облучения образец начинал поглощать в области 630 нм (голубая форма ПДА). При дальнейшем облучении голубая форма трансформировалась в красную форму полимера с максимумом поглощения при ~500 нм.

Можно предположить, что в случае пленки, состоявшей из смеси дииннового спирта и диинновой кислоты, процесс ее полимеризации протекал следующим образом. Первыми в процесс полимеризации вступали молекулы мономеров диацетиленового спирта I. В результате реакции ТТП они образовывали непосредственно красную форму ПДА. Вследствие малой концентрации в пленке молекул мономера диацетиленовой кислоты (II) процесс их полимеризации в пленке начинался при более продолжительном УФ-облучении, чем в случае монослоев одной только диинновой кислоты (ср. данные рис. 4 и 5). Кроме того, вполне вероятно, что по мере перехода мономеров соединения I в полимер улучшались условия для протекания реакции полимеризации с участием мономеров соединения II. Не исключено также, что в данных условиях в структуре пленки могли образовываться сополимеры-интермедиаты в результате реакции уже образовавшихся ПДА-фрагментов диина I с короткой длиной цепи сопряжения и мономеров диина II. В этом случае длине цепи сопряжения полимера возрастала, что приводило к уменьшению поглощения в области 500 нм (красная форма) и одновременному росту поглощения в области длин волн от 500 до 600 нм.

Необходимо отметить, что устойчивость ЛБ-пленки смешанных диацетиленов по отношению к избыточному (длительному) УФ-облучению образца оказалась гораздо выше, чем в случае ЛБ-пленок отдельных составляющих этой смеси. Так, даже после УФ-облучения в течение 5 ч ЛБ-пленки, состоявшей из смеси молекул I и II, ее цвет оставался пурпурно-синим, а окончательный переход смешанного полимера полностью в красную форму так и не был зарегистрирован.

Таким образом, стабильность монослоя и его организация на поверхности жидкой субфазы мо-

гут быть улучшены путем кратковременного УФ-облучения молекул мономера при небольшом поверхностном давлении в процессе формирования монослоя. При облучении ЛБ-пленок соединения I светом в видимой области спектра появлялась полоса поглощения, соответствующая возникновению только красной формы полимера. В случае диинновой кислоты II молекулы мономеров образовывали как красную, так и голубую формы полимера. В то же время ЛБ-пленка, приготовленная из смеси молекул мономеров I и II, изменяла свой цвет с увеличением дозы УФ-облучения таким образом, что бесцветный образец становился сначала красным, а затем приобретал пурпурно-синий цвет. При дальнейшем воздействии УФ-света на образец (вплоть до 5 ч) цвет пленки оставался неизменным. Мы полагаем, что использование образцов с таким цветовым переходом для приготовления биологических или химических сенсоров было бы более предпочтительным по сравнению со структурами, основанными на традиционном переходе от голубой формы полимера к красной [13, 17, 36]. В последнем случае вследствие нестабильности голубой формы полимера по отношению к слабым внешним воздействиям переход ее в красную форму может происходить спонтанно даже при кратковременном хранении сенсора перед его использованием.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tieke B. // *Adv. Polymer Sci.* 1985. V. 71. P. 79.
2. Langmuir-Blodgett Films / Ed. by G. Roberts. N.Y.; L.: Plenum Press, 1990. P. 426.
3. Арсланов В.В. // *Успехи химии.* 1991. Т. 60. № 6. С. 1155.
4. Day D., Ringsdorf H. // *Macromol. Chem.* 1979. V. 180. P. 1059.
5. Tieke B., Lieser G., Weiss K. // *Thin Solid Films.* 1983. V. 99. P. 95.
6. Gobel H.D., Gaub H.E., Mohwald H. // *Chem. Phys. Lett.* 1987. V. 138. P. 441.
7. Bubeck C. // *Thin Solid Films.* 1988. V. 160. P. 1.
8. Halperin K., Peng J.B., Gadwood R., Dutta P. // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1989. V. 27. P. 1289.
9. Ogawa K. // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. P. 5305.
10. Mino N., Tamura H., Ogawa K. // *Langmuir.* 1991. № 7. P. 2336.
11. Yanusova L., Klechkovskaya V., Sveshnikova L. et al. // *Liq. Cryst.* 1993. V. 14. P. 1615.
12. Deckert A.A., Fallon L., Kiernan L. et al. // *Langmuir.* 1994. № 10. P. 1948.
13. Lio A., Reihert A., Ahn D.J. et al. // *Ibid.* 1997. № 13. P. 6524.
14. Huo Q., Russell K.C., Leblanc R.M. // *Ibid.* 1999. № 15. P. 3972.
15. Swalen J.D., Allara D.L., Andrade J.D. et al. // *Ibid.* 1987. № 3. P. 932.

16. Grunfeld F., Pitt C.W. // *Thin Solid Films*. 1983. V. 99. P. 249.
17. Charych D.H., Nagy J.O., Spevak W., Bednarski M.D. // *Sci*. 1993. V. 261. P. 585.
18. Hasegawa T., Ishikawa K., Kanetake T. et al. // *Chem. Phys. Lett*. 1990. V. 171. P. 239.
19. Koshihara S., Tokura Y., Takeda K. et al. // *J. Chem. Phys*. 1990. V. 92. P. 7581.
20. Tieke B., Bloor D. // *Macromol. Chem*. 1979. V. 180. P. 2275.
21. Miyano K., Maeda T. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. P. 4386.
22. Kaneko F., Dresselhaus M.S., Rubner M.F. et al. // *Thin Solid Films*. 1988. V. 160. P. 327.
23. Tamura H., Mino N., Ogawa K. // *Ibid*. 1989. V. 179. P. 33.
24. Nakahara H., Fukuda K., Seki K. et al. // *Chem. Phys*. 1987. V. 118. P. 123.
25. Tieke B., Lieser G., Wegner G. // *J. Polym. Sci*. 1979. V. 17. P. 1631.
26. Chollet P.A., Kajzar F., Messier J. // *Thin Solid Films*. 1985. V. 132. P. 1.
27. Berkovich G., Superfine R., Guyot-Sionnest P. et al. // *J. Opt. Soc. Am. B*. 1988. V. 5. P. 668.
28. Okada S., Nakanishi H., Matsuda H. et al. // *Polym. J*. 1988. V. 20. P. 493.
29. Saito K., Saito M., Ikegami K. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys*. 1988. V. 27. P. 1038.
30. Tieke B., Lieser G. // *J. Colloid & Interface Sci*. 1981. V. 83. P. 230.
31. Tieke B., Lieser G. // *Ibid*. 1982. V. 88. P. 471.
32. Alekseev A.S., Viitala T., Domnin I.N. et al. // *Langmuir*. 2000. № 16. P. 3337.
33. Alekseev A., Domnin I., Grudinin A. et al. // *Macromol. Chem. & Phys*. 2000. V. 201. P. 1317.
34. Грудинин А.Л., Кошкина И. М., Домнин И.Н. // *Журн. орган. химии*. 1993. Т. 29. В. 10. С. 1947.
35. Кошкина И.М., Грудинин А.Л., Домнин И.Н. // *Там же*. 1994. Т. 30. В. 9. С. 1283.
36. Cheng Q., Stevens R.C. // *Adv. Mater*. 1997. V. 9. P. 481.



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
СОРБЦИИ СПИРТОВ НА ХИТОЗАНЕ

© 2002 г. О. А. Колядина, К. Ю. Муринов, Ю. И. Муринов

Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии

E-mail: murinov@anrb.ru

Поступила в редакцию 13.07.2001 г.

Методом обращенной газовой хроматографии в интервале 41–97°C рассчитаны изотермы и изостерические теплоты сорбции спиртов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> на биополимере хитозан (степень деацетилирования 75%). Рассмотрена зависимость теплот сорбции от степени заполнения хитозана сорбатом. Установлено, что при ~87°C структура хитозана претерпевает изменения: до этой температуры спирты удерживаются преимущественно за счет адсорбции, выше – доминирует абсорбционный механизм за счет образования водородных связей.

Природный многофункциональный нетоксичный полимер хитозан (2-амино-2-деокси-β(1,4)-глюкан) находит широкое применение во многих областях [1–5]. Хитозан получают N-деацетилированием хитина – наиболее широко распространенного биополимера после целлюлозы. Так как полного деацетилирования достичь не удастся, то в хитозане присутствует некоторое количество N-ацетилглюкозаминных звеньев [6]. Имеется немало работ, посвященных изучению физико-химических характеристик хитозана и его производных, позволяющих объяснить их уникальные свойства [7–9]. Для изучения адсорбционных свойств различных адсорбентов применяется метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) [10, 11]. В настоящей работе данный метод применен для изучения сорбционных свойств хитозана по отношению к некоторым спиртам.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хитозан (ХЗ), полученный из скорлупы дальневосточного краба, обрабатывали 4–5 раз при комнатной температуре тройным объемом 1 н. соляной кислоты до исчезновения желтого окрашивания надосадочной жидкости. Осадок заливали 2 н. раствором NaOH до pH 10, выдерживали 1 ч при комнатной температуре, затем отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Результаты элементного анализа (%): С (38.2), Н (6.2); N (6.6), зола отсутствует. (Содержание азота в образце ниже расчетного (8.7%) вызвано абсорбцией воды, которая не удаляется даже высушиванием при 90°C в вакууме в течение 48 ч.) Степень деацетилирования, определенная методом ИК-спектроскопии [12], составила 75%.

Изучение сорбционных свойств ХЗ проводили на хроматографе “Хром-5” (детектор по теплопроводности, газ-носитель – гелий) в области температур 41–97°C. В качестве тестовых сорбатов использованы следующие спирты: метанол, этанол, *n*-пропанол, изопропанол, *n*-бутанол и изобутанол, все имели марку “хроматографически чистые” и применялись без дальнейшей очистки. Выходные пики всех сорбатов были асимметричны, поэтому времена удерживания определяли методом Кондера–Янга [13]. Изотермы сорбции рассчитывали по методике [14]. Так как они нелинейны для всех сорбатов, то изостерические теп-

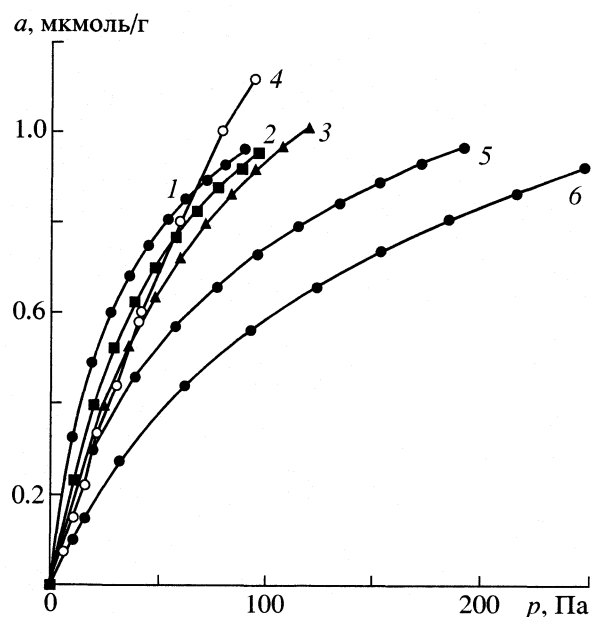


Рис. 1. Изотермы сорбции метанола на хитозане при 41 (1), 58 (2), 72 (3), 87 (4), 92 (5) и 97°C (6).

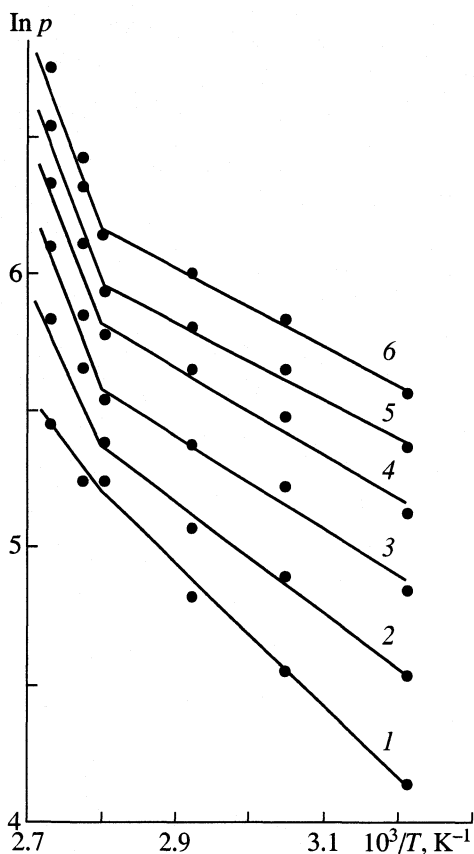


Рис. 2. Изостеры сорбции этанола на хитозане при различных степенях заполнения поверхности  $a$ : 1 – 0.4, 2 – 0.5, 3 – 0.6, 4 – 0.7, 5 – 0.8, 6 – 0.9 мкмоль/г.

лоты сорбции определяли графически из изостер сорбции. Относительная ошибка определения параметров сорбции не превышала 2%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы сорбции всех спиртов имеют вид, аналогичный представленному на рис. 1 для метанола. Для всех спиртов изотермы при 87°C пересекают изотермы, соответствующие более низким температурам. На изостерах сорбции (напри-

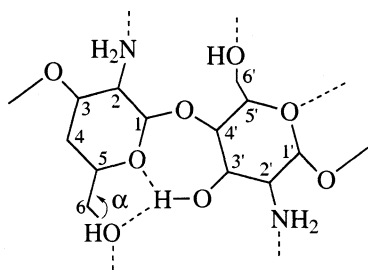


Рис. 3. Химическая структура дисахаридного фрагмента полностью деацетилированного хитозана.

мер, для этанола, см. рис. 2) при этой температуре наблюдаются изломы. Область вблизи этой температуры, по-видимому, является переходной. Подобный температурный переход авторы [15] связывают со структурообразованием боковых цепей ацетилированных хитозанов.

В изученном температурном интервале выделены две области, соответствующие различным состояниям полимера: 41–87°C (I) и 87–97°C (II), внутри которых изостеры для всех степеней заполнения поверхности линейны. Для обеих областей рассчитаны изостерические теплоты сорбции (таблица).

Величины  $Q_{is}$  при  $a = 0$  в таблице ( $Q_{is(0)}$ ) соответствуют нулевому объему пробы. Как видно из таблицы, в области I сорбция  $n$ -спиртов увеличивается с ростом длины углеводородного радикала, а  $i$ -спирты сорбируются слабее нормальных. Это может быть обусловлено двумя видами межмолекулярного взаимодействия: 1) гидрофобным эффектом, т.е. взаимодействием алифатической части спирта с внутренними С–Н-связями ХЗ; 2) образованием водородной связи между спиртовыми группами сорбата и глюкозной частью ХЗ. Молекула метанола содержит одну ОН- и одну СН<sub>3</sub>-группу, и вероятность проявления гидрофобного эффекта слишком мала. Таким образом, межмолекулярное взаимодействие метанола с ХЗ происходит за счет водородной связи, поэтому величина  $Q_{is(0)}$  наименьшая.

При переходе к этанолу начинает проявляться синергетический эффект гидрофильного (Н-связь) и гидрофобного взаимодействий молекул спирта с ХЗ, поэтому теплота сорбции увеличивается. При переходе от этанола к  $n$ -пропанолу и  $n$ -бутанолу гидрофобный эффект (дисперсионная составляющая) увеличивается (взаимодействие между али-

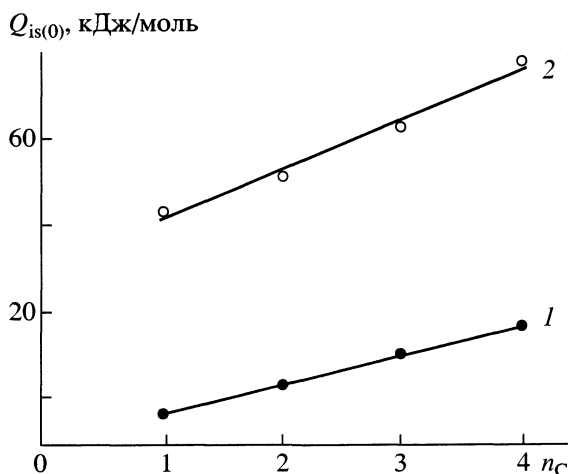


Рис. 4. Зависимости нулевых теплот сорбции  $Q_{is(0)}$   $n$ -спиртов на хитозане от числа углеродных атомов при 41–87 (1) и 87–97°C (2).

фатической цепочкой спирта и ХЗ), что вызывает увеличение сорбции. Меньшие значения  $Q_{is(0)}$  для  $i$ -спиртов по сравнению с  $Q_{is(0)}$  для спиртов нормального строения, по-видимому, объясняются частичным экранированием ОН-группы.

В области II значения  $Q_{is(0)}$  (таблица) значительно выше, чем в области I. На рис. 3 приведена химическая структура дисахаридного сегмента полностью деацетилированного ХЗ. Сорбционные центры хитозана –ОН или –NH<sub>2</sub>. Так как данный образец ХЗ высокомолекулярный (230000–260000), то вклад концевых групп (гидроксильной или альдегидной) можно не учитывать. По данным [16], молекулы ХЗ связаны внутримолекулярными водородными связями O<sub>5</sub>–O<sub>3</sub><sup>i</sup> (2.75 Å), а при значениях угла  $\alpha \sim 30^\circ$ – $50^\circ$  и O<sub>6</sub>–O<sub>3</sub><sup>i</sup> (3.23 Å); межмолекулярная водородная связь N<sub>2</sub>–O<sub>6</sub> осуществляет связывание дисахаридных сегментов (выделены пунктиром). Возможно, при нагревании выше 87°C структура ХЗ реорганизуется таким образом, что увеличиваются число реакционных центров вследствие разрыва части водородных связей дисахаридных сегментов ХЗ (скорее всего, более слабой O<sub>6</sub>–O<sub>3</sub><sup>i</sup>) и их доступность, вызывая усиление как гидрофобного, так и гидрофильного эффектов, при этом закономерность изменения  $Q_{is(0)}$  с увеличением числа СН<sub>2</sub>-групп сохраняется. Как видно из рис. 4, между  $Q_{is(0)}$  и числом атомов углерода выполняются линейные корреляции с коэффициентами  $r = 0.998$  (область I) и  $r = 0.983$  (II). Большой наклон зависимости во втором случае свидетельствует об усилении гидрофобного эффекта.

На величину  $Q_{is}$ , помимо температуры и взаимодействий сорбат–сорбент оказывают влияние также степень заполнения поверхности, ее гетерогенность.

Как видно из рис. 5, зависимость теплот сорбции от степени заполнения поверхности ХЗ в температурных интервалах I и II носит разный характер. В низкотемпературной области для метанола и этанола с увеличением степени заполнения поверхности ХЗ спиртом сорбция уменьшается, так как в первый момент молекулы спирта взаимодействуют с обладающими большим сродством центрами адсорбции, и теплота сорбции максимальна. По мере заполнения поверхности во взаимодействие вступают менее активные центры, что вызывает уменьшение сорбции, т.е. гетерогенность поверхности адсорбента играет определяющую роль. Адсорбция как  $n$ -, так и  $i$ -пропанола практически не меняется с концентрацией, в данном случае, по-видимому, статистическая комбинация реакционных центров ХЗ не меняется, а взаимодействия молекул спирта между собой и с ХЗ уравнивают друг друга. Для  $n$ - и  $i$ -бутанола теплота сорбции с увеличением степени

Значения изостерических теплот сорбции ( $Q_{is}$ , кДж/моль) спиртов на хитозане для различных заполнений поверхности ( $a$ , мкмоль/г) при 41–87 (а) и 87–97°C (б)

$a$	$Q_{is}$		$a$	$Q_{is}$	
	(а)	(б)		(а)	(б)
Метанол			Изопропанол		
0	18.2	41.6	0	18.9	31.6
0.2		59.0	0.3	21.5	–
0.3		61.0	0.4	20.4	34.3
0.5	13.2	69.6	0.5	20.0	30.1
0.6	10.5	76.9	0.6	19.5	28.1
0.7	6.74	91.4	0.7	19.3	27.0
0.8	4.02	101	0.8	18.6	24.9
0.9	1.47	109	0.9	18.4	22.9
Этанол			Бутанол		
0	25.6	45.7	0	28.3	59.0
0.4	22.0	43.9	0.2	31.5	56.1
0.45		46.0	0.3	31.8	60.3
0.5	18.0	49.8	0.4	32.9	61.4
0.6	15.8	59.0	0.5	33.9	59.3
0.7	13.7	63.2	0.6	33.3	61.4
0.8	12.5	66.5			
0.9	11.0	67.0			
Пропанол			Изобутанол		
0	25.1	51.5	0	22.1	39.0
0.2		90.0	0.2	23.6	39.5
0.3		87.2	0.3	23.0	43.6
0.4	16.9	83.1	0.4	24.4	47.8
0.45	16.7	80.1	0.5	24.8	49.9
0.5	15.5	78.0	0.6	24.7	51.5
0.6	16.1	76.1	0.7	25.3	54.0
0.7	16.6	74.8	0.8	26.1	56.1
0.8	16.1	74.0			

заполнения поверхности растет, что можно объяснить влиянием концентрационного фактора (увеличением вклада энергии взаимодействия сорбат–сорбат в общую энергию взаимодействия).

Выше 87°C значения изостерических теплот больше теплот конденсации (для спиртов ~40 кДж/моль). Это свидетельствует о том, что задолго до насыщения начинает преобладать абсорбционный механизм, причем специфическое взаимодействие за счет образования водородной связи, по-видимому, играет определяющую роль, поэтому метанол и этанол имеют наибольшие значения  $Q_{is}$ .

Так как, несмотря на специфичность, величины удерживания невелики, то, возможно, взаимо-

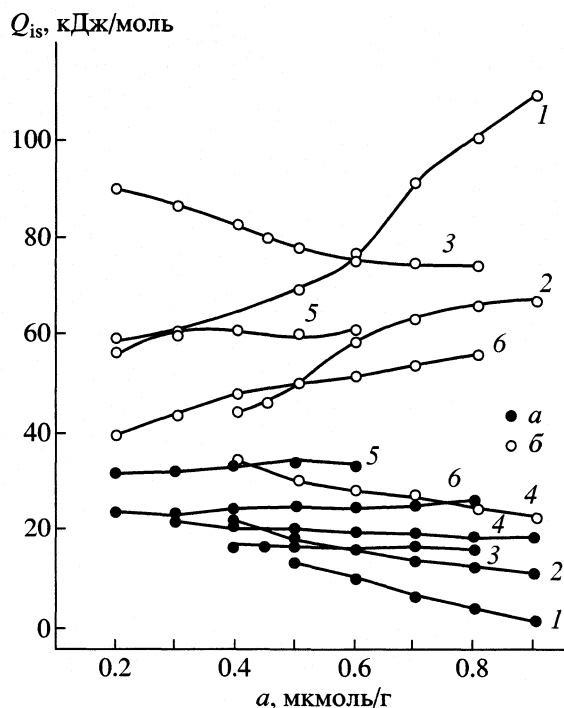


Рис. 5. Зависимости  $Q_{is}$  спиртов от степени заполнения поверхности хитозана при 41–87 (а) и 87–97°C (б); 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – *n*-пропанол, 4 – изопрпропанол, 5 – *n*-бутанол, 6 – изобутанол.

действие осуществляется с участием слабоспецифичных ОН-групп глюкозы, группа  $\text{NH}_2$ , осуществляющая связь между соседними звеньями ХЗ, недоступна.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schipper N.G., Olsson S., Hoogstraate J.A. et al. // *Farm. Res.* 1997. V. 14. № 7. P. 923.
2. Shahidi F., Arachchi J.K.V., Jeon Y.J. // *Trends in Food Sci. And Technology.* 1999. V. 10. № 2. P. 37.
3. Stossel P., Leuba J.L. // *Phytopath. Z.* 1984. B. 111. S. 82.
4. Schlick S. // *Macromolecules.* 1986. V. 19. P. 192.
5. Muzzarelli R.A.A. // *Anal. Chim. Acta.* 1974. V. 70. P. 283.
6. Knaul J.Z., Kasaai M.R., Bui V.T., Creber K.A.M. // *Can. J. Chem.* 1998. V. 76. № 11. P. 1699.
7. Ravindra R., Krovvidi K.R., Khan A.A. // *Carbohydrate polymers.* 1998. V. 36. № 2–3. P. 121.
8. Cho Y.I., Ho H.K., Meters S.P. // *J. Agricultural and Food Chemistry.* 1998. V. 46. № 9. P. 3839.
9. Котельникова Т.А., Агеев Е.Р. // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1997. Т. 38. № 5. С. 315.
10. Greene S.A., Pust A. // *J. Phys. Chem.* 1958. V. 62. P. 55
11. Колядина О.А., Муринов Ю.И., Воронков М.Г., Пожидаев Ю.Н. // *Изв. РАН, Сер. хим.* 2000. Т. 49. № 12. С. 2000.
12. Kurita K., Tomita K., Tada T. et al. // *J. Polym. Sci. A.* 1993. V. 31. P. 485.
13. Conder J.R., Young C.L. // *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography.* Chichester: Wiley, 1979.
14. Вигдергауз М.С. // *Расчеты в газовой хроматографии.* М.: Химия, 1978. 184 с.
15. Zong Z., Kimura Y., Takahashi M., Yamane H. // *Polymer.* 2000. V. 41. № 3. P. 899.
16. Okuyama K., Noguchi K., Hanafusa Y. et al. // *Int. J. Biol. Macromolecules.* 1999. V. 26. № 4. P. 285.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.18:532.543.41.23

**ТЕПЛОТЫ АДсорбЦИИ ОЛЕАТА НАТРИЯ  
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНЕТИТА**

© 2002 г. А. В. Блинов, А. Г. Рамазанова, В. В. Королёв

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

Поступила в редакцию 16.07.2001 г.

Равновесно-адсорбционным и калориметрическим методами при 25°C исследован процесс адсорбции олеата натрия из водных растворов на поверхности высокодисперсного магнетита. Магнетит синтезирован методом химической конденсации при 25°C. Полученные изотермы адсорбции описаны с использованием уравнения Дубинина–Радушкевича–Астахова, на основании которого рассчитаны величины предельной адсорбции, характеристическая энергия процесса адсорбции и объем пор адсорбента. Измерены интегральные теплоты в зависимости от величины адсорбции олеата натрия. На основе калориметрических данных рассчитаны зависимости дифференциальных теплот адсорбции олеата натрия от величины адсорбции на поверхности высокодисперсного магнетита из водных растворов. Установлено, что в результате адсорбции олеата натрия на поверхности магнетита происходит процесс десольватации поверхности адсорбента, последующая деформация поверхности и разрушение агрегатов.

Явление адсорбции из растворов на поверхности твердых тел лежит в основе многих химических и биологических процессов. Интерес к нему исследователей долгое время определялся необходимостью решения чисто практических задач. К данному моменту появилось значительное количество работ [1], посвященных изучению природы адсорбционных процессов веществ из растворов на поверхности металлов и их оксидов. Большое внимание уделяется вопросам участия в адсорбционных процессах молекул воды, предварительно адсорбированных на поверхности твердой фазы, роли растворителя в адсорбционных процессах и т.д. Применение прямого калориметрического метода исследования тепловых эффектов при адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхности высокодисперсных магнитных адсорбентов в сочетании с адсорбционными измерениями позволяет получить наиболее полную информацию о структуре и свойствах адсорбционных слоев на поверхности раздела фаз. Однако прямому калориметрическому определению теплот адсорбции ПАВ на магнетите посвящено сравнительно мало работ.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Высокодисперсный магнетит получали по методике [2] при 25°C. Его удельная поверхность, определенная по низкотемпературной адсорбции аргона, составляла 130 м<sup>2</sup>/г. Определение тепловых эффектов процесса адсорбции олеата натрия из водных растворов проводили при помощи одноампульного калориметра с изотермической оболочкой [3] при 25°C. В ампулу калориметра

помещали адсорбент (водную суспензию магнетита известной концентрации), в реакционный стакан калориметра – калориметрический раствор, которым являлся адсорбат (водный раствор олеата натрия). Калибровку калориметра проводили по методике [4], погрешность измерений составила не более 0.5%. С целью исключения эффекта, связанного с вкладом теплоты разведения олеата натрия, был проведен ряд холостых опытов по ее определению. В ходе холостого опыта ампулу, содержащую дистиллированную воду, разбивали в калориметрический раствор, содержащий олеат натрия. Таким образом, учитывали не только теплоту разведения, но и теплоту, выделяющуюся в результате разбивания ампулы. Эти эффекты незначительны и находятся в пределах погрешности эксперимента.

По данным калориметрического опыта, процесс адсорбции олеата натрия из водных растворов на магнетите протекал в среднем в течение 20 мин. После завершения калориметрического опыта в калориметрическом растворе определяли равновесную концентрацию адсорбата методом кондуктометрического титрования [5]. На основании полученных данных были построены изотерма адсорбции (рис. 1) и зависимость экспериментальных интегральных теплот адсорбции олеата натрия от количества адсорбированного вещества (рис. 2). Дифференциальные теплоты адсорбции были получены обработкой зависимости интегральных теплот адсорбции сглаживающей и интерполирующей сплайн-функцией с последующим численным дифференцированием полученного массива сплайн-интерполированных

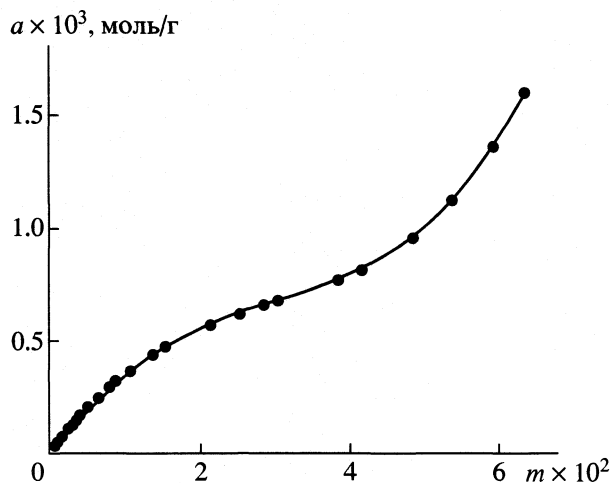


Рис. 1. Изотерма адсорбции олеата натрия из водных растворов на поверхности высокодисперсного магнетита.

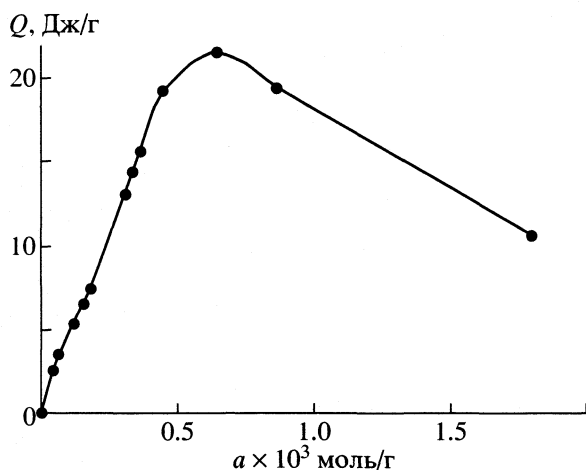


Рис. 2. Зависимость интегральных теплот адсорбции олеата натрия из водных растворов от величины адсорбции на поверхности высокодисперсного магнетита.

данных (рис. 3). Параметры изотерм адсорбции определяли на основании теории объемного заполнения микропор [6–8]. Расчет параметров изотерм адсорбции проводили в предположении, что в пористом пространстве адсорбента адсорбируется насыщенный раствор адсорбата. Рассчитанные параметры изотерм адсорбции олеата натрия на поверхности магнетита равны: величина предельной адсорбции  $a_m = 1.14 \times 10^{-4}$  моль/г, характеристическая энергия адсорбции  $E_a = 3.9$  кДж/моль. Определение величины пористого пространства адсорбента проводили с использованием средней молекулярной массы адсорбата:

$$M_{cp} = x_A M_A + x_P M_P,$$

где  $x_A$  и  $M_A$  – мольная доля и молекулярная масса адсорбата;  $x_P$  и  $M_P$  – мольная доля и молекулярная масса растворителя;

$$V_n = a_m V_m,$$

где  $V_n$  – объем пор адсорбента,  $V_m$  – молярный объем адсорбата,

$$V_m = M_{cp}/\rho_A,$$

где  $\rho_A$  – плотность жидкого адсорбата.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотерма адсорбции (рис. 1), по классификации экспериментальных изотерм из растворов [10], относится к L-типу. Для изотермы данного типа характерны процессы адсорбции с параллельной ориентацией молекул адсорбата относительно поверхности адсорбента с последующей их переориентацией с ростом концентрации адсорбата. Параметры полученной изотермы адсорбции удовлетворительно описываются теорией объемного заполнения микропор (ТОЗМ). И полученное малое значение объема пористого пространства магнетита ( $V_n = 2.07 \times 10^{-9}$  м<sup>3</sup>/г) подтверждает его микропористую структуру.

Из рис. 2 видно, что значения интегральных теплот адсорбции экзотермичны, и проходят через максимум в области  $0.5\text{--}0.6 \times 10^{-3}$  моль/г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Рост экзотермичности может быть связан с процессом заполнения активных адсорбционных центров поверхности и пор адсорбента (полостей агрегатов магнетита). Дальнейшее падение интегральных теплот адсорбции начинается в области критической концентрации мицеллообразования (ККМ =  $1.09 \times 10^{-3}$  моль/кг растворителя [9]) и может быть связано с изменением состояния адсорбируемого вещества на поверхности раздела фаз, т.е. образованием ассоциатов, в результате чего могут происходить деформация поверхности и разрушение структуры агрегатов адсорбента. Процесс деформации поверхности и разрушения агрегатов эндотермичен. Этот вклад в суммарный процесс адсорбции и вызывает, по нашему мнению, падение значений интегральных теплот адсорбции.

Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции олеата натрия от количества адсорбированного вещества имеет сложный характер. Изменение дифференциальных теплот адсорбции в области экзотермичных значений носит экстремальный характер. С увеличением количества адсорбированного вещества их значения резко уменьшаются и в области  $(0.5\text{--}0.6) \times 10^{-3}$  моль/г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  становятся эндотермичными. При концентрациях выше ККМ ( $a > 1.14 \times 10^{-4}$  моль/г) дальнейшая адсорбция сопровождается резким изменением дифференциальной теплоты адсорбции.

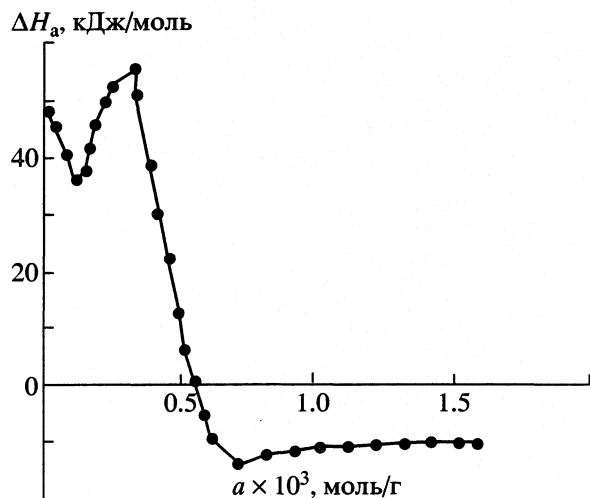


Рис. 3. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции олеата натрия от величины адсорбции на поверхности высокодисперсного магнетита.

Эти изменения можно объяснить образованием на поверхности ассоциатов ПАВ, которые схожи с объемными мицеллами [11–13].

Можно предположить, что начальное уменьшение значений дифференциальных теплот адсорбции олеата натрия (до  $a = 0.15 \times 10^{-2}$  моль/г, рис. 3) происходит вследствие процесса десольватации поверхности адсорбента, т.е. адсорбат (олеат натрия) вытесняет молекулы воды с поверхности магнетита. Последующий рост дифференциальных теплот адсорбции обусловлен процессом адсорбции олеата натрия на поверхности высокодисперсного магнетита. Дальнейшее падение значений теплот адсорбции (при  $a > 0.35 \times 10^{-2}$  моль/г, рис. 3) также можно объяснить увеличением степени заполнения поверхности адсорбатом в микропорах с образованием кластеров, в результате чего в полостях происходят деформация поверхности и разрушение агрегатов. Процесс деформации поверхности эндотермический, этот вклад в суммарный процесс адсорбции является определяющим и вызывает изменение зависимости диф-

ференциальной теплоты адсорбции вплоть до отрицательных значений.

Таким образом, на основании приведенных результатов можно предположить, что процесс адсорбции олеата натрия из водных растворов на поверхности магнетита проходит с заполнением микропор адсорбента с последующим образованием ассоциатов адсорбата в порах. В результате чего происходит деформация поверхности и идет разрушение структур агрегатов адсорбента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blums E., Ozols R., Rosensweig R.E. // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 1990. V. 85. P. 303.
2. Королев В.В., Завадский А.Е., Яшкова В.И. и др. // Докл. АН. 1998. Т. 361. № 3. С. 362.
3. Перельгин И.С., Китмис Л.Л., Чижик В.И. и др. // Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия. М.: Наука, 1995. С. 251–260.
4. Перельгин И.С., Китмис Л.Л., Чижик В.И. и др. // Там же. С. 282–284.
5. Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов анализа: Уч. пособие для студентов вузов. М.: Высш. школа, 1979. С. 101–106.
6. Дубинин М.М. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 84. № 3. С. 539.
7. Королёв В.В., Яшкова В.И., Рамазанова А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 1. С. 108.
8. Королёв В.В., Рамазанова А.Г., Яшкова В.И., Балмасова О.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 2072.
9. Абрамзон А.А., Боброва Л.Е., Зайченко Л.П. и др. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1984. 200 с.
10. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / под ред. Г. Парфита, К. Рочестра, пер. с англ. М.: Мир, 1986. 488 с.
11. Клименко Н.А., Поляков В.Е., Пермиловская А.А. // Коллоидн. журн. 1979. Т. 41. № 6. С. 1081.
12. Когановский А.М., Клименко Н.А., Чобану М.М. и др. // Там же. 1979. Т. 41. № 5. С. 1003.
13. Аранович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 12. С. 2599.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.182:661.185:535.371

### АДСОРБЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА МИЦЕЛЛАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ ИЗ ДАННЫХ О ТУШЕНИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

© 2002 г. Е. Е. Заев\*, Г. В. Мельников\*\*, С. Н. Штыков\*\*\*, Л. С. Штыкова\*\*\*

\*Белгородский университет потребительской кооперации

\*\*Саратовский государственный технический университет

\*\*\*Саратовский государственный университет

E-mail: ShtykovSN@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 15.08.2001 г.

Из анализа влияния спиртов на константы тушения флуоресценции антрацена, солюбилизированного в мицеллах додецилсульфата натрия, рассчитаны константы связывания этанола, пропанола и бутанола с поверхностью мицелл додецилсульфата натрия. Отмечено, что характер концентрационной зависимости тушения спиртами не зависит от природы тушителя в качестве которых использовали ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$  и молекулы акриламида. Установлено, что адсорбция алифатических спиртов на мицеллах додецилсульфата натрия удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра.

Факт активного включения молекул спиртов в монослой и мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) известен давно и не вызывает сомнений. Добавление спиртов в раствор приводит к понижению критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ионогенных ПАВ [1] и поверхностного натяжения насыщенных монослоев ПАВ [2], уменьшению эффективности тушения флуоресценции антрацена, солюбилизированного в мицеллах ионогенных ПАВ, водорастворимыми тушителями [3]. Во всех случаях эффективность действия спиртов растет с увеличением их поверхностной активности (гидрофобности), т.е. в ряду бутанол > пропанол > этанол.

В данной работе из анализа влияния спиртов на константы тушения флуоресценции солюбилизированного в мицеллах додецилсульфата натрия (ДДСН) антрацена водорастворимыми тушителями показано, что адсорбцию спиртов на мицеллах ДДСН можно весьма удовлетворительно описать адсорбционным уравнением Ленгмюра. Результаты измерений тушения флуоресценции антрацена для  $\text{Cu}^{2+}$  и акриламида опубликованы нами ранее [3].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве флуорофора использовали антрацен квалификации “ч.д.а.”, который дополнительно не очищали. Водорастворимыми тушителями являлись ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$  и незаряженные молекулы акриламида. Растворы солей меди “х.ч.” и таллия (I) “ч.д.а.” готовили на бидистиллированной воде из их хлорида (сульфата) и нитрата соответственно. В работе использовали ДДСН марки

“х.ч.” (АО “Синтез ПАВ”), фоновая флуоресценция в растворах которого практически отсутствовала. Короткоцепочечные спирты – этанол, пропанол и бутанол марок “ч.” очищали перегонкой с осушителем согласно [4]. Исходный раствор антрацена ( $1 \times 10^{-4}$  М) готовили растворением точной навески в 0.1 М растворе ДДСН в ультразвуковой ванне, рабочие растворы – разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой. Спектры поглощения получали на спектрофотометре СФ-46, спектры люминесценции – на спектрофлуориметре ФЛ.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показана зависимость эффективной константы тушения Штерна–Фольмера флуоресценции антрацена от концентрации бутанола (с) в водно-мицеллярном растворе ДДСН. Тушитель –  $\text{Tl}^+$ ; [ДДСН] = 0.05 моль/л.

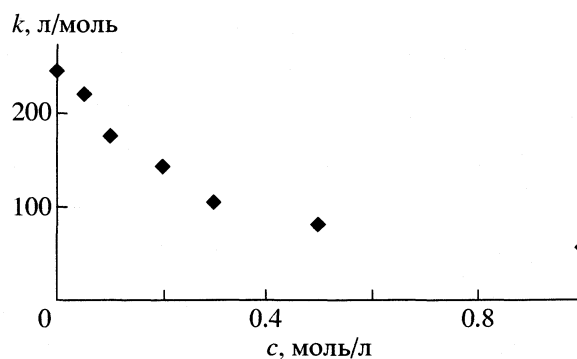


Рис. 1. Зависимость эффективной константы тушения флуоресценции Штерна–Фольмера антрацена от концентрации бутанола (с) в водно-мицеллярном растворе ДДСН. Тушитель –  $\text{Tl}^+$ ; [ДДСН] = 0.05 моль/л.



ценции антрацена в системе ДДСН–антрацен–Ti<sup>+</sup> от концентрации бутанола. Введение спирта в систему существенно понижает эффективность процесса тушения антрацена. Характер зависимости его тушения от концентрации спирта имеет такой же вид, как и в [3]. Этот факт может указывать на независимость от природы тушителя характера влияния спирта на процесс тушения антрацена.

Процесс тушения флуоресценции такими тушителями как Cu<sup>2+</sup>, Ti<sup>+</sup>, акриламид является очень быстрым и происходит с константами скоростей близкими к диффузионным [3]. Поэтому, мы считаем, что наблюдаемое в эксперименте изменение эффективных констант тушения при введении в раствор спиртов связано с изменением вероятности встреч флуорофора и тушителя на поверхности мицеллы, т.е. на границе раздела фаз. Причиной этого может быть адсорбция молекул спиртов на олеофильных участках поверхности мицелл и блокирование выхода молекул антрацена из объема мицеллы на ее поверхность. На участках поверхности мицелл, не содержащих молекул спиртов, тушение антрацена происходит так же, как и в отсутствие спирта.

В рамках такой модели измеряемая в опыте эффективная константа тушения (*k*) будет равна произведению исходной константы тушения (*k*<sub>0</sub>) на долю свободной от спирта поверхности:

$$k = k_0(1 - \theta), \tag{1}$$

где  $\theta$  – доля поверхности мицеллы, занятая спиртом.

По Ленгмюру, монослойная адсорбция описывается уравнением:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1 + bc}, \tag{2}$$

где  $\Gamma_{\infty}$  – предельная адсорбция при полном насыщении поверхности спиртом,  $\Gamma$  – адсорбция при концентрации спирта в растворе *c* (моль/л), *b* – константа связывания адсорбата поверхностью мицеллы, отражающая его сродство к данной поверхности.

Согласно (2) доля занятой поверхности равна

$$\theta = \Gamma/\Gamma_{\infty} = bc/(1 + bc), \tag{3}$$

доля незанятой:

$$1 - \theta = 1/(1 + bc)$$

или

$$1/(1 - \theta) = 1 + bc. \tag{4}$$

Полагая, как уже отмечалось выше, что  $k = k_0(1 - \theta)$ , т.е.

$$\frac{1}{1 - \theta} = \frac{k_0}{k}$$

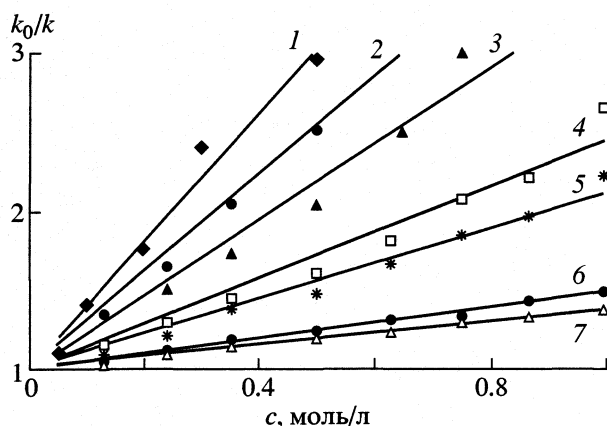


Рис. 2. Зависимость  $k_0/k$  от концентрации спиртов 1–3 – бутанола; 4, 5 – пропанола; 6, 7 – этанола в водно-мицеллярных растворах ДДСН (с добавлением Te<sup>+</sup> (1), Cu (2, 5, 7), акриламида (3, 4, 6)).

мы обработали результаты наших измерений в координатах уравнения (4) и получили весьма удовлетворительные линейные зависимости (рис. 2). Из тангенсов углов наклона прямых на рис. 2 были определены константы связывания “*b*” спиртов с поверхностью мицелл ДДСН (таблица).

Представляло интерес сравнить адсорбцию спиртов на поверхности мицелл с адсорбцией на плоском монослое ДДСН на поверхности раздела вода–воздух. Мы предположили, что насыщенный монослой ДДСН на водной поверхности является инертной подложкой, а понижение поверхностного натяжения в системе, при введении спиртов, является следствием их адсорбции на участках поверхности, промежуточных между молекулами ДДСН. В рамках такой модели можно использовать уравнение Шишковского:

$$\Delta\sigma = -\Gamma_M \times RT \ln(1 + b'c), \tag{5}$$

где  $\Delta\sigma$  – понижение поверхностного натяжения при концентрации спирта *c* (моль/л), *b'* – константа связывания молекул спирта с поверхностью,  $\Gamma_M$  – предельная адсорбция спирта на монослое.

Используя (5), мы обработали данные [2] по влиянию спиртов на поверхностное натяжение растворов ДДСН. В результате получены следующие величины:  $\Gamma_M = 2.55 \times 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup> и  $s_0 =$

Константы связывания спиртов (*b*, *b'*, л/моль) мицеллами (I) и монослоем ДДСН (II)

Система	Тушитель	Этанол	Пропанол	Бутанол
I	Cu <sup>2+</sup>	0.36	1.15	3.4
	Акриламид	0.45	1.30	2.0
	Ti <sup>+</sup>	–	–	3.6
II	–		0.8	2.8

= 65 Å<sup>2</sup> (площадь, занимаемая молекулой спирта в монослое) ДДСН. Величины констант связывания  $b'$  приведены в таблице.

Сродство молекул спирта к поверхности мицелл и поверхности монослоя ДДСН очень близко (таблица). В обоих случаях это сродство значительно меньше, чем в случае адсорбции спиртов на границе вода–воздух в отсутствие ПАВ. Для пропанола, например, на этой границе  $b' = 6.6$  л/моль, т.е. почти на порядок больше. Мы связываем данное обстоятельство с существованием некоторого барьера для адсорбции на мицеллах или на монослое. Этот барьер может быть обусловлен затратой энергии при освобождении места на поверхности от противоиона ПАВ.

Молекула ДДСН занимает на поверхности 26 Å<sup>2</sup> [5], площадка, свободная для адсорбции, равна 50–26 ≈ 24 Å<sup>2</sup> (50 Å<sup>2</sup> – площадь на молекулу ПАВ в монослое и на поверхности мицелл). Таким образом, в насыщенном спиртом монослое ДДСН на одну молекулу ПАВ приходится одна молекула спирта. По-видимому, такая же картина имеет место на поверхности мицелл ДДСН.

Обращает на себя внимание тот факт, что в ряду этанол–пропанол–бутанол для мицелл ДДСН и пропанол–бутанол для монослоя ДДСН константы связывания отличаются при переходе от одного гомолога к другому примерно в 3 раза, т.е. соблюдается правило Траубе [6]. Этот факт, с одной стороны, может свидетельствовать о практически полном переносе молекул спирта из водной фазы в углеводородную фазу мицелл или монослоя ДДСН, с другой – указывает на их подобие [5].

В случае катионоактивного ПАВ – хлорида додециламмония – также наблюдается понижение эффективности тушения флуоресценции антрацена при введении спиртов в раствор [3]. Описать это явление с помощью уравнения Ленгмюра не удастся. Мы связываем это обстоятельство с су-

ществованием специфического поляризационного взаимодействия  $\pi$ -системы антрацена с положительным зарядом катионного ПАВ. Это взаимодействие приводит к конкуренции спиртов и антрацена за поверхность мицеллы и к более сложному характеру адсорбции.

Таким образом, адсорбция алифатических спиртов на мицеллах ДДСН удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра. Сродство молекул спиртов к поверхности мицелл ДДСН и монослою ДДСН близко между собой и заметно ниже сродства к границе поверхности вода–воздух индивидуальных молекул спиртов. При адсорбции спиртов на мицеллах ДДСН и монослое ДДСН соблюдается правило Траубе. Предельная адсорбция спиртов на монослое ДДСН практически равна соотношению одна молекула спирта на одну молекулу ДДСН.

Благодарим А.И. Русанова и М.Ю. Плетнева за полезные обсуждения.

Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32649).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б. и др. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М.: Мир, 1966. 319 с.
2. Демченко П.А., Кудря Т.П., Шановал Б.С. // Укр. хим. журн. 1969. Т.35. № 12. С.1335.
3. Заев Е.Е., Лантева Т.И. // Коллоидн. журн. 1984. Т. 46. № 3. С. 564.
4. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Кейла Б. М.: Мир, 1966. 751 с.
5. Fowkes F.M. // J. Phys. Chem. 1962. V.66. № 3. P. 385.
6. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. С.-Пб.: Химия, 1992. 270 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БЕНЗОЛА, ДИФЕНИЛА  
И 4,4'-ДИПИРИДИЛА МЕЖДУ ПОДВИЖНОЙ  
ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНОЙ ФАЗОЙ И НЕПОДВИЖНЫМИ  
НИТРИЛЬНОЙ И УГЛЕРОДНОЙ ФАЗАМИ**

© 2002 г. Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва*

Поступила в редакцию 06.04.2000 г.

Коэффициенты распределения бензола, дифенила и 4,4'-дипиридила между подвижной фазой (ацетонитрил–вода) и неподвижными фазами (углеродным сорбентом–гиперкарбом и нитрильным кремнеземом–сепароном CN) определены из данных высокоэффективной жидкостной хроматографии. Рассмотрена возможность применения вытеснительной модели для описания адсорбции молекул органических веществ на поверхности сорбента при элюировании двухкомпонентной подвижной фазы. В рамках этой модели определены зависимости коэффициентов распределения компонентов анализируемой смеси от содержания ацетонитрила в подвижной фазе. Обсуждено влияние химической природы поверхности сорбента и межмолекулярных взаимодействий на удерживание молекул бензола, дифенила и 4,4'-дипиридила на поверхности сорбента.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) открывает большие возможности в изучении адсорбционных и многих других процессов, протекающих на поверхностях раздела жидкой и твердой фаз [1–3]. Эти возможности реализуются благодаря созданию высокочувствительных детекторов и прецизионных микронасосов с постоянным расходом элюента, а также высокоэффективным колонкам, упакованным частицами (3–10 мкм) хроматографических сорбентов. Среди множества разработанных различными фирмами сорбентов для жидкостной хроматографии получили распространение микросферические мезопористые силикагели с модифицированной поверхностью [4–6] и пироуглеродные сорбенты типа гиперкарба фирмы “Шандон” (Великобритания) [7, 8].

Селективность разделения компонентов анализируемых сложных смесей определяется не только типом адсорбента, но и химической природой и составом подвижной фазы [1–4, 9]. Выбор жидких подвижных фаз для аналитической ВЭЖХ в настоящее время довольно широк. Однако наиболее часто применяются подвижные фазы на основе водно-ацетонитрильных или водно-метанольных растворов [4–6]. Состав подвижной фазы при анализе сложных смесей подбирается обычно эмпирически, для нахождения оптимальных условий хроматографического разделения проводят опыты с различным составом подвижной фазы.

Удерживание компонентов анализируемой смеси в хроматографической колонке в квазиравновесном режиме определяется изотермой адсорбции на поверхности сорбента. Изучение адсорбции из мно-

гокомпонентных растворов традиционным статическим методом является слишком сложным и трудоемким. Современная жидкостная хроматография позволяет определять адсорбционные характеристики для различных адсорбционных систем быстро, с достаточной точностью и воспроизводимостью.

В данной работе была поставлена задача методом жидкостной колоночной хроматографии изучить адсорбцию молекул бензола, дифенила и 4,4'-дипиридила из жидкой фазы на поверхностях углеродного и нитрильного сорбентов, из хроматографических характеристик (времен удерживания) изученных молекул определить коэффициенты распределения и описать зависимости этих коэффициентов распределения от состава жидкой фазы – бинарного элюента (ацетонитрил–вода); кроме того, оценить влияние на адсорбцию химического строения молекул адсорбируемых веществ и химической природы поверхности адсорбента.

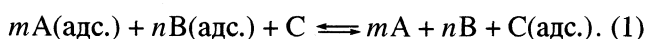
### ТЕОРИЯ

При взаимодействии бинарного раствора с мезопористым или непористым адсорбентом на поверхности образуется монослой (адсорбционный слой), состав которого в общем случае отличается от состава объемного раствора. Изменение состава монослоя в зависимости от состава равновесного с ним бинарного раствора описывается изотермой адсорбции. При этом происходят обогащение монослоя одним преимущественно (положительно) адсорбируемым компонентом бинарного раствора и соответственно обеднение

монослоя слабо адсорбируемым (вытесняемым) компонентом. С ростом концентрации положительно адсорбируемого компонента в объемном растворе может идти образование монослоя постоянного состава. В некоторых случаях положительно адсорбируемый компонент может полностью вытеснить слабо адсорбируемый компонент из монослоя. Монослой постоянного состава в большинстве случаев может образоваться в довольно широкой области равновесных концентраций положительно адсорбирующегося компонента в объемном растворе [2, 10–14].

Для описания изотерм адсорбции из растворов применяют различные подходы и уравнения [1–3, 10–17]. В некоторых из уравнений вместо равновесных концентраций используют активности компонентов объемного и адсорбционного растворов и с применением геометрической модели адсорбционной фазы рассчитывают состав адсорбционного монослоя и коэффициенты активности компонентов в адсорбированном состоянии.

В хроматографической колонке в условиях квазиравновесного режима разделение компонентов С и D анализируемой смеси протекает в монослое адсорбционного раствора компонентов А и В благодаря различию в энергиях взаимодействия компонентов С и D с адсорбентом и компонентами А и В поверхностного (адсорбционного) и объемного растворов. Процесс удерживания компонента С (и компонента D) в хроматографической колонке, через которую протекает бинарная подвижная фаза с компонентами А и В, можно описать в первом приближении обратимой квазихимической реакцией [18, 19]:



В реакции (1) одна молекула компонента С вытесняет из монослоя  $m$  молекул компонента А и  $n$  молекул компонента В. Коэффициенты  $m$  и  $n$  могут иметь и дробные значения. Для константы адсорбционного равновесия  $K$  в этой системе можно записать следующее выражение

$$K = x_1^m x_2^n x_{a,3} / x_{a,1}^m x_{a,2}^n x_3, \quad (2)$$

где  $x_i$  и  $x_{a,i}$  – равновесные мольные доли компонентов А, В, С в объемном и адсорбционном растворах соответственно. Отношение  $x_{a,3}/x_3 = K_p$  представляет коэффициент распределения компонента С между подвижной объемной и адсорбционной поверхностями. В условиях ВЭЖХ мольные доли  $x_{a,3}$  и  $x_3$  во много раз меньше мольных долей компонентов А и В в объемном и адсорбционном растворах, поэтому с большой степенью точности можно считать, что  $x_1 + x_2 \cong 1$  и  $x_{a,1} + x_{a,2} \cong 1$ , тогда выражение (2) можно записать в следующем виде:

$$K = K_p x_1^m (1 - x_1)^n / x_{a,1}^m (1 - x_{a,1})^n \quad (3)$$

В логарифмической форме зависимость  $K_p$  от  $x_1$  и  $x_{a,1}$  примет вид

$$\ln K_p = \ln K + m \ln x_{a,1} + n \ln (1 - x_{a,1}) - m \ln x_1 - n \ln (1 - x_1). \quad (4)$$

В работе [20] на основе условия равенства химических потенциалов при адсорбционном равновесии было выведено уравнение изотермы адсорбции из идеальных растворов вида

$$x_{a,1} = [\beta f x_1 (1 - x_1)] / [1 + \beta (f - 1) x_1], \quad (5)$$

где  $\beta$  – коэффициент аффинности, т.е. отношение молекулярных площадок компонентов А и В,  $f$  – константа уравнения изотермы адсорбции компонента А из растворов в компоненте В.

Таким образом, из сочетания уравнений (4) и (5) получаем зависимость коэффициента распределения анализируемого вещества С от состава бинарного элюента с константами  $K$ ,  $f$  и  $\beta$  и коэффициентами  $m$  и  $n$ , причем константы  $f$  и частично  $K$  отражают энергетику взаимодействия бинарной подвижной фазы с поверхностью адсорбента:

$$\ln K_p = \ln K + m \ln \{ \beta x_1 (1 - x_1) / [1 + \beta (f - 1) x_1] \} + n \ln \{ [1 - \beta x_1 (1 - x_1)] / [1 + \beta (f - 1) x_1] \} - m \ln x_1 - n \ln (1 - x_1). \quad (6)$$

Уравнение (6) связывает экспериментально определяемые характеристики удерживания (коэффициент распределения  $K_p$ , удерживаемый объем  $V_R$  и коэффициент емкости  $K'$ ) с концентрацией компонента А бинарной подвижной фазы, так как

$$K_p = V_R / V_a - V_0 / V_a + 1, \quad (7)$$

где  $V_0$  и  $V_a$  – объемы подвижной фазы и монослоя соответственно. Тогда связь  $K_p$  и  $K'$  может быть отражена в виде

$$K_p = (K' V_0 / V_a) + 1. \quad (8)$$

Отметим, что в уравнении (6) для реальных (неидеальных) систем вместо концентраций следует использовать активности, а также, что коэффициенты  $m$  и  $n$  могут зависеть от состава подвижной фазы. Кроме того, модель вытеснительной физической монослойной адсорбции из растворов не учитывает возможного изменения ориентации адсорбированных молекул и, следовательно, изменения усредненной толщины адсорбционного монослоя при изменении состава бинарного элюента.

При условии образования монослоя постоянного состава на поверхности адсорбента уравнение (4) принимает вид

$$\ln K_p = Z - m \ln x_1 - n \ln (1 - x_1), \quad (9)$$

где

$$Z = \ln K + m \ln x_{a,1} + n \ln(1 - x_{a,1}).$$

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Адсорбенты.** В качестве углеродного адсорбента изучали образец пористого пироуглерода – гиперкарб [21] любезно предоставленный профессором Долфином (“Шандон”, Великобритания). Никакой предварительной обработки до загрузки в колонку образец не подвергали. Упаковку металлической колонки длиной 100 мм с внутренним диаметром 1.5 мм пористым пироуглеродом ПГУ-101 осуществляли “мокрым” способом [22]. Мезопористый модифицированный нитрилсила-ном силикагель – сепарон SiCN (Лахема, Словакия), упакованный в стеклянную колонку длиной 150 мм с внутренним диаметром 3.3 мм, был любезно предоставлен профессором Береком (Институт полимеров Академии наук Словакии). Содержание азота, водорода и углерода в сорбенте определяли с помощью CHN-анализатора (“Перкин Элмер”, США). Характеристики гиперкарба [21] и сепарона SiCN [23] приведены в табл. 1.

**Адсорбтивы и растворители.** В качестве адсорбтивов использовали бензол марки “для хроматографии” (“Реахим”, Москва), дифенил (“Мерк”, Германия) и 4,4'-дипиридил, предоставленный А.Н. Козловым (Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины, г. Донецк). Все эти вещества использовали в опытах без дополнительной обработки. Растворителями (подвижной фазой) служили ацетонитрил марки “для хроматографии” (“Мерк”, Германия), лабораторный тридистиллят воды и смеси этих двух растворителей. Растворители фильтровали через пористый фильтр, дегазировали под вакуумом, затем переливали в специальные стеклянные резервуары, снабженные герметической крышкой. Резервуар заполняли гелием через газопровод в крышке. В течение всего опыта растворитель в резервуаре находился под небольшим давлением гелия, что позволяло избежать образования пузырей в элюенте. При проведении опытов сначала готовили элюент нужного состава в количестве 100 мл, затем в 5 мл этого элюента растворяли 0.01 г исследуемого вещества, после чего приготовленный раствор с концентрацией 0.02% фильтровали и дегазировали под вакуумом. При помощи микрошприца отбирали 50 мкл раствора и вводили в колонку. Среднее значение времени удерживания определяли по результатам трех последовательных измерений для каждого вещества.

Параметры удерживания бензола, дифенила и 4,4'-дипиридила определяли с помощью микроколоночного жидкостного хроматографа “Милихром-1” (Научприбор, г. Орел) [22] и жидкостного хроматографа серии ЛС-3 (“Перкин Элмер”,

**Таблица 1.** Характеристика адсорбентов

Образец	$r$	$s$	$d$	$V$	$m$
Гиперкарб	10	125	24	0.8	48
Сепарон SiCN	7	250	10	1.0	51

Обозначения:  $r$  – диаметр частиц, мкм;  $s$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г;  $d$  – диаметр пор, нм;  $V$  – объем пор, см<sup>3</sup>/г;  $m$  – масса образца в колонке, мг.

США) [23]. Хроматограф “Милихром-1” был снабжен шприцевым насосом, УФ-спектрофотометрическим детектором, гамилтоновским шприцевым дозатором и регистрирующим самопишущим потенциометром [24]. Жидкостной хроматограф серии ЛС-3 состоял из следующих блоков: УФ-детектор ЛС-135 с диодной матрицей имел переменную длину волны от 195 до 360 нм (детектирование проводили при длине волны 220 нм), насос ЛС-410, управляемый микропроцессором и работающий одновременно с двумя растворителями, систему дегазирования. Дозатором служил инжектор “Реодайн”, модель 7128 (США) с объемом петли 20 мкл. Пробы в инжектор вводили гамилтоновским шприцом на 50 мкл. Регистрацию хроматографических пиков проводили с использованием встроенной системы обработки данных.

Объем подвижной фазы  $V_0$  (мертвый объем колонки) определяли методом, описанным в [25]. Упакованную сорбентом колонку кондиционировали промывкой смесью ацетонитрила и воды (1 : 1 по объему) в течение 20 мин при расходе 100 мкл/мин. Затем ацетонитрилом в течение 10 мин при таком же расходе. Через колонку элюировали  $n$ -гептан при расходе 100 мкл/мин, последовательно вводя с помощью микрошприца 10 мкл 10%-ного раствора  $n$ -пентана,  $n$ -гексана,  $n$ -октана и  $n$ -декана и с помощью детектора (на длине волны 190 нм) фиксировали времена удерживания соответствующего  $n$ -алкана. По линейной зависимости логарифма времен удерживания четырех  $n$ -алканов от числа атомов углерода в их молекуле находили гипотетическое время удерживания  $n$ -гептана из раствора в  $n$ -гептане. Это время удерживания использовали при расчете  $V_0$ . Далее во всех расчетах предполагали, что объем подвижной фазы для данной колонки не зависит от химической природы и состава элюента. Вычисленный таким способом объем подвижной фазы включает и адсорбционный объем  $V_a$ . Величину  $V_a$  рассчитывали как произведение площади поверхности адсорбента в колонке на толщину адсорбционного слоя. Толщину адсорбционного слоя вычисляли из изотермы адсорбции водных растворов ацетонитрила по методу Киселева–Щербаковой [26] с учетом геометрии и ориентации адсорбирован-

ных молекул в рамках модели монослойной адсорбции [10, 12, 15].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и в табл. 2 представлены значения  $K'$  – коэффициента емкости бензола, дифенила и 4,4'-дипиридила на углеродном сорбенте и нитрильном силикагеле при различном содержании ацетонитрила в водном элюенте. Из приведенных данных следует, что в области мольных долей ацетонитрила  $x \leq 0.8$  сепарон SiCN адсорбирует бензол, дифенил и 4,4'-дипиридил слабее, чем углеродный сорбент. Дифенил, как правило, удерживается на углеродном сорбенте и нитрильном силикагеле сильнее, чем бензол и дипиридил. Отметим, что с ростом концентрации ацетонитрила в подвижной фазе удерживание бензола, дифенила и 4,4'-дипиридила уменьшается: наблюдается снижение значений  $K'$  для обеих неподвижных фаз, но в случае нитрильного силикагеля значения  $K'$  при больших концентрациях ацетонитрила

для всех трех адсорбатов немного возрастают (рис. 1). Возможно, это возрастание обусловлено перестройкой мономолекулярного слоя адсорбированных молекул ацетонитрила и воды при значениях  $x_1 \approx 1$  [27]. Следует отметить близкую адсорбируемость молекул бензола и 4,4'-дипиридила на поверхности нитрильного кремнезема в широкой области изменения концентрации ацетонитрила в водном растворе. При увеличении концентрации ацетонитрила в подвижной фазе изменяется селективность удерживания этой пары веществ, что видно из рис. 1а по точкам пересечения кривых 1 и 2 зависимости удерживания от состава элюента (точки соответствуют значениям  $x = 0.13, 0.52$  и  $0.94$ ).

Найденные зависимости свидетельствуют о том, что в области малых равновесных концентраций ацетонитрила  $x_1$  на поверхности сорбента в адсорбционной фазе сосуществуют адсорбированные молекулы ацетонитрила и молекулы воды, причем с ростом концентрации ацетонитрила в объемном растворе возрастает содержание молекул ацетонитрила в адсорбционном растворе. Резкое снижение значений коэффициентов емкости в области  $0.2 < x_1 < 0.4$ , по-видимому, обусловлено сокращением числа активных адсорбционных центров на поверхности вследствие блокирования их адсорбированными молекулами ацетонитрила, а также увеличения вклада межмолекулярных взаимодействий между растворенными молекулами адсорбтива и молекулами ацетонитрила объемного раствора.

В области равновесных концентраций  $0.4 < x_1 < 0.9$  адсорбционный слой характеризуется постоянством состава [27, 28], поэтому изменение параметров удерживания связано с увеличением концентрации ацетонитрила в объемном растворе. Рост концентрации ацетонитрила в объемном водном растворе повышает вклад энергии межмолекулярного взаимодействия адсорбтива с подвижной фазой.

Это означает, что суммарная энергия межмолекулярных взаимодействий между адсорбтивом и водно-ацетонитрильным (объемным) раствором возрастает по мере уменьшения содержания воды. Можно предположить, что в составе сольватной оболочки вокруг молекулы дифенила (или бензола, или 4,4'-дипиридила) повышается содержание ацетонитрила. Возможно, что изменение состава сольватной оболочки с ростом концентрации ацетонитрила в водном растворе приводит к снижению суммарной энергии адсорбции дифенила (бензола или 4,4'-дипиридила соответственно).

Данные рис. 1 и табл. 2 наглядно свидетельствуют о различиях в поведении молекул изученных органических веществ. Более сильное удерживание молекул этих веществ на поверхности

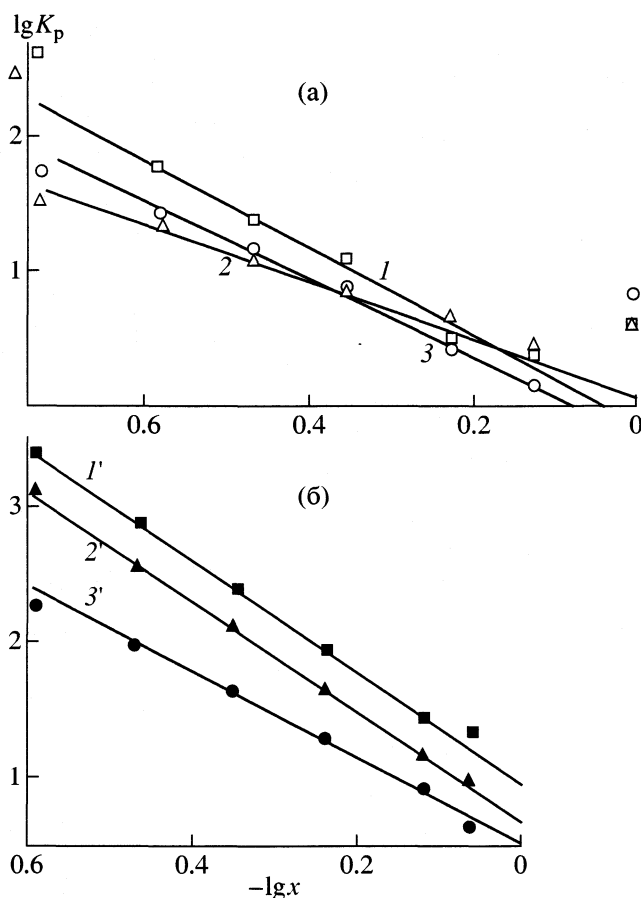


Рис. 1. Зависимости коэффициента емкости 4,4'-дипиридила (1, 1'), бензола (2, 2') и дифенила (3, 3') от состава элюента на колонках, упакованных сепароном CN (1–3) и углеродным сорбентом (1'–3');  $x$  – состав подвижной фазы, мол. доли.

гиперкарба по сравнению с сепароном обусловлено действием межмолекулярных дисперсионных сил, при этом влияние природы подвижной фазы на удерживание проявляется в более слабом удерживании полярных молекул 4,4'-дипиридила по сравнению с удерживанием близких по геометрической структуре молекул дифенила. Этот эффект обусловлен более сильным межмолекулярным взаимодействием молекул 4,4'-дипиридила с компонентами подвижной фазы. По-видимому, практически неполярные молекулы дифенила взаимодействуют с сильно оводненной подвижной фазой значительно слабее.

На рис. 1 приведены зависимости коэффициентов распределения бензола, дифенила и 4,4'-дипиридила от состава подвижной фазы. Коэффициенты  $K_p$  были рассчитаны по формуле (8). Зависимости  $K_p$  от  $x_1$  представлены в координатах модифицированного уравнения Сочевинского [29], которое является частным случаем уравнения (9) при допущении постоянства состава адсорбционной фазы и полного вытеснения из адсорбционного монослоя молекул слабо адсорбирующегося компонента бинарной подвижной фазы ( $n = 0$ ). Поэтому уравнение вида

$$\lg K_p = Z - m \lg x_1$$

удовлетворительно описывает адсорбцию бензола, дифенила и 4,4'-дипиридила на весьма гидрофобном углеродном сорбенте.

Для описания зависимости удерживания изученных веществ (бензола, дифенила и 4,4'-дипиридила) в области постоянства состава адсорбционного слоя ( $x_1 > 0.2$ ) было применено уравнение (9). При вычислении величины  $K_p$  по формуле (8) принимали для колонки с сепароном  $V_0 = 1.03$  мл и  $V_a = 6.4$  мкл, а для колонки с пироуглеродом  $V_0 = 80$  мкл и  $V_a = 3.1$  мкл. Величина  $V_a$  рассчитывалась по формуле  $V_a = At$ , где  $A$  – площадь поверхности мезопористого адсорбента,  $t$  – усредненная толщина адсорбционного слоя. Значение площади поверхности вычисляли как произведение удельной поверхности на навеску адсорбента в упакованной хроматографической колонке (табл. 1).

Из системы трех уравнений (10) с тремя неизвестными  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  находили параметры уравнения (9), принимая  $m = X$ ,  $n = Y$ , параметр  $Z$  включает константу адсорбционного равновесия и константу, отражающую постоянство состава адсорбционного монослоя:

$$\begin{aligned} a_1 &= Z - b_1 X - c_1 Y, \\ a_2 &= Z - b_2 X - c_2 Y, \\ a_3 &= Z - b_3 X - c_3 Y, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $a_i = \lg K_{pi}$ ,  $b_i = \lg x_i$ ,  $c_i = \lg(1 - x_i)$ . При решении систем уравнений (10) в качестве  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$

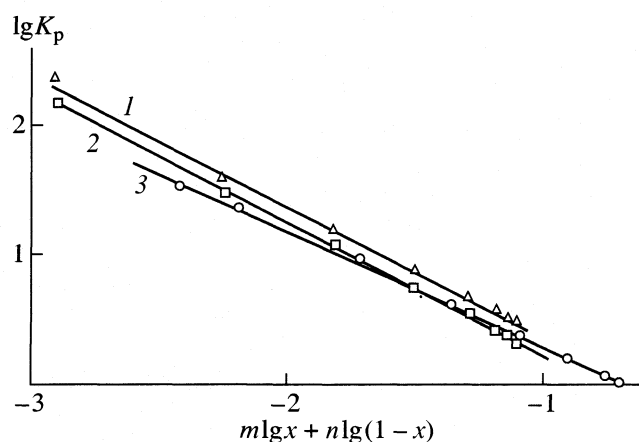
**Таблица 2.** Значения  $K'$  для хроматографических систем, содержащих бинарный элюент – смесь ацетонитрила и воды, при 293 К

$x$	I	II	III	I	II	III
	ПГУ-101			сепарон CN		
0.08	–	–	–	2.13	12.4	4.04
0.13	–	–	–	1.88	10.69	2.00
0.19	12.9	–	–	1.53	3.93	1.33
0.26	5.31	–	–	1.03	1.59	0.87
0.34	2.26	10.33	9.47	0.73	1.02	0.54
0.45	0.90	6.41	3.20	0.37	0.51	0.36
0.58	0.39	2.31	1.14	0.07	0.08	0.16
0.76	0.17	0.75	0.35	0.04	0.08	0.09
0.87	0.13	0.32	0.24	–	–	–
1.00	0.11	0.26	0.17	0.19	0.12	0.12

Обозначения:  $x$  – содержание ацетонитрила, мол. доли; I – бензол, II – дифенил, III – 4,4'-дипиридил.

были взяты значения  $\lg K_p$  при соответствующих мольных долях ацетонитрила в объемном растворе для области  $0.4 < x_1 < 0.9$ . В табл. 3 приведены значения  $m$ ,  $n$  и  $Z$ , рассчитанные при решении системы уравнений (10).

На рис. 2 приведены результаты применения уравнения (9) к логарифмической зависимости  $K_p$  от состава элюента с использованием рассчитанных из системы уравнений (10) величин  $m$ ,  $n$  и  $Z$ . Анализ полученных данных показывает, что в первом приближении одна молекула бензола вытесняет три молекулы ацетонитрила, и соответственно одна молекула дифенила (или 4,4'-дипиридила) вытесняет из адсорбционного монослоя четыре молекулы ацетонитрила. Как нам пред-



**Рис. 2.** Проверка применимости уравнения (9) для описания зависимости удерживания дифенила (1), 4,4'-дипиридила (2) и бензола (3) на поверхности нитрильного силикагеля; подвижная фаза: ацетонитрил-вода.



Таблица 3. Значения коэффициентов  $m$ ,  $n$  и  $Z$  уравнения вытеснительной адсорбции (9)

Вещество	$m$	$n$	$Z$	$m$	$n$	$Z$	$x_{\min}$
	ПГУ-101			сепарон CN			
Бензол	3.1	0.1	0.502	3.3	0.2	-0.421	0.95
Дифенил	4.1	0.1	0.962	3.9	0.8	-0.508	0.83
4,4'-дипиридил	3.9	-0.1	0.772	3.8	0.9	-0.688	0.81

Примечание. Подвижная фаза – растворы ацетонитрила в воде;  $x_{\min}$  – вычисленное из уравнения (9) значение, при котором зависимость  $\lg K_p$  от  $x$  имеет минимум.

ставляется, к полученным значениям  $m$  и  $n$  следует относиться с осторожностью, так как в предложенной вытеснительной модели адсорбции были сделаны довольно грубые допущения об идеальности системы ацетонитрил–вода и постоянства состава адсорбционного монослоя и коэффициентов  $m$  и  $n$ .

Следует отметить, что уравнение вида

$$\lg K' = a + b \lg \Phi,$$

предложенное Сочевинским [29, 30], является частным случаем уравнений (4) и (9) при значении  $n = 0$  и ряда других допущений. Уравнения типа

$$K' = a + b\Phi \text{ и } \lg K' = a + b\Phi,$$

которые применяют некоторые авторы (см., например [31]), носят чисто эмпирический характер и, по-видимому, выполняются в ограниченном интервале составов бинарной подвижной фазы. Одно из основных отличий уравнения (4) от других уравнений концентрационной зависимости удерживания от состава бинарного элюента заключается в том, что в качестве параметра удерживания авторы используют не коэффициент распределения, а избыточную величину – коэффициент емкости, который может принимать и отрицательные значения [25].

Авторы выражают благодарность О.Г. Ларионову и Ю.С. Никитину за интерес и обсуждение представленной работы, а также Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (код проекта № 96-02-26777).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Scott R.P.W., Simpson C.F. // Farad. Symp. Chem. Soc. 1980. V. 15. P. 69.
- Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. С. 306–324.
- Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 1542.
- Krstulovic A.M., Brown P.R. // Reversed Phase Liquid Chromatography. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1982. P. 342.
- Snyder L.R., Glajch J.L., Kirkland J.J. // Practical HPLC Method Development. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1988. 312 p.
- Poole C.F., Poole S.K. // Chromatography Today. Amsterdam: Elsevier, 1996. Ch. 4.
- Kriz A., Adamcova E., Knox J.H., Hora J. // J. Chromatogr. 1994. V. A663. P. 151.
- Valko K., Bevan C., Reynolds D. // Anal. Chem. 1998. V. 69. P. 2072.
- Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 1920.
- Киселев А.В., Эльтеков Ю.А. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 100. С. 107.
- Шай Г., Надь Л.Д. // Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. М.: Наука, 1972. С. 96.
- Everett D.H. // Trans. Farad. Soc. 1965. V. 61. P. 2478.
- Осцик Я.Я. // Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. М.: Наука, 1972. С. 138.
- Koch C.S., Koster F., Findenegg G.H. // J. Chromatogr. 1987. V. 406. P. 257.
- Семенченко В.К. // Журн. физ. химии. 1932. Т. 3. С. 285.
- Boehm R.E., Martire D.E. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 3620.
- Ларионов О.Г., Курбанбеков Э. // Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. М.: Наука, 1972. С. 85.
- Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 2373.
- Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Адсорбция и хроматография макромолекул / Под ред. Н.С. Полякова, Ю.А. Эльтекова. М.: Изд. ПАИМС, 1994. С. 18.
- Eltekov Yu.A., Kiselev A.V. // Molecular Sievers / Ed. by T.E. Symes. L.: Kettering, 1968. P. 267.
- Knox J.H., Kaur B. // Europ. Chromatogr. News. 1987. V. 1. P. 12. HPLC / Ed. by P.V. Brown, R.A. Hartwick. N.Y.: Wiley S., 1989. P. 223.
- Эльтекова Н.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 1862.
- Воробьева Л.Д., Эльтеков Ю.А., Казакевич Ю.В. // Там же. 1990. Т. 64. С. 3012.
- Сакодынский К.И., Бражников В.В. // Приборы для хроматографии. М.: Машиностроение, 1987. С. 117.
- Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 1884.
- Киселев А.В., Щербакова К.Д. // Сборник работ по физической химии. М.: Изд-во АН СССР, 1947. С. 225.
- Ha N.L., Ungvaral J., Kovats E. // Anal. Chem. 1982. V. 54. P. 2410.
- Miyabe K., Takeuchi S. // Ibid. 1982. V. 54. P. 2567.
- Soczewinski E. // Ibid. 1969. V. 41. P. 179.
- Soczewinski E. // J. Chromatogr. 1977. V. 130. P. 23.
- Lambert // Ibid. 1993. V. 656. P. 469.



**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ  
1,4-ДИАЗАБУТАДИЕНА-1,3 С ИХ УДЕРЖИВАНИЕМ  
В ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2002 г. Н. П. Макаренко\*, Т. И. Куликова\*, В. К. Черкасов\*, Я. И. Яшин\*\*

\*Российская академия наук, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород

\*\*Научно-производственное объединение "Химвтоматика", Москва

Поступила в редакцию 16.07.2001 г.

Изучено влияние молекулярной структуры ряда производных 1,4-диазабутадиена-1,3 на их удерживание в нормально-фазовом и обращенно-фазовом вариантах высокоэффективной жидкостной хроматографии. Установлены основные закономерности удерживания двенадцати исследуемых соединений. Выбраны оптимальные условия для разделения. Обнаружено, что на полярном адсорбенте порядок удерживания некоторых соединений изменяется при изменении концентрации полярного модификатора в подвижной фазе.

Одна из актуальных задач в современной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) – установление связей между параметрами удерживания и структурой молекул исследуемых соединений, химией поверхности адсорбента и природой элюента. Эти корреляции зависят от межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в системе вещество–сорбат–элюент–адсорбент. В общем случае удерживание веществ в ВЭЖХ будет определяться соотношением полярных и неполярных функциональных групп в молекулах, распределением в них электронной плотности и возможными внутримолекулярными связями, степенью экранирования полярных групп в сложных молекулах анализируемых веществ, в частности, заместителями в *орто*-положениях аренов [1–8].

Большое влияние на удерживание и селективность разделения в ВЭЖХ оказывает природа элюента [1, 2]. В некоторых случаях при изменении соотношения органических модификаторов в элюенте может наблюдаться изменение порядка удерживания веществ в связи с возрастанием роли взаимодействия вещество–элюент [9]. Влияние молекулярной структуры на удерживание в ВЭЖХ было изучено для замещенных бензолов и полиядерных ароматических углеводородов [5–7], алкилфталатов [10], металлоорганических соединений [11], а так же для кремний-содержащих фенолов и нафталинов [12]. В некоторых публикациях делаются попытки обоснования количественной связи между молекулярной структурой и хроматографическими параметрами [13, 14].

Обоснованные выводы о закономерностях влияния молекулярной структуры на хроматографические параметры можно получить на основании достаточно обширных рядов соединений. Благодаря использованию замещенных 1,4-диа-

забутадиена-1,3 в качестве лигандов для синтеза комплексов переходных и непереходных металлов [15], химия этих соединений интенсивно развивается. К настоящему времени синтезирован широкий ряд производных 1,4-диазабутадиена-1,3, отличающихся стерическими и электронными свойствами [16, 17].

В данной работе с целью выявления влияния структуры молекул на их удерживание, а также оптимизации условий анализа и разделения, изучена серия производных 1,4-диазабутадиена-1,3 в нормально-фазовом (НФ) и обращенно-фазовом (ОФ) вариантах ВЭЖХ.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения были выполнены на микроколоночном жидкостном хроматографе "Милихром 1А", детектор – УФ-спектрофотометр с переменной длиной волны ( $\lambda = 210, 230$  нм),  $t = 17 \pm 1^\circ\text{C}$ ; разделительные колонки из нержавеющей стали  $64 \times 2$  мм. В качестве адсорбента для НФ ВЭЖХ использовали силикагель с гидроксильной поверхностью Silasorb SPH 600 (фирма "Lachema", Чехия) с размером зерен 5 мкм и удельной поверхностью  $600 \pm 100$  м<sup>2</sup>/г. Подвижная фаза: гексан–тетрагидрофуран (ТГФ), очищенный по методу [17]; скорость элюента 0.2 см<sup>3</sup>/мин. Для определения мертвого объема использовали четырехлористый углерод.

Адсорбентом для ОФ ВЭЖХ являлся Separon Si C18 со средним размером зерен 10 мкм и удельной поверхностью 200 м<sup>2</sup>/г. Подвижная фаза: метанол–вода, скорость элюента 0.1 см<sup>3</sup>/мин. Для определения мертвого объема использовали бензойную кислоту. Исследуемые соединения были

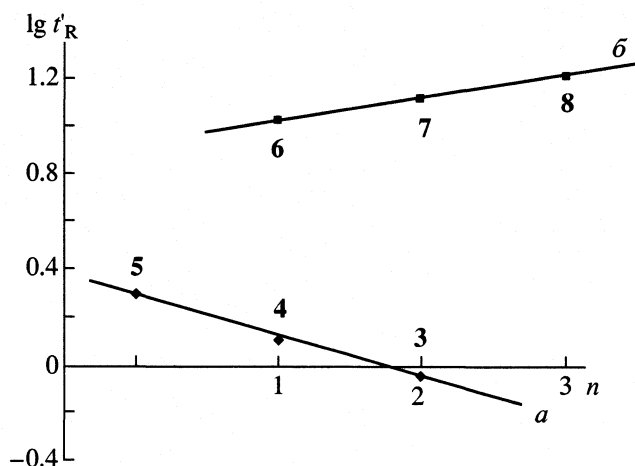
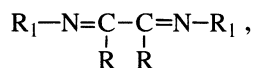


Рис. 1. Зависимость  $\lg t'_R$  от числа метильных групп в бензольном кольце: *a* – для соединений 3, 4, 5 при содержании 1% ТГФ в подвижной фазе (гексане), *б* – для соединений 6, 7, 8 (при содержании 0.25% ТГФ в подвижной фазе).

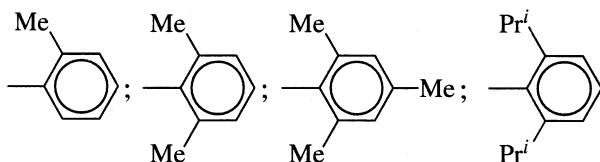
синтезированы Н.О. Дружковым в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены значения величин удерживания исследованных диазобутадиенов общей формулы:



где R = H, Me; R<sub>1</sub> = Pr<sup>i</sup>; Bu<sup>t</sup>; цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; Ph;



на гидроксированном силикагеле при элюировании бинарной подвижной фазой гексан–ТГФ, гексан–изопропанол при различном содержании в ней модификатора–ТГФ и на силикагеле с привитыми октадецильными группами, подвижная фаза вода–метанол. Все исследуемые соединения в табл. 1 можно разделить на четыре группы в зависимости от природы заместителей у атомов азота и углерода и экспериментально полученных хроматографических параметров.

Полученные результаты показывают, что при всех исследованных составах слабополярной подвижной фазы в НФ ВЭЖХ соединение 1 (табл. 1) имеет наименьшее удерживание. Это связано с тем, что Pr<sup>i</sup>-заместители в наибольшей степени экранируют неподеленную электронную пару атомов азота, создавая пространственные препятствия

образованию водородной связи с поверхностными гидроксильными, кроме того ММВ для Pr<sup>i</sup>-заместителей с элюентом больше, чем для Me, что дополнительно уменьшает общее ММВ 2,3-диметил-1,4-бис(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-1,4-диаза-1,3-бутадиена с поверхностью полярного адсорбента.

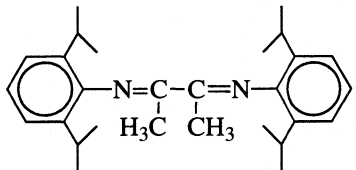
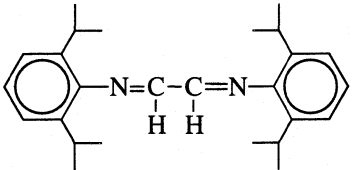
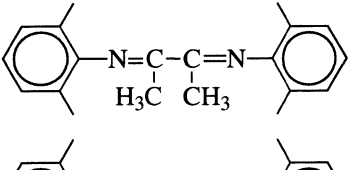
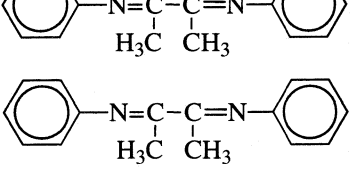
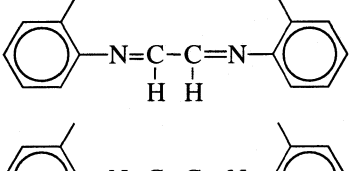
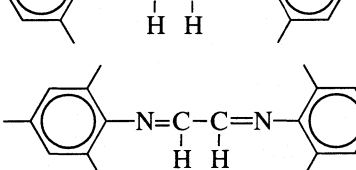
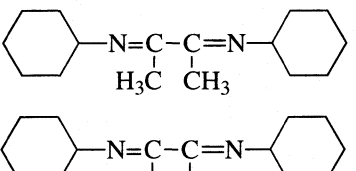
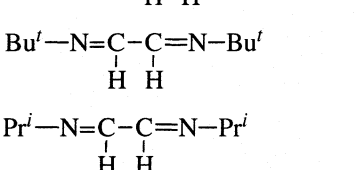
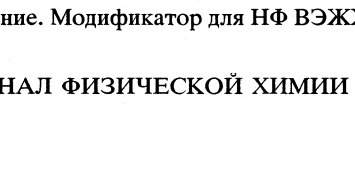

Также характерно, что 2,3-ди-метил-замещенные диазобутадиены элюируются раньше соединений, где R = H. Это связано с тем, что метильные группы дополнительно экранируют π-электроны C=N-связи и тем самым уменьшают общее взаимодействие соединений с поверхностью гидроксированного силикагеля. В табл. 2 приведены значения изменений энергии адсорбции Гиббса  $\Delta(\Delta G) = -RT \ln(t'_{R_2}/t'_{R_1})$  (где R – газовая постоянная 8.31 Дж/(моль К), T – температура, К, t'\_{R\_2}, t'\_{R\_1} – исправленные времена удерживания соединений), рассчитанные на одну метильную группу в разных положениях. Вклад метильной группы, замещающей атом водорода в 2,3-положении, в изменение энергии адсорбции Гиббса в 3 раза больше, чем метильной группы, замещающей атом водорода в бензольном кольце.

Нами исследованы зависимости логарифма исправленного времени удерживания соединений 3, 4, 5 и 6, 7, 8 при различных составах элюента от числа метильных групп в бензольном кольце. Полученные зависимости имеют удовлетворительные корреляции. На рис. 1 представлены зависимости  $\lg t'_R$  от числа метильных групп в бензольном кольце для соединений 3, 4, 5 (при содержании 1% ТГФ в подвижной фазе (гексане), для соединений 6, 7, 8 (при содержании 0.25% ТГФ в подвижной фазе), с коэффициентами корреляции 0.9954 и 0.9991 соответственно.

На полярном адсорбенте порядок удерживания некоторых соединений изменяется при изменении концентрации полярного модификатора в подвижной фазе (табл. 1). Так, порядок удерживания соединений при содержании полярной добавки в элюенте 0.25% возрастает в ряду 1,4-бис(2-метилфенил)-1,4-диаза-1,3-бутадиен; 1,4-бис(2,6-диметилфенил)-1,4-диаза-1,3-бутадиен; 1,4-бис(2,4,6-три-метилфенил)-1,4-диаза-1,3-бутадиен, так как с возрастанием числа метильных групп, которые являются электронодонорными (от одной до трех), электронная плотность на бензольном кольце увеличивается и общее межмолекулярное взаимодействие соединений с поверхностью адсорбента возрастает.

В среднем относительное изменение энергии адсорбции Гиббса, приходящееся на одну CH<sub>3</sub>-группу, замещающую атом водорода в бензольном кольце, составляет ~–260 Дж/моль. При аналогичной оценке, полученной в [6], для ряда полиметилбензолов это значение составляет –550 Дж/моль. При увеличении концентрации ТГФ в гексане до

**Таблица 1.** Исправленное время удерживания производных 1,4-диазабутана-1,3 ( $t'_R$ , мин) при различном содержании модификатора в подвижной фазе (от 0.2 до 10.0 об. %)

Группа	№	Адсорбат	НФ ВЭЖХ									ОФ ВЭЖХ
			0.2	0.25	0.33	0.5	1.0	2.0	3.33	5.0	10.0	85.0
I	1		1.98	1.41	0.93	0.45	0.2 (0.03)	0.07	0.05	0.05	–	104.67
	2		6.70	3.91	2.91	1.00	0.45	0.15	0.12	0.08	–	56.67
II	3		9.03	5.45	4.53	1.99	0.90	0.32	0.24	0.18	–	12.59
	4		11.23	5.68	5.06	2.25	1.25	0.42	0.30	0.25	–	7.42
	5		–	8.85	8.58	3.19	1.97	0.69	0.52	0.36	–	4.0
III	6		–	10.47	9.13	4.52	2.02	0.74	0.52	0.43	–	6.59
	7		–	12.86	11.15	4.22	1.77	0.62	0.42	0.25	–	8.29
	8		–	16.08	14.81	4.85	1.84	0.57	0.35	0.25	–	18.84
IV	9		–	–	–	3.89	2.35 (0.07)	0.94	0.49	0.40	0.21	2.57
	10		–	–	–	–	– (1.14)	12.74	5.44	2.30	0.93	3.87
	11	$Bu^i-N=C-C=N-Bu^i$	–	–	–	–	33.30 (2.34)	10.57	5.15	2.30	1.16	1.42
	12	$Pr^i-N=C-C=N-Pr^i$	–	–	–	–	– (3.35)	15.07	7.87	3.41	1.61	1.02

Примечание. Модификатор для НФ ВЭЖХ–ТГФ, изопропиловый спирт (в скобках), для ОФ ВЭЖХ–метанол.

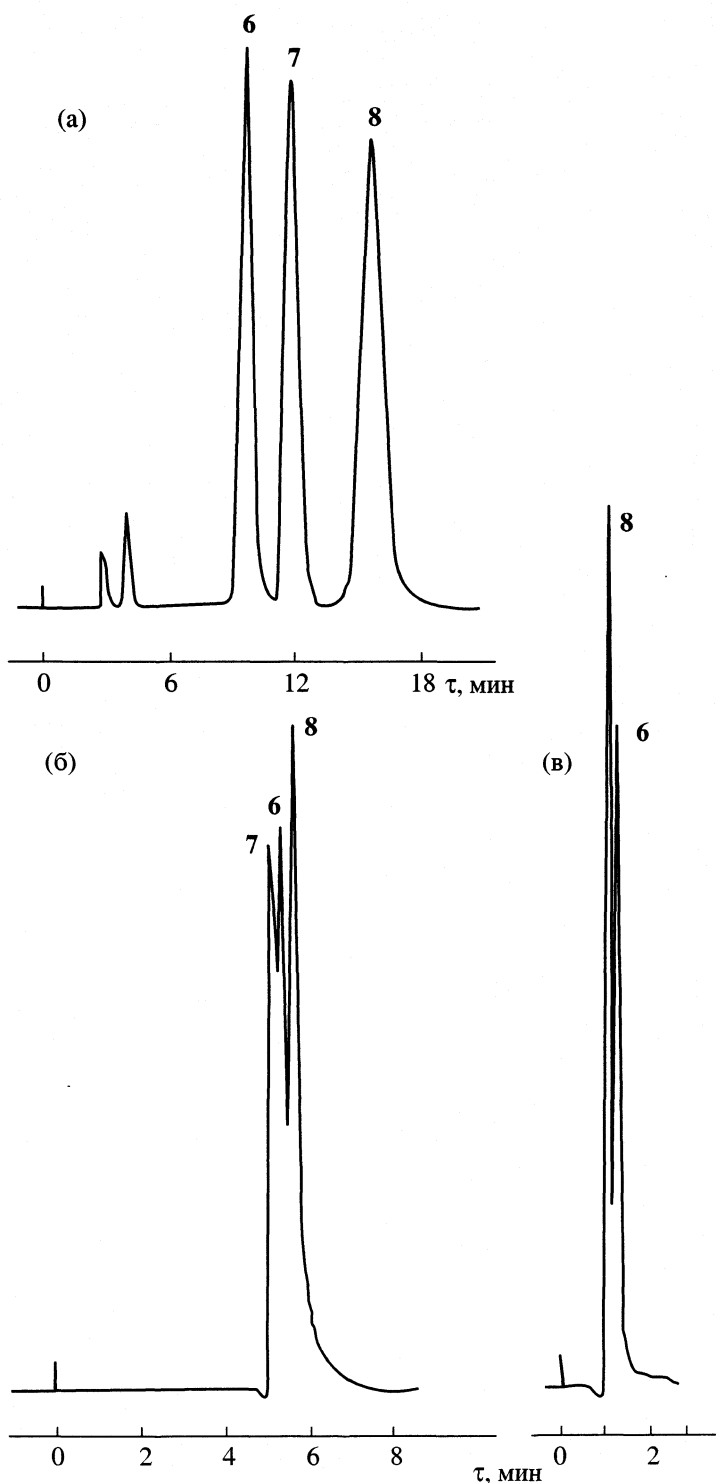


Рис. 2. Хроматограммы разделения смеси диазобутадиенов 6, 7 и 8 при различных концентрациях ПФФ в подвижной фазе: а – 0.33; б – 0.5; в – 3.33%.

2% порядок удерживания этих соединений меняется на обратный: 8, 7, 6. Это можно связать с тем, что с увеличением концентрации полярного модификатора в подвижной фазе возрастает взаимодействие вещество–элюент, которое умень-

шает удерживание. С увеличением числа метильных групп увеличивается электронная плотность в бензольном кольце и, соответственно, возрастает взаимодействие вещество–элюент. При этом взаимодействие вещество–адсорбент уменьшает-

ся, так как большая часть гидроксильных групп поверхности силикагеля блокирована молекулами ТГФ.

На рис. 2 приведены хроматограммы разделения искусственной смеси диазобутадиенов группы III при различных концентрациях ТГФ в подвижной фазе. Таким образом, если для соединений группы II при всех исследованных составах слабополярной подвижной фазы при взаимодействиях вещество-адсорбент преобладают стерические факторы, то для соединений III группы проявляются электронные эффекты как во взаимодействиях вещество-адсорбент, так и во взаимодействиях вещество-элюент с увеличением концентрации ТГФ в подвижной фазе.

Для элюирования соединений IV группы требуется увеличение концентрации полярного модификатора. Это связано с тем, что атом азота не имеет сопряжения с бензольным кольцом, которое уменьшало бы электронную плотность на нем, как в случае соединений первых трех групп и, кроме того, атом азота меньше экранирован. По данным табл. 1 и рис. 3 можно проследить, как меняется порядок элюирования соединений 10, 11, 12 в НФ ВЭЖХ. При содержании полярной добавки в элюенте 2% удерживание данных соединений увеличивается с уменьшением величины стерического экранирования неподеленной электронной пары атомов азота. Стерические константы Тафта ( $-E_s$ ) для заместителей: 1.54 – для  $\text{Bu}^i$ , 0.79 –  $\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}$ , 0.47 –  $\text{Pr}^i$ . При содержании 5% ТГФ в гексане соединения 10 и 11 имеют одинаковое время удерживания. Увеличение

Таблица 2. Изменение энергии адсорбции Гиббса  $\Delta(\Delta G)$ , Дж/моль

№	$t'_{R_2}/t'_{R_1}$	$-\Delta(\Delta G)$	$-\Delta(\Delta G)'$
Замещение в 2,3-положениях			
1	2/1	2170	1085
2	6/4	1400	700
3	7/3	1750	875
Замещение в бензольном кольце			
4	4/3	440	220
5	5/4	1130	570

Обозначения:  $R_1$  и  $R_2$  – номера соединений из табл. 1,  $\Delta(\Delta G)'$  – изменение энергии адсорбции Гиббса на одну метильную группу. Различие в числе метильных групп – 2.

содержания полярного модификатора в элюенте до 10% дает следующий порядок элюирования соединений: 10, 11, 12.

Для оптимизации условий разделения и анализа замещенных диазобутадиенов в качестве полярного модификатора в подвижной фазе, кроме ТГФ, использовался изопропиловый спирт. Так как спирты имеют большую элюирующую силу, чем ТГФ, то даже очень низкие их концентрации в подвижной фазе (0.1%) при разделения соединений I–III групп не дают удовлетворительных результатов. В то же время, при использовании 1%-ного раствора изопропилового спирта в гексане для разделения соединений IV группы, адсорбция которых на гидросилированном силикагеле выше, чем соединений I–III групп, получены высокие коэффициенты селективности ( $\alpha_{11/10} = 2.0$ ,  $\alpha_{12/11} = 1.4$ ). Влияние на порядок удерживания соединений IV группы 1%-ного раствора изопропилового спир-

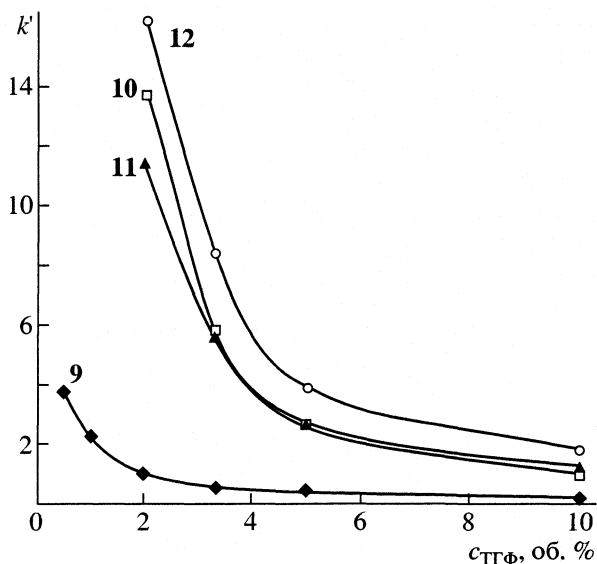


Рис. 3. Зависимости коэффициента емкости  $k'$  от концентрации модификатора ( $c_{\text{ТГФ}}$ ) в подвижной фазе  $n$ -гексан-ТГФ: для соединений 9, 10, 11, 12.

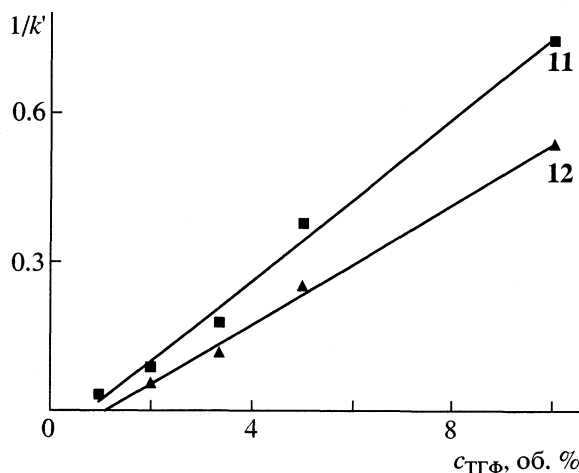


Рис. 4. Зависимости обратной величины коэффициента емкости ( $1/k'$ ) на гидросилированном силикагеле от концентрации модификатора ТГФ в подвижной фазе для соединений 11 и 12.

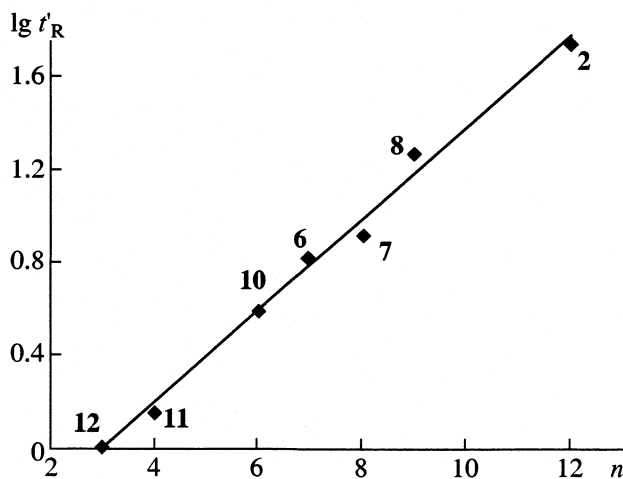


Рис. 5. Зависимость  $\lg t'_R$  соединений 2, 6, 7, 8, 10, 11, 12 на адсорбенте Seragon Si C18 от числа атомов углерода в 1,4-заместителе.

та в подвижной фазе такое же, как и 10%-ное содержание ТГФ в гексане (табл. 1).

Экспериментальные данные обработаны с помощью линейных уравнений Снайдера–Сочевинского:  $\lg k' = a - n \lg c_m$  и Скотта–Кучеры:  $1/k' = A + Bc_m$ , где  $k'$  – коэффициент емкости сорбата,  $c_m$  – концентрация модификатора в подвижной фазе. Для производных диазабутадиена наблюдаются достаточно хорошие линейные зависимости по обоим уравнениям с коэффициентами корреляции в пределах от 0.98 до 0.998. На рис. 4 в качестве примера приведена в координатах Скотта–Кучеры зависимость удерживания соединений 11 и 12 от состава подвижной фазы. Уравнения корреляции:  $1/k' = 0.08 c_m - 0.06$  (коэффициент корреляции – 0.9935) и  $1/k' = 0.06 c_m - 0.07$  (коэффициент корреляции – 0.998) для соединений 11 и 12 соответственно.

В обращенно-фазовом варианте, при использовании элюента с соотношением метанола и воды, равным 85 : 15, удерживание исследуемых диазабутадиенов (сравнивая внутри групп) возрастает, в основном, с увеличением числа  $\text{CH}_3$ -групп в молекуле, за исключением 2,3-ди-метил-1,4-дицикло-гексил-1,4-диаза-1,3-бутадиена, который элюируется раньше 1,4-дицикло-гексил-1,4-диаза-1,3-бутадиена. Однако время удерживания соединений группы II меньше, чем соединений из группы III с таким же числом  $\text{CH}_3$ -групп в молекуле, вероятно, из-за того, что ориентация молекул соединений, где  $R = \text{H}$ , на поверхности неполярного адсорбента наиболее выгодна для адсорбции по сравнению с соединениями, где  $R = \text{CH}_3$ . На рис. 5 представлена зависимость  $\lg t'_R$  от числа

атомов углерода в 1,4-заместителе (для соединений 2, 6, 7, 8, 10, 11, 12) в условиях ОФ ВЭЖХ (коэффициент корреляции 0.996).

Таким образом показано, что при удерживании различных производных диазабутадиена вклад в удерживание на гидроксированном силикагеле вносит не только специфическое взаимодействие вещество–адсорбент, но при больших концентрациях полярных органических веществ в элюенте и взаимодействия вещество–элюент. Оценена экранирующая роль метильных групп в различных положениях.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-15-97336). Эксперименты выполнены в Аналитическом центре ИМХ РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-401160).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yashin Ya.I. // J. Chromatogr. 1982. V. 251. P. 269.
2. Yashin Ya.I. / Chromatographia. 1982. V. 16. P. 368.
3. Киселев А.В., Поикус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. С. 198.
4. Yashin Ya.I. // Pure Appl. Chem. 1989. V. 61. № 11. P. 2021.
5. Ageev A.H., Kiselev A.V., Yashin Ya.I. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 2. С. 377.
6. Ageev A.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I. // Chromatographia. 1980. V. 13. № 11. P. 669.
7. Ageev A.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I. // Ibid. 1981. V. 14. № 11. P. 638.
8. Sun Z.L., Song L.J., Zhang X.T. et al. // J. Chromatographic Sci. 1997. V. 35. № 3. P. 105.
9. Aratskova A.A., Kiselev A.V., Yashin Ya.I. // Chromatographia. 1983. V. 17. № 6. P. 312.
10. Ageev A.H., Яшин Я.И. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 10. С. 2631.
11. Makarenko N.P., Yashin Ya.I. // J. Chromatogr. 1983. V. 257. P. 59.
12. Ermoshkin A.E., Makarenko N.P., Sakodinskiy K.I. // Ibid. 1984. V. 290. № 2. P. 377.
13. Kaliszan R. Structure and retention in chromatography a chemometric approach. Amsterdam: Horwood, 1997. P. 224.
14. Гамзатов А.З., Кузнецов В.А., Ageev A.H., Яшин Я.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 723.
15. Van Koten G., Vrieze K. // Adv. Organometal. Chem. 1982. V. 21. P. 151.
16. Carmona E., Palma P., Campora J. // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 193–195. P. 207.
17. Вайсберг А., Проскауэр Э. Органические растворители. М.: Наука, 1958.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**СВЯЗЬ СТРОЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИНХОНИНОВЫХ КИСЛОТ  
С ИХ УДЕРЖИВАНИЕМ В УСЛОВИЯХ  
ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОГО ВАРИАНТА ВЭЖХ**

© 2002 г. **О. Б. Григорьева\***, **С. В. Курбатова\***, **О. Г. Ларионов\*\***, **М. Н. Земцова\*\*\***

\*Самарский государственный университет

E-mail: [curbatsv@ssu.samara.ru](mailto:curbatsv@ssu.samara.ru)

\*\*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

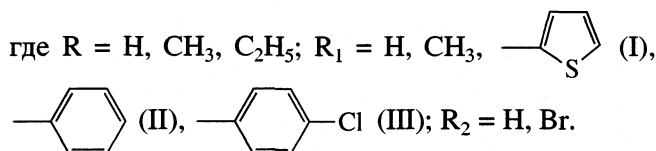
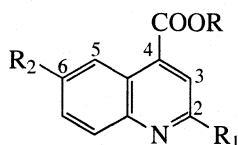
\*\*\*Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 23.07.2001 г.

Исследованы закономерности удерживания замещенных цинхониновых кислот (4-карбокситрипроизводных хинолина) в обращенно-фазовом варианте высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Проанализировано влияние различных электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на удерживание, рассчитаны величины разности дифференциальных молярных энергий Гиббса сорбции рассмотренных функциональных групп. На основе полученных данных сделан вывод о вытеснительном механизме сорбции замещенных цинхониновых кислот в условиях обращенно-фазового варианта ВЭЖХ.

Одна из актуальных задач современной химии и фармакологии – моделирование лекарственных препаратов с заданными свойствами. Для решения этой задачи необходимо установление взаимосвязи между строением биологически активных веществ и их способностью к различным типам межмолекулярных взаимодействий. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – один из наиболее перспективных методов, позволяющих исследовать биологически активные вещества и моделировать различные, в том числе и простые биохимические системы для изучения соотношений структура–свойство. Известно, что в ходе хроматографического процесса, как и в живом организме, происходит распределение вещества между двумя фазами. Поэтому установление влияния строения сорбатов на особенности их хроматографического удерживания позволит прогнозировать возможное поведение биологически активных веществ в живом организме, а, следовательно, облегчит поиск необходимых молекулярных систем.

Объекты исследования в настоящей работе – замещенные цинхониновые кислоты (4-карбокситрипроизводные хинолина) с общей формулой:



Большое внимание исследователей к химии хинолина в течение десятилетий определялось, главным образом, высокой физиологической активностью многих соединений этого ряда [1]. Цинхониновые кислоты обладают разнообразными видами биологической активности. К настоящему времени у них выявлены противоспазмолитическая и анальгетическая активности, установлены психотропное и сильное анестезирующее действия [2–4]. Сведения о физико-химических свойствах этих соединений в литературе практически отсутствуют.

Цель данной работы – изучение влияния строения замещенных цинхониновых кислот на закономерности их удерживания в условиях обращенно-фазового варианта ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ), а также определение оптимальных условий их разделения в условиях жидкостной хроматографии.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе “Knauer” (Милихром А-02) со спектрофотометрическим детектором. Детектирование осуществляли при 230, 240, 270, 280 и 342 нм. Адсорбент – Диабонд С<sub>16</sub>, размеры колонки 2.0 × 100 мм, размер частиц сорбента 7 мкм. Элюирование проводили в градиентном режиме при объемной ско-

**Таблица 1.** Факторы удерживания, относительные (к хинолину) величины удерживания и разности мольных энергий Гиббса (Дж/моль) сорбции замещенных цинхониновых кислот в условиях ОФ ВЭЖХ и НФ ВЭЖХ (в скобках)

№	Адсорбат	$k'$	$\alpha$	$\delta(\Delta G)$
1	Хинолин	0.73	1	0 (0)
2	2-(2'-Тиенил)хинолин	2.69	3.68	-3172 (4044)
3	2-Метилхинолин	0.21	0.29	3014
4	4-Карбокси-2-(2'-тиенил)хинолин	2.36	3.23	-2855
5	6-Бром-4-карбокси-2-(2'-тиенил)хинолин	2.70	3.70	-3186
6	4-Карбокси-2-метилхинолин	-0.21	-0.29	-
7	6-Бром-4-карбокси-2-метилхинолин	0.71	0.97	74
8	4-Карбокси-2-изобутилхинолин	0.17	0.23	3578
9	4-Карбокси-2-фенилхинолин	2.18	2.99	-2667
10	6-Бром-4-карбокси-2-фенилхинолин	2.77	3.79	-3244
11	4-Карбокси-2-( <i>n</i> -хлорфенил)хинолин	2.66	3.64	-3146
12	4-Карбокси-2-(2',2'-дитиенил)хинолин	2.95	4.04	-3400
13	6-Бром-4-карбокси-2-нафтилхинолин	2.85	3.90	-3314
14	4-Карбметокси-2-(2'-тиенил)хинолин	2.93	4.01	-3381 (868)
15	6-Бром-4-карбметокси-2-(2'-тиенил)хинолин	3.59	4.92	-3879 (2171)
16	6-Бром-4-карбметокси-2-фенилхинолин	3.68	5.04	-3938
17	4-Карбметокси-2-( <i>n</i> -хлорфенил)хинолин	3.51	4.81	-3824 (1737)
18	6-Бром-4-карбметокси-2-нафтилхинолин	3.77	5.16	-3995
19	4-Карбэтокси-2-(2'-тиенил)хинолин	3.15	4.32	-3563 (1125)
20	6-Бром-4-карбэтокси-2-(2'-тиенил)хинолин	3.83	5.25	-4038 (2421)
21	4-Карбэтокси-2-метилхинолин	2.16	2.96	-2642
22	6-Бром-4-карбэтокси-2-метилхинолин	2.92	4.00	-3375 (-1806)
23	6-Бром-4-карбэтокси-2-фенилхинолин	4.03	5.52	-4160 (2627)
24	6-Бром-4-карбэтокси-2-( <i>n</i> -хлорфенил)хинолин	4.53	6.21	-4446 (3375)
25	4-Карбэтокси-2-(2',2'-дитиенил)хинолин	4.12	5.64	-4212 (3014)
26	2-Гидрокси-4-карбэтоксихинолин	2.22	3.04	-2707
27	6-Бром-4-изопропоксихинолин	4.46	6.11	-4407
28	6-Бром-4-изопропокси-2-фенилхинолин	4.35	5.96	-4346
29	6-Бром-4-изопропокси-2-( <i>n</i> -хлорфенил)хинолин	4.83	6.62	-2435
30	Амид 2-фурилцинхониновой кислоты	1.34	1.84	-1485
31	Амид 2-( <i>n</i> -гидроксифенил)цинхониновой кислоты	0.70	0.96	99
32	Амид 2-нафтилцинхониновой кислоты	2.48	3.40	-2980

рости 200 мкл/мин от смеси ацетонитрил/вода –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (рН 3) 15 : 85 до 20 : 80 (0–400 мкл), от 20 : 80 до ацетонитрила (400–1600 мкл), ацетонитрил –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1600–2200 мкл). Пробу сорбата готовили растворением кристаллического вещества в диоксане. Удерживание исследованных соединений характеризовали величиной фактора удерживания ( $k$ ), рассчитанного по формуле

$$k = (t_R - t_M)/t_M,$$

где  $t_R$  – время удерживания исследуемого вещества,  $t_M$  – время удерживания несорбирующегося ве-

щества (нитрометан), и относительной величиной  $\alpha$ , рассчитываемой по формуле

$$\alpha = k_i/k_{st}.$$

Здесь  $k_i$  и  $k_{st}$  – факторы удерживания исследуемого вещества и стандарта.

В качестве вещества-стандарта использовали хинолин. Для количественной оценки различий в удерживании сравниваемых веществ определяли разности их дифференциальных мольных энергий Гиббса сорбции по формуле

$$\delta(\Delta G)_{1,2} = -RT \ln(k_i/k_{st}) = -RT \ln \alpha \quad (T = 293 \text{ К}).$$

Полученные величины приведены в табл. 1.

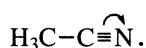


## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящее время разделение смесей веществ методом ВЭЖХ выполняется в основном в обращенно-фазовом варианте. В таких системах молекулы удерживаются на неполярной гидрофобной поверхности за счет разности сил дисперсионного межмолекулярного взаимодействия с адсорбентом и межмолекулярного взаимодействия с элюентом. Наличие полярных групп у молекулы уменьшает ее удерживание за счет сил специфического межмолекулярного взаимодействия с элюентом. В ОФ-варианте хорошо разделяются соединения, значительно отличающиеся друг от друга по полярности. Исследуемые нами соединения близки по полярности, поэтому их разделение проводили при программированном изменении элюирующей способности элюента. В [5] показано, что поведение производных хинолина в условиях ОФ ВЭЖХ удовлетворительно описывается в рамках вытеснительной модели. При исследовании закономерностей удерживания замещенных цинхониновых кислот в условиях ОФ ВЭЖХ важным является выявление специфических межмолекулярных взаимодействий с подвижной фазой.

Исследуемые сорбаты принадлежат к числу полифункциональных соединений, основной структурный фрагмент которых – хинолиновое ядро. Наличие нескольких различных по природе заместителей, вступающих в сопряжение с хинолиновым фрагментом, влияет на характер распределения электронной плотности в молекуле замещенной цинхониновой кислоты. Влияние строения сорбата на какое-либо свойство обычно анализируется на основе различных аддитивных схем, которые исходят из того, что вклад структурных фрагментов в величину  $\lg k$  – более или менее постоянная величина, не зависящая от строения остальной части молекулы. При наличии сильных внутримолекулярных взаимодействий, как в случае исследуемых соединений, трудно количественно оценить вклад группы (заместителя) в удерживание, но можно проследить, как влияет на удерживание введение того или иного заместителя в рамках рассмотренного класса соединений.

В качестве модификатора подвижной фазы был выбран ацетонитрил, имеющий высокое сродство к исследуемым соединениям [6]. Неподделенная электронная пара атома азота хинолинового ядра способна вступать в донорно-акцепторные взаимодействия с CN-группой подвижной фазы. Взаимодействие, по всей видимости, происходит с атомом углерода нитрильной группы, имеющим частичный положительный заряд вследствие резонанса:



Ацетонитрил в жидкой фазе образует цепочечные ассоциаты с энергией связи  $\text{C}\cdots\text{N}$ , составляю-

щей 4–6 кДж/моль [7], и является уникальной молекулой, в которой атом углерода способен к образованию водородной связи [8]. Сила межмолекулярных взаимодействий цинхониновых кислот с ацетонитрилом зависит от основности атома азота, на величину которой влияют заместители. Для оценки влияния заместителя нами был выбран метод структурных аналогов. В рамках этого метода необходимо правильно сформировать выборку соединений, что позволит однозначно соотносить изменения свойства с изменением структуры. В рассматриваемых нами рядах соединений происходит постепенное усложнение структуры по мере введения заместителей в положения 2, 4 и 6 хинолинового ядра.

Для оценки влияния изменения структуры на удерживание в ОФ-варианте ВЭЖХ мы рассчитали  $\delta(\Delta G)$  (табл. 1, 2). Для корректного описания сорбции соединений и выводов о специфичности взаимодействий, в которые вступают сорбаты с поверхностью адсорбента, необходимы данные об изменении энергии Гиббса  $\Delta G$  на границе раздела адсорбент–чистый адсорбат. В условиях ВЭЖХ можно получить лишь термодинамические характеристики сорбции в системе адсорбат–растворитель. Величины  $\delta(\Delta G)$  характеризуют вклад функциональных групп в удерживание и позволяют оценить изменения в сорбции при усложнении структуры производных хинолина. В молекуле хинолина наиболее реакционноспособны и чувствительны к влиянию заместителей положения 2 и 4 [9]. Следовательно, наличие заместителей именно в этих положениях способно заметно усиливать или уменьшать основность атома азота и влиять на энергии межмолекулярных взаимодействий.

Введение тиенильного заместителя в положение 2 хинолинового ядра (молекула 2-(2'-тиенил)хинолина), проявляющего отрицательный мезомерный эффект, приводящий к снижению основности атома азота, уменьшает силу специфического межмолекулярного взаимодействия с молекулами ацетонитрила, а, следовательно, увеличивает сорбцию молекулы на неподвижной фазе ( $\delta(\Delta G) = -3172$  Дж/моль). Возможно, не меньшее влияние, чем электронный фактор оказывает и стерический эффект тиенильного заместителя, экранирующего реакционный центр. Для сравнения в табл. 1 также приведены величины  $\delta(\Delta G)$ , рассчитанные для нормально-фазовой (НФ) ВЭЖХ на Separon-CN с использованием в качестве элюента гексана. В этой системе наблюдается практически та же совокупность межмолекулярных взаимодействий с тем лишь различием, что специфические межмолекулярные взаимодействия реализуются в системе сорбат–сорбент, а неспецифические – в системе сорбат–элюент. В НФ ВЭЖХ удерживание молекулы 2-(2'-тиенил)хинолина по

**Таблица 2.** Величины инкрементов логарифма фактора удерживания и мольных энергий Гиббса сорбции (Дж/моль) для замещенных цинхониновых кислот в условиях ОФ ВЭЖХ

Фрагмент	$\Delta \lg k'$	$\delta(\Delta G)$
Хинолиновое ядро	0.425	-3187
-COOH (в положении 4)	-0.057	319
-COOH $\rightarrow$ -COOCH <sub>3</sub>	0.117	-645
-CH <sub>2</sub> - (в эфирах)	0.032	-181
I (в положении 2)	-0.032	168
II (в положении 2)	-0.013	92
III (в положении 2)	0.046	-267
-Br (в положении 6)	0.093	-523
-CH <sub>3</sub> (в положении 2):		
в эфирах	-0.162	3465
в кислотах	-0.610	956

сравнению с хинолином уменьшается ( $\delta(\Delta G) = 4044$  Дж/моль).

Наличие метильной группы, проявляющей положительный индуктивный эффект в сочетании с эффектом гиперконъюгации и увеличивающей основность атома азота хинолинового ядра, приводит к тому, что молекула 2-метилхинолина образует более прочные связи с ацетонитрилом, чем молекула хинолина, и ее сорбция в ОФ ВЭЖХ выражена слабее ( $\delta(\Delta G) = 3014$  Дж/моль). Введение карбоксильной группы в положение 4 хинолинового кольца (соединения 4 и 6 в табл. 1) уменьшает удерживание. Известно, что карбоксильная группа относится к заместителям, наиболее сильно взаимодействующим с полярным элементом за счет образования водородной связи [10]. По-видимому, это взаимодействие и обуславливает уменьшение удерживания цинхониновых кислот, поскольку сопряжение карбоксила с хинолиновым кольцом и изменение основности атома азота должны были бы привести к противоположному результату. Кроме того, удерживание молекулы 4-карбокси-2-метилхинолина (соединение 6) характеризуется отрицательным фактором удерживания. Скорее всего, это обусловлено отрицательной адсорбцией из раствора; взаимодействие данного соединения с молекулами ацетонитрила преобладает по сравнению с взаимодействием с адсорбентом. Сопоставление величин  $\delta(\Delta G)$  для аналогичных по структуре тиенил- и фенилпроизводных позволяет сделать вывод о практически одинаковом влиянии данных заместителей, что можно объяснить близостью их электронного строения (соединения 4 и 9, 5 и 10 и т.п.). Действительно, энергия делокализации в тиофене (130.2 кДж/моль) близка к таковой в бензоле [11]; электроотрицательность атома серы равна элек-

троотрицательности атома углерода (2.6 – по Полингу).

Характер сорбции замещенной цинхониновой кислоты определяется заместителем в положении 2 хинолинового ядра. Именно изменение его природы вызывает значительные изменения в энергии сорбции соединения. Обусловленные введением карбоксильной группы или атома брома величины  $\delta(\Delta G)$  на порядок ниже (табл. 2). Данные заместители не изменяют общей тенденции в сорбции, обусловленной заместителем в положении 2. Таким образом, критерием формирования рядов структурных аналогов, скорее всего, служит наличие общего заместителя в положении 2 хинолинового ядра с меняющимися заместителями в других положениях.

Иной механизм сорбции наблюдается для эфиров замещенных цинхониновых кислот. Сложноэфирные группы в положении 4 хинолинового кольца увеличивают удерживание, вероятно, за счет неспецифических взаимодействий с C<sub>16</sub>-группами неподвижной фазы, причем вполне закономерно, что для этиловых эфиров это взаимодействие сильнее. В случае 2-метилпроизводного (соединение 21, табл. 1) влияние карбэтоксигруппы столь велико, что даже меняется знак  $\delta(\Delta G)$ .

Введение атома брома в положение 6 замещенных цинхониновых кислот приводит к увеличению удерживания. В литературе встречаются сведения, согласно которым, азот существенно влияет на  $\pi$ -систему только в пределах того ароматического кольца, в котором он находится. Следовательно, бром, находящийся в бензольном кольце, не должен испытывать на себе влияние атома азота. Инкременты  $\delta(\Delta G)$  для атома брома (табл. 2) сопоставимы для кислот, эфиров и соединений, отличающихся заместителем в положении 2, что позволяет сделать вывод об отсутствии взаимного влияния атомов азота и брома в молекуле замещенной цинхониновой кислоты. Увеличение удерживания бромсодержащих молекул в ОФ ВЭЖХ хорошо объясняется большим вкладом атома брома в общую поляризуемость молекулы. Этот вклад оказывается большим, чем вклад метиленовой группы при переходе от метиловых к этиловым эфирам. В смеси соединений, содержащей 4-карбметокси-, 4-карбэтокси- и 6-бром-4-карбметоксипроизводные, последние выходят после этиловых эфиров. Непосредственное участие неполярных фрагментов замещенных цинхониновых кислот (бромбензольного кольца, алкильных групп в сложных эфирах) в удерживании свидетельствует о вытеснительном механизме сорбции замещенных цинхониновых кислот в условиях ОФ ВЭЖХ.

Таким образом, удерживание замещенных цинхониновых кислот в условиях ВЭЖХ определяется комбинацией заместителей в положениях 2

и 4 хинолинового ядра (пиридиновое кольцо). Заместители в положении 6 не определяют характер сорбции. Сделанные выводы о влиянии электронодонорных и электроноакцепторных заместителей хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными для замещенных цинхониновых кислот с различными функциональными группами в положениях 2 и 4 (табл. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП "Интеграция" (проект № КО 357).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Преображенский Н.А., Генкин Э.И. Химия органических лекарственных веществ. М.: Госхимиздат, 1953. С. 301–345.
2. Моисеев И.К., Земцова М.Н., Трахтенберг П.Л. и др. // Химико-фармацевт. журн. 1998. № 12. С. 1448.
3. Михалев А.И., Коньшин М.Е., Коньшина Т.М. и др. // Там же. 1997. № 3. С. 37.
4. Смирнова Т.А., Гаврилов М.Ю., Василюк М.В. и др. // Там же. 1999. № 1. С. 26.
5. Schronk L.R., Hanks A.R. // J. Chromatogr. Sci. 1981. V. 19. № 10. P. 490.
6. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
7. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. школа, 1976. С. 86–87.
8. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: ГХИ, 1962. 948 с.
9. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996. 463 с.
10. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
11. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. М.: Высш. школа, 1978. С. 130–135.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183.2:543.544.45

**ОБРАЩЕННО-ФАЗОВАЯ МИКРОКОЛОНОЧНАЯ  
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ  
ХРОМАТОГРАФИЯ ФЕНОЛОВ**

© 2002 г. **О. Б. Рудаков\***, **В. Ф. Селеменев\*\***, **О. Н. Спитченко\***, **В. В. Коновалов\*\*\***

*\*Воронежская государственная технологическая академия*

*\*\*Воронежский государственный университет*

*\*\*\*Российский химико-технологический университет, Москва*

*E-mail: robi@vmail.ru или sertif@vgta.vrn.ru*

Поступила в редакцию 20.08.2001 г.

Проанализированы зависимости параметров удерживания низкомолекулярных фенолов и фенолов с гидрофобными заместителями от их строения и от суммарной полярности подвижной фазы ацетонитрил – вода в условиях микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В современной высокоэффективной жидкостной хроматографии наблюдается тенденция к миниатюризации хроматографических колонок. В [1–3] рассмотрены основные закономерности удерживания фенолов различного строения в нормально-фазовой микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии (МК ВЭЖХ). Микроколоники имеют, в отличие от стандартных колонок, в 15–20 раз меньший объем сорбента при уменьшении длины колонки в 3–5 раз, диаметра колонки в 2–10 раз, а размеров частиц в 1.5–2 раза. Для МК ВЭЖХ характерна в 5–10 раз меньшая объемная скорость потока элюента. Примерно в 5 раз меньше и максимальное рабочее давление. При миниатюризации колонки изменяются линейная скорость потока, соотношение вкладов вихревой и продольной, внешней и внутренней диффузий, в результате чего трансформируется кинетика сорбционных процессов, скорость массообмена в подвижной и неподвижной фазах [4, 5]. Это приводит к тому, что при сохранении общих с классической ВЭЖХ тенденций, появляются особенности, которые необходимо учитывать при оптимизации процесса разделения с использованием МК ВЭЖХ [1].

Цель данной работы – определить зависимости параметров удерживания фенолов от их строения и от полярности подвижной фазы в условиях обращенно-фазовой МК ВЭЖХ для решения задач интерпретации и прогнозирования параметров удерживания фенолов при произвольном соотношении концентраций воды и органического модификатора (ацетонитрила).

Обоснуем, почему в качестве модификатора подвижной фазы (ПФ) выбрали ацетонитрил. В [6] методом многопараметрической оптимизации по обобщенному критерию оценен ряд физи-

ко-химических, хроматографических и потребительских свойств модификаторов для обращенно-фазовой МК ВЭЖХ (температура кипения, плотность, вязкость, предел прозрачности в УФ-свете, элюирующая сила, предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны и др.) и найдено, что наиболее высокое значение обобщенного критерия имеет ацетонитрил.

Для микроколоночных хроматографов со шприцевым насосом среднего давления (хроматографы Милихром и Обь, Россия) свойства растворителей, влияющие на механическую работу хроматографа, приобретают решающее значение [6]. Чем выше температура кипения модификатора ПФ, тем выше стабильность состава бинарного элюента, меньше вероятность образования паровых пузырей, мешающих работе насоса и оптической ячейки детектора. Более плотные ПФ требуют меньшей высоты напора над входом в насос. Чем ниже вязкость, тем меньше возрастает рабочее давление при увеличении расхода ПФ, эффективней массообмен, выше скорость диффузии и меньше размывание пиков. Метанол как модификатор ПФ в обращенно-фазовой ВЭЖХ фенолов используют так же часто, как и ацетонитрил, но по элюирующей силе и селективности он незначительно отличается от последнего. При использовании смесей вода–тетрагидрофуран удерживание фенолов значительно выше, чем при элюировании ацетонитрильной или метанольной ПФ [7].

В ацетонитриле хорошо растворяются многоатомные и низшие фенолы, а при нагревании – фенолы с гидрофобными заместителями. Рейтинг оптимальности бинарных ПФ ацетонитрил–вода, метанол–вода и тетрагидрофуран–вода, выполненный нами по методу обобщенной целевой

**Таблица 1.** Объемы удерживания  $V_R$  (мкл) соединений фенольного типа с различной гидрофобностью  $H$  в водно-ацетонитрильных подвижных фазах на Силасорбе  $C_{18}$ , расход подвижной фазы 100 мкл/мин

Соединение	$H$	$\varphi_2 = 1$	$\varphi_2 = 0.8$	$\varphi_2 = 0.75$	$\varphi_2 = 0.5$	$\varphi_2 = 0.2$
		$P^\circ = 0.452$	$P^\circ = 0.562$	$P^\circ = 0.589$	$P^\circ = 0.726$	$P^\circ = 0.890$
Пирогаллол	-0.9	162	200	224	290	
Флороглюцин	-0.9	161	170	180	210	
Гидрохинон	0.3	162	170	172	200	240
Пирокатехин	0.3	175	195	210	260	330
Фенол	2	175	200	220	270	350
<i>o</i> -Крезол	3	184	215	280	412	600
<i>n</i> -Крезол	3	180	200	260	384	558
<i>m</i> -Крезол	3	184	200	230	320	488
Эвгенол	4.3	179	242	295	470	
2-Нафтол	6	188	270	405	560	1800
<i>n</i> -трет-Бутилфенол	6	203	350	530	970	2320
2,6-Ди-трет-бутилфенол	10	256	566	1239	2452	
3-(2,4-Диметилфенил)-1-(2-гидроксифенил)-1-пропанол	11.3	245	590	891		
2-Метил-6-(3-фенилпропил)фенол	12	238	570	850		
Ионол	12	273	798	1127		
3-(4-трет-Бутилфенил)-1-(2-гидроксифенил)-1-пропанол	13.3	263	850	1148		
2,4,6-Три-трет-бутилфенол	14	277	601	1207		
3-(Бифенил-4-ил)-1-(2-гидроксифенил)-1-пропанол	15.3	256	704	1392		

функции [3] для МК ВЭЖХ, также отдает предпочтение водно-ацетонитрильным смесям. Возьмем, к примеру, такой важный для МК ВЭЖХ показатель как вязкость. При увеличении объемной доли ацетонитрила до  $\varphi_2 = 0.20$  она становится больше вязкости воды на 5–7%, а затем монотонно падает до 35% от вязкости воды. В то же время вязкость смесей вода–метанол, вода–тетрагидрофуран при повышении  $\varphi_2$  до 0.40 становится выше на 65–96% вязкости чистой воды и только затем понижается до значений, характерных для чистых модификаторов [8]. Практика работы на приборах Милихром с колонками длиной 60–120 мм и диаметром 2 мм показывает, что применение ПФ с вязкостью выше вязкости воды при расходах элюента 100–200 мкл/мин может привести к превышению допустимого рабочего давления.

Актуальность оптимизации методик разделения и определения фенолов методом МК ВЭЖХ связана с тем, что низшие фенолы не только исходное сырье многих химических и фармацевтических производств, но и антропогенные экотоксиканты. Фенолы с гидрофобными заместителями – широко распространенные антиоксиданты и светостабилизаторы. Метод МК ВЭЖХ, благодаря низкому расходу элюентов, компактности аппаратуры, применим в условиях мобильных и полевых лабораторий. Фенолы разного строения достаточно часто используют в качестве модель-

ных соединений для изучения механизма и параметров удерживания в том или ином варианте жидкостной хроматографии [1–5, 7, 9–12]. Например, в [9] хроматографическая система: сорбаты – фенолы, сорбент –  $SiO_2$ , подвижная фаза – водно-ацетонитрильные смеси с добавкой 0.1% раствора уксусной кислоты была выбрана в качестве методического образца при экспериментальном определении правил экспертной системы для разработки методик ВЭЖХ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Параметры хроматографического удерживания фенолов измеряли на приборе Милихром-4 (Россия) с применением стальной микроколонки  $2 \times 64$  мм, наполненной сорбентом Силасорб  $C_{18}$  с частицами размером 5 мкм. Водно-ацетонитрильные ПФ получали смешиванием заданных объемов растворителей, расход ПФ – 100 мкл/мин. Коммерческий ацетонитрил марки “ч.” кипятили с перманганатом калия и перегоняли. Воду использовали бидистиллированную. ПФ перед применением отфильтровывали от механических примесей и дегазировали продувкой гелия в течение 3 мин. В качестве объектов исследования взяли фенол, двух-, трехатомные фенолы, крезолы, 2-нафтол, эвгенол, некоторые фенолы с гидрофобными заместителями (табл. 1). Аналитичес-

кая длина волны для низших фенолов  $\lambda = 272$  нм, гидрофобные производные детектировали при 254 нм.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены объемы удерживания ( $V_R$ ) для 18 фенолов в зависимости от состава водно-ацетонитрильной подвижной фазы. Структурные параметры фенолов ранжированы по упрощенному критерию гидрофобности Шатца ( $H$ ), который основан на том, что размер молекул сорбата определяется в первую очередь числом атомов углерода, а снижение гидрофобности при введении в молекулу сорбата полярной функциональной группы определяется для полифункциональных соединений не столько специфической гидрофильностью группы, сколько самим фактом ее наличия [11]

$$H = n_h - 4(n_f)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $n_h$  – число элементарных гидрофобных фрагментов в молекуле, т.е. сумма атомов углерода и галогенов, а  $n_f$  – число полярных групп.

Для оценки полярности ПФ применили рациональный параметр полярности  $P^\circ$  [12, 13], являющийся среднearифметической величиной от нормализованных параметров полярности Снайдера  $P'$ , Димрота–Райхардта  $E_T(30)$ , параметра растворимости Гильдебранда  $\delta_T$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r$ . Этот показатель более универсален, чем концентрация конкретного модификатора в том или ином разбавителе, так как позволяет количественно сопоставлять полярность ПФ, состоящих из разных модификаторов и разбавителей по аддитивному уравнению

$$P_{\text{сум}}^\circ = \sum \phi_i P_i^\circ, \quad (2)$$

где  $P_i^\circ$  – полярность, а  $\phi_i$  – объемная доля  $i$ -го растворителя. Показатель  $P^\circ$  линейно коррелирует с параметром элюирующей силы для обращенно-фазовой хроматографии  $S$  [11, 14].

По нашим расчетам  $S = 5.36 - 5.02P^\circ$  (достоверность аппроксимации  $R^2 = 0.876$ ,  $n = 8$ ). Элюирующая способность ПФ вода–ацетонитрил тем выше, чем меньше  $P_{\text{сум}}^\circ$ . Величину  $S$  находят экспериментально по уравнению

$$\lg k' = \lg k'_1 - S\phi_2, \quad (3)$$

где  $\lg k'_1$  – коэффициент емкости при использовании воды в качестве элюента, а  $\phi_2$  – объемная доля органического модификатора в ПФ. Эмпирический показатель  $S$  носит приблизительный характер, он зависит от удерживания сорбата, а уравнение (3) соблюдается при изменении состава элюента в пределах 30% [11, 14]. Удобство

критерия  $P^\circ$  заключается в том, что это априори обобщенный показатель, лишенный привязки к конкретным условиям хроматографирования.

Таким образом, для определения зависимостей параметров удерживания от строения сорбата и состава ПФ нами предлагаются аддитивные усредненные модели “удерживание – структура” и “удерживание–полярность ПФ”, позволяющие обнаружить зависимости универсального характера и ответить на наиболее важные практические вопросы: не превысит ли  $V_R$  конкретного фенола при заданном составе ПФ максимальный объем элюента в шприцевом насосе (2500 мкл); какова должна быть концентрация модификатора, чтобы обеспечить приемлемое удерживание данного вещества; каков ожидаемый порядок элюирования фенолов в зависимости от их структуры.

Анализ данных табл. 1 показывает, что порядок удерживания фенолов возрастает по мере увеличения их гидрофобности  $H$  (увеличения объема и числа алкильных и арилалкильных заместителей и уменьшения числа гидроксильных и других полярных групп), а также при увеличении полярности ПФ (уменьшении элюирующей силы при уменьшении концентрации ацетонитрила). В чистом ацетонитриле объемы удерживания  $V_R$  низших фенолов стремятся к мертвому объему  $V_m$  (объему подвижной фазы между точкой ввода пробы и точкой ее обнаружения). С повышением полярности ПФ величины  $V_R$  многоатомных и низших фенолов медленно возрастают,  $V_R$  гидрофобных фенолов, напротив, быстро растут. Растворимость последних в элюентах, содержащих воду, резко ухудшается, в связи с чем измерение параметров удерживания гидрофобных фенолов ( $H > 10$ ) при  $\phi_2 < 0.75$  затруднительно. Предварительные опыты показали, что возможно хроматографирование таких фенолов элюентами, нагретыми до 40–50°C. Общий негативный фактор – уширение пиков фенолов при увеличении полярности ПФ. Для устранения этого явления в ПФ необходимо добавлять небольшие количества уксусной или фосфорной кислоты, подавляющих диссоциацию фенолов и улучшающих форму пика.

Между параметрами удерживания и полярностью ПФ найдены линейные корреляции (табл. 2):

$$\lg V_R = k_1 + k_2 P^\circ. \quad (4)$$

Коэффициенты  $k_1$  и  $k_2$  уравнения (4) в свою очередь тесно коррелируют с величиной гидрофобности  $H$ . Коэффициент  $k_1$  уменьшается ( $k_1 = 1.98 - 0.12H$ ,  $R^2 = 0.952$ ), а коэффициент  $k_2$  возрастает ( $k_2 = 0.50 + 0.29H$ ,  $R^2 = 0.969$ ). Такой компенсационный эффект указывает на общность механизма удерживания в рассматриваемом ряду соединений и на то, что решающие факторы удерживания – объем молекул сорбатов, их по-

Таблица 2. Эмпирические коэффициенты уравнений (4) и (5)

Соединение	$k_1$	$k_2$	$R^2$	
Пирогаллол	1.79	0.93	0.991	
Флороглюцин	2.00	0.43	0.954	
Гидрохинон	2.01	0.41	0.970	
Пирокатехин	1.94	0.65	0.993	
Фенол	1.92	0.70	0.995	
<i>o</i> -Крезол	1.70	1.23	0.973	
<i>n</i> -Крезол	1.69	1.19	0.967	
<i>m</i> -Крезол	1.77	1.02	0.974	
Эвгенол	1.54	1.55	0.987	
2-Нафтол	1.25	2.19	0.965	
<i>n</i> - <i>трет</i> -Бутилфенол	1.23	2.41	0.989	
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутилфенол	0.79	3.64	0.936	
3-(2,4-Диметилфенил)-1-(2-гидроксифенил)-1-пропанол	0.44	4.42	0.998	
2-Метил-6-(3-фенилпропил)фенол	0.61	3.91	0.983	
Ионол	0.62	3.87	0.985	
3-(4- <i>трет</i> -Бутилфенил)-1-(2-гидроксифенил)-1-пропанол	0.31	4.66	0.999	
2,4,6-Три- <i>трет</i> -бутилфенол	0.52	4.20	0.909	
3-(Бифенил-4-ил)-1-(2-гидроксифенил)-1-пропанол	0.14	4.97	0.951	
ПФ	$\varphi_2 = 1.0$	2.22	0.02	0.937
	$\varphi_2 = 0.8$	2.24	0.05	0.930
	$\varphi_2 = 0.75$	2.28	0.06	0.946
	$\varphi_2 = 0.5$	2.35	0.09	0.882
	$\varphi_2 = 0.2$	2.33	0.16	0.937

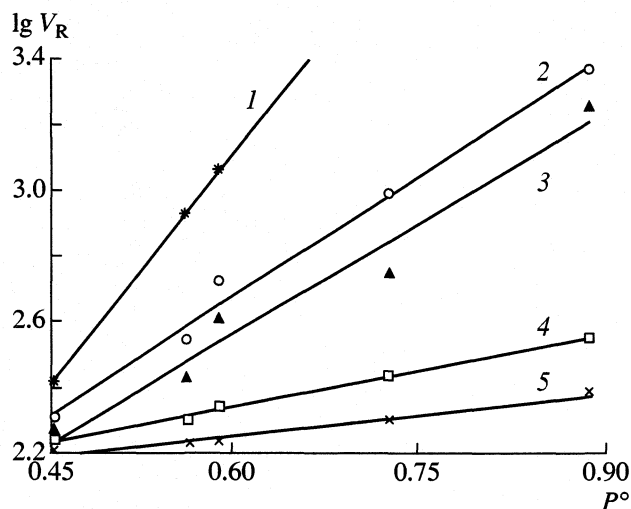
лярные свойства (дипольный момент и поляризуемость) удовлетворительно характеризуются критерием гидрофобности  $H$ . Поэтому между удерживанием и критерием  $H$  существуют прямые корреляции (табл. 2)

$$\lg V_R = k_1 + k_2 H. \quad (5)$$

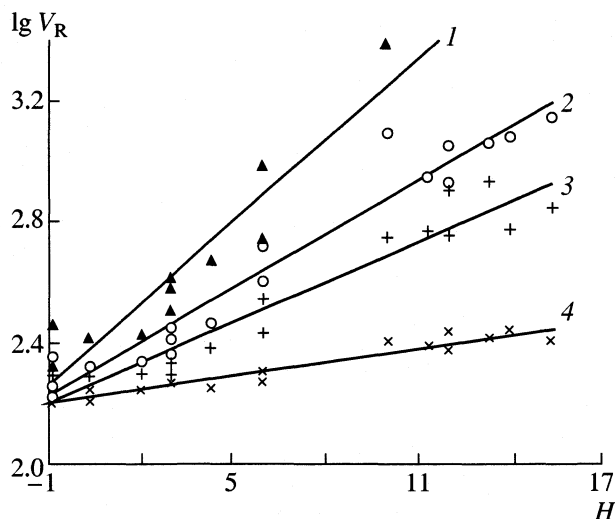
Корреляции (5) менее тесные, чем (4). Расположение линий трендов  $\lg V_R = f(H)$  и  $\lg V_R = f(P^\circ)$  веерообразно (рис. 1 и 2), что характерно для зависимостей “удерживание–структура” и “удерживание–состав ПФ” в обращенно-фазовой ВЭЖХ [11]. Вместе с тем, заметный разброс экспериментальных величин удерживания от рассчитанных по уравнению (5) говорит о том, что на удерживание фенолов оказывают влияние не только общие размеры молекулы и число функциональных групп, но и более тонкие структурные различия. *Пара*-изомеры вымываются несколько быстрее, чем *мета*- и *орто*-изомеры. Фенолы симметричного строения вымываются быстрее, чем несимметричные. Однако расположение заместителей в фенолах сильного воздействия на удерживание не оказывает, как это имеет место в нормально-фазовой ВЭЖХ. Например, наличие вну-

тримолекулярных водородных связей для *орто*-замещенных фенолов не приводит к радикальному изменению параметров удерживания и, видимо, только немного уменьшает их гидрофильность.

Сопоставим наши данные со сводной информацией об удерживании фенолов [7, 11] и данными из каталогов ведущих фирм–поставщиков хроматографических колонок (Alltech, Bio-Rad, Supelco, Waters), в которых размещены хроматограммы фенолов, полученные по типовым оптимизированным методикам на стандартных обращенно-фазовых колонках. Возьмем в качестве реперного вещества фенол. При временах удерживания фенола, близких к 3 мин, составы ПФ содержат 40–65% ацетонитрила, что соответствует диапазону  $P_{\text{сум}}^\circ = 0.64–0.78$ . На микроколонках такое удерживание наблюдается при 35–45% ацетонитрила ( $P_{\text{сум}}^\circ = 0.75–0.80$ ). Для сравнения, стандартные метанольные ПФ при ВЭЖХ фенолсодержащих проб содержат 35–45% модификатора ( $P_{\text{сум}}^\circ = 0.79–0.84$ ), т.е. оптимальные ацетонитрильные ПФ для МК ВЭЖХ изоэлюотропны метанольным ПФ для обычной ВЭЖХ. Отсюда



**Рис. 1.** Полулогарифмические анаморфозы  $\lg V_R - P^0$  в хроматографической системе с неподвижной фазой Силасорб  $C_{18}$  и подвижной фазой ацетонитрил – вода для сорбатов: 1 – 3-(4-*трет*-бутилфенил)-1-(2-гидроксифенил)-1-пропанол; 2 – *n*-*трет*-бутилфенол; 3 – 2-нафтол; 4 – фенол; 5 – гидрохинон.



**Рис. 2.** Полулогарифмические анаморфозы  $\lg V_R - H$  в подвижной фазе ацетонитрил – вода с объемной долей  $\phi_2 = 0.5$  (1); 0.75 (2); 0.8 (3); 1.0 (4).

можно заключить, что при переходе от стандартной колонки к микроколонке следует на 5–15% повышать полярность ПФ (уменьшать элюирующую силу) для получения аналогичных параметров удерживания фенолов.

Таким образом, обнаруженная тенденция смещения диапазона оптимальной полярности ПФ в сторону уменьшения элюирующей силы может

быть отнесена к особенностям МК ВЭЖХ. Точно такая же тенденция замечена и для нормально-фазовой МК ВЭЖХ [1].

Что касается гидрофобных фенолов, их хроматографирование следует проводить в ПФ с максимально высоким содержанием модификатора, как в обычном, так и в микроколоночном варианте обращенно-фазовой ВЭЖХ. При совместном разделении низших и высших фенолов изократическое элюирование нецелесообразно. Разумным компромиссом является применение градиента с повышением объемной доли модификатора от минимально возможной (по условию растворимости в ПФ) до 100%. Одновременно с этим рационально повышение температуры термостатирования колонки, что и было реализовано при разделении смеси фенолов и хлорфенолов методом обращенно-фазовой МК ВЭЖХ [5, 15].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудаков О.Б. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 4. С. 308.
2. Рудаков О.Б., Алексюк М.П., Коновалов В.В. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 4. С. 398.
3. Рудаков О.Б., Хрипушин В.В., Бочарова О.Н., Рудакова Л.В. // Там же. 2001. Т. 56. № 1. С. 44.
4. Введение в микромасштабную высокоэффективную жидкостную хроматографию / Под ред. Д. Йсии. М.: Мир, 1991. 240 с.
5. Барам Г.И. Дис. ... докт. хим. наук. Иркутск: Лимнологический институт СО РАН, 1997.
6. Рудаков О.Б., Хрипушин В.В., Селеменов В.Ф. и др. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ 1999. Вып. 24. С. 45.
7. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии / Под ред. А. Хеншен и др. М.: Мир, 1988. 688 с.
8. Рудаков О.Б., Соколов М.И., Селеменов В.Ф. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1641.
9. Бах Р., Карницки Дж., Аббот С. // Искусственный интеллект: применение в химии / Под ред. Т. Пирса и Б. Хони. М.: Мир, 1988. С. 309.
10. Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979. 288 с.
11. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
12. Рудаков О.Б., Хрипушин В.В., Селеменов В.Ф. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 7. С. 699.
13. Рудаков О.Б., Бочарова О.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1093.
14. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. 399 с.
15. Барам Г.И., Маринайте И.И., Надобнов С.В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 12. С. 3369.



**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК  
УДЕРЖИВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ИДЕАЛЬНЫМ  
ПОВЕДЕНИЕМ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ**

© 2002 г. С. Ю. Кудряшов\*, Л. А. Онучак\*, В. А. Даванков\*\*

\*Самарский государственный университет

\*\*Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

Поступила в редакцию 01.10.2001 г.

На основании теории тарелок даны определения объема удерживания и исправленного объема удерживания в хроматографических системах с несжимаемым и сжимаемым элюентами. Рассмотрена связь исправленного объема удерживания с константой распределения  $K_c$  и константой Генри  $K_H$  в распределительной газожидкостной хроматографии. Показано, что однозначную термодинамическую интерпретацию объема удерживания обеспечивает его приведение к температуре и давлению изобарной модельной системы (температуре колонки  $T_c$  и среднему по длине колонки давлению газа-носителя  $\bar{p}_x$ ), для которой имеет место непосредственная связь характеристик удерживания с константой распределения.

Основа физико-химического применения газовой хроматографии – возможность определения характеристик межфазового распределения хроматографируемых соединений. В условиях линейной равновесной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) исчерпывающую информацию о распределении вещества между подвижной газовой и неподвижной жидкой фазами несут константа распределения  $K_c = \lim_{c_G \rightarrow 0} (c_L / c_G)$  и константа Генри  $K_H = \lim_{x \rightarrow 0} (p / x)$ .

Проанализируем более подробно в свете дискуссии о физическом смысле и термодинамической интерпретации параметров удерживания в газожидкостной хроматографии [1–7] связь между объемом удерживания и константой распределения  $K_c$  сорбата между газовой и жидкой фазами. Рассмотрим случай равновесной ГЖХ с идеальной газовой подвижной фазой и несжимаемой неподвижной жидкой фазой, пренебрегая вкладом в удерживание адсорбции на межфазных границах. В такой системе изменение давления газа-носителя в колонке не влияет на константу распределения  $K_c$ .

Основной проблемой при описании удерживания в ГЖХ является необходимость коррекции, учитывающей сжимаемость газа-носителя, что обеспечивается введением коэффициента Джеймса–Мартина  $j_3^2$  [8]. Покажем, как на основании теории тарелок, развитой в работах [9–11], можно прийти к соотношениям, связывающим исправ-

ленный объем удерживания  $V_R^0 = t_R F_c j_3^2$  и константу распределения  $K_c$  ( $F_c = F_{p_0, T_c}$  – объемная скорость газа-носителя при давлении на выходе из колонки  $p_0$  и температуре колонки  $T_c$ ).

Изучаемая экспериментально хроматографическая система (при переменных по длине колонки давлении и объемной скорости газа-носителя) моделируется в теории тарелок совокупностью идентичных последовательно соединенных секций, частично заполненных нелетучей жидкостью (неподвижной фазой) (рис. 1). Рассмотрим вначале решение дифференциальных уравнений материального баланса в такой системе в случае несжимаемого элюента, поскольку в литературе в полном виде это решение не приводится (см., например, [12–15]), а его использование сводится в основном к описанию размытия хроматографической зоны и эффективности хроматографической колонки.

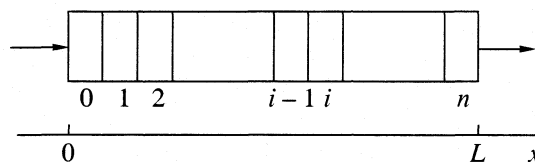


Рис. 1. Разбиение хроматографической колонки на секции (тарелки); на длину колонки приходится  $n + 1$  секций.

Будем считать, что объемы подвижной и неподвижной фаз в каждой секции колонки одинаковы, т.е.

$$\left. \begin{aligned} V_{G_0} &= V_{G_1} = V_{G_2} = \dots = V_{G_{i-1}} = \\ &= V_{G_i} = \dots = V_{G_n} = v_G, \\ V_{L_0} &= V_{L_1} = V_{L_2} = \dots = V_{L_{i-1}} = \\ &= V_{L_i} = \dots = V_{L_n} = v_L, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

причем для удобства обозначим их через  $v_G$  и  $v_L$  соответственно. Пусть за бесконечно малый промежуток времени  $dt$  через систему проходит объем  $dV$  несжимаемого элюента. Тогда для произвольной  $i$ -й секции можно записать следующее уравнение материального баланса:

$$\frac{n_{G_{i-1}}}{v_G} dV - \frac{n_{G_i}}{v_G} dV = dn_{L_i} + dn_{G_i}, \quad (2)$$

где  $n_{G_{i-1}}$  и  $n_{G_i}$  – количества вещества сорбата в подвижной фазе для  $(i-1)$ -й и  $i$ -й секций соответственно;  $n_{L_i}$  – количество вещества сорбата в неподвижной фазе для  $i$ -й секции;  $dn_{L_i} + dn_{G_i}$  – суммарное изменение количества вещества сорбата в  $i$ -й секции.

В случае линейной равновесной хроматографии выражение для константы распределения имеет вид

$$K_c = \frac{c_{L_i}}{c_{G_i}} = \frac{n_{L_i} v_G}{n_{G_i} v_L}. \quad (3)$$

В дифференциальной форме выражение (3) может быть записано следующим образом:

$$dn_{L_i} = (K_c v_L / v_G) dn_{G_i}. \quad (4)$$

Подставляя величину  $dn_{L_i}$  из уравнения (4) в уравнение (2), получим

$$\frac{dn_{G_i}}{dV} = \frac{n_{G_{i-1}} - n_{G_i}}{K_c v_L + v_G}, \quad (5)$$

где  $n_{G_i} = f(V)$ .

Соотношение (5) представляет собой последовательность линейных дифференциальных уравнений первого порядка. Получение в явном виде решения для данной  $i$ -й секции требует знания решения для предыдущей  $(i-1)$ -й секции. Будем искать решение уравнений (5) последовательно, начиная с нулевой тарелки. Предположим также, что в начальный момент времени сорбат целиком находится на нулевой тарелке. Введем для удобства безразмерную переменную  $z = V / (K_c v_L + v_G)$ , пропорциональную объему элюента, прошедше-

го через систему к данному моменту времени. Тогда для  $i = 0$  имеем

$$\left. \begin{aligned} dn_{G_0}/dz &= -n_{G_0}, \\ n_{G_0}(0) &= N_0, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

где  $N_0$  – количество вещества (сорбата) в подвижной фазе в начальный момент времени (для нулевой секции); при этом часть сорбата за счет перераспределения присутствует в жидкой фазе нулевой тарелки в количестве  $K_c v_L N_0 / v_G$ .

Разделяя переменные и интегрируя с учетом начального условия, получим

$$n_{G_0} = N_0 \exp(-z). \quad (7)$$

Для  $i = 1$  решаем неоднородное уравнение, учитывая соответствующее начальное условие:

$$\left. \begin{aligned} dn_{G_1}/dz &= N_0 \exp(-z) - n_{G_1}, \\ n_{G_1}(0) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Из теории линейных дифференциальных уравнений известно [16], что общее решение уравнения (8) можно представить в виде суммы его частного решения ( $n'_{G_1} = \text{const}' \times z \exp(-z)$ ) и общего решения соответствующего однородного уравнения ( $n''_{G_1} = \text{const}'' \times \exp(-z)$ ). Непосредственной подстановкой можно убедиться, что  $\text{const}' = N_0$ , а  $\text{const}'' = 0$ , т.е.

$$n_{G_1} = N_0 z \exp(-z). \quad (9)$$

Решения для  $i = 2$  и  $i = 3$  получаются аналогично:

$$n_{G_2} = (N_0/2) z^2 \exp(-z), \quad (10)$$

$$n_{G_3} = (N_0/6) z^3 \exp(-z). \quad (11)$$

Обобщая решения для первых четырех тарелок, т.е. выражения (7) и (9)–(11), на случай произвольной  $i$ -й тарелки, можно записать

$$n_{G_i} = (N_0/i!) z^i \exp(-z). \quad (12)$$

Справедливость решения (12) подтверждается при его подстановке в исходное соотношение (5).

Графически динамика переноса вещества в системе из 10 тарелок показана на рис. 2. Видно, что имеет место как перемещение максимума зоны вдоль колонки, так и постепенное размывание зоны, даже несмотря на то, что в каждый момент времени сорбат непрерывно перераспределяется между подвижной и неподвижной фазами и равновесие устанавливается мгновенно. Таким образом, хроматографическая зона при ее перемещении в системе тарелок размывается даже при отсутствии продольной диффузии сорбата в подвижной и неподвижной фазах.

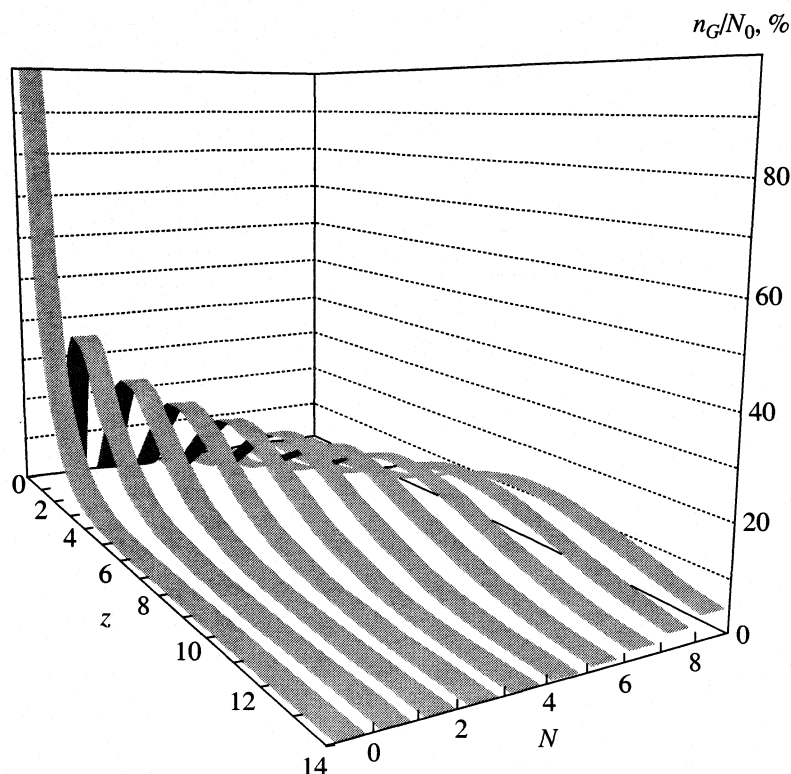


Рис. 2. Динамика переноса вещества в системе из 10 тарелок; количество вещества в подвижной фазе (в % от его начального содержания в подвижной фазе нулевой тарелки) представлено как функция безразмерной переменной  $z = V/(K_c V_L + V_G)$ ,  $N$  – номер тарелки.

В случае несжимаемого элюента, например, в жидкостной хроматографии, характеристикой способности вещества перемещаться вдоль колонки является объем подвижной фазы, необходимый для достижения максимумом зоны последней тарелки (удерживаемый объем  $V_R$ ). Этот объем можно найти, записав решение (12) для случая  $i = n$  и используя условие максимума величины  $n_{G_n}$ :

$$n_{G_n} = (N_0/n!)z^n \exp(-z), \quad (13)$$

$$dn_{G_n}/dz = 0. \quad (14)$$

Дифференцируя (13) по  $z$ , приравнявая производную к нулю и решая алгебраическое уравнение, получим

$$\begin{aligned} \frac{dn_{G_n}}{dz} &= \frac{N_0}{n!} [nz^{n-1} \exp(-z) - z^n \exp(-z)] = \\ &= \frac{N_0}{n!} \exp(-z) [nz^{n-1} - z^n] = 0, \end{aligned}$$

$\exp(-z) \neq 0$  для любого  $z$ , поэтому

$$nz^{n-1} - z^n = 0,$$

откуда (при  $z \neq 0$ ) находим решение:

$$z = n. \quad (15)$$

С учетом сделанного выше обозначения решение (15) принимает вид

$$V_R = n(K_c V_L + V_G) = K_c V_L + V_G, \quad (16)$$

где  $V_L$  и  $V_G$  – объемы неподвижной и подвижной фаз в колонке. Предполагается также, что  $n$  достаточно велико, чтобы можно было принять  $n \approx n + 1$ .

Уравнение (16) можно представить в виде

$$V_R = V_M(1 + K_c V_L/V_G) = V_M(1 + K_c/\beta), \quad (17)$$

где  $\beta = V_G/V_L$  – отношение объемов подвижной и неподвижной фаз в колонке;  $V_M = V_G$  – объем подвижной фазы, необходимый для элюирования из колонки несорбирующегося вещества. Соотношение (17) идентично уравнению (2) из работы [6], где оно приводится без подробного вывода. Отметим, что его непосредственное использование возможно фактически только в жидкостной хроматографии, когда подвижная фаза действительно несжимаема, поскольку оно получено именно для случая несжимаемого элюента.

Перейдем к системе со сжимаемым элюентом. В этом случае рассмотренная выше модель требует уточнения условий, при которых она соответствует системе со сжимаемым элюентом. Для установления соответствия потребуем, чтобы время

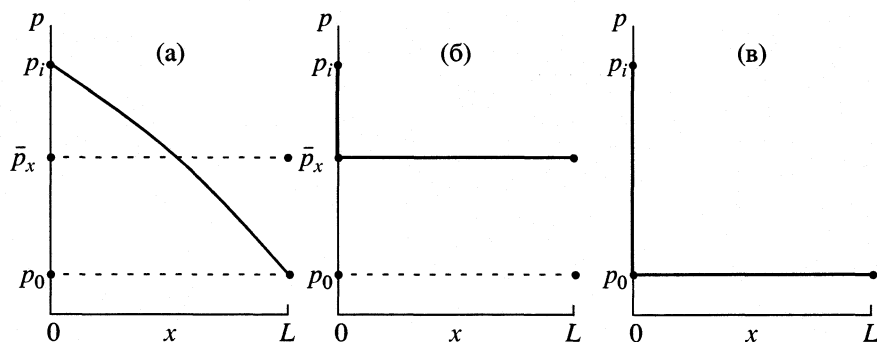


Рис. 3. Сопоставление экспериментальной и модельных хроматографических систем: а – экспериментальная (реально существующая) система со сжимаемой подвижной фазой; б – модельная система из теории тарелок с несжимаемым элюентом; в – модельная система по С.А. Волкову.

удерживания сорбата в обеих системах было одинаковым, т.е.

$$t_{R_{\text{mod}}} = t_{R_{\text{exp}}}. \quad (18)$$

Время, затрачиваемое на перемещение зоны сорбата от входа до выхода из колонки в модельной системе, можно определить следующим образом:

$$t_{\text{mod}} = V_R/F_{\text{mod}} = K_c V_L/F_{\text{mod}} + t_M, \quad (19)$$

где  $F_{\text{mod}}$  – объемная скорость элюента, постоянная во всех сечениях модельной системы;  $t_M = V_G/F_{\text{mod}}$  – время удерживания несорбирующегося вещества. Условие (18) выполняется только в том случае, когда величина  $F_{\text{mod}}$  принимает не произвольное, а вполне конкретное значение. Результаты работ [4, 5] свидетельствуют, что  $F_{\text{mod}}$  представляет собой объемную скорость, усредненную по времени пребывания вещества в экспериментальной системе, т.е.

$$F_{\text{mod}} = \bar{F}_t = F_{p_0, T_c} j_3^2. \quad (20)$$

Отметим, что объемная скорость  $\bar{F}_t$  устанавливается в том же сечении колонки, что и среднее по ее длине давление газа-носителя

$$\bar{F}_t = F_{\bar{p}_x, T_c}, \quad (21)$$

откуда видно, что давление во всех сечениях (во всех сечениях) модельной системы должно быть одинаковым и равным давлению  $\bar{p}_x$  экспериментальной системы. Следует подчеркнуть, что выполнение условия (18) обеспечивается именно при таком выборе изобарной модельной системы.

В газохроматографическом эксперименте объемная скорость определяется как правило с помощью расходомера, находящегося при комнатной температуре  $T_a$  и давлении  $p_0$  (обозначим ее  $F_{p_0, T_a}$ ). Следовательно, измеряемым объемом для экспериментальной системы является произведение

$t_R F_{p_0, T_a}$ . В соответствии с изложенным выше, этот объем необходимо приводить к условиям модельной системы ( $\bar{p}_x$  и  $T_c$ ), для которой выполняется соотношение (16)

$$V_R^0 = V_R j_3^2 = t_R F_{p_0, T_a} (T_c/T_a) j_3^2, \quad (22)$$

что и достигается с помощью соответствующих множителей  $T_c/T_a$  и  $j_3^2$ . Поскольку окончательно в уравнение (16) не входит число секций, на которые была разбита модельная система, можно вообще “забыть” о том, как она была получена, и считать, что это есть хроматографическая колонка, функционирующая при постоянных в каждом ее сечении давлении  $\bar{p}_x$  и объемной скорости  $\bar{F}_t$ .

Теперь можно сформулировать следующее определение: *исправленный удерживаемый объем  $V_R^0$  представляет собой приведенный к температуре колонки  $T_c$  объем газа-носителя, проходящего за время  $t_R$  через то сечение колонки, в котором устанавливается среднее по ее длине давление  $\bar{p}_x$* . В несколько иной формулировке это определение было дано ранее [6]. Здесь подразумевается, что исследуемая экспериментальная хроматографическая система всегда сопряжена с моделью (системой, рассмотренной выше на основании теории тарелок) при выполнении условия (18).

В работе [7] сформулированное выше определение условно названо “определением II”. По С.А. Волкову альтернативное “традиционное” определение (“определение I”) предполагает, что модельной является система при  $p_i \rightarrow p_0$ ,  $p_0 = \text{const}$  ( $p_i$  – давление на входе в колонку). Данная система также является изобарной, но условие (18) в ней не выполняется. Как видно из рис. 3, в ней отсутствует перепад давления по длине колонки (в отличие от модели из теории тарелок, где этот перепад складывается из двух скачков давле-

ния во входном и выходном сечениях), поэтому в любом сечении модельной системы С.А. Волкова

$\lim_{p_i \rightarrow p_0} F(x) = 0$ . Тогда из уравнения (19) следует

$$\begin{aligned} \lim_{p_i \rightarrow p_0} t_{R_{\text{mod}}} &= \lim_{p_i \rightarrow p_0} (K_c V_L / F_{\text{mod}} + t_M) = \\ &= K_c V_L \lim_{p_i \rightarrow p_0} \frac{1}{F_{\text{mod}}} + V_G \lim_{p_i \rightarrow p_0} \frac{1}{F_{\text{mod}}} = \infty \neq t_{R_{\text{exp}}}. \end{aligned} \quad (23)$$

Иными словами, в модели С.А. Волкова отсутствует перенос зоны вещества вдоль колонки, т.е. элюционные характеристики становятся неопределенными. Ни о каком конечном значении  $V_R^0$  при якобы имеющей место согласно [7] экстраполяции с помощью коэффициента  $j_3^2$  в данном случае говорить не приходится.

Уравнение (19) можно представить в виде

$$K_c = (t_R - t_M) F_{\text{mod}} / V_L. \quad (24)$$

Умножая числитель и знаменатель (24) на плотность неподвижной фазы при температуре колонки  $\rho_L$  и используя уравнение (20), получим

$$K_c = (t_R - t_M) F_{p_0, T_c} j_3^2 \rho_L / W_s = V_g^T \rho_L, \quad (25)$$

где  $V_g^T$  – удельный объем удерживания [17]. Уравнение (25) является следствием соотношения (16) при наложении условия (18), приводящего в соответствие экспериментальную и модельную системы. Более подробно вывод уравнения (25) дан в работах [4,5].

Постоянство чистого  $V_N$  (или удельного  $V_g^T$ ) объема удерживания при различных значениях давления в колонке следует не из того, что эта величина получена экстраполяцией при  $p_i \rightarrow p_0$ , а из того, что согласно уравнению (19) имеем

$$(t_{R_{\text{mod}}} - t_M) F_{\text{mod}} = K_c V_L = \text{const}. \quad (26)$$

Отсюда с учетом (18) и (20) следует, что чистый объем удерживания является постоянной величиной при различных  $\Delta p$  и  $j_3^2$ :

$$V_N = V_R^0 - V_M^0 = (t_{R_{\text{exp}}} - t_M) F_{p_0, T_c} j_3^2 = \text{const}. \quad (27)$$

Это утверждение справедливо, если величины  $K_c$  и  $V_L$  постоянны и не зависят от давления, а равновесие в колонке устанавливается мгновенно.

Для получения термодинамических характеристик сорбционного процесса, кроме отнесения к единице массы неподвижной фазы, никаких других преобразований удерживаемого объема (пересчета на условия, отличные от  $\bar{p}_x$  и  $T_c$ ) не требуется, поскольку удельный объем удерживания  $V_g^T$ , рассчитываемый на основании экспери-

ментально определяемых величин, непосредственно связан с  $K_c$  по уравнению (25). Помимо константы распределения  $K_c$  в качестве характеристики сорбционного равновесия может быть использована также константа Генри  $K_H$ .

Рассмотрим находящиеся в равновесии газ и бесконечно разбавленный раствор сорбата (компонент 2) в нелетучем растворителе (компонент 1). В соответствии с термодинамической теорией растворов [18, 19], парциальное давление паров сорбата  $p_2$  прямо пропорционально его мольной доле в растворе  $x_2$  при  $x_2 \rightarrow 0$

$$p_2 = K_H x_2. \quad (28)$$

Величина  $x_2$  может быть представлена как

$$x_2 = \frac{n_{2,L}}{n_{2,L} + n_1} \approx \frac{n_{2,L}}{n_1} = \frac{n_{2,L} M_L}{V_L \rho_L}, \quad (29)$$

где  $n_{2,L}$  и  $n_1$  – количества (в молях) компонентов раствора, причем в бесконечно разбавленном растворе  $n_1 \gg n_{2,L}$ ,  $n_1 = V_L \rho_L / M_L$ ,  $M_L$  – молярная масса растворителя.

В случае идеальной газовой фазы имеем

$$p_2 = (n_{2,G} / V_G) RT_c. \quad (30)$$

Из (28)–(30) следует

$$K_H = \frac{n_{2,G} V_L RT_c \rho_L}{n_{2,L} V_G M_L} = \frac{RT_c \rho_L}{K_c M_L}. \quad (31)$$

Поскольку в силу уравнения (25) константа  $K_c$  связана с  $V_g^T$ , то

$$K_H = RT_c / V_g^T M_L. \quad (32)$$

Таким образом, уравнения (25) и (32) дают связь между термодинамическими константами распределения ( $K_c$  или  $K_H$ ) и удельным объемом удерживания  $V_g^T$  при постоянной температуре  $T_c$ . Именно в силу этого методом обращенной ГЖХ можно изучать сорбционные равновесия в системе летучее вещество – нелетучая жидкость – газ. С точки зрения принципиальной возможности описания межфазного распределения, константы  $K_c$  и  $K_H$  равноценны и связаны друг с другом уравнением (31).

Дальнейшее изучение термодинамики сорбции требует перехода от определяемой экспериментально температурной зависимости  $V_g^T = f(T)$  к зависимостям  $K_c = f(T)$  или  $K_H = f(T)$ . Предпочтительнее один из этих вариантов можно только, исходя из целей физико-химического исследования и физического смысла термодинамических характеристик сорбционного процесса, рассчитываемых на основе температурных зависимостей  $K_c$  или  $K_H$ . Следует отметить, что оба варианта

связаны с определенными трудностями. В первом случае требуется знать температурную зависимость плотности неподвижной жидкой фазы, во втором – определить ее молярную массу, что не так легко, особенно для полимерных неподвижных фаз. При этом анализ температурных зависимостей констант сорбционного равновесия  $K_c$  и  $K_H$  позволяет рассчитать термодинамические функции сорбции (изменения термодинамических потенциалов и энтропии) и уточнить их физический смысл.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Интеграция” (код проекта КО 357).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davankov V.A. // *Chromatographia*. 1996. V. 42. P. 111.
2. Davankov V.A. // *Ibid.* 1997. V. 44. P. 279.
3. Davankov V.A. // *Ibid.* 1998. V. 48. P. 71.
4. Davankov V.A., Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu., Arutyunov Yu.I. // *Chromatographia*. 1999. V. 49. P. 449.
5. Даванков В.А., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И. // *Журн. физ. химии*. 1999. Т. 73. № 10. С. 1783.
6. Даванков В.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 10. С. 1911.
7. Волков С.А. // *Журн. аналит. химии*. 1999. Т. 54. № 10. С. 1107.
8. James A.T., Martin A.J.P. // *Biochem. J.* 1952. V. 50. P. 679.
9. Martin A.J.P., Synge R.L.M. // *Ibid.* 1941. V. 35. P. 1358.
10. Glueckauf E. // *Trans. Farad. Soc.* 1955. V. 51. P. 34.
11. Klinkenberg A., Sjenitzer F. // *Chem. Eng. Sci.* 1956. V. 5. P. 258.
12. Кейлеманс А. Хроматография газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 320 с.
13. Ногаре С.Д., Джувет Р.С. Газожидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966. 472 с.
14. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 352 с.
15. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. С. 539–544.
16. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1977. 832 с.
17. Littlewood A.B., Philips C.S.G., Price D.T. // *J. Chem. Soc.* 1955. № 5. P. 1480.
18. Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980. 184 с.
19. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЖИДКИХ *n*-АЛКИЛПРОПАНОАТОВ И ИХ СМЕСЕЙ С ЭТАНОЛОМ

© 2002 г. Ю. К. Сунцов

Воронежский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 25.11.99 г.

Рассчитаны вклады межмолекулярных взаимодействий в термодинамические функции индивидуальных *n*-алкилпропаноатов и их смесей с этанолом. Найдено, что обусловленный межмолекулярным взаимодействием вклад в энергию Гельмгольца, внутреннюю энергию и энтропию линейно зависит от мольной массы *n*-алкилпропаноатов. Отмечено, что для растворов этанол–алкилпропаноат также наблюдается линейная зависимость вклада в энергию Гельмгольца от мольной массы *n*-алкилпропаноата и его мольной доли. Приведены соответствующие корреляционные выражения.

Для установления связи молекулярных характеристик компонентов с термодинамическими свойствами растворов необходимы данные о свойствах бинарных систем, включающих члены гомологического ряда. В производстве этилового спирта и сложных эфиров пропановой кислоты часто встречаются растворы образованные этанолом и *n*-алкилпропаноатами [1, 2]. Известно, что компоненты этих растворов обладают способностью образовывать водородные связи [3]. Ранее были измерены давление и состав насыщенного пара, плотность, вязкость и показатель преломления растворов, образованных этанолом и представителями гомологического ряда *n*-алкилпропаноатов. Анализ термодинамических свойств растворов свидетельствует о сложном межмолекулярном взаимодействии (ММВ) компонентов в смесях [4, 5]. Существенным недостатком проведенных ранее расчетов, с использованием стандарта “идеального раствора”, явилось то обстоятельство, что значения термодинамических функций растворов не удалось связать с молекулярными характеристиками компонентов смесей. В предлагаемой работе значения термодинамических функций индивидуальных веществ и их бинарных растворов рассчитаны с использованием стандарта идеального газа, взятого при температуре, объеме и составе реальной жидкости и подчиняющегося той же статистике. Обратимый перевод реальной системы (С) в стандартную систему (С\*):  $C \Rightarrow C^*$ , при указанных условиях, в [6] назван “отключением взаимодействия”. Вклад взаимодействия в термодинамическую функцию, взятый с противоположным знаком, ( $\hat{X}$ ) рассчитывался как:

$$\hat{X} = X^* - X, \quad (1)$$

где  $X^*$  – относится к идеальному газу при тех же температуре и плотности, что и для рассматриваемой реальной системы. В случае перехода одно-

го моля вещества из состояния без взаимодействия между молекулами (идеальный газ) в состояние с взаимодействием (жидкость) имеем [6]:

$$\hat{U} = H_x - RT + p_x v_x, \quad (2)$$

$$\hat{F} = RT \sum_i x_i \ln \frac{x_i RT}{p_i v_x} - RT + p_x v_x, \quad (3)$$

$$\hat{S} = \frac{H_x}{T} - R \sum_i x_i \ln \frac{x_i RT}{p_i v_i}, \quad (4)$$

где  $\hat{F}$  характеризует вклад в энергию Гельмгольца работы по отключению ММВ в жидкости,  $\hat{U}$  и  $\hat{S}$  – внутренняя энергия и энтропия взаимодействия в жидкости,  $x_i$  – мольная доля *i*-го компонента в растворе,  $p_i$  – парциальное давление компонента,  $H_x$  – энтальпия испарения,  $p_x$  – давление насыщенного пара,  $v_x$  – мольный объем раствора состава  $x_i$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура, К. Величины  $v_x$ ,  $H_x$  взяты из [4, 5]. Рассчитанные по уравнениям (2)–(4) значения  $\hat{F}$ ,  $\hat{U}$  и  $\hat{S}$  *n*-алкилпропаноатов линейно зависят от молекулярной массы сложного эфира (количества групп  $\text{CH}_2$  в эфирной части молекулы) и описаны уравнениями:

$$\hat{F} = 14166.7 + 195.104M, \quad r = 0.9996; \quad (5)$$

$$\hat{U} = 1264.37 + 136.155M, \quad r = 0.9997; \quad (6)$$

$$T\hat{S} = 12931.1 + 58.7477M, \quad r = 0.9997, \quad (7)$$

где  $M$  – молекулярная масса *n*-алкилпропаноата,  $r$  – коэффициент корреляции. Уравнения (5)–(7) позволяют рассчитывать значения  $\hat{F}$ ,  $\hat{U}$ ,  $T\hat{S}$  и для других членов гомологического ряда *n*-алкилпропаноатов. Например, для *n*-гептилпропаноата по-

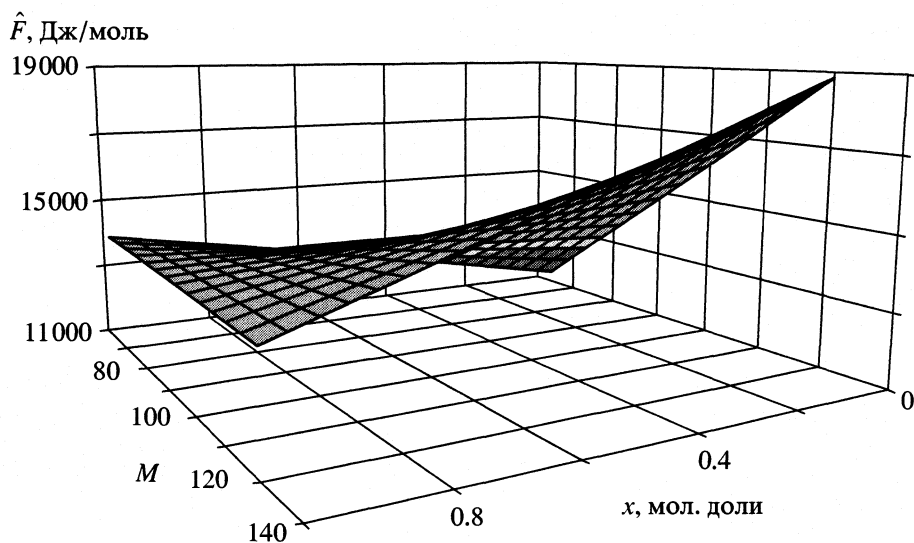


Рис. 1. Зависимости вклада ММВ в энергию Гельмгольца ( $\hat{F}$ ) от концентрации этанола ( $x$ ) и молекулярной массы  $n$ -алкилпропаноата ( $M$ ) в растворе при 353 К.

лучили (в скобках даны экспериментальные значения), Дж/моль:  $\hat{U} = 47777$  (47709),  $\hat{F} = 24719$  (24681),  $T\hat{S} = 23051$  (22887). Отметим, что подобные зависимости наблюдались ранее для  $n$ -алкилэтаноев и  $n$ -алкилбутаноев [7, 8]. Корреляционным анализом установлено, что значения  $\ln p$  и  $v$  жидких  $n$ -алкилэтаноев линейно зависят от величины  $\hat{F}$  ММВ:

$$\ln p = -3.89282 \times 10^{-4} \hat{F} + 16.6789, \quad r = 0.9997; \quad (8)$$

$$v = 9.14291 \times 10^{-3} \hat{F} + 14.3691, \quad r = 0.9987. \quad (9)$$

Возрастание величины  $\hat{F}$  для ММВ затрудняет переход молекул сложного эфира из жидкости в паровую фазу системы и уменьшает давление насыщенного пара ( $p$ )  $n$ -алкилпропаноатов по экспоненциальной зависимости. Возрастание величины  $T\hat{S}$  для  $n$ -алкилпропаноатов в гомологическом ряду указывает на уменьшение плотности упаковки молекул в жидкости, что согласуется с увеличением ее мольного объема [4, 5]. Уравнения (8) и (9) позволяют рассчитывать величины  $p$  и  $v$  для других членов гомологического ряда  $n$ -алкилпропаноатов. Так, для  $n$ -гептилпропаноата при 353.15 К получили (в скобках приведены экспериментальные значения):  $p = 1177.11$  (1144.60) Па,  $v = 211.2$  (210.97)  $\text{cm}^3/\text{моль}$ . Линейная зависимость значений  $\hat{U}$ ,  $\hat{F}$ ,  $T\hat{S}$  от молекулярной массы  $n$ -алкилпропаноата (числа групп  $\text{CH}_2$  в эфирной части молекулы) указывает на подобие структур жидких  $n$ -алкилбутаноев. В случае растворов этанол- $n$ -алкилпропаноат величины  $\hat{U}$ ,  $\hat{S}$  сложно

зависят от состава систем, вероятно, из-за образования водородных связей молекулами этанола [3]. Однако для этих растворов (как и в случае растворов: этанол- $n$ -алкилэтаноев и этанол- $n$ -алкилбутаноев [7, 8]) наблюдается подобие хода изотерм  $\Delta \hat{U} = f(x)$  и  $T\Delta \hat{S} = f(x)$ . Величина  $\hat{F}$  в случае ММВ для растворов этанол- $n$ -алкилпропаноат возрастает с увеличением молярной массы  $n$ -алкилпропаноата, уменьшая давление пара растворов [4, 5]. Наличие минимума на изотермах  $\hat{F} = f(x)$  систем этанол-метилпропаноат, этанол-этилпропаноат означает, что при данном составе смеси ММВ в растворе слабее, чем при любом другом (рис. 1), что связано с наличием у систем положительных азеотропов [4]. В [6] указывается на возможность предсказания азеотропных точек в бинарных системах, если установлена зависимость  $\hat{F}$  от состава систем. Известно, что в точке азеотропа давление пара над раствором  $p = p_1 + p_2$  принимает экстремальное значение, а состав жидкости совпадает с составом пара:

$$p_1/x_1 = p_2/x_2 = p. \quad (10)$$

При подстановке (10) в уравнение (3) получается выражение для работы отключения ММВ в азеотропном растворе:

$$\hat{F}_a = RT \ln \frac{RT}{p_x v_x} - RT. \quad (11)$$

При сравнении (3) и (11) видно, что в точке азеотропа раствор ведет себя как индивидуальная жидкость с объемом  $v$  и давлением пара  $p$ . Диф-



ференцируя уравнение (2) при постоянных  $p$ ,  $T$  и условиях  $x_1 + x_2 = 1$  получаем:

$$\left(\frac{\partial \hat{F}_a}{\partial x_1}\right)_{p,T} = RT \ln \frac{x_1 p_2}{x_2 p_1} + \frac{RT}{V_x} (v_2 - v_1), \quad (12)$$

где  $v_1$ ,  $v_2$  – парциальные мольные объемы частиц 1 и 2, связанные с мольным объемом раствора соотношением:

$$V_x = x_1 v_1 + x_2 v_2. \quad (13)$$

Из соотношений (11) и (12) следует, что в точке азеотропа  $\partial \hat{F} / \partial x \neq 0$ :

$$\left(\frac{\partial \hat{F}_a}{\partial x_1}\right)_{p,T} = \frac{RT}{V_x} (v_2 - v_1). \quad (14)$$

В случае системы этанол–этилпропаноат при 353 К имеем:  $x_a = 0.7113$ ;  $x_{\text{эксперим.}} = 0.8453$  мол. долей этанола. Для растворов постоянного состава значения  $\hat{F}$  в случае ММВ оказались (как и для чистых компонентов) линейно зависящими от  $M$   $n$ -алкилпропаноата в гомологическом ряду (рис. 1).

Аддитивность значений  $\hat{F}$  от числа групп  $\text{CH}_2$  в эфирной части молекулы  $n$ -алкилпропаноата свидетельствует (на наш взгляд) о подобии механизма структурообразования растворов этанол– $n$ -алкилпропаноат. Отметим, что подобные закономерности наблюдались ранее в случае растворов этанол– $n$ -алкилэтанол и этанол– $n$ -алкилбутаноат [5, 8]. Учитывая, что коэффициенты  $k$  и  $b$  изотерм  $\hat{F} = kM + b$  в свою очередь линейно зависят от состава растворов, получили уравнение:

$$\hat{F} = (-136.3734x + 132.9123)M + (12766.4x + 1520.55), \quad (15)$$

где  $x$  – мол. доля этанола в растворе;  $M$  – молекулярная масса  $n$ -алкилпропаноата. Уравнение (15) описывает значения  $\hat{F}$  в случае ММВ растворов с точностью  $\pm 50$  Дж/моль и может быть использовано для расчета свойств бинарных и многокомпонентных систем, образованных этанолом и  $n$ -алкилпропаноатами, с необходимой для технических целей точностью. Величина  $\hat{F}$  характеризует взаимодействие всех молекул в растворе. Для определения вклада молекул компонента в ММВ в растворах рассчитаны значения парциальных мольных величин ( $\bar{F}_i$ ):

$$\bar{F}_i = RT \ln \frac{x_i RT}{p_i V_x} - RT \frac{\bar{v}_{i,x}}{V_x} + p_x \bar{v}_{i,x}, \quad (16)$$

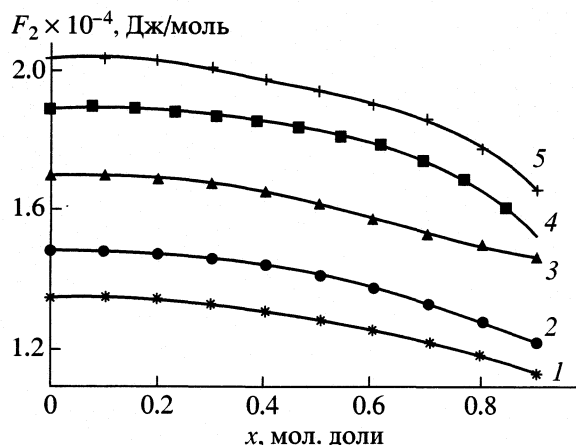


Рис. 2. Зависимость вклада в ММВ  $n$ -алкилпропаноата ( $\hat{F}_2$ ) от состава их растворов в этаноле при 353 К;  $n$ -алкил: 1 – метил, 2 – этил, 3 – пропил, 4 – бутил, 5 – пентил.

где  $\bar{v}_{i,x}$  – парциальный мольный объем компонента в растворе состава  $x$  мол. долей. Оказалось, что значение  $\bar{F}_i$  этанола в растворах меняется незначительно, а величина  $\bar{F}_i$   $n$ -алкилпропаноата возрастает с увеличением его молярной массы (рис. 2).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза. Изд. 2-е. М.: Химия, 1975. 532 с.
2. Стабниқов В.Н., Ройтер И.М., Процюк Т.Б. Этиловый спирт. М.: Пищевая промышленность, 1976. 289 с.
3. Каррер П. Курс органической химии. Л.: ГНТИ ХЛ, 1960. 1215 с.
4. Сунцов Ю.К. и др. Отчет о научных исследованиях: Физико-химическое и термодинамическое исследование растворов образованных спиртами и сложными эфирами пропионовой кислоты. Воронеж, 1991. 72 с. – Деп. в ВИНТИ 9.02.91, № 0048313.
5. Сунцов Ю.К., Коняев Б.Я. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 710.
6. Рудаков Е.С. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск: Наука, 1968. 256 с.
7. Сунцов Ю.К., Перельгин В.М. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 4. С. 1001.
8. Сунцов Ю.К., Рябова В.К. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2000. Т. 2. № 2. С. 173.

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ  
НИФЕДИПИНА В РАСТВОРЕ КСИ

© 2002 г. В. А. Шаповалов

Национальная фармацевтическая академия Украины, Харьков

Поступила в редакцию 03.04.2001 г.

При  $298 \pm 0.2$  К определены количественные характеристики кинетической устойчивости нифедипина при фотовозбуждении его растворов (константы скорости и периода полупревращения мономолекулярной реакции). Проведен сравнительный эксперимент с экспозицией этого препарата при дневном свете.

Дестабилизация электронного состояния органических молекул под воздействием фотовозбуждения изменяет их реакционную способность, тем самым повышая вероятность структурной трансформации. Это, в свою очередь, приводит к существенной коррекции или полной утрате ими первоначально заданных свойств. В связи с этим возникает необходимость исследования фотохимической устойчивости различных препаратов при разных режимах фотоэкспонирования их растворов с целью изучения стабильности таких систем при хранении.

В данной работе в качестве объекта исследований был выбран раствор нифедипина (диметил-1,4-дигидро-2,6-диметил-4-(2-нитрофенил)-3,5-пиридиндикарбоксилата), имеющего широкое практическое применение в медицине [1]. Контроль за состоянием препарата осуществлялся методом дифференциальной импульсной полярографии — одного из наиболее чувствительных методов анализа [2]. В литературе имеются сведения об изменениях состояния растворов нифедипина во времени [3]. Однако они носят неполный, фрагментарный характер и являются лишь качественными. Представленное исследование посвящено количественному определению кинетических параметров фотохимической устойчивости растворов указанного препарата.

Измерения выполнены на полярографе ППТ-1 в режиме подачи импульса поляризующего напряжения  $\Delta E = 50 \pm 0.5$  мВ, с линейной скоростью развертки рабочего потенциала  $10 \pm 0.5$  мВ/с. Все измерения проводились при  $298 \pm 0.2$  К, а объекты исследования изолировались от воздействия кислорода посредством деаэрирования их растворов аргоном.

С практической точки зрения представляет интерес рассмотреть влияние на препарат излучения с  $\lambda = 400\text{--}600$  нм, что соответствует воздействию на него искусственному дневному освещению. В этом случае в структуре нифедипина

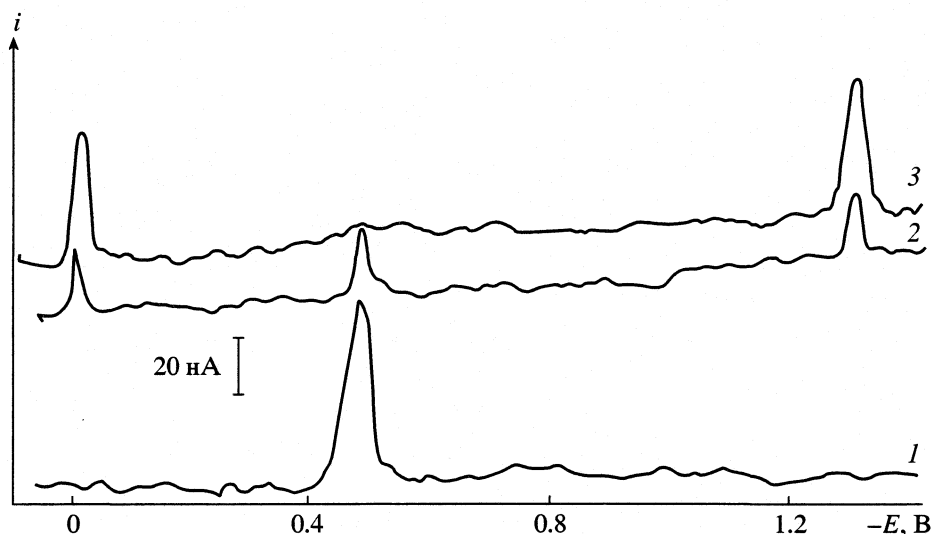
предполагается протекание внутримолекулярной реакции окисления–восстановления с образованием нитрозогруппы и пиридинового цикла [3].

На рисунке в качестве примера приведены поляризационные кривые раствора нифедипина при различных режимах воздействия на него фотоизлучения. Видно, что с воздействием фотоизлучения высота пика при потенциале ( $E_p$ ), равном  $-0.49$  В, со временем уменьшается, и появляются два пика с  $E_p = -0.03$  и  $-1.30$  В, высоты которых достигают максимального значения при исчезновении первого пика. При этом значения токов образующихся пиков примерно одинаковы, что указывает на равное количество электронов, участвующих в катодной реакции на обеих ее стадиях.

Такие результаты можно объяснить, если учесть двухэлектронный механизм электрохимического восстановления как ароматической нитрозогруппы, так и азометинового фрагмента пиридинового кольца [4], образующихся в результате мономолекулярной окислительно-восстановительной реакции. Сравнивая электрооакцепторный характер указанных реакционных центров, можно утверждать, что в первую очередь восстановлению будет подвергаться нитрозогруппа. Действительно, наименее отрицательный потенциал (на полученных поляризационных кривых  $-0.03$  В, см. рисунок) практически соответствует рассчитанному по функции  $E = f(pH)$ , предложенной для ароматической нитрозогруппы [4].

Полученные экспериментальные данные позволили определить количественные характеристики кинетической устойчивости нифедипина при фотовозбуждении его растворов, а именно константу скорости ( $k$ ) и период полупревращения ( $\tau_{1/2}$ ) по известным уравнениям химической кинетики для мономолекулярных реакций:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln(c_0/c), \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2,$$



Поляризационные кривые  $2 \times 10^{-7}$  М раствора нифедипина на фоне 0.1 М хлорида калия до (1) и при воздействии на него фотовозбуждения ( $\lambda = 540$  нм; лампа накаливания РН-35, 8 В, 35 Вт) в течение 35 (2) и 60 мин (3).

где  $c_0$  и  $c$  – соответственно концентрации нифедипина в начальный момент и по истечении времени  $\tau$ . Специально поставленными опытами нами была установлена прямая пропорциональная связь между  $c$  и высотой пика восстановления нифедипина. Поэтому можно записать

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{i_0}{i},$$

где  $i_0$  и  $i$  – соответственно высоты пиков нифедипина до фотовозбуждения его растворов и по истечении времени  $\tau$ . Расчет для семи пар  $i - \tau$  при  $c_0 = 2 \times 10^{-7}$  М дал среднее значение  $k = (3.2 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ;  $\tau_{1/2} = 22 \pm 1 \text{ мин}$ .

Следует отметить, что сравнительный эксперимент с экспозицией растворов нифедипина при обычном дневном свете показал стабильность препарата в течение не менее 10 часов.

Таким образом, установленные закономерности влияния фотовозбуждения на стабильность растворов нифедипина позволяют решить важную прикладную задачу по определению оптимальных условий хранения и использования этого препарата.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регистр лекарственных средств России. Энциклопедия лекарств. 7-е изд. / Гл. ред. Ю.Ф. Крылов. М.: РЛС-2000, 2000. С. 357.
2. Бонд А.М. Поляррографические методы в аналитической химии. М.: Химия, 1983. С. 175–179.
3. Squella J.A., Barnafi E., Perna S. et al. // Talanta. 1989. V. 36. № 3. P. 363.
4. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Поляррография в органической химии. Л.: Химия, 1975. С. 216.

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЭЛЕКТРОТЕРМОФOSФОРНЫХ ШЛАКОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ РАСТВОРАМИ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ

© 2002 г. О. Е. Лебедева\*, О. И. Коцюбинская\*, Е. Е. Князева\*\*, А. Г. Сармурзина\*

\*Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

E-mail: olga@lorton.almaty.kz

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

Поступила в редакцию 08.05.2001 г.

Показано, что из микропористых стекол, полученных обработкой шлаков растворами кислот, при действии раствором щелочи формируются мезопористые кремнеземные структуры, эффективные для очистки воздуха от хлористого водорода.

В мировой практике в последнее десятилетие отношение к отходам претерпело существенное изменение: их все чаще рассматривают как вторичные материальные ресурсы. Так, разнообразные промышленные силикатные шлаки являются потенциальными источниками силикатного сырья, потребность в котором весьма высока. Ранее нами было показано, что электротермофосфорные шлаки (отходы электротермического производства фосфора) могут служить сырьем для получения пористых материалов, обладающих высокими сорбционными характеристиками [1, 2]. Оказалось, что продукты кислотного травления фосфорных шлаков являются силикоалюмофосфатными пористыми стеклами [3].

Пористыми стеклами принято называть пористые кремнеземные продукты, образующиеся в результате обработки кислотами химически неоднородных, двухфазных (ликвирующих) стекол, а также в результате последующих обработок продуктов травления другими реагентами [4]. По особенностям структуры и условиям получения пористые стекла разделяют на микро- и макропористые [4]. Такая классификация достаточно условна, и диапазоны микро- и макропористости в ней существенно отличаются от общепринятых пределов для других пористых адсорбентов. К микропористым стеклам обычно относят продукты кислотного травления, тогда как макропористыми называют стекла, полученные путем последующей обработки данных продуктов растворами щелочей.

Формирование микропористых стекол в ходе обработки электротермофосфорных шлаков кислотами было детально изучено в предыдущих исследованиях [4]. Настоящая работа посвящена изучению свойств пористых материалов, получае-

мых при последовательной обработке этих шлаков растворами кислот и щелочей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использованы пробы гранулированных шлаков – отходов производства фосфора Таразского филиала АО “Казфосфор”. Макроэлементный состав исследованных проб в ходе исследований оставался довольно стабильным (мас. %): CaO – 40–42; MgO – 5–10; SiO<sub>2</sub> – 35–40; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2.0–2.5; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 6–10; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.3–0.4; S ≈ 0.2. Кислотное травление шлака осуществлялось 3 н растворами минеральных кислот (азотной или соляной) в течение суток при массовом соотношении шлак : раствор, равным 1 : 30. После этого образцы промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивали на воздухе, отбирали часть образца для физико-химических исследований, а оставшееся количество подвергали обработке NaOH (3 н) в течение суток.

Фазовый состав образцов изучали методом рентгено-фазового анализа (РФА) с использованием прибора ДРОН-5 с CuK<sub>α</sub>-излучением. Текстурные характеристики образца были получены с помощью низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP–2010. Регистрацию спектров ЯМР <sup>29</sup>Si осуществляли с использованием техники вращения под магическим углом (ВМУ) на приборе MSL-400 Bruker при частоте 79.5 МГц.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механизм формирования микропористых и макропористых стекол из классических двухфазных натриево-боросиликатных стекол детально описан Ждановым [4]. Согласно этому механиз-

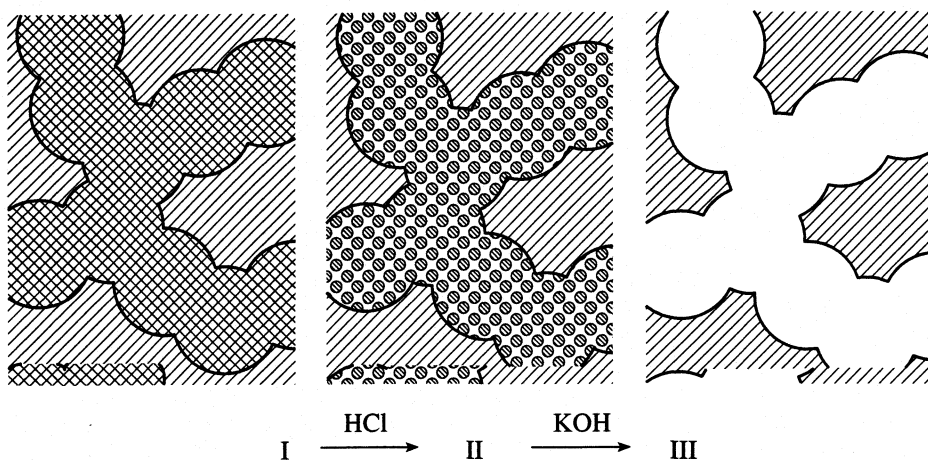


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая принципальные различия в структуре микропористых (II) и макропористых (III) стекол и генетическую связь их структуры со структурой исходного двухфазного стекла (I) [4].

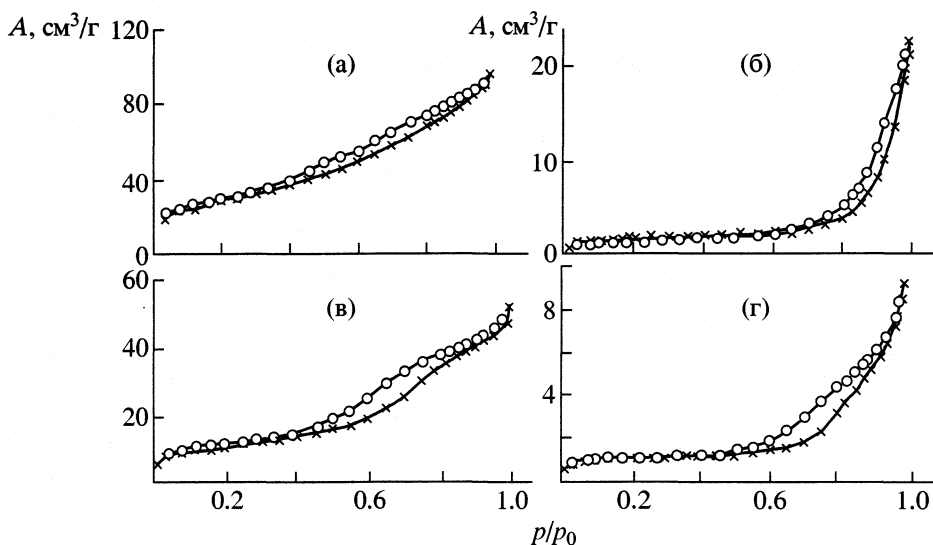


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота (A) на шлаковых пористых материалах. Стекла получены обработкой: HNO<sub>3</sub> (а); HNO<sub>3</sub>, NaOH (б); HCl (в); HCl, NaOH (г).

му, в ходе кислотного травления двухфазного стекла происходит селективное растворение одной из фаз – менее кислотостойкой. Вторая фаза сохраняется без существенных изменений и образует силикатный остов с крупными порами (рис. 1, переход из I в II). Такие поры, однако, “маскируются” высокодисперсным кремнеземом, который входит в состав менее стойкой фазы и выделяется при ее разрушении, тем самым создавая своеобразную бидисперсную структуру микропористых стекол. При дальнейшей обработке щелочью высокодисперсная составляющая удаляется, и образуются макропористые стекла (рис. 1, переход из II в III).

Ранее [4] нами были получены убедительные свидетельства формирования микропористых стекол из электротермофосфорных шлаков в со-

ответствии со схемой, приведенной на рис. 1. В настоящей работе микропористые стекла служили промежуточными продуктами при получении макропористых. Исходный шлак рентгеноаморфен; по всей вероятности, его структура на 70–90% представлена псевдоволластонитовым (кальций-силикатным) стеклом. Образцы шлака обладают неразвитой поверхностью ( $s_{уд} = 4–10 \text{ м}^2/\text{г}$ ), характерной для стеклообразных материалов. Кислотная обработка приводит к многократному увеличению площади удельной поверхности шлака (таблица). Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на микропористых стеклах приведены на рис. 2а, 2в.

Обработка микропористых стекол раствором щелочи приводит к уменьшению площади поверхности материала, снижению кумулятивного

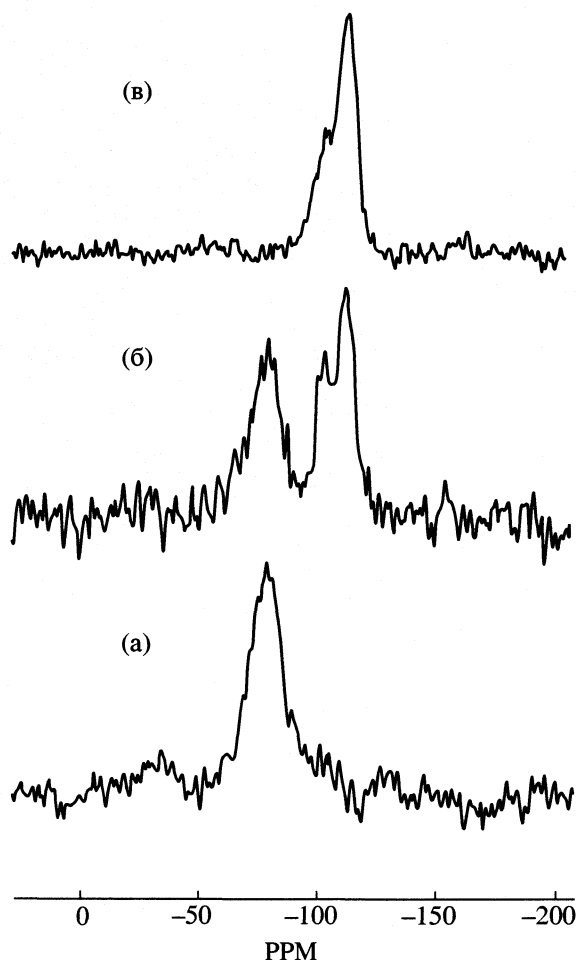


Рис. 3. Спектры ЯМР ВМУ  $^{29}\text{Si}$  исходного шлака (а), после обработки кислотой (б), после обработки кислотой, затем щелочью (в).

объема пор (таблица). Существенно, что одновременно происходит сдвиг распределения пор по размерам в сторону больших диаметров: как видно из таблицы, растет средний диаметр пор. Изотермы адсорбции азота на образцах, подвергнутых обработке щелочью, представлены на рис. 2б, 2г. Они имеют вид, характерный для физической адсорбции азота мезопористыми сорбентами, и обладают петлей гистерезиса, форма которой

Зависимость текстурных характеристик от способа приготовления пористого материала

Способ обработки	$s$ , м <sup>2</sup> /г	$v$ , см <sup>3</sup> /г	$d$ , нм
HNO <sub>3</sub>	102	0.14	5.1
HNO <sub>3</sub> ; NaOH	7	0.03	12.9
HCl	40	0.08	6.6
HCl; NaOH	4	0.01	10.1

Обозначения:  $s$  – площадь удельной поверхности (по БЭТ),  $v$  – объем пор,  $d$  – средний диаметр пор.

характерна для адсорбентов со щелевидными порами. Наблюдаемые изменения текстуры согласуются с представлениями о процессе формирования макропористых стекол из микропористых по схеме, приведенной на рис. 1; именно таких изменений можно ожидать при удалении дисперсной кремнеземной составляющей под воздействием щелочи.

Данные, полученные методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , не позволяют интерпретировать результаты столь однозначно. В исходном образце кремний представлен единственной формой ( $\delta = -82$  м. д.), которую можно отнести к изолированным кремнийкислородным тетраэдрам. В спектрах микропористых стекол, наряду с описанным выше сигналом, наблюдается второй интенсивный сигнал ( $\delta = -112$  м. д.), близкий к спектру кремния в оксиде кремния. Появление нового сигнала в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  согласуется с представлениями о накоплении в порах образцов аморфного силикагеля. Можно было ожидать, что после обработки таких стекол щелочью данный сигнал исчезнет, либо его интенсивность снизится. Однако обработка щелочью приводит к полному исчезновению не второго, а первого сигнала (рис. 3).

Преобладание в полученных материалах фазы, обогащенной диоксидом кремния, подтверждается также результатами рентгенофазового исследования этих образцов, закристаллизованных при 800°C. В продуктах кристаллизации обнаруживается кристобаллит, образование которого не наблюдалось при кристаллизации ни исходного шлака, ни микропористых шлаковых стекол. Совокупность этих данных свидетельствует о том, что обработка фосфорных шлаков сначала кислотой, а затем щелочью ведет не к предполагаемому в статье [4] удалению высокодисперсной кремнеземной фазы из объема крупных пор, а к перестройке остова микропористых стекол, в результате которой формируются мезопористые кремнеземные структуры, весьма эффективные, например, для очистки воздуха от хлороводорода [5].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедева О.Е., Букейханова С.Н., Дубовиченко А.Э. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 12. С. 2283.
2. Лебедева О.Е., Дубовиченко А.Э., Букейханова С.Н. и др. Способ получения неорганического пористого материала из электротермофосфорного шлака: Пред. патент Республики Казахстан 4588 // Оpubл. 16.06.97.
3. Lebedeva O.E., Dubovichenko A.E., Kotsubinskaya O.I., Sarmurzina A.G. // J. Non-Crystalline Solids. 2000. V. 277. № 1. P. 10.
4. Жданов С.П. // Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 3. С. 298.
5. Габдулбариева А.Е., Коцюбинская О.И., Лебедева О.Е. // Вестн. КазГУ. Сер. экологическая. 2000. № 1–2. С. 102.

**КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ**

УДК 549.67

**СОСТОЯНИЕ ВОДЫ И ИОНОВ ЖЕЛЕЗА ПО СПЕКТРАМ ПМР И ЯГР  
ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ**

© 2002 г. Э. Л. Зонхоева\*, Н. Ю. Банзаракшеев\*\*, С. И. Архинчеева\*\*\*

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Бурятский научный центр*

*\*Геологический институт, Улан-Удэ*

*\*\*Отдел физических проблем, Улан-Удэ*

*\*\*\*Бурятский институт природопользования, Улан-Удэ*

Поступила в редакцию 28.06.2001 г.

Методами протонного магнитного резонанса (ПМР) и ядерного гамма-резонанса (ЯГР) изучены природные клиноптилолит- (I) и клиноптилолит-морденитсодержащие (II) туфы Забайкалья. Установлено, что спектры ПМР этих образцов содержат две линии поглощения, обусловленные присутствием молекул воды в различных состояниях: подвижном и заторможенном; ЯГР-спектр образца I содержит дублет квадрупольного расщепления ионов  $Fe^{3+}$ , находящихся в высокоспиновом состоянии, в спектре образца II наряду с интенсивным дублетом  $Fe^{3+}$  и низкоинтенсивным  $Fe^{2+}$  присутствует секстет магнитного расщепления металлического железа, не удаляемого магнитной сепарацией.

Методы ПМР и ЯГР активно используются для изучения цеолитов: первый дает существенную информацию о состоянии молекул воды в структуре цеолита [1–4], а второй – позволяет получить данные о заряде ионов железа, симметрии электрического поля в местах их локализации, взаимодействии с водой, соседними ионами и структурой цеолита [4–6].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В настоящей работе представлены результаты исследования природных клиноптилолит- и клиноптилолит-морденитсодержащих туфов соответственно Холинского и Мухор-Талинского месторождений Забайкалья методами ПМР и ЯГР. В туфе Холинского месторождения, кроме клиноптилолита, содержание которого по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) составило 60%, присутствовали кварц, низкотемпературный кристобалит, а в туфе Мухор-Талинского месторождения диагностировались клиноптилолит (по данным РСА 47%), морденит (34%), слюда, полевой шпат, вулканическое стекло. Химический состав клиноптилолитового и клиноптилолит-морденитсодержащего туфов следующий, %:  $SiO_2$  – 66.80 и 65.80,  $Al_2O_3$  – 11.60 и 12.00,  $K_2O$  – 3.91 и 4.11,  $Na_2O$  – 1.36 и 0.85,  $CaO$  – 1.94 и 2.70,  $MgO$  – 0.46 и 0.95,  $Fe_2O_3$  – 1.35 и 1.28,  $FeO$  – 0.29 и 0.31,  $SiO_2/Al_2O_3$  – 5.76 и 5.48.

Спектры ПМР сняты на радиоспектрометре широких линий РЯ-2301 при частоте  $\nu_0 = 16.0$  МГц, месбауэровские спектры поглощения сняты на ЯГР-спектрометре в режиме постоянных ускорений. В качестве источника  $\gamma$ -квантов использована

активностью  $\sim 10$  мКюри. Калибровка шкалы скоростей осуществлялась относительно  $\alpha$ -Fe. Изомерные сдвиги приведены относительно нитропрусида натрия. Полученные результаты представлены в таблице и на рис. 1, 2.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Как известно [7], в природных цеолитах, в отличие от синтетических, подвижность молекул воды зависит от взаимодействия с катионами и ионами кислорода каркаса. На рис. 1 приведен хорошо разрешаемый двухкомпонентный спектр ПМР клиноптилолитсодержащего туфа, который свидетельствует о наличии двух структурно-неэквивалентных положений молекул воды: синглетная линия поглощения 1 обусловлена поступательным движением подвижных молекул, а линия поглощения 2 имеет слабую дублетность, что указы-

Параметры спектров ЯГР природных цеолитсодержащих туфов

Образец	$Fe^{n+}$	$H_{эф}$	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	$s$
1	$Fe^{3+} + Fe^{2+}$	0	0.34	0.47	0.49	109
2	$Fe^{3+}$	0	0.29	0.59	0.49	53
	$Fe^{2+}$	0	1.18	1.93	0.26	2
	$Fe^0$	333	0	0	0.55	45

Примечание.  $H_{эф}$  – эффективное магнитное поле на ядре железа, кЭ;  $\delta$  – изомерный сдвиг относительно М-Fe, мм/с;  $\Delta$  – квадрупольное расщепление, мм/с;  $\Gamma$  – ширина линии поглощения на половине высоты, мм/с;  $s$  – площадь компоненты по отношению к суммарному спектру, %. Точность определения  $H_{эф} \pm 1$  кЭ;  $\delta, \Delta, \Gamma \pm 0.02$  мм/с;  $s \pm 10\%$ .

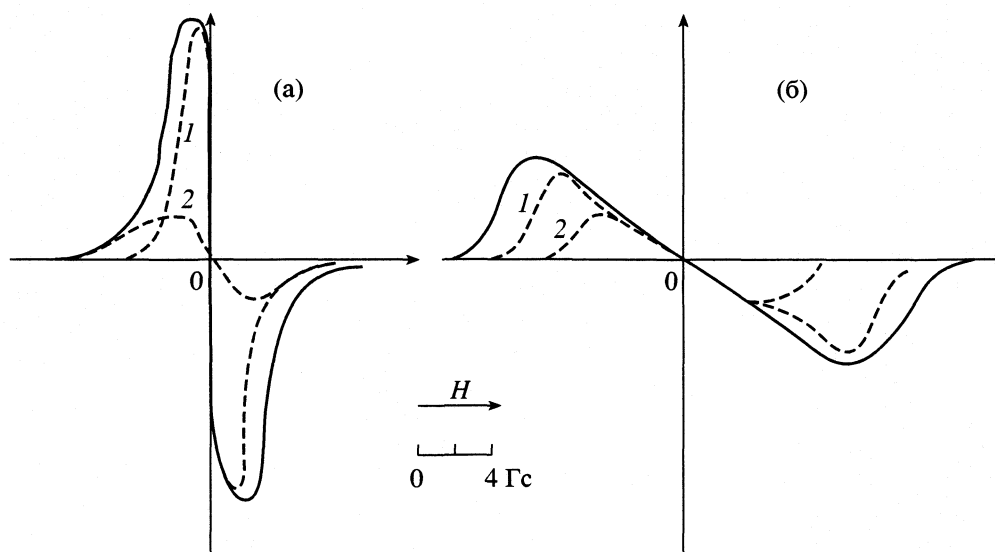


Рис. 1. Спектры ПМР клиноптилолит- (а) и клиноптилолит-морденитсодержащего (б) туфов; 1 и 2 – линии поглощения.

вает на анизотропное вращение молекул воды в центрах адсорбции [1,2].

Спектр клиноптилолит-морденитсодержащего туфа также содержит две линии поглощения, указывающие на две степени свободы молекул воды – вращательной и поступательной, но вследствие сильного уширения линии не разрешаются. Широкие спектры при комнатной температуре характерны для цеолитов с узкими порами типа натролита, анальцима [2], в структуре которых молекулы воды “жестко” закреплены водородными связями. Спектры природных морденита, гейландита представляют собой при комнатной температуре узкие дублеты [3]. Уширение линий может быть связано с несколькими степенями свободы молекул воды [2], однако, в нашем случае причиной уширения может быть также присутствие ферромагнитных примесей [4], не удаленных магнитной сепарацией. Хотя клиноптилолитсодержащий туф тоже содержит ферромагнитные примеси, но ввиду меньшего количества их влияние на уширение линий спектра ПМР слабое.

Значения изомерных сдвигов для высокоспиновых соединений  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в пределах 0.3–0.7 мм/с, для  $\text{Fe}^{2+}$  – от 1.01 до 1.6, а для ферратов – от –0.4 до –0.5 [4]. Мессбауэровский спектр клиноптилолитсодержащего туфа представлен дублетом квадрупольного расщепления ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в высокоспиновом состоянии. Вид спектра и значительная площадь компоненты позволяют предположить наложение дублетов, принадлежащих  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ .

В спектре клиноптилолит-морденитсодержащего туфа наряду с интенсивным дублетом  $\text{Fe}^{3+}$  ( $s = 53\%$ ) и низкоинтенсивным дублетом  $\text{Fe}^{2+}$  ( $s = 2\%$ ), содержится секстет магнитного расщепле-

ния металлического железа ( $s = 45\%$ ). Присутствие в составе данного образца металлического железа может объясняться его “заражением” при дроблении и/или восстановлением окисного железа при образовании цеолитов в природных гидротермальных условиях. Аналогичное восстановление наблюдалось авторами [8] при высокотемпературном синтезе железозамещенных форм цеолитов.

Невысокие значения квадрупольного расщепления в спектрах обоих образцов, принадлежащих ионам трехзарядного железа, свидетельствуют о достаточно симметричном электронном распределении в них. Можно предположить, что ионы трехзарядного железа находятся в позиции M(4) [5] клиноптилолита и представляют собой октаэдрические комплексы, окруженные молекулярно сорбированной водой, которые способны к свободному передвижению. С таким выводом согласуются результаты, полученные нами при спектральном анализе водной вытяжки, о десорбции ионов железа через 10 суток контакта сорбента с водой. По другим данным, полученным методом ЭПР [9], в клиноптилолитсодержащем туфе Холинского месторождения ионы трехзарядного железа локализируются в тетраэдрической позиции, изоморфно замещая структурные катионы кремния и алюминия.

По значениям изомерного сдвига можно судить о координации ионов железа. Большой изомерный сдвиг и большое квадрупольное расщепление характерны для высокоспиновых ионов  $\text{Fe}^{2+}$  [6]. В работе [10] линии в спектрах природного клиноптилолита и морденита с  $\delta = 0.368$  и  $0.334$  мм/с отнесены к ионам трехзарядного иона железа, заменивших ионы кремния в тетраэдрической коор-



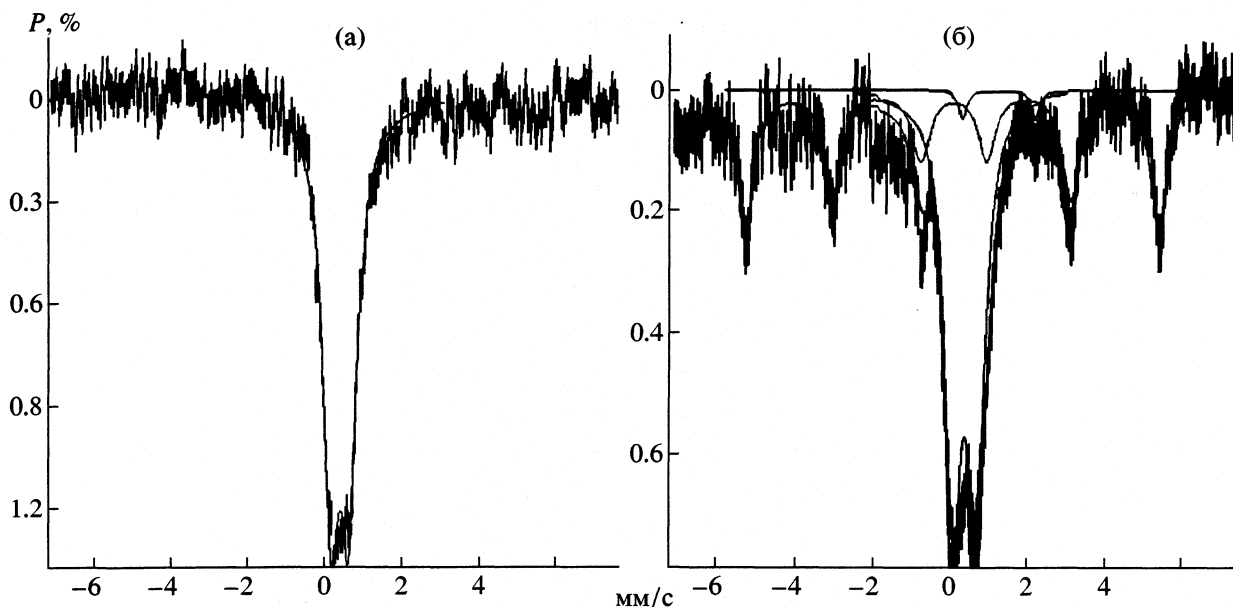


Рис. 2. Спектры ЯГР клиноптилолит- (а) и клиноптилолит-морденитсодержащего (б) туфов.

динации, а линия с  $\delta = 1.144$  мм/с – к ионам двухзарядного железа в октаэдрической координации, компенсирующих избыточный отрицательный заряд каркаса. Согласно [4], изомерный сдвиг  $\text{Fe}^{2+}$  в восьмерной координации равен 1.57 мм/с, в октаэдрической – 1.29–1.49, в тетраэдрической – 1.08–1.25 и в плоском квадрате – 1.01 мм/с. Анализ водной вытяжки показал отсутствие перехода ионов железа из фазы исследуемого образца. Исходя из приведенных данных можно предположить, что  $\text{Fe}^{2+}$  в клиноптилолит-морденитсодержащем туфе находится в тетраэдрической координации, возможно, участвуя в изоморфном замещении ионов алюминия, кремния. Присутствие ионов железа в высокоспиновом состоянии косвенным образом свидетельствует о слабости кристаллических полей исследованных сорбентов.

Спектры ПМР и ЯГР сняты в отделе радиоспектроскопии Института геохимии и физики минералов НАН Украины. Авторы выражают глубокую благодарность А.Н. Калиниченко и В.П. Иванцкому за снятие спектров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филизова. М.: Химия, 1985. 224 с.
2. Габуда С.П., Михайлов Г.М. // Радиоспектроскопия твердого тела. М.: Атомиздат, 1967. С. 146–149.
3. Сендеров Э.Э., Юхневич Г.В., Габуда С.П. // Радиоспектроскопия твердого тела. М.: Атомиздат, 1967. С. 149–154.
4. Радиоспектроскопия слюд и амфиболов / И.В. Матяш, А.М. Калиниченко, А.С. Литовченко и др. Киев.: Наук. думка, 1980. 188 с.
5. Цицишвили Г.В., Бокштейн Б.С., Астахов М.В. и др. Добыча, переработка и применение природных цеолитов: Матер. Всесою. науч.-технич. конф. Горы, 19–21 ноября 1986. Тбилиси: Сакартвело, 1989. С. 85–87.
6. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир, 1981. Т. 2. 456 с.
7. Быков В.Т., Щербатюк Н.Е. // Природные сорбенты. М.: Наука, 1967. С. 156–165.
8. Яцимирский В.К., Пионтковская М.А., Кузьменко Л.С. и др. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 5. С. 1303.
9. Собохова Т.С., Латышева Л.Е., Скорникова С.А. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. Вып. 12. С. 1965.
10. Czako-Nagy I., Vertes A., Czárán E. et al. // J. Radioanal. and Nucl. Chem. Lett. 1988. V. 128. № 1. P. 9.

ДИФфуЗИОННАЯ КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ  
МОНОКРИСТАЛЛОВ ИОДИДА ЦЕЗИЯ В *n*-БУТИЛОВОМ СПИРТЕ

© 2002 г. Е. Б. Лось, Н. В. Куликова, Б. А. Куликов

Восточноукраинский национальный университет, Рубежанский филиал, Луганск

Поступила в редакцию 15.08.2001 г.

Кондуктометрическим и потенциометрическим методами изучена кинетика растворения монокристаллов иодида цезия в *n*-бутиловом спирте при естественной конвекции раствора, вертикальной ориентации поверхности растворения (100) в растворителе и температурах 20, 40, 60 и 80°C. На основании анализа полученных данных сделан вывод о диффузионном механизме процесса, кинетической моделью которого может служить уравнение конвективной диффузии Левича.

Монокристаллы иодида цезия выращивали из расплава препарата квалификации “ос.ч.” методом, приведенным в [1]. Очистку *n*-бутилового спирта марки “ч.д.а.” осуществляли двойной перегонкой в кварцевом дистилляторе. Температура кипения, плотность и электрическая проводимость очищенного спирта соответствовали справочным данным [2, 3].

Образец иодида цезия кубической формы крепили в тефлоновом держателе так, что растворяемая грань (100) была ориентирована в растворителе вертикально. Процесс растворения проводили в условиях естественной конвекции, в 50 мл растворителя при фиксированных температурах 20, 40, 60 и 80°C. Концентрацию раствора в ходе опыта измеряли кондуктометрическим и потенциометрическим методами анализа. Методика измерения скорости растворения приведена в [1, 4].

Кинетические кривые растворения представлены на рис. 1. По начальным прямолинейным участкам кинетических кривых определены значения удельной скорости растворения  $v$  и константы скорости растворения  $k_d$ . Растворимость  $c_n$  кристаллов CsI в *n*-бутиловом спирте при 20, 40, 60 и 80°C определена методом, изложенным в [5].

Наряду с кинетическими исследованиями, проведены измерения электрической проводимости, плотности и вязкости растворов иодида цезия в *n*-бутиловом спирте. Применяемые приборы и точность измерения указанных свойств приведены в работе [5]. Кондуктометрические данные использованы для исследования ассоциации ионов и расчета коэффициентов диффузии иодида цезия в спиртовых растворах.

Величины плотности, вязкости и электрической проводимости насыщенных растворов CsI в *n*-бутиловом спирте применены для расчета средней удельной скорости диффузии  $j$  растворенного вещества от вертикально расположенной в растворителе поверхности кристалла в условиях е-

стественной конвекции по уравнению Левича [6, 7]. Как показано в [4, 8], для диффузионных процессов растворения различия экспериментальных  $v$  и расчетных  $j$  значений удельной скорости растворения находятся в пределах относительной погрешности эксперимента, что может быть использовано для определения лимитирующей стадии исследуемого процесса растворения.

В табл. 1 приведены необходимые для расчета  $j$  физико-химические параметры растворов CsI в *n*-бутиловом спирте, которые устанавливаются в пограничном диффузионном слое растворяемого

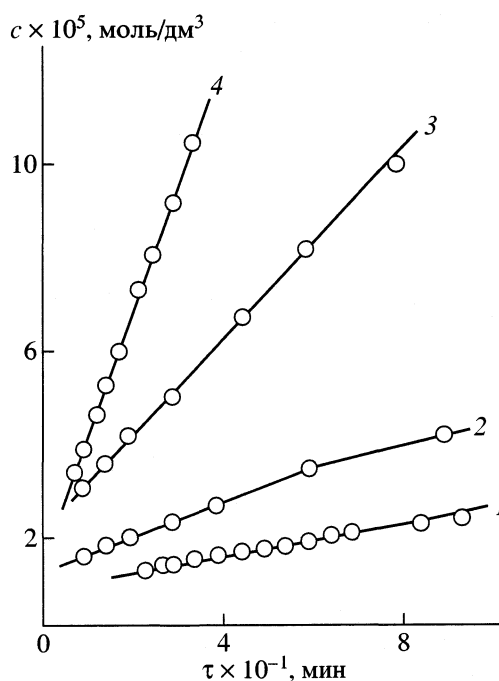


Рис. 1. Кинетические кривые растворения поверхности (100) монокристаллов иодида цезия в *n*-бутиловом спирте: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 80°C.

кристалла. Здесь  $c_n$ ,  $\rho_n$ ,  $\nu_n$  – соответственно концентрация, плотность и кинематическая вязкость насыщенного раствора CsI в *n*-бутиловом спирте при данной температуре. Производная  $(d\rho/dc)_{c=c_n}$  определена по концентрационной зависимости  $\rho$  от  $c$  вблизи концентрации насыщенного раствора (рис. 2). Она одинакова для всех температур [4] и равна  $9.95 \times 10^2$ .

Коэффициенты активности иодида цезия в насыщенных растворах  $f_n$  при различных температурах рассчитаны по уравнению Дебая–Хюккеля [9]. Степень диссоциации ионных пар CsI в насыщенных растворах  $\alpha_n$  определена по концентрационным зависимостям мольной электрической проводимости  $\lambda$  методом, изложенным в [9, 10]. В области исследованных концентраций растворов иодида цезия в *n*-бутиловом спирте  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> наблюдается линейная зависимость  $\lambda^{-1}$  от  $\lambda c$ , характерная для ассоциированных электролитов в соответствии с уравнением Крауса и Брея [9] (рис. 3). На основе этой зависимости методом Шидловского [9] определены величины предельной эквивалентной электрической проводимости  $\lambda^0$  и константы диссоциации  $K_d$  ионных пар CsI при различных температурах.

Полученные значения  $\lambda^0$  и  $K_d$  при 20, 40, 60 и 80°C равны соответственно: 16.7, 27.8, 42.0, 62.5 См см<sup>2</sup>/моль и  $2.04 \times 10^{-4}$ ,  $1.30 \times 10^{-4}$ ,  $6.47 \times 10^{-5}$ ,  $2.82 \times 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Учитывая значения  $K_d$ , концентрации  $c_n$  и коэффициента активности  $f_n$  иодида цезия в насыщенных спиртовых растворах при 20, 40, 60 и 80°C, по уравнению константы диссоциации [10] рассчитали величины степени диссоциации  $\alpha_n$  ионных пар в пограничном диффузионном слое при растворении кристалла.

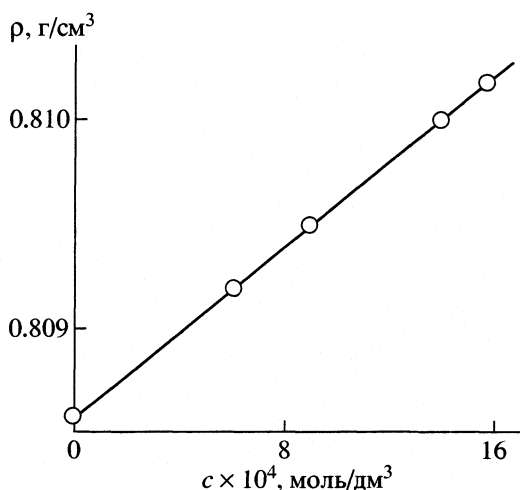


Рис. 2. Зависимость плотности  $\rho$  растворов иодида цезия в *n*-бутиловом спирте от концентрации  $c$  при 20°C.

Таблица 1. Физико-химические свойства насыщенных растворов иодида цезия в *n*-бутиловом спирте

$t, ^\circ\text{C}$	$c_n \times 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	$\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	$\nu_n \times 10^2$ , см <sup>2</sup> /с	$f_n$	$\alpha_n$
20	1.57	0.8102	3.11	0.671	0.412
40	2.63	0.7950	2.29	0.565	0.323
60	4.20	0.7800	1.475	0.436	0.247
80	5.20	0.76415	1.015	0.318	0.206

Полученные значения  $\alpha_n$  (табл. 1) показывают, что в указанном процессе диффузии принимают участие как ионные пары CsI (59–79%), так и ионы Cs<sup>+</sup> и I<sup>-</sup> (41–21%). Поэтому эффективный коэффициент диффузии иодида цезия в насыщенном растворе  $D_a$  рассчитали по уравнению для частично ассоциированного электролита [10]. При этом величины коэффициента диффузии полностью диссоциированного иодида цезия  $D^0$  при 20, 40, 60 и 80°C рассчитаны по уравнению Нернста [10] с использованием предельных эквивалентных электрических проводимостей ионов Cs<sup>+</sup>( $\lambda_{Cs^+}^0$ ) и I<sup>-</sup>( $\lambda_{I^-}^0$ ). Поскольку заряды и радиусы ионов Cs<sup>+</sup> и I<sup>-</sup> близки между собой [11], можно принять, что  $\lambda_{Cs^+}^0 = \lambda_{I^-}^0 = \lambda_{CsI}^0/2$ .

Величины коэффициента диффузии ионных пар CsI в идеальном растворе  $D_{ин}^0$  рассчитаны по уравнению Стокса [10], в котором приняли параметры  $n = 4$  и  $r = 0.387$  нм [11]. В табл. 2 приведены экспериментальные и расчетные кинетические характеристики растворения монокристаллов иодида цезия в *n*-бутиловом спирте. Наряду

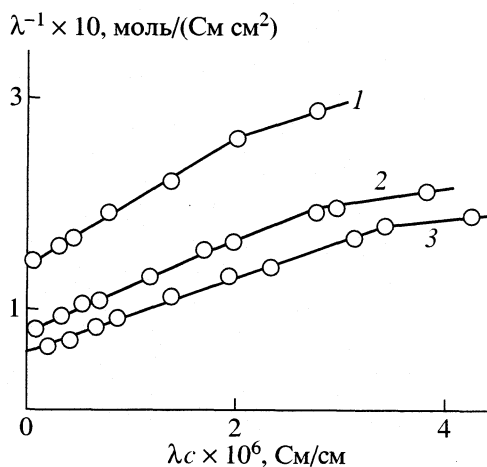


Рис. 3. Зависимости  $\lambda^{-1}$  от  $\lambda c$  для растворов иодида цезия в *n*-бутиловом спирте: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60°C.

**Таблица 2.** Кинетические и диффузионные характеристики процесса растворения монокристаллов иодида цезия в *n*-бутиловом спирте при естественной конвекции раствора

$t, ^\circ\text{C}$	$D \times 10^6, \text{cm}^2/\text{c}$			$h, \text{cm}$	$S, \text{cm}^2$	$v \times 10^{10},$ моль/(см <sup>2</sup> с)	$j \times 10^{10},$ моль/(см <sup>2</sup> с)	$k_d \times 10^4, \text{cm}/\text{c}$
	$D^0$	$D_{\text{ин}}^0$	$D_\alpha$					
20	2.18	2.82	4.215	1.15	1.31	2.50	2.59	1.59
40	3.88	4.99	8.01	1.15	2.00	8.30	8.57	3.16
60	6.25	8.34	14.1	1.15	1.17	26.2	26.7	6.24
80	9.85	13.15	22.9	1.19	1.38	55.6	54.8	10.7

с указанными обозначениями, здесь  $S$  – поверхность растворения,  $h$  – вертикальный размер образца.

Температурные зависимости величин  $v$ ,  $j$ ,  $k_d$ ,  $D_\alpha$  подчиняются уравнению Аррениуса. Соответствующие значения энергии активации равны:  $E_v = 45.0$ ,  $E_j = 45.0$ ,  $E_d = 27.3$ ,  $E_D = 24.3$  кДж/моль. Близость кинетических и диффузионных характеристик  $v$  и  $j$ ,  $E_v$ ,  $E_j$ ,  $E_d$  и  $E_D$  свидетельствует о диффузионном механизме изученного процесса растворения. Лимитирующей стадией процесса растворения кристаллов иодида цезия в *n*-бутиловом спирте в условиях естественной конвекции раствора является конвективная диффузия продуктов растворения – ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{I}^-$ , а также ионных пар  $\text{CsI}$  в диффузионном пограничном слое у поверхности кристалла. Скорость этого процесса может быть рассчитана по уравнению Левича с учетом степени диссоциации ионных пар в насыщенном растворе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куликова Н.В., Нагорная Л.Л., Куликов Б.А., Строилова Т.Л. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 8. С. 2166.
2. Справочник химика в 6-ти т. Изд. 2-е. М., Л.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1963. Т. 1. С. 628, 939.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. М.: Химия, 1967. С. 101.
4. Куликов Б.А., Сабо Н.В. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 5. С. 1185.
5. Лось Е.Б., Куликова Н.В., Куликов Б.А., Суворин В.А. // Там же. 2001. Т. 75. № 9. С. 1586.
6. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд. 2-е. М.: Физматгиз, 1959. С. 140.
7. Кричмар С.И. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 7. С. 1580.
8. Куликов Б.А., Лось Е.Б., Куликова Н.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 2. С. 267.
9. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Изд. 3-е. М.: Химия, 1976. С. 126.
10. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
11. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. С. 67.

КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ

УДК 546.763

ПОЛИЭДРИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ  
СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ФАЗ  $YBa_2Cu_3O_7$ ,  $YBa_2Cu_4O_8$ ,  $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$   
И ЭНТАЛЬПИИ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ

© 2002 г. Л. А. Резницкий

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

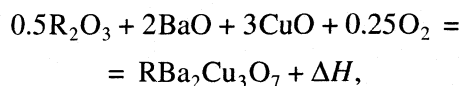
Поступила в редакцию 16.10.2001 г.

Энтальпии образования сверхпроводящих фаз  $YBa_2Cu_3O_7$ ,  $YBa_2Cu_4O_8$  и  $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$  из простых оксидов ( $\Delta H^{ox}$ ) вычислены с использованием энтальпий изменения координации катионов.

Фазовые равновесия в системе Y–Ba–Cu–O и термодинамические свойства сверхпроводящих фаз  $YBa_2Cu_3O_7$  (123),  $YBa_2Cu_4O_8$  (124) и  $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$  (247) исследовались неоднократно. Согласование термодинамических свойств соединений и расчет фазовых равновесий в этой системе проведены в [1] на основе ~100 публикаций. Существенное значение для согласования энтальпий образования соединений и диаграммы состояния имеет выбор ключевых величин – энтальпий образования фаз 123, 124 и 247. Авторы [1, 2] определили энтальпию образования фазы 247 из простых оксидов и кислорода по реакции  $Y_2O_3 + 4Ba + 7CuO + (w/2)O_2 = Y_2Ba_4Cu_7O_{14.916}$ ,  $\Delta H = -222.3 \pm 18.5$  кДж/моль и установили, что величина  $\Delta H = -314.6$  кДж/моль, полученная в [3], не может быть согласована с данными по фазовым равновесиям. Аргументация основана на адекватности величины  $-222.3$  кДж/моль другим экспериментальным свойствам фаз и линиям равновесия на фазовой диаграмме.

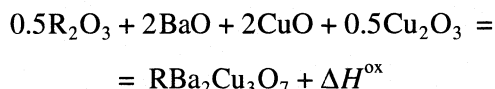
Представляет интерес независимая проверка правильности выбора значения  $\Delta H = -222.3$  кДж/моль для соединения 247, дефектного по кислороду, основанная на полиэдрической модели строения сложных оксидов и энтальпиях изменения координации катионов  $\delta H(M^{n+})$  при образовании из простых оксидов. Многочисленные примеры расчетов  $\Delta H^{ox}$  сложных координационных оксидов, в том числе и ВТСП, приведены в [4].

Энтальпии образования большой группы соединений  $RBa_2Cu_3O_7$  (R – редкоземельные элементы) из оксидов и кислорода, необходимого для окисления одного иона  $Cu^{2+}$  до  $Cu^{3+}$  по уравнению



приведены в [5]. Обработка этих данных с учетом образования  $Cu^{3+}$  была проведена в [6]. Энталь-

пия образования соединений из оксидов по уравнению



аппроксимирована уравнением

$$\Delta H^{ox} = -84.47 + 0.187 \sum \delta H, \text{ кДж/моль [6].}$$

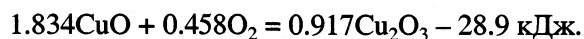
Координационными полиэдрами в 123 являются  $YO_8$ ,  $2BaO_{10}$ ,  $2Cu^{2+}O_5$ ,  $Cu^{3+}O_4$ (кв.),  $\Delta H^{ox} = -109$  кДж/моль. Соединение 124 содержит внедренный слой  $CuO$  с той же квадратной координацией меди, что и в тенорите  $CuO$ ; полиэдрами являются  $YO_8$ ,  $2BaO_{10}$ ,  $2Cu^{2+}O_5$ ,  $Cu^{2+}O_4$ (кв.) и  $Cu^{3+}O_4$ (кв.). Таким образом, в рассматриваемом приближении  $\Delta H^{ox}$  фазы 247 не будет отличаться от  $\Delta H^{ox}$  (123) и составит  $-109$  кДж/моль. Энтальпии изменения к.ч. ( $M^{n+}$ ) при формировании соединений 123 и 124 заимствованы из [4] и приведены в таблице.

Энтальпия образования соединения 247 из оксидов может быть представлена суммой энтальпий образования соединений 123 и 124, т.е.  $\Delta H^{ox}(247) = -218$  кДж/моль. Это значение относится к реакции  $Y_2O_3 + 4BaO + 5.166CuO + 0.917Cu_2O_3 = Y_2Ba_4Cu_7O_{14.916}$  в предположении полиэдрического состава  $2YO_8$ ,  $4BaO$ ,  $4Cu^{2+}O_5$ ,  $1.166Cu^{2+}O_4$ (кв.),  $1.834Cu^{3+}O_4$ (кв.). Чтобы вычислить энтальпию образования фазы 247 из окси-

Энтальпии изменения координации катионов [4]

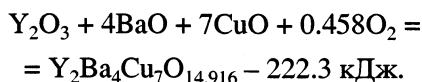
Катион	Изменение к. ч.	$\delta H$ , кДж/моль
$Ba^{2+}$	6 → 10	-120
$Cu^{2+}$	4, кв → 5	17.5
$Y^{3+}$	$6O^{2-} + 2\Box \rightarrow 8$	71

дов и кислорода, необходимо учесть энтальпию окисления

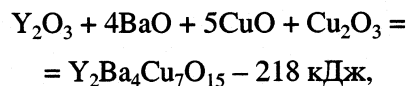


В этом расчете используется оценка  $\Delta_f H(\text{Cu}_2\text{O}_3) = -355 \text{ кДж/моль}$  [4]. Расчетное значение  $\Delta H$  реакции, приведенной в [1],  $\text{Y}_2\text{O}_3 + 4\text{BaO} + 7\text{CuO} + 0.458\text{O}_2 = \text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14.916} - 246.9 \text{ кДж}$ . Это значение близко к экспериментальной величине  $-222.3 \pm 18.5 \text{ кДж/моль}$  [1, 2]. Таким образом, использование приближенного метода расчета энтальпии реакции образования кислороддефицитной фазы 247 из оксидов и кислорода, основанного на величинах  $\delta H(\text{M}^{n+})$ , приводит к неплохому согласию со значением, выбранным в [1, 2], но сильно отличается от величины  $-314.6 \text{ кДж/моль}$  [3].

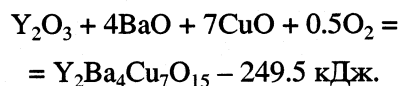
Следует отметить допущенную неточность на стр. 9 автореферата [1] в записи уравнения, определяющего  $\Delta H^{\text{ox}}$  (247) как разность  $\Delta_f H$  (247)  $- 4\Delta_f H(\text{BaO}) - 7\Delta_f H(\text{CuO}) - \Delta_f H(\text{Y}_2\text{O}_3)$ ,  $-$  в уравнении отсутствует член  $(w/2) \text{O}_2$ , необходимый для окисления части  $\text{CuO}$  до  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  ( $1.834\text{CuO}$  до  $1.834\text{CuO}_{1.5}$ ). Определенная экспериментально энтальпия образования кислороддефицитной фазы 247 из оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaO}$  и  $\text{O}_2$  должна быть отнесена к уравнению



Расчетная энтальпия образования фазы 247 ( $2\text{YO}_8$ ,  $4\text{BaO}_{10}$ ,  $4\text{Cu}^{2+}\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4(\text{кв.})$ ,  $2\text{Cu}^{3+}\text{O}_4(\text{кв.})$ ) стехиометрического состава из оксидов по реакции



а энтальпия образования этой фазы из оксидов и кислорода по реакции



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьменко В.В. Согласование термодинамических свойств и расчет некоторых фазовых равновесий в системе иттрий–барий–медь–кислород: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2001.
2. Monayenkova A.S., Popova A.A., Kuzmenko V.V. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1998. V. 30. № 1. P. 81.
3. Matskevich N.I., Popova T.L., Genoud J.Y. // Thermochim. Acta. 1997. V. 292. № 1. P. 9.
4. Резницкий Л.А. Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 2001.
5. Lamberti V.E., Rodrigues M.A., Trybulski J.D. et al. // Chem. Mater. 1997. № 9. P. 932.
6. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 75. № 3. С. 414.

## ВТОРАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ ШКОЛА-СЕМИНАР “ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИИ”

4–7 июня 2001 г. в г. Бирске (Республика Башкортостан) на базе Бирского государственного педагогического института (БирГПИ) прошла Вторая Всероссийская научно-практическая школа-семинар “Обратные задачи химии”. В качестве организаторов выступили Министерство образования РФ, Государственный комитет Республики Башкортостан (РБ) по науке, высшему и среднему профессиональному образованию, Академия наук РБ, Уфимский научный центр (УНЦ) РАН и БирГПИ. В оргкомитет Школы-семинара вошли известные ученые, математики, физики и химики, представляющие Институт органической химии (ИОХ) УНЦ РАН, Московский государственный университет (МГУ), Башкирский государственный университет (БГУ), БирГПИ; председатель оргкомитета конференции (как и в 1999 г.) – академик РАН Юрий Борисович Монаков.

Тематика, связанная с обратными задачами химии, весьма актуальна и очень активно развивается в последние годы. Обратные задачи возникают практически во всех областях естествознания при интерпретации экспериментальных данных и определении на основе эксперимента неких “внутренних” модельных параметров рассматриваемого явления. В число интересных фундаментальных задач химии входят задачи идентификация механизмов сложных химических реакций, определения состава сложных систем, структурных и динамических параметров молекул и т.д.

Разнообразные обратные задачи возникают в структурной химии, при интерпретации данных спектрального эксперимента, в химической кинетике, термодинамике и т.д. Трудности решения подобных задач связаны с недоопределенностью математических задач, недостаточной информативностью измерений, и, как следствие, неединственностью решения и его неустойчивостью по отношению к ошибкам входных данных. Как правило, многие математически формализованные обратные задачи относятся к классу некорректно поставленных задач, и для их решения необходимо применять специальные устойчивые численные методы, основанные на теории регуляризации А.Н. Тихонова. Важная часть решения подобных задач – построение разумной физической модели рассматриваемого явления и адекватной математической модели.

В программе Школы-семинара нашли отражение эти и ряд других актуальных и интересных проблем вычислительной математики, современных математических методов, теории дифференциальных уравнений, теории оптимизации и др., важных для вычислительной химии. Основные подходы к решению обратных задач на основе теории регуляризации А.Н. Тихонова были изложены в докладе профессора А.Г. Яголы (МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет) “Что такое некорректные задачи и как их решать”. Численная реализация регуляризирующих алгоритмов в различных областях физической химии была продемонстрирована в докладах профессора Н.А. Тихонова (МГУ, Физический факультет) на примере обратных задач, возникающих при создании “экологического полицейского” и ведущего научного сотрудника Г.М. Курамшиной (МГУ, Химический факультет) на примере обратной колебательной задачи.

Лекция профессора С.М. Усманова (БирГПИ) была посвящена обратным задачам расчета молекулярно-массового распределения в радикальной полимеризации. В последние годы тесное сотрудничество ученых БирГПИ, БГУ и АН РБ привело к значительным успехам в разработке устойчивых численных методов для решения подобных задач, разработано математическое обеспечение решения таких задач, накоплен значительный опыт анализа конкретных соединений.

Значительная часть лекционной программы была посвящена математическому моделированию полимеризационных процессов. Были представлены результаты исследований, проводимых под руководством академика РАН Ю.Б. Монакова большим коллективом исследователей из ИОХ УНЦ РАН, Охтинского НПО “Пластполимер” (Санкт-Петербург), БирГПИ и БГУ. Лекция профессоров З.М. Сабирова и Ю.Б. Монакова (ИОХ) была посвящена механизмам реконструкции распределения активных центров при полимеризации диенов. В лекции профессора В.П. Будтова (НПО “Пластполимер”) и Н.Н. Сигаевой (ИОХ) приведены результаты исследования каталитической неоднородности лантанидных каталитических систем при полимеризации диенов. Авторы развивают идеи, изложенные в докладах предыдущей школы. Задаче расчета молекулярно-массовых распределений при ионно-координационной полимеризации был посвящен доклад Т.С. Усманова. Анализ проводился на основе эксперимен-

тальных данных, полученных в лаборатории стереорегулярных полимеров ИОХ УНЦ РАН, с использованием метода регуляризации, а также математического обеспечения, созданного в БирГПИ.

Профессором С.И. Спиваком (БГУ) были рассмотрены проблемы информативности кинетических измерений, возникающие при решении задач математического моделирования систем контроля качества катализаторов. Академик АН РБ К.С. Минскер с соавторами (В.П. Берлин (БГУ) и чл.-корр. РАН Ал.Ал. Берлин (ИХФ РАН)) рассмотрели обратные задачи, возникающие при протекании быстрых химических процессов, и проанализировали конкретные результаты совместных исследований, выполненных в ИХФ и БГУ. Доклад профессора Г.Е. Заикова (Институт биохимической физики РАН) был посвящен синтезу и физико-химическим свойствам полимерных нанокомпозитов, получаемых на основе силикатов слоистого типа и являющихся весьма перспективными соединениями для создания новых классов полимерных материалов. Нестандартная задача математического моделирования активного студенческого поведения рассмотрена чл.-корр. АН РБ В.Ш. Шагаповым и проф. М.Г. Хамидуллиным (СтГПИ).

На конференции был представлен также ряд секционных докладов, значительная часть которых посвящена использованию при решении конкретных задач метода регуляризации А.Н. Тихонова. В докладе И.И. Латыпова была рассмотрена проблема нахождения приближенного решения некорректно поставленной задачи с помощью сглаживания входных данных. Э.Д. Шакирьяновым рассмотрены алгоритмы численного реше-

ния обратных задач релаксационной спектроскопии на моделях равномерной и логарифмической дискретизации. А.Р. Набиуллиным представлены результаты применения конкретных регуляризирующих алгоритмов для решения обратной задачи ММР. Доклад Э.Р. Максютковой был посвящен задаче определения параметров для систем кинетических уравнений полимерных процессов.

Следует отметить существенно возросший уровень организации Школы-семинара – участники могли использовать для презентаций результатов проекционный компьютер, прекрасно были изданы сопутствующие материалы – программа и сборники докладов. Помимо напряженной деловой части Школы-семинара организаторы предложили участникам также весьма насыщенную культурную программу, включающую ряд экскурсий по старинному уральскому городу Бирску и его окрестностям. Приятное впечатление у участников конференции оставило посещение различных факультетов Бирского педагогического института, динамично развивающегося в последние годы и, несомненно, являющегося важным культурным, научным и просветительским центром Северо-Запада республики Башкортостан.

Выпущен сборник полных текстов лекций и докладов Школы-семинара. На заключительном заседании было принято решение о проведении следующей 3-й Школы-семинара “Обратные задачи химии” в 2003 году на базе БирГПИ.

*Г.М. Курамшина,  
С.И. Спивак,  
С.М. Усманов*

Сдано в набор 21.11.2001 г.

Подписано к печати 18.03.2002 г.

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 9.4 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 385 экз.

Зак. 5911

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