

Том 76, Номер 12

ISSN 0044-4537
Декабрь 2002



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 76 № 12 2002 Декабрь

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. Полторац, А.Я. Розовский,
Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
Н.Ф. Степанов (*ответственный секретарь*),
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

E-mail: belenkina@mtu-net.ru

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 76, номер 12, 2002

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- О взаимном согласовании термодинамических данных
А. Н. Корнилов, В. А. Титов 2103
- Термодинамическая устойчивость смешанных растворов,
содержащих микрокомпоненты
Д. А. Денисов 2110
- Топологический изоморфизм диагональных разрезов
диаграмм растворимости и плавкости взаимных систем
Н. А. Чарыков, Б. А. Шахматкин, М. В. Чарыкова 2114
- Расчет термодинамических свойств ферритов
редкоземельных элементов,
легированных щелочно-земельными металлами
И. М. Оскембеков, Б. К. Касенов 2126
- Термодинамические характеристики испарения
жидких сплавов железа с оловом
А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева, Е. Х. Шахпазов, Б. М. Могутнов 2129
- Состав продуктов пиролиза органических соединений в пламени
Э. Г. Раков, Лишен Ван, И. С. Ненаглядкин 2137
- Энтальпия растворения GeCl_4 в растворах гидроксида натрия
и стандартная энтальпия образования иона $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$
П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, О. В. Платонычева 2142

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Различия молекулярно-массовых распределений
продуктов синтеза Фишера–Тропша
М. Н. Якубович 2145

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Кислотно-основные свойства аминокислотной кислоты
в водно-изопропанольном растворителе
В. А. Исаева, Н. В. Ганичева, В. А. Шарнин 2151
- Дипольные моменты молекул 2,5-гександиола и 1,2,6-гексантиола
Т. М. Усачева, Н. В. Лифанова, В. И. Журавлев, В. К. Матвеев 2154
- Эмпирическое уравнение растворимости неполярных газов и паров
в концентрированных водно-кислотных и водно-солевых средах
А. И. Луцык, Е. С. Рудаков, А. В. Акопов, В. Н. Мочалин 2160
- Парциальные молярные объемы благородных газов в водных растворах
Е. В. Иванов, Е. Ю. Лебедева, Л. С. Ефремова, В. К. Абросимов 2166
- Структурные свойства концентрированных водных растворов бромидов
и иодида лития при низких температурах
А. А. Грибков, М. В. Федотова, В. Н. Тростин 2172
- Влияние амилозы на константы устойчивости триодидных комплексов
и растворимость иода в водных растворах
А. В. Владимиров, Т. В. Волкова 2181
- Неэмпирические расчеты свойств протонных
комплексов H_5O_2^+ и H_9O_4^+ в триплетном состоянии
в водном растворе
А. А. Тулуб 2185

Пероксидазно-миметический сенсор для определения низких концентраций этанола в водных растворах <i>Л. М. Агамамедова, М. Т. Аббасова, Т. М. Нагиев</i>	2194
Применение степенных функций для описания избыточной энергии Гиббса растворов <i>В. А. Лысенко</i>	2199

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Метод расчета межмолекулярных функций распределения на основе теории RISM <i>Г. С. Дьяконов, А. В. Клинов, А. В. Малыгин, В. В. Никешин</i>	2204
Квантово-химические и электрохимические методы оценки способности дифенилгидразонов бензальдегида к транспорту носителей заряда <i>Е. В. Микубаева, Н. В. Сваровская, Н. С. Коботаева, Е. Е. Сироткина</i>	2212
Эффект экранирования в межатомных взаимодействиях <i>А. М. Долгонос</i>	2216
Донорно-акцепторное взаимодействие в системе сопряженных связей при валентном колебании атомов акцепторной группы <i>А. Н. Исаев, П. П. Шорыгин</i>	2221
Квантово-химический анализ механизма реакции 1,1,5-тригидроперфторпентанола с ϵ -капролактамом <i>Н. А. Сторожакова, Р. Г. Федунов, А. И. Рахимов, Е. Ю. Ефанова</i>	2228

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

К теории поверхностного натяжения жидкости <i>Р. Р. Салем</i>	2232
Кинетика редокс-сорбции в мембранах с учетом внешне- и внутридиффузионного переноса вещества и скорости его химического превращения на двух подвижных границах <i>Т. А. Кравченко, Л. Н. Полянский, Д. В. Конев, В. А. Крысанов, Л. С. Миловская</i>	2240

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Особенности гидратации алифатических аминокислот <i>Д. Л. Котова, О. А. Виноградова, Л. М. Калинина</i>	2247
Кинетика адсорбции β -галактозидазы на силикагеле <i>Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, О. С. Пилипенко</i>	2251
Сорбция паров воды и ацетонитрила сывороточным альбумином человека <i>В. А. Сироткин, Б. Н. Соломонов, Д. А. Файзуллин, В. Д. Федотов</i>	2255

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Диффузия в системах с кооперативным эффектом Яна–Теллера <i>В. Б. Выходец, А. Я. Фишман</i>	2263
Особенности изменения электропроводности льда при постоянном и переменном электрическом токе <i>А. В. Сколунов</i>	2270

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Парциальные термодинамические свойства кислорода в сплавах титана и циркония с малым содержанием переходных металлов и кислорода <i>Р. Ф. Балабаева, И. А. Васильева</i>	2276
Влияние термообработки на активность гопкалита в разложении озона <i>А. В. Завадский, С. Г. Киреев, В. М. Мухин, С. Н. Ткаченко, В. В. Чебыкин, В. Н. Клущин, Д. Э. Тепляков</i>	2278

Стандартная энтальпия образования кристаллического иодида тулия (III) <i>С. А. Лежава, А. С. Монаенкова, В. Ф. Горюшкин</i>	2280
Термодинамические свойства ураносиликата калия <i>Н. В. Карякин, Г. Н. Черноруков, А. С. Бондарева, В. Е. Кортиков</i>	2282
Теплоемкость гидратации децилсульфата натрия в водном растворе <i>В. С. Кузнецов, Н. В. Усольцева, В. В. Быкова, В. П. Жердев, Г. А. Ананьева</i>	2286

Contents

Vol. 76, No. 12, 2002

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- On Bringing Thermodynamic Data in Consistency with Each Other
A. N. Kornilov and V. A. Titov 2103
- The Thermodynamic Stability of Mixed Solutions Containing Microcomponents
D. A. Denisov 2110
- Topological Isomorphism of Diagonal Sections of Solubility
and Meltability Diagrams for Reciprocal Systems
N. A. Charykov, B. A. Shakhmatkin, and M. V. Charykova 2114
- Calculations of the Thermodynamic Properties of Rare-Earth Metal
Ferrites Doped with Alkaline-Earth Metals
I. M. Oskembekov and B. K. Kasenov 2126
- The Thermodynamic Characteristics of Vaporization of Iron–Tin Melts
A. I. Zaitsev, N. E. Zaitseva, E. Kh. Shakhpazov, and B. M. Mogutnov 2129
- The Composition of the Products of Organic Compound Pyrolysis in a Flame
E. G. Rakov, Lishen Van, and I. S. Nenaglyadkin 2137
- The Enthalpy of Solution of GeCl_4 in Solutions of Sodium Hydroxide
and the Standard Enthalpy of Formation of the $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$ Ion
P. N. Vorob'ev, N. G. Dmitrieva, and O. V. Platonycheva 2142
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Properties of Molecular Weight Distributions
of Fischer–Tropsch Synthesis Products
M. N. Yakubovich 2145
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- The Acid-Base Properties of Aminoacetic Acid in Water–Isopropanol Solvents
V. A. Isaeva, N. V. Ganicheva, and V. A. Sharnin 2151
- Dipole Moments of the 2,5-Hexanediol and 1,2,6-Hexanetriol Molecules
T. M. Usacheva, N. V. Lifanova, V. I. Zhuravlev, and V. K. Matveev 2154
- An empirical Equation for the Solubility of Nonpolar Gases
and Vapors in Concentrated Water–Acid and Water–Salt Solutions
A. I. Lutsyk, E. S. Rudakov, A. V. Akopov, and V. N. Mochalin 2160
- The Partial Molar Volumes of Rare Gases in Aqueous Solutions
E. V. Ivanov, E. Yu. Lebedeva, L. S. Efremova, and V. K. Abrosimov 2166
- The Structural Properties of Concentrated Aqueous Solutions
of Lithium Bromide and Iodide at Low Temperatures
A. A. Gribkov, M. V. Fedotova, and V. N. Trostin 2172
- The Influence of Amylose on the Stability Constants of Triiodide Complexes
and the Solubility of Iodine in Aqueous Solutions
A. V. Vladimirov and T. V. Volkova 2181
- Ab Initio* Calculations of the Properties of the Triplet-State
 H_3O_2^+ and H_3O_4^+ Proton Complexes in Aqueous Solutions
A. A. Tulub 2185

Peroxidase Mimetic Sensor for the Determination of Low Concentrations of Ethanol in Aqueous Solutions <i>L. M. Agamamedova, M. T. Abbasova, and T. M. Nagiev</i>	2194
The Use of Power Functions to Describe the Excess Gibbs Energy of Solutions <i>V. A. Lysenko</i>	2199

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

A Method of Calculating Molecular Distribution Functions on a Basis of the RISM Theory <i>G. S. D'yakonov, A. V. Klinov, A. V. Malygin, and V. V. Nikeshin</i>	2204
Quantum-Chemical and Electrochemical Methods for Estimating the Ability of Benzaldehyde Diphenylhydrazones to Transport Charge Carriers <i>E. V. Mikubaeva, N. V. Svarovskaya, N. S. Kobotaeva, and E. E. Sirotkina</i>	2212
The Screening Effect in Interatomic Interactions <i>A. M. Dolgonosov</i>	2216
Donor–Acceptor Interaction in a System of Conjugated Bonds in Stretching Vibrations of Acceptor Group Atoms: Electron Density Migration along Atomic Chains of Deformation of Atomic Orbitals? <i>A. N. Isaev and P. P. Shorygin</i>	2221
A Quantum-Chemical Analysis of the Mechanism of the Reaction between 1,1,5-Trihydroperfluoropentanol and ϵ -Caprolactam <i>N. A. Storozhakova, R. G. Fedunov, A. I. Rakhimov, and E. Yu. Efanova</i>	2228

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

On the Theory of Surface Tension of Liquids <i>R. R. Salem</i>	2232
Kinetics of Redox Sorption in Membranes with External and Internal Diffusion Mass Transfer of a Substance and the Rate of Its Chemical Transformation at Two Immobile Boundaries <i>T. A. Kravchenko, L. N. Polyanskii, D. V. Konev, V. A. Krysanov, and L. S. Milovskaya</i>	2240

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Specific Features of Hydration of Aliphatic Amino Acids <i>D. L. Kotova, O. A. Vinogradova, and L. M. Kalinina</i>	2247
Kinetics of Adsorption of β -Galactosidase on Silica Gel <i>E. S. Chukhrai, L. F. Atyaksheva, O. M. Poltorak, and O. S. Pilipenko</i>	2251
Sorption of Water Vapor and Acetonitrile by Human Serum Albumin <i>V. A. Sirotkin, B. N. Solomonov, D. A. Faizullin and V. D. Fedotov</i>	2255

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Diffusion in Systems with Cooperative Jahn–Teller Effect <i>V. B. Vykhodets and A. Ya. Fishman</i>	2263
Measurements of the ac and dc Current Conductivity of Ice <i>A. V. Skolunov</i>	2270

SHORT COMMUNICATIONS

Partial Thermodynamic Properties of Oxygen in Titanium and Zirconium Alloys Doped with Small Amounts of Transition Metals and Oxygen <i>R. F. Balabaeva and I. A. Vasil'eva</i>	2276
Effect of Thermal Treatment on the Activity of Hopcalite in Ozone Decomposition <i>A. V. Zavadski, S. G. Kireev, V. M. Mukhin, S. N. Tkachenko, V. V. Chebykin, V. N. Klushin, and D. E. Teplyakov</i>	2278

Standard Enthalpy of Formation of Crystalline Thulium(III) Iodide	
<i>S. A. Lezhava, A. S. Monaenkova, and V. F. Goryushkin</i>	2280
Thermodynamic Properties of Potassium Uranosilicate	
<i>N. V. Karyakin, G. N. Chernorukov, A. S. Bondareva, and V. E. Kortikov</i>	2282
Heat Capacity of Hydration of Sodium Decylsulfate in Aqueous Solutions	
<i>V. S. Kuznetsov, N. V. Usol'tseva, V. V. Bykova, V. P. Zherdev, and G. A. Anan'eva</i>	2286

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

О ВЗАИМНОМ СОГЛАСОВАНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

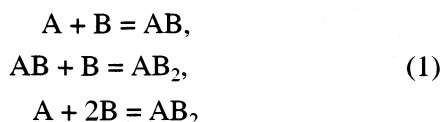
© 2002 г. А. Н. Корнилов, В. А. Титов

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

Поступила в редакцию 20.12.2001 г.

Проведено обобщение аппарата теории уравнивания так, чтобы сделать возможным его использование для обработки термодинамических данных. Созданы критерии внутреннего согласия исходных массивов экспериментальных данных. Предложен метод расчета взаимносогласованных значений термодинамических функций вместе с их дисперсиями, исходя из экспериментальных данных, которые заведомо закоррелированы.

Общая постановка задачи взаимного согласования термодинамических данных требует рассмотрения многих вопросов и неоднократно обсуждалась в литературе, в частности, в фундаментальном труде [1]. В данной работе мы анализируем частный аспект этой проблемы, которому до сих пор не уделялось достаточного внимания. Постановку задачи легче всего прояснить на простом модельном примере. Пусть для трех приведенных ниже реакций



из эксперимента известны: изменения термодинамических функций $\Delta_r H_n^\circ$ и $\Delta_r G_n^\circ$ при некоторых температурах (n – номер реакции) и температурная зависимость теплоемкости участников реакций. Предполагается, что данные по теплоемкости дают возможность вычисления абсолютных энтропий для реагентов и, следовательно, изменения энтропий в реакциях ($\Delta_r S_n^\circ$). Предполагается также, что дисперсии всех приведенных величин известны (процедура расчета дисперсии для $\Delta_r S_n^\circ$ рассматривалась в [2, 3]). Поскольку из трех приведенных реакций независимыми являются только две, то значения $\Delta_r H_n^\circ$, $\Delta_r G_n^\circ$ и $\Delta_r S_n^\circ$ при произвольной, но фиксированной температуре должны удовлетворять очевидным уравнениям связи:

$$\Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ - \Delta_r H_3^\circ = 0, \quad (2)$$

$$\Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_3^\circ = 0, \quad (3)$$

$$\Delta_r G_n^\circ + T \Delta_r S_n^\circ - \Delta_r H_n^\circ = 0, \quad (\text{при } n = 1, 2, 3). \quad (4)$$

Разумеется, эти уравнения могли бы выполняться точно только при подстановке в них неизвестных точных (в смысле теории ошибок) значений термодинамических функций, а при подстановке экспериментальных значений они могут выполнять-

ся лишь приближенно. В связи с этим возникает ряд вопросов: 1. Как построить критерии согласия, с помощью которых можно определить допустимые предельные значения невязок в (2–4) при подстановке в них исходных экспериментальных данных, или, другими словами, как убедиться в их непротиворечивости? 2. Если установлена непротиворечивость исходных данных, то как найти оптимальные оценки $\Delta_r \tilde{H}_n^\circ$, $\Delta_r \tilde{G}_n^\circ$ и $\Delta_r \tilde{S}_n^\circ$, для которых соотношения (2–4) выполнялись бы точно? 3. Как вычислить дисперсии для $\Delta_r \tilde{H}_n^\circ$, $\Delta_r \tilde{G}_n^\circ$ и $\Delta_r \tilde{S}_n^\circ$? 4. Очевидно, что искомые оценки можно найти сначала для любых двух реакций, так как для оставшейся их можно найти из (2–4). Существует ли оптимальный выбор базисных реакций? 5. Какой аппарат математической статистики позволяет дать наиболее полный ответ на все эти вопросы?

Если обратиться к литературе, то окажется, что сформулированная задача в полном объеме разрешима в рамках теории уравнивания. Последняя подробно, с привлечением необходимых сведений из математической статистики, теории вероятностей и матричного аппарата линейной алгебры, изложена в [4] (термина “теория уравнивания” в [4] нет, но его использование оказалось очень удобным). Аппарат, излагаемый в [4] и предназначенный для обработки геодезических данных, при переходе к термодинамическим данным необходимо несколько дополнить и модифицировать. Прежде всего в [4] не рассматривается вопрос о критериях согласия (по причинам, которые станут ясными из дальнейшего изложения). Кроме того используемый в [4] аппарат предполагает, что исходные данные независимы. Однако, если иметь в виду термодинамические данные, то данное условие, как правило, не выполнено; эта сторона обсуждаемого вопроса анализировалась ранее в [5]. Добавим, что проблема оптимального выбора базисных реакций поставлена в [6]. Изложение обобщенной должным образом теории уравнивания, при котором, в частности,

находят разрешение вопросы, поднятые в работах [5, 6], составляет предмет настоящей работы.

В модельном примере не использовались термодинамические величины, рассчитываемые из статистических сумм. Для таких величин дисперсии не известны, и поэтому включение их в набор исходных данных представляет собой задачу, требующую отдельного рассмотрения. Соответственно, полное изложение задачи взаимного согласования разбито на две статьи: в данной работе набор исходных данных содержит только величины с известными дисперсиями; в [7] анализируются вопросы, связанные с включением в набор исходных данных таких величин, для которых дисперсии не известны.

Набор исходных данных может быть не только комплектным, как в модельном примере, но также избыточным (например, значения $\Delta_r H^\circ$ для какой-либо из реакций измерены не при одной, а при нескольких температурах) или некомплектным (например, полностью или частично отсутствуют данные по $\Delta_r G^\circ$). Оказалось удобным рассмотреть сначала весь круг поднятых выше вопросов для комплектного набора исходных данных, а необходимые уточнения для избыточного или некомплектного набора отложить до второй статьи.

Построение аккуратных критериев согласия основано на использовании двух приемов: 1. на разбиении исходного набора данных на взаимнонезависимые массивы и 2. на учете взаимной закоррелированности интегралов, выражающих температурную зависимость разных термодинамических функций, возникающую из-за того, что эти интегралы вычисляются с использованием одних и тех же данных по теплоемкости. Такой учет осуществляется исчерпывающим образом, если определять дисперсию не для каждого из интегралов по отдельности, а вычислять ее непосредственно для той их линейной комбинации, которая присутствует в конкретном уравнении связи.

Введем обозначения T_{nH} и T_{nG} – температуры, при которых измерялись экспериментальные значения $\Delta_r H_n^\circ$ и $\Delta_r G_n^\circ$. Рассмотрим частный случай $T_{nH} = T_{nG} = T'$ (при фиксированном n). Величину $\Delta_r S_n^\circ(T')$ можно рассчитать не только по III закону

$$\Delta_r S_n^\circ(T')_{III} = \int_0^{T'} (\Delta C_p/T) dT, \quad (5)$$

но и по II закону термодинамики

$$\Delta_r S_n^\circ(T')_{II} = \{\Delta_r G^\circ(T') - \Delta_r H^\circ(T')\}/T'. \quad (6)$$

Эти оценки энтропии независимы, т.к. вычисляются по взаимно непересекающимся массивам: данные по теплоемкости – первый массив и данные по $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ – второй. Разность этих двух оценок дает уравнение (4), деленное на T' , причем

в его левой части стоят только независимые величины с известными дисперсиями. Здесь критерий согласия очевиден: например, удвоенный квадратный корень из суммы дисперсий всех величин. Если равенство $T_{nH} = T_{nG} = T'$ выполнено при всех n , то точно также строится критерий согласия для (2) и (3), так как и там в левой части стоят независимые величины с известными дисперсиями. Правда, для всех рассмотренных критериев принимается условие $T = T'$ и остается неясным, как обстоит дело при произвольной температуре T . Ответ на этот вопрос мы получим позже.

Если равенство всех T_{nH} и T_{nG} не выполнено, то возможность разбиения на взаимнонезависимые массивы не столь очевидна, но тоже возможна при некоторых дополнительных допущениях, которые мы и рассмотрим.

Типична картина, когда исходные данные по $\Delta_r H_n^\circ$ и $\Delta_r G_n^\circ$ относятся к ограниченному высокотемпературному отрезку, например от 300 до 1500 К. Дополнительно примем, что исходные данные по теплоемкости обработаны посредством кусочной аппроксимации [2, 3] причем последний участок для всех веществ начинается от 300 К; предыдущие участки использовались для вычисления значений $\Delta_r S_n^\circ(300)_{III}$. Выше 300 К при произвольной температуре величину $\Delta_r S_n^\circ(T)$ можно вычислить двумя способами:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_n^\circ(T)_{III} &= \Delta_r S_n^\circ(300)_{III} + \int_{300}^T (\Delta C_p/T) dT, \quad (7) \\ \Delta_r S_n^\circ(T)_{II} &= \\ &= \left\{ \left[\Delta_r H^\circ(T_{nH}) + \int_{T_{nH}}^{T_{nG}} (\Delta C_p)_n dT \right] - \Delta_r G^\circ(T_{nG}) \right\} / T_{nG} + \\ &+ \int_{T_{nG}}^T (\Delta C_p/T) dT. \quad (8) \end{aligned}$$

Как и ранее разность двух оценок энтропии позволяет записать конкретный вид уравнения (4), поделенного на T :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(T_{nG})/T_{nG} - \Delta_r H^\circ(T_{nH})/T_{nG} + \\ + \Delta_r S_n^\circ(300)_{III} + \delta s_n = 0, \quad (9) \end{aligned}$$

$$\text{где } \delta s_n = \int_{300}^{T_{nG}} (\Delta C_p/T)_n dT - T_{nG}^{-1} \int_{T_{nH}}^{T_{nG}} (\Delta C_p)_n dT.$$

В левой части уравнения (9) стоят только независимые величины с известными дисперсиями, так что построение критерия согласия не встречает трудностей. Определение дисперсии для величин типа δs_n – линейных комбинаций интегра-

лов – обсуждалось в [2, 3]; конкретная реализация такой процедуры дополнительно обсуждается в конце статьи. Очевидно, как происходит разбиение исходных данных на два взаимнонезависимых массива: результаты измерения низкотемпературной теплоемкости ниже 300 К – первый массив и экспериментальные данные по $\Delta_r H_n^\circ(T_{nH})$, $\Delta_r G_n^\circ(T_{nG})$ и результаты измерения теплоемкости выше 300 К – второй. Величина δs_n зависит только от значений T_{nH} и T_{nG} и не зависит от выбора температуры T , при которой сравниваются две оценки энтропии $\Delta_r S_n^\circ(T)_{II}$ и $\Delta_r S_n^\circ(T)_{III}$. В частности, при $T_{nH} = T_{nG} = T$ уравнение (9) дает предыдущий критерий как частный случай. Независимость двух последних членов в (9) обеспечивалась использованием кусочной аппроксимации для обработки данных по теплоемкости. Разумеется, этого можно достичь и при других способах обработки, например, с помощью сплайнов.

Рассмотрим теперь, как модифицируются другие критерии согласия. Сначала предварительное замечание. Вместо (3) можно рассмотреть и разность уравнений (3) и (2), поделенную на T :

$$\Delta_r S_1^\circ(T)_{II} + \Delta_r S_2^\circ(T)_{II} - \Delta_r S_3^\circ(T)_{II} = 0. \quad (10)$$

В частном примере необходимо было принимать $T = T'$, от чего мы теперь откажемся; а замена (3) на (10) удобна, т.к. аналитический вид температурной зависимости энтропии предельно прост.

Запишем тождество, справедливое при произвольной температуре T :

$$(\Delta C_p)_1 + (\Delta C_p)_2 - (\Delta C_p)_3 \equiv 0. \quad (11)$$

Индексы 1, 2 и 3 в (11) задают номера реакций. Заметим, что в отличие от (2–4) тождество (11) выполняется точно и для экспериментальных величин. По этой причине равенство, аналогичное (10), но записанное для экспериментальных величин $\Delta_r S_n^\circ(T)_{III}$, выполняется точно и для него критерий согласия не нужен (что справедливо до тех пор, пока величины $(\Delta C_p)_n$ не определяются экспериментально непосредственно сами, но вычисляются из данных по C_p).

Присвоим веществам А, В, АВ и АВ₂ номер m , равный соответственно 1, 2, 3 и 4. Введем обозначения:

$$h_m(a, b) = \int_a^b C_{p,m} dT, \quad (12)$$

$$s_m(a, b, c, d, e, f) = \int_a^b (C_p/T)_m dT + d^{-1} \int_c^d C_{p,m} dT - f^{-1} \int_e^f C_{p,m} dT. \quad (13)$$

С использованием (2), (10), (11) и соотношений, выражающих температурную зависимость $\Delta_r H_n^\circ(T)$ и $\Delta_r S_n^\circ(T)$, искомые критерии согласия можно получить в виде:

$$\Delta_r H_1^\circ(T_{1H}) + \Delta_r H_2^\circ(T_{2H}) - \Delta_r H_3^\circ(T_{3H}) + \delta H = 0, \quad (14)$$

где

$$\delta H = h_1(T_{3H}, T_{1H}) + h_2(T_{3H}, T_{1H}) + h_2(T_{3H}, T_{2H}) + h_3(T_{1H}, T_{2H}) + h_4(T_{2H}, T_{3H}),$$

и

$$\Delta \hat{S}_1 + \Delta \hat{S}_2 - \Delta \hat{S}_3 + \delta S = 0, \quad (15)$$

где $\Delta \hat{S}_n = \{\Delta_r H_n^\circ(T_{nH}) - \Delta_r G_n^\circ(T_{nG})\}/T_{nG}$ и

$$\begin{aligned} \delta S = & s_1(T_{3G}, T_{1G}, T_{3H}, T_{3G}, T_{1H}, T_{1G}) + \\ & + s_2(T_{3G}, T_{1G}, T_{3H}, T_{3G}, T_{1H}, T_{1G}) + \\ & + s_2(T_{3G}, T_{2G}, T_{3H}, T_{3G}, T_{2H}, T_{2G}) + \\ & + s_3(T_{1G}, T_{2G}, T_{1H}, T_{1G}, T_{2H}, T_{2G}) + \\ & + s_4(T_{2G}, T_{3G}, T_{2H}, T_{2G}, T_{3H}, T_{3G}). \end{aligned}$$

В (14) и (15) слева стоят только независимые величины с известными дисперсиями; о вычислении дисперсий для δH и δS можно только повторить то, что было отмечено выше относительно δs_n . Численная величина δH зависит только от трех значений T_{nH} ; если все они одинаковы, то δH обращается в ноль. Все аналогично для δS , но эта величина зависит еще от трех значений T_{nG} . Если имеет место равенство $T_{nH} = T_{nG} = T'$ при всех n , то величина δS становится равной нулю.

Отметим, что выше 300 К очень часто известны результаты измерения не истинной теплоемкости C_p , а теплосодержания $\Delta H_{298}^T \equiv \int_{298}^T C_p dT$.

В приведенных выше соображениях это ничего не изменяет по существу (вычислительные детали см. [2, 3]). Может случиться, что на отрезке [300 К, 1500 К] одного участка для обработки данных по теплоемкости посредством метода кусочной аппроксимации окажется недостаточно, разбиение на два участка не приведет к большим трудностям для использования рассмотренной выше схемы обработки данных.

Перейдем к изложению теории уравнивания. Пусть в модельном примере задан комплектный набор данных и выполнено условие $T_{nH} = T_{nG} = T'$ (при всех n). Здесь для согласования можно использовать непосредственно тот аппарат теории уравнивания, который рассматривается в [4], если принять $T = T'$ (как проводить расчеты при других температурах, мы рассмотрим ниже). Этот аппарат содержит два подхода: метод уравнивания по элементам и метод коррелят. Для наших целей

удобнее второй (при изложении метода коррелят сохранены обозначения оригинала [4]).

Исходная задача формулируется так. Имеются величины y_1, \dots, y_N , на которые наложено q связей:

$$x_{j0} + y_1 x_{j1} + \dots + y_N x_{jN} = 0, \quad (j = 1, 2, \dots, q), \quad (16)$$

где x_{j0}, \dots, x_{jN} – известные числа. Или в матричной форме:

$$X_0 + XY = 0. \quad (17)$$

Неизвестные y_i ($i = 1, 2, \dots, N$) измерялись экспериментально и были получены значения l_i ; последние считаются независимыми и нормально распределенными: $l_i \in N\{y_i, \sigma^2(l_i)\}$. При подстановке значений l_i в (16) последние выполняются лишь приближенно. Как найти такие оценки \tilde{l}_i , для которых (16) будут выполняться точно, и как найти дисперсии $\sigma^2(\tilde{l}_i)$? Будем считать, что вектор \mathbf{L} (его компоненты – значения l_i) и вектор \mathbf{Y} (его компоненты – значения y_i) связаны соотношением:

$$\mathbf{L} + \mathbf{V} = \mathbf{Y}, \quad (18)$$

т.е. вектор \mathbf{V} задает поправки к экспериментальным значениям, которые переводят их в истинные; соответственно вектор $\tilde{\mathbf{V}}$ задает оценки таких поправок:

$$\mathbf{L} + \tilde{\mathbf{V}} = \tilde{\mathbf{L}}. \quad (19)$$

Положим еще, что:

$$\mathbf{X}_0 + \mathbf{X}\mathbf{L} = \mathbf{M}, \quad (20)$$

тогда

$$\mathbf{M} + \mathbf{X}\mathbf{V} = 0. \quad (21)$$

Если ввести q множителей k_1, k_2, \dots, k_q , которые называются коррелятами, то запись функции Лагранжа (Ψ) для взвешенной суммы квадратов отклонений, $\mathbf{V}^T \mathbf{P} \mathbf{V}$, имеет вид:

$$\Psi = \mathbf{V}^T \mathbf{P} \mathbf{V} - \mathbf{K}^T (\mathbf{M} + \mathbf{X}\mathbf{V}), \quad (22)$$

$$\mathbf{K}^T = \|k_1, k_2, \dots, k_q\|,$$

где \mathbf{P} – матрица весов для исходных данных l_i ; она – диагональна, поскольку эти величины независимы. Минимум функции Ψ достигается при условии:

$$\mathbf{V}^T \mathbf{P} - \mathbf{K}^T \mathbf{X} = 0. \quad (23)$$

Из (21) и (23) следует:

$$\mathbf{K} = -\mathbf{G}^{-1} \mathbf{M}, \quad \text{где } \mathbf{G} = \mathbf{X} \mathbf{P}^{-1} \mathbf{X}^T \quad (24)$$

и тогда окончательно для $\tilde{\mathbf{V}}$ имеем:

$$\mathbf{V} = \tilde{\mathbf{V}} = \mathbf{P}^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{K}, \quad (25)$$

Запись $\mathbf{V} = \tilde{\mathbf{V}}$ означает, что среди всех возможных значений \mathbf{V} ищем такое, которое обеспечивает условный минимум Ψ . После того, как вектор $\tilde{\mathbf{V}}$ найден, искомый вектор $\tilde{\mathbf{L}}$ определяется по (19). Корреляционная матрица вектора $\tilde{\mathbf{L}}$ (его компоненты – значения \tilde{l}_i) имеет вид:

$$\mathbf{B}_{\tilde{\mathbf{L}}} = \sigma^2 (\mathbf{P}^{-1} - \mathbf{P}^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{G}^{-1} \mathbf{X} \mathbf{P}^{-1}). \quad (26)$$

Из последней формулы для дисперсии $\sigma^2(\tilde{l}_i)$, по определению, следует соотношение:

$$\sigma^2(\tilde{l}_i) = \sigma^2 \{ (\mathbf{P}^{-1} - \mathbf{P}^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{G}^{-1} \mathbf{X} \mathbf{P}^{-1}) \}_{ii}, \quad (27)$$

где множитель при σ^2 в правой части есть диагональный элемент матрицы, стоящей в фигурных скобках.

Поскольку нас будут интересовать также дисперсии для линейных комбинаций из компонент вектора $\tilde{\mathbf{L}}$:

$$\tilde{y} = h_1 \tilde{l}_1 + \dots + h_N \tilde{l}_N = [h \tilde{\mathbf{L}}], \quad (28)$$

то приведем формулу для дисперсии $\sigma^2(\tilde{y})$:

$$\sigma^2(\tilde{y}) = \mathbf{H} \mathbf{B}_{\tilde{\mathbf{L}}} \mathbf{H}^T = \sigma^2 \mathbf{H} (\mathbf{P}^{-1} - \mathbf{P}^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{G}^{-1} \mathbf{X} \mathbf{P}^{-1}) \mathbf{H}^T, \quad (29)$$

где $\mathbf{H} = \|h_1, \dots, h_N\|$.

При практическом использовании вышеизложенного аппарата следует различать два способа задания дисперсии σ^2 , которая входит в формулы (26–29): 1) дисперсии исходных данных, $\sigma^2(l_i)$, априорно известны, тогда веса этих данных можно задавать как $\sigma^2/\sigma^2(l_i)$ и считать дисперсию σ^2 равной размерной единице (здесь предполагается, что все l_i имеют одинаковую размерность); 2) дисперсии исходных данных априорно не известны (заданы только их веса), тогда для дисперсии σ^2 следует искать оценку, s^2 , согласно формуле:

$$s^2 = [p \tilde{\mathbf{v}} \tilde{\mathbf{v}}] / q, \quad (30)$$

здесь взвешенная сумма квадратов отклонений, $[p \tilde{\mathbf{v}} \tilde{\mathbf{v}}]$, записана в гауссовских обозначениях; q имеет тот же смысл, что и выше. При обработке геодезических данных в [4] использовался второй способ и, соответственно, не имела смысла постановка вопроса о критериях согласия для исходных данных: без дисперсий $\sigma^2(l_i)$ невозможно оценить предельные значения невязок в уравнениях связи.

В нашем модельном примере за компоненты вектора \mathbf{L} принимаем экспериментально измеренные значения изменений термодинамических функций в реакциях, например, l_1, l_2, l_3 – изменения энтальпии, l_4, l_5, l_6 – изменения энергии Гиббса. Поскольку изменения энтропии в реакциях, вычисляемые из данных по теплоемкости, нельзя считать независимыми, то вместо них сле-

дует использовать величины абсолютных энтропий веществ участников реакций причем каждое из этих значений следует домножить на температуру T , при которой проводится расчет.

Таким образом, определены еще четыре компоненты l_7, l_8, l_9, l_{10} причем так, что все компоненты вектора \mathbf{L} имеют одинаковую размерность. Дисперсии всех компонент, $\sigma^2(l_i)$, заданы. При составлении системы уравнений (16) следует использовать только линейнонезависимые из (2)–(4); в данном примере удобно опустить (3). Следовательно, определены вектор \mathbf{X}_0 и матрица \mathbf{X} , а с использованием (20) и вектор \mathbf{M} . При вычислении элементов матрицы весов \mathbf{P} принимаем $p_{ii} = \sigma^2/\sigma^2(l_i)$ и $p_{ij} = 0$ при $i \neq j$, считая величину σ^2 равной размерной единице. Далее последовательно определяются матрица \mathbf{G} , вектор коррелят \mathbf{K} , вектор $\tilde{\mathbf{V}}$ и, наконец, вектор $\tilde{\mathbf{L}}$. Численные значения $\Delta_r \tilde{H}_n^\circ$, $\Delta_r \tilde{G}_n^\circ$ для всех трех реакций определяются как компоненты вектора $\tilde{\mathbf{L}}$; дисперсии этих значений – как диагональные элементы корреляционной матрицы $\mathbf{B}_{\tilde{\mathbf{L}}}$. Численные значения $\Delta_r \tilde{S}_n^\circ$ определяются как линейные комбинации компонент $\tilde{l}_7, \tilde{l}_8, \tilde{l}_9, \tilde{l}_{10}$, а их дисперсии – по (29).

Теперь о свойствах полученного решения. Поскольку на исходные N переменных накладываются q связей, то не все u_i линейно независимы. Поэтому в нашей задаче можно было пойти двумя путями: оставить все переменные, но наложить на них связи и искать условный минимум суммы квадратов отклонений (это и есть метод коррелят), либо оставить $N - q$ переменных и искать абсолютный минимум той же функции (метод уравнивания по элементам). Поскольку решение единственно (в [4] дан обстоятельный анализ этого вопроса), то оба способа дают одинаковые конечные результаты. Мы выбрали метод коррелят из соображений практического удобства: все интересующие нас величины – компоненты вектора $\tilde{\mathbf{L}}$ и их дисперсии – определяются сразу. Метод уравнивания по элементам такой возможности не дает. Но сказанное выше принципиально важно в другом отношении: коль скоро от выбора базиса в рассматриваемой задаче ничего не зависит, то оптимального выбора базиса не существует и дисперсии $\sigma^2(\tilde{l}_i)$ определяются единственным образом независимо от его выбора.

Однако, иллюзия проблемы “оптимального базиса” может принимать весьма изощренные формы, в чем мы сейчас убедимся. Чтобы освободиться от усложняющих деталей, дополнительно упростим наш модельный пример. Примем, что в качестве исходных данных имеются только (вме-

сте с их дисперсиями) три экспериментальных значения $(\Delta H_r^\circ)_n$, которые, как и выше, будем обозначать l_1, l_2, l_3 . После согласования по описанной выше процедуре (уравнение связи имело вид: $y_1 + y_2 - y_3 = 0$) были получены оценки $\tilde{l}_1, \tilde{l}_2, \tilde{l}_3$ вместе с их дисперсиями. Пусть теперь нам необходимо по этим данным найти оценку ΔH_r° вместе с ее дисперсией для реакции,



для которой экспериментальных данных нет. Присвоим этой реакции номер 4, а искомую оценку обозначим \tilde{l}_4 . И здесь оказывается, как легко убедиться непосредственно, что величина \tilde{l}_4 может быть выражена тремя линейными комбинациями: $(\tilde{l}_2 - \tilde{l}_1)$, $(\tilde{l}_3 - 2\tilde{l}_1)$ и $(2\tilde{l}_2 - \tilde{l}_3)$. Нетрудно доказать, что разность любой пары оценок равна нулю, т.е. численное значение самой оценки \tilde{l}_4 всегда одно и то же, но численное значение дисперсии $\sigma^2(\tilde{l}_4)$, вычисленное с использованием (29), оказывается зависящим от выбора исходной комбинации. Казалось бы, что в подобной ситуации нужно выбирать такую пару l_i, l_j , линейная комбинация которых дает оценку \tilde{l}_4 с минимальной дисперсией, и считать, что в этом смысле выбранная пара задает “оптимальный базис”. Но правилен ли такой вывод? Действительно, как бы мы поступили, если бы имели три независимые оценки одной и той же величины с заданными дисперсиями? Очевидно, нашли бы среднее взвешенное из этих оценок и его дисперсию по общеизвестной процедуре. В чем отличие описанной выше ситуации? Три оценки для \tilde{l}_4 заведомо закоррелированы. Значит трудность только в том, как по этим данным найти три независимые оценки вместе с их дисперсиями.

Введем трехмерный вектор \mathbf{U} , определив его компоненты как $u_1 = \tilde{l}_2 - \tilde{l}_1$, $u_2 = \tilde{l}_3 - 2\tilde{l}_1$ и $u_3 = 2\tilde{l}_2 - \tilde{l}_3$. Элементы корреляционной матрицы этого вектора ($\mathbf{B}_{\mathbf{U}}$) проще всего определить методом уравнивания по элементам, выбрав в качестве таковых сначала $l_2 - l_1$, $l_3 - 2l_1$, затем $-(l_2 - l_1)$, $(2l_2 - l_3)$ и наконец $-(l_3 - 2l_1)$, $(2l_2 - l_3)$. (Здесь уместно заметить, что упомянутый метод позволяет выбирать в качестве элементов не только исходные l_i , но и их линейные комбинации). Для дальнейшего нам нужно опереться на следующую теорему [4]. Если нормальный вектор \mathbf{U} (т.е. его компоненты нормальны, но не обязательно независимы) умножить на некоторую матрицу \mathbf{R} , то для вектора $\mathbf{W} = \mathbf{R}\mathbf{U}$, корреляционная матрица $\mathbf{B}_{\mathbf{W}}$ будет определяться из соотношения:

$$\mathbf{B}_W = \mathbf{R}\mathbf{B}_U\mathbf{R}^T. \quad (32)$$

Для наших целей матрицу \mathbf{R} нужно выбрать так, чтобы матрица \mathbf{B}_W стала диагональной, ибо тогда компоненты вектора \mathbf{W} будут независимыми. Такой выбор матрицы \mathbf{R} легко осуществить, представив ее как произведение матриц, задающих элементарные алгебраические преобразования; детали см., например, [8]. Все компоненты вектора \mathbf{W} будут представлять собой численное значение оценки \tilde{l}_i , умноженное на известное число; на главной диагонали матрицы \mathbf{B}_W будут стоять дисперсии компонент вектора \mathbf{W} . Как по этим данным вычислить одну оптимальную оценку и ее дисперсию, мы уже говорили. На этом мы заканчиваем рассмотрение вопроса об "оптимальном базисе"; сама постановка такого вопроса, по нашему мнению, лишена смысла.

Мы уже подчеркивали выше, что теория уравнивания в том виде как она рассмотрена в [4], предполагает в качестве обязательного условия статистическую независимость компонент вектора исходных данных \mathbf{L} . Рассмотрим теперь, как можно модифицировать описанный выше подход, если это условие не выполнено. Предполагается, что все компоненты вектора исходных данных \mathbf{L} представимы в виде линейных комбинаций от F случайных величин:

$$l_i = d_{i1}r_1 + d_{i2}r_2 + \dots + d_{is}r_s + \dots + d_{iF}r_F \quad (33)$$

$$(i = 1, \dots, N; s = 1, \dots, F).$$

Для случайных величин r_s принимается, что они независимы и распределены нормально: $r_s \in N\{\rho_s, \sigma^2(\rho_s)\}$; коэффициенты d_{is} считаются известными числами. Возможность представления наших исходных данных в соответствии с уравнением (33) мы покажем позже, а сейчас продолжим рассмотрение модифицированного подхода в общем виде. Легко убедиться в том, что ошибки $(l_i - y_i)$ и $(r_s - \rho_s)$ связаны тем же уравнением (33), что и сами величины l_i и ρ_s . Учитывая, что все ошибки $(r_s - \rho_s)$ независимы, для элементов корреляционной матрицы \mathbf{B}_L вектора \mathbf{L} имеем:

$$E[(l_i - y_i)^2] = \sigma^2(l_i) = \sum_s d_{is}^2 \sigma^2(r_s), \quad (34)$$

$$E[(l_i - y_i)(l_j - y_j)] = \text{cov}(l_i, l_j) = \sum_s d_{is}d_{js} \sigma^2(r_s).$$

Подобно тому, как это делалось выше, введем вектор $\mathbf{Z} = \mathbf{R}\mathbf{L}$, и матрицу \mathbf{R} выберем так, чтобы корреляционная матрица \mathbf{B}_Z , которая удовлетворяет (32) после замены \mathbf{U} на \mathbf{L} и \mathbf{W} на \mathbf{Z} , стала диагональной. Для вектора \mathbf{Z} выполнены все требования, которые теория уравнивания, изложенная в [4], накладывает на вектор исходных данных. Из очевидного соотношения $\mathbf{L} = \mathbf{R}^{-1}\mathbf{Z}$ следует, как

преобразовать уравнения связи. После того, как решение найдено (вектор $\tilde{\mathbf{Z}}$ и его корреляционная матрица, $\mathbf{B}_{\tilde{\mathbf{Z}}}$), искомым вектор $\tilde{\mathbf{L}}$ определяется как $\tilde{\mathbf{L}} = \mathbf{R}^{-1}\tilde{\mathbf{Z}}$, а дисперсии его компонент, $\sigma^2(\tilde{l}_i)$, – по (29).

Вернемся к обработке термодинамических данных. Прежде всего мы не связаны больше условием независимости компонент вектора \mathbf{L} и, следовательно, нет препятствий для определения непосредственно оценок $T^{-1}\Delta_r\tilde{H}_n^\circ$, $T^{-1}\Delta_r\tilde{G}_n^\circ$ и $\Delta_r\tilde{S}_n^\circ$ и их дисперсий. Будем считать, что выполнены условия примера, рассмотренного выше, в частности T_{nH} , $T_{nG} \in ([300, 1500 \text{ K}]$. Исходный вид уравнений связи соответствует (2)–(4); все их предварительно следует разделить на ту температуру T , при которой проводится расчет. Осталось показать, что в этом случае понимать под системой уравнений (33). Для исходных компонент вектора \mathbf{L} имеем:

$$T^{-1}\Delta_r\tilde{H}_n^\circ(T) = T^{-1}\Delta_r\tilde{H}_n^\circ(T_{nH}) + T^{-1} \int_{T_{nH}}^T (\Delta C_p)_n dT, \quad (35)$$

$$T^{-1}\Delta_r G_n^\circ(T) = T_{nG}^{-1}\Delta_r G_n^\circ(T_{nG}) + \Delta_r H_n^\circ(T_{nH})\{T^{-1} - T_{nG}^{-1}\} + T^{-1} \int_{T_{nH}}^T (\Delta C_p)_n dT - \quad (36)$$

$$- T_{nG}^{-1} \int_{T_{nH}}^{T_{nG}} (\Delta C_p)_n dT - \int_{T_{nG}}^T (\Delta C_p/T)_n dT,$$

$$\Delta_r S_n^\circ(T) = \Delta_r S_n^\circ(300)_{\text{III}} + \int_{300}^T (\Delta C_p/T)_n dT. \quad (37)$$

Кроме того температурная зависимость теплоемкости каждого из веществ-участников реакций (1) на отрезке от 300 до 1500 К описывается уравнением вида:

$$C_{p,m} = \sum_q a_{qm} f_{qm}(T) \equiv \sum_q b_{qm} \Phi_{qm}(T), \quad (38)$$

где $\Phi_{qm}(T)$ – ортогональные функции, построенные на основе исходных $f_{qm}(T)$; детали см. [2]. В отличие от a_{qm} коэффициенты b_{qm} перед ортогональными функциями независимы. Поэтому, разлагая все интегралы в (35)–(37) на линейные комбинации интегралов от ортогональных функций, получим систему уравнений, обладающую всеми свойствами системы (33): в качестве элементов r_s выступают экспериментальные значения термодинамических функций и коэффициенты b_{qm} (все они не-

зависимы, нормально распределены, а дисперсии их заданы); в качестве d_{is} – численные значения коэффициентов перед этими величинами.

С помощью только что рассмотренного приема легко убедиться в том, что введенные ранее величины δs_n , δH , δS (они использовались при построении критериев согласия) представимы как линейные комбинации коэффициентов b_{qm} , что обеспечивает удобный расчет дисперсий этих величин.

Таким образом, рассмотрение первоначально поставленной задачи завершено полностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978. 495 с.
2. Корнилов А.Н., Титов В.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1159.
3. Корнилов А.Н., Титов В.А. // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1780.
4. Линник Ю.В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. М.: Физматгиз, 1962. 350 с.
5. Медведев В.А. // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 58.
6. Шапкин А.И., Ходаковский И.Л., Гаранин А.В. и др. // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 80.
7. Корнилов А.Н., Титов В.А. // Журн. физ. химии. В печати.
8. Рао С.Р. Линейные статистические методы и их применения. М.: Наука, 1968. 548 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.36: 541.135.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СМЕШАННЫХ
РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МИКРОКОМПОНЕНТЫ

© 2002 г. Д. А. Денисов

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

Поступила в редакцию 18.05.2000 г., после исправления 12.02.2002 г.

Исследованы растворы, содержащие несколько растворенных компонентов, из которых один или два являются макрокомпонентами, остальные присутствуют в микроконцентрациях. Рассмотрено влияние отклонения химического потенциала микрокомпонента от значения химического потенциала этого компонента в идеальном изопиестическом растворе (имеющем тот же состав, что и реальный смешанный раствор).

Модель идеальных изопиестических растворов имеет важное значение как стандартная система при рассмотрении реальных смешанных растворов, т.е. растворов, содержащих несколько растворенных компонентов [1–3], среди которых могут присутствовать соли органических кислот [4]. В [5, 6] доказано, что для идеальных изопиестических растворов выполняются условия устойчивости по отношению к диффузии компонентов. Таким образом, подобно тому, как из существующей в некоторой фазе идеальной смеси не может появиться другая устойчивая фаза [7], так и из идеального изопиестического раствора, находящегося в жидкой фазе, не может образоваться иная устойчивая фаза.

В настоящей работе рассматриваются не являющиеся идеальными изопиестическими смешанные растворы, содержащие микрокомпоненты. При этом предполагается, что указанные растворы после удаления микрокомпонентов превращаются или в бинарный раствор макрокомпонента или в идеальный изопиестический раствор, содержащий два макрокомпонента.

Микрокомпонентами в смешанном растворе, согласно определению [8], следует называть компонент, находящийся в смешанном растворе в столь малом количестве, что при удалении его из раствора изменение активности растворителя a_s не превысит точности определения этой величины. Указанные смешанные растворы с микрокомпонентами представляют собой более сложные системы, чем идеальные изопиестические растворы, однако являются наиболее простыми системами среди растворов, не являющихся идеальными изопиестическими. Приведенное сравнение аналогично сравнению идеальных и реальных смесей, содержащих микрокомпоненты, при условии, что удаление последних приводит к идеальным смесям (если исходная смесь содержит не менее двух макрокомпонентов) или к чистому

компоненту, если из компонентов исходной смеси лишь один может рассматриваться как макрокомпонент [7]. Очевидно, что упомянутые смеси с микрокомпонентами представляют собой более сложные системы, по сравнению с идеальными смесями, и наиболее простыми из реальных смесей.

При фазовых равновесиях химические потенциалы компонентов в разных фазах одинаковы [7]. Наиболее простая концентрационная зависимость химического потенциала компонента смеси имеет место в случае идеальной смеси [7]. Из идеальной смеси, находящейся в какой-то одной фазе, в силу условий устойчивости, не может образоваться другая устойчивая фаза [7]. Однако при рассмотрении фазовых равновесий для компонентов смесей, присутствующих в одной или в обеих фазах, часто используют простейшие концентрационные зависимости химических потенциалов компонентов, присущие химическим потенциалам компонентов идеальной смеси, например [9].

Аналогичная ситуация имеет место и при описании равновесий между фазами, одна из которых содержит идеальный изопиестический раствор [10]. Присутствие последнего в жидкой фазе, вследствие показанной ранее выполнимости условий устойчивости [5, 6], не совместимо с образованием иной конденсированной фазы. Использование концентрационных зависимостей химических потенциалов растворенных компонентов идеальных изопиестических растворов при описании фазовых равновесий столь же некорректно, как и использование модели идеальной смеси при описании фазовых равновесий.

В связи с многочисленными примерами описания равновесий между фазами, одна из которых содержит смесь или смешанный раствор с использованием концентрационных зависимостей химических потенциалов идеальных смесей или идеальных изопиестических растворов следует отме-

титель следующее. Из смеси, находящейся в одной фазе, другая устойчивая фаза может появиться лишь тогда, когда упомянутая смесь – неидеальная. После того, как образовалась другая устойчивая фаза, использование концентрационных зависимостей химических потенциалов, характерных для идеальных смесей, оправдано в том случае, если исходная смесь стала идеальной. Аналогичная ситуация имеет место и в случае идеальных изопиестических растворов. Образование фазы, находящейся в равновесии с фазой, содержащей смешанный раствор, может иметь место лишь тогда, когда этот раствор не является идеальным изопиестическим. Используя концентрационные зависимости химических потенциалов растворенных компонентов, присущие идеальным изопиестическим растворам, мы должны допустить, что в равновесии находятся две фазы, одна из которых, содержащая идеальный изопиестический раствор, не может образовать другую устойчивую фазу.

Устойчивость идеальных изопиестических растворов по отношению к диффузии не противоречит использованию указанной модели при описании равновесия системы с паровой фазой. Действительно, соотношения, связывающие термодинамические функции смешанных растворов и бинарных подсистем, имеющих одно и то же значение a_s , основаны на рассмотрении равновесия между смешанным раствором, упомянутыми подсистемами и паровой фазой, содержащей растворитель. Бинарными подсистемами называются системы, состоящие из растворителя и одного из растворенных компонентов смешанного раствора. Согласно [7], неравенство

$$\mu_{ii} > 0, \quad (1)$$

где μ_{ii} – производная химического потенциала i -ого растворенного компонента μ_i по числу молей этого компонента, является условием устойчивости по отношению к диффузии указанного компонента.

Смешанные растворы, содержащие один растворенный макрокомпонент

Для смешанных растворов, содержащих один макрокомпонент, концентрация которого определяет значение химического потенциала растворителя в смешанном растворе, и один или более микрокомпонентов, выражение для химического потенциала растворенного макрокомпонента имеет тот же вид, что и выражение для химического потенциала растворенного компонента в идеальном изопиестическом растворе [2], которое для раствора смеси электролитов с общим анионом имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \left\{ v_i \ln \left[v_i m_i \left(\sum_{j=1}^r v_j m_j \right)^{-1} \right] - v_{i-} \ln \left[v_{i-} m_i \left(\sum_{l=1}^r v_{l-} m_l \right)^{-1} \right] \right\}, \quad (2)$$

где μ_i^* – химический потенциал i -ого растворенного компонента в изопиестическом бинарном растворе, v_i, v_{i-} – полное число ионов и число анионов, образующихся при диссоциации молекулы i -ого электролита (для неэлектролитов полагают $v_i = 1, v_{i-} = 0$ [11]), r – число растворенных компонентов в смешанном растворе. Как показано в [5, 6], из (2) следует выполнимость (1), а также условие для якобиана

$$\frac{D(\mu_r, \mu_s)}{D(n_r, n_s)} > 0, \quad (3)$$

где n_r – число молей растворенного макрокомпонента, n_s – число молей растворителя, μ_r – химический потенциал растворенного макрокомпонента. Поскольку для производной от μ_s по числу молей растворителя выполняется условие [5, 6]

$$\mu_{ss} > 0 \quad (4)$$

модель смешанного раствора, содержащего один макрокомпонент и один или более микрокомпонентов, не может быть использована при описании равновесия указанного смешанного раствора с другой конденсированной фазой, содержащей хотя бы одно из двух веществ, присутствующих в смешанном растворителе как растворитель или как растворенный макрокомпонент.

Обратимся к соотношению для химического потенциала микрокомпонента [5, 6]

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \left[v_i \ln \left(\frac{v_i m_i}{v_1 m_1 + v_2 m_2} \right) - v_{i-} \ln \left(\frac{v_{i-} m_i}{v_{1-} m_1 + v_{2-} m_2} \right) \right] + l_i, \quad (5)$$

где l_i – величина, характеризующая отклонение химического потенциала микрокомпонента от химического потенциала растворенного компонента в идеальном изопиестическом растворе, сходная с величиной, характеризующей отклонение стандартного значения химического потенциала микрокомпонента в бесконечно разбавленном растворе от химического потенциала чистого компонента [2, 7]. Для раствора, содержащего один растворенный макрокомпонент и один или более микрокомпонентов, величина l_i зависит лишь от a_s . Значение l_i в смешанном растворе определяется концентрациями растворенных компонентов.

Поэтому производную $(\partial l_i / \partial m_j)_{m_k, k \neq j}$ можно представить в виде

$$\left(\frac{\partial l_i}{\partial m_j}\right)_{m_k, k \neq j} = \frac{dl_i}{d \ln a_s} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_j}\right)_{m_k, k \neq j}. \quad (6)$$

Производные $(\partial \ln a_s / \partial m_1)_{m_j, j \neq 1}$, как следует из условий устойчивости (1) и из экспериментальных данных [12, 13], отрицательны. Следуя преобразованиям, приведенным в [5, 6], на основании (5) для смеси двух электролитов с общим ионом, один из которых (считаем его первым) является микрокомпонентом, получим соотношение для производной химического потенциала микрокомпонента по его моляльности

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}\right)_{m_2} &= -\frac{10^3 RT}{v_1 M_s m_1^*} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_1}\right)_{m_2} + \\ &+ \left(\frac{v_1 v_2 RT}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \frac{v_1 - v_2 - RT}{v_1 - m_1 + v_2 - m_2}\right) \frac{m_2}{m_1} + \left(\frac{\partial l_1}{\partial m_1}\right)_{m_2} \end{aligned} \quad (7)$$

и соотношение для производной

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2}\right)_{m_1} &= -\frac{10^3 RT}{v_1 m_1^* M_s} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_2}\right)_{m_1} - \\ &- RT \left(\frac{v_1 v_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \frac{v_1 - v_2 -}{v_1 - m_1 + v_2 - m_2}\right) + \left(\frac{\partial l_1}{\partial m_2}\right)_{m_1}. \end{aligned} \quad (8)$$

Последние два соотношения нетрудно привести к виду

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}\right)_{m_2} &= -\frac{10^3 RT}{v_1 M_s m_1^*} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_1}\right)_{m_2} - \\ &- RT \left(\frac{v_1 v_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \frac{v_1 - v_2 -}{v_1 - m_1 + v_2 - m_2}\right) \frac{m_2}{m_1} + \\ &+ \frac{dl_1}{d \ln a_s} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_1}\right)_{m_2}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2}\right)_{m_1} &= -\frac{10^3 RT}{v_1 M_s m_1^*} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_2}\right)_{m_1} - \\ &- \left(\frac{v_1 v_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \frac{v_1 - v_2 -}{v_1 - m_1 + v_2 - m_2}\right) RT + \\ &+ \frac{dl_1}{d \ln a_s} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_2}\right)_{m_1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Если производная $dl_1/d \ln a_s$ отрицательна, то, поскольку производная $(\partial \ln a_s / \partial m_i)_{m_j, j \neq i}$ отрицательна, правая часть соотношения (9) положительна и выполняется условие устойчивости (1) для микрокомпонента. Если же производная $dl_1/d \ln a_s$ – положительна, в общем случае трудно судить о знаке правой части (9) и неизвестно, выполняется ли

условие (1) для микрокомпонента. Как отмечалось в [5], знак суммы первых трех членов правой части (8), вообще говоря, неопределен.

Трудно определить в общем случае и знаки правых частей формул (8) и (10). Попробуем теперь выяснить, каков знак якобиана $\frac{D(\mu_1, \mu_s)}{D(n_1, n_s)}$.

Используя соотношение (10), формулы [5], а также очевидное равенство

$$\begin{aligned} \frac{D(\mu_i, \mu_s)}{D(n_i, n_s)} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{n_s, n_j, j \neq i} \mu_{ss} - \\ &- \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_s}\right)_{n_j, j \neq s} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial n_i}\right)_{n_s, n_j, j \neq i}, \end{aligned} \quad (11)$$

нетрудно получить соотношение

$$\begin{aligned} \frac{D(\mu_1, \mu_s)}{D(n_1, n_s)} &= \frac{1}{L} \left[\frac{10^3 RT}{v_1 m_1^* M_s} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_1}\right)_{m_j, j \neq 1} + \right. \\ &+ RT \left(\frac{v_1 v_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \frac{v_1 - v_2 -}{v_1 - m_1 + v_2 - m_2}\right) \frac{m_2}{m_1} + \\ &\left. + \left(\frac{\partial l_1}{\partial m_1}\right)_{m_j, j \neq 1} \right] \mu_{ss} - \frac{RT}{L} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_1}\right)_{m_j, j \neq 1} \left(\frac{-10^3 \mu_{ss}}{v_1 m_1^* M_s}\right), \end{aligned} \quad (12)$$

из которого следует формула

$$\begin{aligned} \frac{D(\mu_1, \mu_s)}{D(n_1, n_s)} &= \frac{m_2}{m_1} \left(\frac{v_1 v_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \right. \\ &\left. - \frac{v_1 - v_2 -}{v_1 - m_1 + v_2 - m_2}\right) \frac{RT}{L} \mu_{ss} - \mu_{ss} \frac{dl_1}{d \ln a_s} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_1}\right)_{m_j, j \neq 1}. \end{aligned} \quad (13)$$

Первое слагаемое правой части последнего соотношения – положительно. Если производная $dl_1/d \ln a_s$ – отрицательна, положительно и последнее слагаемое правой части (13) и выполняется второе условие устойчивости

$$\frac{D(\mu_1, \mu_s)}{D(n_1, n_s)} > 0. \quad (14)$$

Если же производная $dl_1/d \ln a_s$ – положительна, последнее слагаемое правой части (13) отрицательно. В общем случае знак правой части (13) не определен. Нельзя выяснить, выполняется ли условие устойчивости (14). Итак, если производная $dl_1/d \ln a_s$ отрицательна, выполняются оба условия устойчивости (2) и (14), являющиеся условиями устойчивости по отношению к диффузии микрокомпонента. Следовательно, в этом случае из смешанного раствора, содержащего два электролита с общим ионом, один из которых является микрокомпонентом, ни один из компонентов рассматриваемой системы, ни их смесь не могут образовать какой-либо другой устойчивой фазы. Если же производная $dl_1/d \ln a_s$ положительна,

знак μ_{11} нельзя определить, неизвестен также знак якобиана $\frac{D(\mu_1, \mu_s)}{D(n_1, n_s)}$. Поэтому нельзя ответить на вопрос, может ли образоваться рассматриваемый смешанный раствор какую-либо другую устойчивую фазу, в состав которой из компонентов смешанного раствора может входить лишь одно вещество, являющееся микрокомпонентом смешанного раствора [14]. Если принять, что в равновесии с какой-либо другой устойчивой фазой находится раствор, который не может образовать другую устойчивую фазу, никаких выводов о возможности фазового равновесия смешанного раствора сделать нельзя.

Смешанные растворы с двумя растворенными макрокомпонентами

Обратимся теперь к рассмотренному в [15] смешанному раствору, содержащему два растворенных макрокомпонента и один микрокомпонент. Относящиеся к микрокомпоненту величины отмечены индексом 1, при условии, что смешанный раствор, содержащий лишь два макрокомпонента, является идеальным изопиестическим. Поскольку соотношения для химических потенциалов растворенных макрокомпонентов в рассматриваемом растворе имеют тот же вид, что и соотношения для химических потенциалов растворенных компонентов идеального изопиестического раствора, для растворенных макрокомпонентов выполняются условия (1) и (3), а также условие

$$\frac{D(\mu_r, \mu_s)}{D(n_r, n_s)} > 0. \quad (15)$$

В (5), верном и для микрокомпонентов в рассматриваемой системе, величина l_i зависит не только от a_s , но и от отношения молярностей макрокомпонентов. Поэтому дифференциал величины l_i можно представить в виде

$$dl_i = \left(\frac{\partial l_i}{\partial \ln a_s} \right)_{m_2/m_3} d \ln a_s + \left[\frac{\partial l_i}{\partial (m_2/m_3)} \right]_{a_s} d \left(\frac{m_2}{m_3} \right). \quad (16)$$

Фиксируя отношение m_2/m_3 , приходим к соотношению для производной

$$\left(\frac{\partial l_i}{\partial m_1} \right)_{m_2/m_3} = \left(\frac{\partial l_i}{\partial \ln a_s} \right)_{m_2/m_3} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_1} \right)_{m_2/m_3}. \quad (17)$$

Таким образом, выводы о выполнении условий устойчивости для микрокомпонента в смешанном растворе, содержащем два растворенных макрокомпонента и микрокомпонент, будут такими же, как и для смешанного раствора, содержащего лишь один растворенный макрокомпонент и микрокомпоненты.

Образование второй устойчивой фазы из рассматриваемого смешанного раствора невозможно, если производная $(\partial l_i / \partial \ln a_s)_{m_2/m_3}$ – отрицательна. Такой запрет не имеет места, если производная $(\partial l_i / \partial \ln a_s)_{m_2/m_3}$ – положительна. В последнем случае при отрицательной правой части (10) возможно образование второй устойчивой фазы, в состав которой из компонентов смешанного раствора может входить лишь вещество, являющееся микрокомпонентом смешанного раствора. Отметим, что, как и в предыдущих случаях, рассматриваемая модель смешанного раствора с двумя растворенными макрокомпонентами и одним микрокомпонентом может использоваться для описания фазового равновесия с другой устойчивой фазой, содержащей вещества, являющиеся растворенными макрокомпонентами и растворителем в смешанном растворе, лишь при допущении, что при описании фазового равновесия может использоваться модель раствора, которая не допускает образования другой устойчивой фазы.

Автор выражает признательность проф. Н.А. Чарыкову за обсуждение некоторых вопросов, рассматриваемых в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. 200 с.
2. Фролов Ю.Г., Денисов Д.А. // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1980. Вып. 111. С. 102.
3. Денисов Д.А., Фролов Ю.Г. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 64. № 1. С. 222.
4. Миронов И.В., Садофеев И.Г., Соколова Н.П. // Там же. 1996. Т. 70. № 9. С. 1600.
5. Денисов Д.А. // Там же. 1994. Т. 68. № 3. С. 466.
6. Денисов Д.А. // Там же. 1997. Т. 71. № 10. С. 1758.
7. Пригожин И., Дэфей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
8. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
9. Voll R.H. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 1108.
10. Микулин Г.И., Вознесенская И.Е. // Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. С. 330.
11. Mc Kay H.A.C., Perring J.K. // Transactions Farad. Soc. 1953. V. 49. Part. 2. P. 163.
12. Резник Ф.Я., Витеева Л.Н. // Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. С. 277.
13. Резник Ф.Я., Орлова Н.Н., Витеева Л.Н. // Там же. С. 289.
14. Денисов Д.А. // Научная сессия МИФИ-2001. Сб. научн. тр. Т. 9. М.: Изд-во МИФИ, 2001. С. 100.
15. Денисов Д.А., Фролов Ю.Г. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 915.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ИЗОМОРФИЗМ ДИАГОНАЛЬНЫХ РАЗРЕЗОВ ДИАГРАММ РАСТВОРИМОСТИ И ПЛАВКОСТИ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ

© 2002 г. Н. А. Чарыков*, Б. А. Шахматкин**, М. В. Чарыкова***

*Санкт-Петербургский технологический институт

**Российская академия наук, Институт химии силикатов, Санкт-Петербург

***Санкт-Петербургский государственный университет

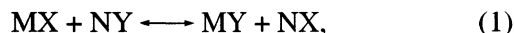
Поступила в редакцию 29.05.2001 г.

Продемонстрирован топологический изоморфизм квазибинарных диагональных разрезов диаграмм плавкости и квазитройных диагональных разрезов диаграмм растворимости взаимных систем в переменных температура – ионные доли и химический потенциал растворителя – индексы Йенеке ионов соответственно. С помощью дифференциальных обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса в метриках полных и неполных потенциалов Гиббса рассмотрены случаи реализации стабильных и нестабильных разрезов фазовых диаграмм.

Ранее в работах [1, 2] нами была продемонстрирована изоструктурность дифференциальных уравнений, описывающих фазовое равновесие твердое тело (s) – жидкость (l) на изотермо-изобарических диаграммах растворимости ($n + 1$)-компонентных систем и изобарических диаграммах плавкости n -компонентных систем. Соответствующие обобщенные дифференциальные уравнения Ван-дер-Ваальса были записаны в метриках неполных потенциалов Гиббса раствора G_w^I , в переменных: химический потенциал (или активность) растворителя (μ_w) – мольные доли растворенных компонентов в бессольватном концентрационном пространстве (индексы Йенеке [3]) и в метриках полных потенциалов Гиббса расплава G^I , в переменных: температура (T) – мольные доли компонентов в полном концентрационном пространстве (x_i) [4, 5]. Следствием установленной изоструктурности дифференциальных уравнений двухфазных равновесий является топологический изоморфизм диаграмм растворимости ($n + 1$)-компонентных систем и плавкости n -компонентных систем в соответствующем наборе переменных. Однако анализ, проведенный в работах [1, 2], не был в достаточной мере полным, так как авторы не остановились на вопросе о структуре фазовых диаграмм, представляющих собой “диагональные разрезы” диаграмм растворимости и плавкости взаимных систем. Фазовые диаграммы подобных систем могут обладать определенной спецификой по сравнению с “обычными” фазовыми диаграммами [4, 6]. Их описанию и посвящена настоящая работа.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Как известно [4], многокомпонентная система $M, N \dots \parallel X, Y \dots$ (или $M, N \dots \parallel X, Y-W \dots$, где W – растворитель) называется взаимной, если между составляющими веществами такой системы возможно протекание хотя бы одной обратимой химической реакции:



где M, N и X, Y – качественно различающиеся составляющие системы, например: M и N – катионы, а X и Y – анионы в молекулах солей-электролитов или M и N – спиртовые ($R'O-$), а X и Y – кислотные ($R''-C=O-$) группировки в молекулах сложных эфиров ($R''-CO-OR'$) и т.п. При большем числе компонентов обратимая реакция обмена или вытеснения (1) может быть более сложной, в ней могут принимать участие $n \geq 3$ исходных веществ и могут образовываться ≥ 3 продуктов. Реакций типа (1) может быть несколько – этот факт не приведет к ограничениям в дальнейшем нашем рассмотрении. Например, твердая фаза в системе $InP-InAs-InSb-GaP-GaAs-GaSb$ – четырехкомпонентная взаимная [7].

На концентрации составляющих в случае взаимных систем накладывается линейное уравнение связи, например условие электронейтральности или какое-либо иное уравнение:

$$m_M z_M + m_N z_N = m_X z_X + m_Y z_Y, \quad (2)$$

$$\sum_{\text{катионы}} m_i z_i = \sum_{\text{анионы}} m_i z_i,$$

где m_i и z_i – моляльность и заряд i -го иона (заряды здесь и везде далее берутся по модулю),

$$x_{\text{In}}^s + x_{\text{Ga}}^s = x_{\text{P}}^s + x_{\text{As}}^s + x_{\text{Sb}}^s, \quad (3)$$

$$\sum_{\text{группа } A^3} x_i^s = \sum_{\text{группа } B^5} x_i^s,$$

где x_i^s – мольная доля i -го компонента в твердой фазе и т.п. В случае диагонального разреза фазовой диаграммы на концентрации составляющих накладывается еще как минимум одно линейное уравнение связи, например:

$$m_{\text{M}}z_{\text{M}} = m_{\text{X}}z_{\text{X}} \quad \text{или} \quad m_{\text{N}}z_{\text{N}} = m_{\text{Y}}z_{\text{Y}}, \quad (4)$$

$$x_{\text{In}}^{(s)} = x_{\text{P}}^{(s)} \quad \text{или} \quad x_{\text{Ga}}^{(s)} = x_{\text{As}}^{(s)} \quad (5)$$

и т.п.

Для того, чтобы диаграмма растворимости тройной системы MX–NY–W (диаграмма плавкости бинарной системы MX–NY) представляла собой стабильную диагональ четверной взаимной системы M, N || X, Y–W (тройной взаимной системы M, N || X, Y), необходимо и достаточно, чтобы состав твердых фаз, кристаллизующихся в тройной (бинарной) системе, выражался линейной комбинацией составляющих веществ: $l_{\text{MX}}\text{MX} \cdot l_{\text{NY}}\text{NY} \cdot l_{\text{W}}\text{W}$ ($l_{\text{MX}}\text{MX} \cdot l_{\text{NY}}\text{NY}$), где l_i – стехиометрические коэффициенты i -го вещества в твердой фазе, часть из которых может быть равна нулю [6].

Таким образом, только составляющие вещества (MX, NY), их кристаллосольваты ($\text{MX} \cdot l_{\text{W}}\text{W}$, $\text{NY} \cdot l_{\text{W}}'\text{W}$) и, возможно, так называемые “диагональные соединения каинитового типа”¹ ($l_{\text{MX}}\text{MX} \cdot l_{\text{NY}}\text{NY} \cdot l_{\text{W}}\text{W}$ (MX, NY, $l_{\text{MX}}\text{MX} \cdot l_{\text{NY}}\text{NY}$)) могут кристаллизоваться на стабильной диагонали. Фазовые диаграммы в этом случае можно изучать обычными методами. Образование твердой фазы, не выражающейся линейной комбинацией $l_{\text{MX}}\text{MX} \cdot l_{\text{NY}}\text{NY} \cdot l_{\text{W}}\text{W}$ ($l_{\text{MX}}\text{MX} \cdot l_{\text{NY}}\text{NY}$), вызывает смещение с диагонали состава твердой фазы и как следствие состава раствора (расплава). Экспериментальное и изучение подобных систем значительно более сложно, и требует, как правило, экстраполяции на дополнительные условия типа (4), (5). Для определенности примем, что составляющими веществами системы M, N || X, Y (M, N || X, Y–W) являются соли-электролиты: MX, NY, MY, NX; т.е. M и N – это катионы, а X и Y – анионы.

Концентрационными переменными для описания взаимных систем и их диагональных разрезов являются так называемые индексы Йенеке одно-

го катиона и одного аниона $J(i)(J_w(i))$. Для системы M, N || X, Y (диаграммы плавкости):

$$J(\text{M}) = x_{\text{M}}z_{\text{M}}/(x_{\text{X}}z_{\text{X}} + x_{\text{Y}}z_{\text{Y}}), \quad J(\text{N}) = 1 - J(\text{M}), \quad (6)$$

$$J(\text{X}) = x_{\text{X}}z_{\text{X}}/(x_{\text{X}}z_{\text{X}} + x_{\text{Y}}z_{\text{Y}}), \quad J(\text{Y}) = 1 - J(\text{X}). \quad (7)$$

Для системы M, N || X, Y–W (диаграммы растворимости):

$$J_w(\text{M}) = m_{\text{M}}z_{\text{M}}/(m_{\text{X}}z_{\text{X}} + m_{\text{Y}}z_{\text{Y}}), \quad (8)$$

$$J_w(\text{N}) = 1 - J_w(\text{M}),$$

$$J_w(\text{X}) = m_{\text{X}}z_{\text{X}}/(m_{\text{X}}z_{\text{X}} + m_{\text{Y}}z_{\text{Y}}), \quad (9)$$

$$J_w(\text{Y}) = 1 - J_w(\text{X}).$$

Аналогично определяются индексы Йенеке при большем числе компонентов

$$J(i) = x_i z_i / \sum_{\text{анионы}} x_j z_j, \quad (10)$$

$$\sum_{\text{катионы}} J(i) = \sum_{\text{анионы}} J(i) = 1,$$

$$J_w(i) = m_i z_i / \sum_{\text{анионы}} m_j z_j \equiv x_i z_i / \sum_{\text{анионы}} x_j z_j, \quad (11)$$

$$\sum_{\text{катионы}} J_w(i) = \sum_{\text{анионы}} J_w(i) = 1,$$

где x_i , m_i и z_i – мольная доля, моляльность и заряд i -го иона. Авторами [3] были введены вектора индексов Йенеке, аналогично при описании взаимных систем имеется возможность ввести два независимых вектора: индексов Йенеке катионов $J_c(J_w_c)$ и индексов Йенеке анионов $J_a(J_w_a)$, которые в случае тройных (четверных) взаимных систем переходят в скаляры $J_c(J_w_c)$ и $J_a(J_w_a)$.

Фазовые диаграммы простейших взаимных систем (и их нестабильных диагоналей) изображают в квадратах Йенеке (см. рис. 1), в случае большего числа компонентов используют более сложные симплексы составов – квадратные пирамиды и т.д. В вершинах квадрата Йенеке (симплекса) расположены фигуративные точки составляющих веществ (солей в нашем случае), причем, если соли имеют разный валентный тип, то они мультиплицируются, так, чтобы суммарный заряд катионов (или анионов, что, согласно условиям электронеutrальности солей, суть одно и то же) в одной мультиплицированной частице был одинаковым для всех солей в вершинах квадрата (симплекса). На рис. 1 представлен квадрат Йенеке для взаимной системы N, N || X, Y(–W) на примере систем $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+} (\text{Mg}^{2+}, \text{K}^+) \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} (-\text{H}_2\text{O})$, где $v_{\text{M}_i}, v_{\text{N}_i}, v_{\text{X}_i}, v_{\text{Y}_i}$ ($i = 1, 2$) – числа катионов и анионов в молекулах солей MX, NY, MY, NY, *Mult* – простейший общий множитель, переводящий частное

¹ KCl · MgSO₄ · 3H₂O – каинит [8].

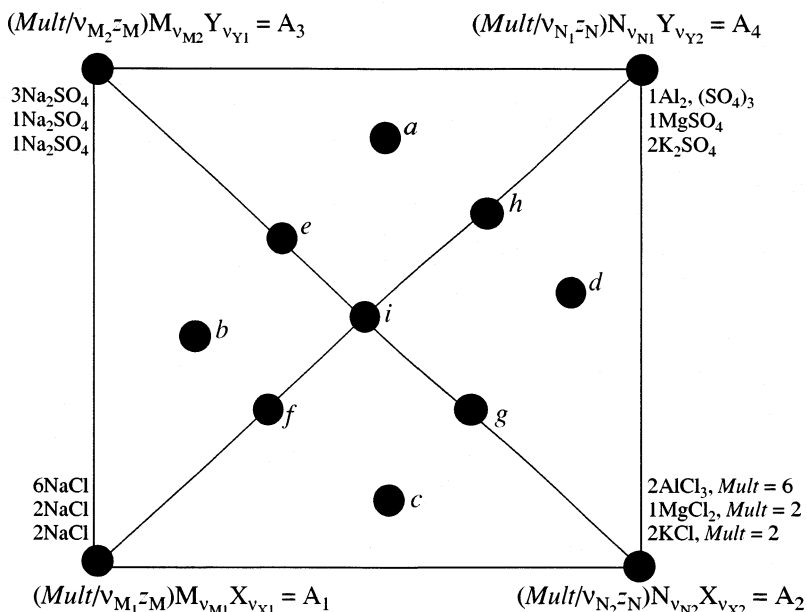


Рис. 1. Схема триангуляции по диагоналям квадрата Йенеке для диаграммы растворимости четырехкомпонентной взаимной системы $M, N \parallel X, Y-W$ (W – растворитель). Примеры для систем $Na^+, Al^{3+} (Mg^{2+}, K^+) \parallel Cl^-, SO_4^{2-} -H_2O$, остальные пояснения в тексте.

$(Mult/v_{M_i}, z_{M_i})$ в простые целые числа. Обозначим для простоты мультимпликативные соли $MX, NY, MY, NX - A_1, A_4, A_3, A_2$ соответственно (см. рис. 1).

ОБОБЩЕННЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА ДЛЯ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ, ЗАПИСАННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ИНДЕКСОВ ЙЕНЕКЕ ИОНОВ

Как известно, выбор в качестве независимых переменных состава какого-либо набора молекулярных форм или их линейных комбинаций произволен и определяется исключительно удобством описания [4]. Установим взаимнооднозначное соответствие между мольными долями мультимпликативных солей и индексами Йенеке ионов (для диаграмм плавкости) и индексами Йенеке мультимпликативных солей в бессолеватном концентрационном пространстве и индексами Йенеке ионов также в бессолеватном концентрационном пространстве: $x_i \longleftrightarrow J_j$ и $Y_i \longleftrightarrow Jw_i$ соответственно ($Y_i = x_i / \sum_{j \neq W} x_j$ [1]). Триангулируем квадрат Йенеке двумя диагоналями $|A_1A_4|$ и $|A_2A_3|$ на четыре треугольника (см. рис. 1) и рассмотрим фигуративные точки $a-i$ для систем $M, N \parallel X, Y-W$.

Точки $a, b, e, f, h, i (\Delta(A_1, A_3, A_4))$:

$$Jw_X = m_X z_X / (m_X z_X + m_Y z_Y), \tag{12}$$

$$Jw_N = m_N z_N / (m_X z_X + m_Y z_Y),$$

$$Jw_X = \{z_X m(A_1) Mult/v_{M_1} z_{M_1}\} \times v_{X1} / [\{z_X m(A_1) Mult/v_{M_1} z_{M_1}\} v_{X1} + \{z_Y m(A_3) Mult/v_{M_2} z_{M_2}\} v_{Y1} + \{z_Y m(A_4) Mult/v_{N_1} z_{N_1}\} v_{Y2}] \tag{13}$$

$$Jw_N = \{z_N m(A_4) Mult/v_{N_1} z_{N_1}\} \times v_{N1} / [\{z_X m(A_1) Mult/v_{M_1} z_{M_1}\} v_{X1} + \{z_Y m(A_3) Mult/v_{M_2} z_{M_2}\} v_{Y1} + \{z_Y m(A_4) Mult/v_{N_1} z_{N_1}\} v_{Y2}], \tag{14}$$

(где $m(A_i)$ – моляльность соли A_i) или с учетом условий электронейтральности:

$$z_X v_{X1} = v_{M_1} z_{M_1}, \quad z_Y v_{Y1} = v_{M_2} z_{M_2}, \quad z_Y v_{Y2} = v_{N_1} z_{N_1}$$

получим

$$Jw_X = m(A_1) / [m(A_1) + m(A_3) + m(A_4)] = x(A_1) / [x(A_1) + x(A_3) + x(A_4)] = Y(A_1), \tag{15}$$

$$Jw_N = m(A_4) / [m(A_1) + m(A_3) + m(A_4)] = x(A_4) / [x(A_1) + x(A_3) + x(A_4)] = Y(A_4). \tag{16}$$

Точки a, d, e, g, h, i ($\Delta(A_2, A_3, A_4)$):

$$J_{W_X} = m(A_2)/[m(A_2) + m(A_3) + m(A_4)] = x(A_2)/[x(A_2) + x(A_3) + x(A_4)] = Y(A_2), \quad (17)$$

$$J_{W_M} = m(A_3)/[m(A_2) + m(A_3) + m(A_4)] = x(A_3)/[x(A_2) + x(A_3) + x(A_4)] = Y(A_3). \quad (18)$$

Точки c, d, f, g, h, i ($\Delta(A_1, A_2, A_4)$):

$$J_{W_Y} = m(A_4)/[m(A_1) + m(A_2) + m(A_4)] = x(A_4)/[x(A_1) + x(A_2) + x(A_4)] = Y(A_4), \quad (19)$$

$$J_{W_M} = m(A_1)/[m(A_1) + m(A_2) + m(A_4)] = x(A_1)/[x(A_1) + x(A_2) + x(A_4)] = Y(A_1). \quad (20)$$

Точки b, c, e, f, g, i ($\Delta(A_1, A_2, A_3)$):

$$J_{W_Y} = m(A_3)/[m(A_1) + m(A_2) + m(A_3)] = x(A_3)/[x(A_1) + x(A_2) + x(A_3)] = Y(A_3), \quad (21)$$

$$J_{W_N} = m(A_2)/[m(A_1) + m(A_2) + m(A_3)] = x(A_2)/[x(A_1) + x(A_2) + x(A_3)] = Y(A_2). \quad (22)$$

Абсолютно аналогично рассматривается случай систем $M, N \parallel X, Y$. Таким образом, мы можем сформулировать правило 1: *индексы Йенеке одного аниона и одного катиона в тройной взаимной системе есть мольные доли двух мультипликативированных солей в полном концентрационном пространстве; индексы Йенеке одного аниона и одного катиона в четырехкомпонентной взаимной системе с растворителем есть мольные доли двух мультипликативированных солей в бессольватном концентрационном пространстве или просто индексы Йенеке двух мультипликативированных солей. Сделаем ряд дополнительных замечаний.*

1. Число независимых переменных солевого состава во всех случаях одинаково и равно двум: $x(A_i), x(A_j)$ или $Y(A_i), Y(A_j)$ или J_c, J_a или J_{W_c}, J_{W_a} (c и a – индексы катиона (M, N) и аниона (X, Y) соответственно).

2. Правило 1 справедливо только для одного катиона и одного аниона, для пары других катиона и аниона это правило не работает, поскольку

$$J_c = 1 - J_c, \quad J_a = 1 - J_a, \quad (23)$$

$$J_{W_c} = 1 - J_{W_c}, \quad J_{W_a} = 1 - J_{W_a},$$

$$x(A_k) = 1 - x(A_i) - x(A_j), \quad (24)$$

$$Y(A_k) = 1 - Y(A_i) - Y(A_j).$$

3. Аналогичная картина наблюдается для систем с большим числом компонентов, например, в пятикомпонентной взаимной системе с растворителем $M, N, P \parallel X, Y-W$ индексы Йенеке двух катионов и одного аниона совпадут с мольными до-

лями трех мультипликативированных солей в бессольватном концентрационном пространстве.

4. Выбор конкретного катиона и аниона, для которых справедливо правило 1, не произволен, а определяется расположением фигуративной точки системы (фазы). Более того, для любой точки на рис. 1 существуют два альтернативных набора из одного катиона и одного аниона, для которых справедливо правило 1, так как любая точка принадлежит сразу двум из четырех триангулированных треугольников составов.

5. При двухфазном равновесии $s-1$ всегда можно выбрать такой единственный треугольник составов (такой набор один катион – один анион, чтобы в него входили фигуративная точка твердой фазы (s) и фигуративные точки двух солей A_i и A_j , таких, что

$$x_{A_i} = J_c, \quad x_{A_j} = J_a \quad \text{или} \quad (25)$$

$$Y_{A_i} = J_{W_c}, \quad Y_{A_j} = J_{W_a}.$$

Проведем подобную операцию выбора аниона и катиона и, поскольку выбор мольных долей в полном или бессольватном концентрационном пространстве произволен [3, 4], сразу запишем дифференциальное обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса для двухфазного равновесия $s-1$ для тройной взаимной системы $M, N \parallel X, Y$ при $p = \text{const}$:

$$(J^s - J^1) \hat{G}^1 dJ^1 = S^{s-1} dT \quad (26)$$

и для четырехкомпонентной взаимной системы $M, N \parallel X, Y-W$ при $T, p = \text{const}$:

$$(J^{W^s} - J^{W^1}) \hat{G}_W^1 dJ^{W^1} = M_W^{s-1} d\mu_W, \quad (27)$$

где \hat{G}^1 и \hat{G}_W^1 – операторы, отвечающие матрицам вторых производных полного и неполного потенциалов Гиббса (G^1 и $G_W^1 = G^1 - n_W \mu_W$ [1–4]), а именно:

$$G_{ij}^1 = (\partial^2 G / \partial J_i \partial J_j)_{T, p, J_i}^1 \quad \text{и}$$

$$G_{Wij}^1 = (\partial^2 G_W / \partial J_{W_i} \partial J_{W_j})_{T, p, J_{W_i}, \mu_W}^1,$$

n_W и μ_W – число молей и химический потенциал растворителя; S^{s-1} и M_W^{s-1} – дифференциальный молярный энтропийный и массовый по растворителю эффекты перехода фазы s в фазу 1 (плавления или растворения). Подробнее используемые величины определены в работах [1–4], особенно в [3]. Не рассматривая чрезвычайно редко встречающиеся “запрещенные типы диаграмм растворимости” [9] и так называемые процессы “ретроградной кристаллизации”, примем здесь и далее:

$$S^{s-1} > 0 \quad M_W^{s-1} > 0. \quad (28)$$

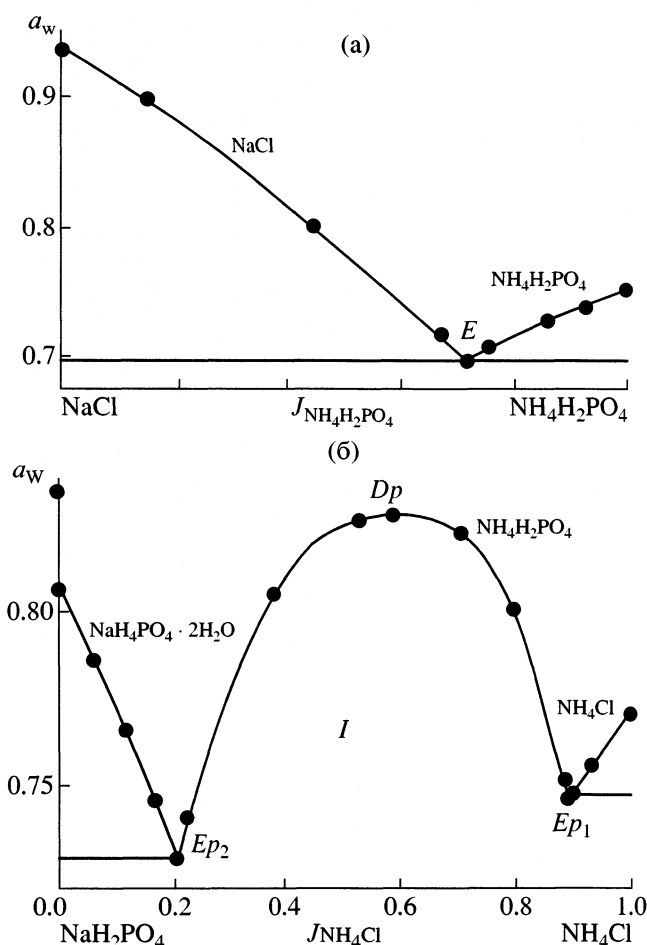


Рис. 2. Диаграммы растворимости квазитройных систем NaCl-NH₄H₂PO₄-H₂O и NH₄Cl-NaH₂PO₄-H₂O при 25°C, здесь и далее в переменных a_w – активность воды, J_i – индекс Йенеке соли (ее катиона или аниона); E_i – эвтоники, P_i – перитоники, D_i – дистоники, O_i – проходные точки [12]; Ep_i – псевдоэвтоники, Pp_i – псевдоперитоники, Dp_i – псевдодистоники, Op_i – псевдопроходные точки, I – область нестабильности диаграммы; точки – результаты расчета по методу Питцера с параметрами из работы [6].

Согласно критериям устойчивости жидкой фазы относительно бесконечно малых изменений состояния, матрицы операторов \hat{G}^1 и \hat{G}_w^1 невырождены, положительно определены, положительно определены и миноры их главных диагоналей [3, 4].

ОБОБЩЕННЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА ДЛЯ ДИАГОНАЛЬНЫХ РАЗРЕЗОВ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ (ТВЕРДАЯ ФАЗА ПОСТОЯННОГО СОСТАВА)

Преобразуем теперь уравнения (26) и (27) для условий диагонализации при постоянстве состава твердой фазы. Для тройной взаимной системы M, N || X, Y при $p = \text{const}$ и условии диагонализации:

$$dJ_c^1 = -dJ_a^1 = dJ^1, \quad J_c^1 = 1 - J_a^1 = J^1, \quad (29)$$

$$J_a^1 = 1 - J^1, \quad dJ_c^s = dJ_a^s \equiv 0$$

имеем

$$(J_c^s - J^1)G_{cc}^1 dJ^1 - (J_c^s - J^1)G_{ca}^1 dJ^1 + (J_a^s + J^1 - 1)G_{ca}^1 dJ^1 - (J_a^s + J^1 - 1)G_{aa}^1 dJ^1 = S^{s \rightarrow 1} dT, \quad (30)$$

$$(J_c^s - J^1)(G_{cc}^1 - G_{ca}^1) + (J_a^s + J^1 - 1)(G_{ca}^1 - G_{aa}^1) = S^{s \rightarrow 1} (dT/dJ^1)_{p,r=2}^{diagonal} \quad (31)$$

Для четырехкомпонентной взаимной системы M, N || X, Y-W при $T, p = \text{const}$ и условии диагонализации:

$$dJ_w^1 = -dJ_a^1 = dJ_w^1, \quad J_w^1 = 1 - J_a^1 = J_w^1, \quad (32)$$

$$J_a^1 = 1 - J_w^1, \quad dJ_w^s = dJ_a^s \equiv 0,$$

имеем

$$(J_w^s - J_w^1)G_{ccw}^1 dJ_w^1 - (J_w^s - J_w^1)G_{caw}^1 dJ_w^1 + (J_a^s + J_w^1 - 1)G_{caw}^1 dJ_w^1 - (J_a^s + J_w^1 - 1)G_{aaw}^1 dJ_w^1 = M_w^{s \rightarrow 1} d\mu_w, \quad (33)$$

$$(J_w^s - J_w^1)(G_{ccw}^1 - G_{caw}^1) + (J_a^s + J_w^1 - 1)(G_{caw}^1 - G_{aaw}^1) = M_w^{s \rightarrow 1} [d\mu_w/dJ_w^1]_{p,T,r=2}^{diagonal} \quad (34)$$

СТАБИЛЬНЫЕ (ЧАСТИ) ДИАГОНАЛЬНЫЕ РАЗРЕЗЫ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ (РАСТВОРИМОСТИ)

Абсолютно стабильные на всем протяжении фазовой диаграммы диагональные разрезы диаграмм плавкости тройных взаимных систем (диаграмм растворимости четырехкомпонентных взаимных систем) для случая кристаллизации твердых фаз постоянного состава встречаются относительно редко (по нашим оценкам, не более чем в 5–10% от общего числа изученных взаимных систем). Абсолютно нестабильных диагональных разрезов взаимных систем в случае кристаллизации твердых фаз постоянного состава принципиально не существует, так как всегда имеются, по крайней мере, две стабильные ветви кристаллизации солей (или их кристаллогидратов), фигуративные точки которых отвечают концам диагонали. Гораздо чаще встречается промежуточный случай – две или более ветви фазовой диаграммы стабильны, а остальные – нестабильны. Области составов, отвечающих нестабильности диагоналей (I на рис. 2–6), отличаются тем, что в этом случае

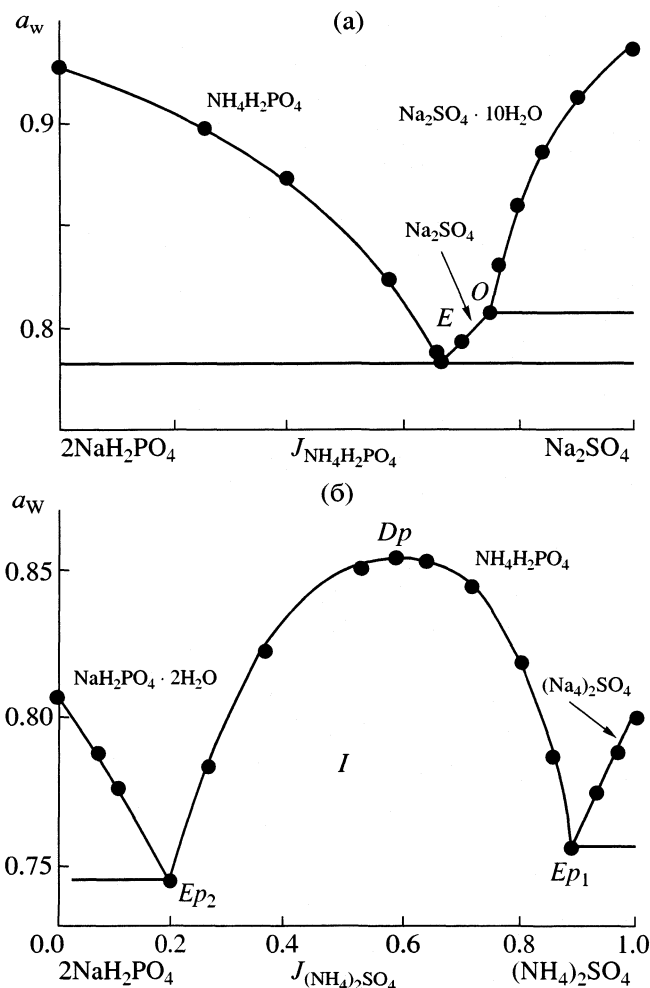


Рис. 3. Диаграммы растворимости квазитройных систем $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--NaH}_2\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C .

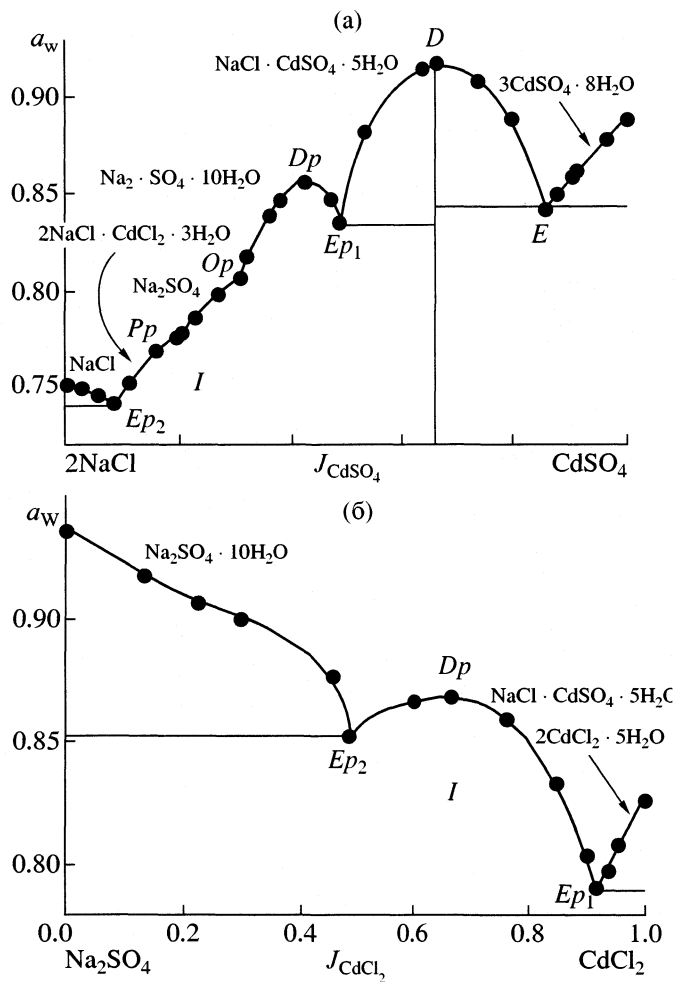


Рис. 4. Диаграммы растворимости квазитройных систем $\text{NaCl--CdSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CdCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C .

на фазовой диаграмме геометрически корректно могут быть изображены кривые “ликвидуса” и не может быть изображен “солидус” (терминология из работ [4, 5]), так как фигуративные точки твердых фаз (солидус) лежат в ином – расширенном, концентрационном пространстве (не на диагонали, а внутри квадрата Йенеке). В промежуточном случае стабильные части диагональных разрезов фазовых диаграмм взаимных систем обладают топологическими свойствами стабильных разрезов в отличие от нестабильных частей. Отметим еще одно любопытное свойство: если один из диагональных разрезов абсолютно стабилен, то другой обязательно имеет область нестабильности. Иное геометрически невозможно (см. в качестве примеров диаграммы парных диагональных разрезов взаимных систем на рис. 2, 3, 6, один из которых стабилен).

В качестве примеров нами на рис. 2а и 3а представлены рассчитанные по уравнениям Питцера [10]

с параметрами из работы [6] стабильные диаграммы растворимости систем $\text{NaCl--NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C , а на рис. 6а – экспериментальная стабильная диаграмма плавкости системы KCl--MgSO_4 (экспериментальные данные сняты с графика работы [11]). На остальных рис. 2–6 представлены нестабильные разрезы фазовых диаграмм, имеющие более или менее широкие области стабильности. Для стабильных (частей) фазовых диаграмм в этом случае операторы и векторы в уравнениях (26), (27) переходят в скаляры, а сами системы MX--NY и MX--NY--W – истинно бинарные и тройные соответственно. Таким образом, справедливы правила, установленные ранее в [1, 2] для обычных диаграмм плавкости (растворимости), а именно правило 2: температура (химический потенциал) двухфазного изобарического (изотермо-изобарического) равновесия в n -компонентных ($(n + 1)$ -компонентных) диаграммах плавкости (растворимости) проходит через экстремум, если составы сосуществующих жидкой и твердой фаз в полном

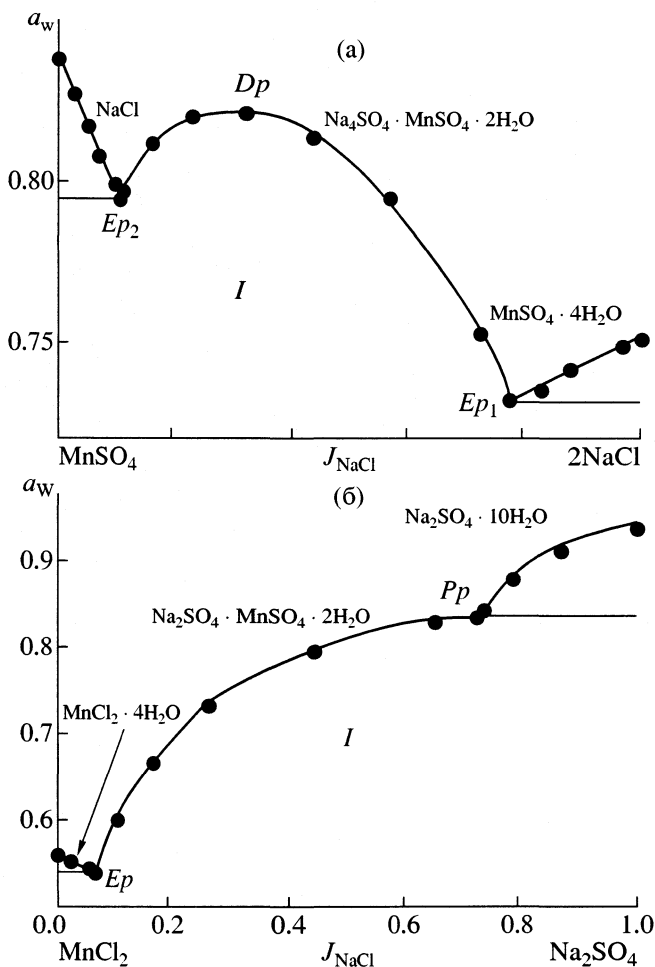


Рис. 5. Диаграммы растворимости квазитройных систем NaCl–MnSO₄–H₂O и Na₂SO₄–MnCl₂–H₂O при 25°C.

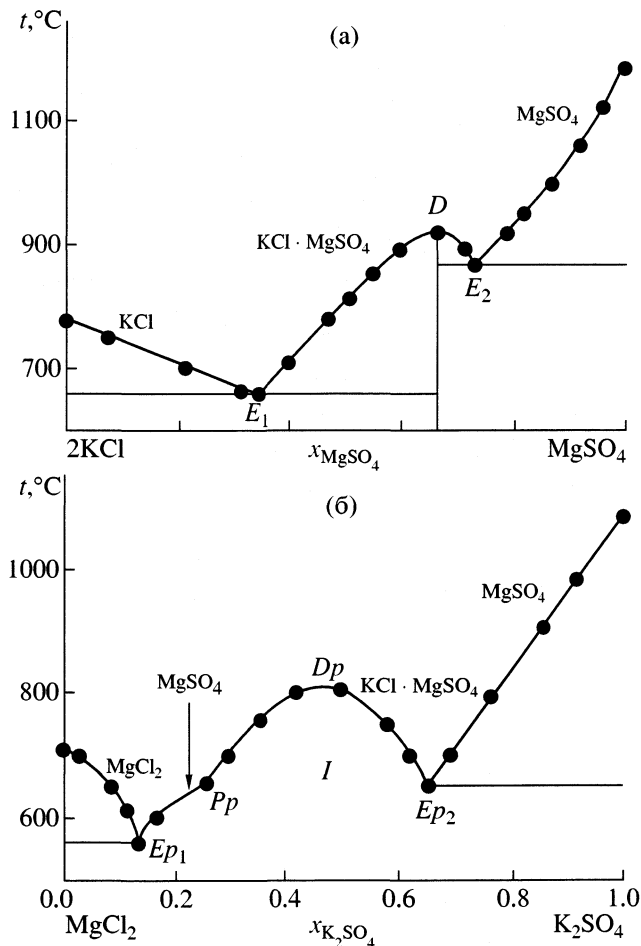


Рис. 6. Диаграммы плавления квазибинарных систем KCl–MgSO₄ и K₂SO₄–MgCl₂ (экспериментальные данные из работы [11]); E_i – эвтектики, P_i – перитектики, D_i – дистектики, Ep_i – псевдоэвтектики, Pp_i – псевдоперитектики, Dp_i – псевдодистектики.

(сокращенном – бессольватном) концентрационном пространстве совпадают; указанный экстремум в подавляющем большинстве случаев является максимумом.

Докажем последнее положение. Учтем, что по теореме Сильвестра [12] квадратичные формы $d\mathbf{J}^1 \hat{G}^1 d\mathbf{J}^1$ и $d\mathbf{J}^w \hat{G}^1 d\mathbf{J}^w$ определены положительно, и продифференцируем уравнения (26), (27) в точках экстремума $T(\mu_w)$ при условиях:

$$\mathbf{J}^s - \mathbf{J}^1 = \mathbf{0}, \quad dT = 0 \tag{35}$$

$$(\mathbf{J}^w - \mathbf{J}^1 = \mathbf{0}, \quad d\mu_w = 0),$$

$$-d\mathbf{J}^1 \hat{G}^1 d\mathbf{J}^1 + (\mathbf{J}^s - \mathbf{J}^1) d\hat{G}^1 d\mathbf{J}^1 + (\mathbf{J}^s - \mathbf{J}^1) \hat{G}^1 d^2 \mathbf{J}^1 = -d\mathbf{J}^w \hat{G}^1 d\mathbf{J}^w + (\mathbf{J}^s - \mathbf{J}^1) d\hat{G}^1 d\mathbf{J}^1 + (\mathbf{J}^s - \mathbf{J}^1) \hat{G}^1 d^2 \mathbf{J}^1 = dS^{s \rightarrow 1} dT + S^{s \rightarrow 1} d^2 T, \tag{36}$$

$$-d\mathbf{J}^1 \hat{G}^1 d\mathbf{J}^1 = S^{s \rightarrow 1} d^2 T < 0, \tag{37}$$

следовательно, T находится в максимуме, так как $S^{s \rightarrow 1} > 0$. Абсолютно аналогично имеем

$$-d\mathbf{J}^w \hat{G}^1 d\mathbf{J}^w + (\mathbf{J}^w - \mathbf{J}^1) d\hat{G}^1 d\mathbf{J}^w + (\mathbf{J}^w - \mathbf{J}^1) \hat{G}^1 d^2 \mathbf{J}^w = dM_w^{s \rightarrow 1} d\mu_w + M_w^{s \rightarrow 1} d^2 \mu_w, \tag{38}$$

$$-d\mathbf{J}^w \hat{G}^1 d\mathbf{J}^w = M_w^{s \rightarrow 1} d^2 \mu_w < 0, \tag{39}$$

следовательно, μ_w также находится в максимуме, так как $M_w^{s \rightarrow 1} > 0$.

В уравнениях (36), (38) $d\hat{G}^1$ и $d\hat{G}^1_w$ – операторы, отвечающие матрицам дифференциалов вторых производных полного и неполного потенциалов Гиббса (G^1 и G^1_w), а именно: $dG^1_{ij} = d(\partial^2 G / \partial J_i \partial J_j)_{T, p, J_i}$ и $dG^1_{wij} = d(\partial^2 G_w / \partial J_w \partial J_w)_{T, p, J_i, \mu_w}$ соответственно.

Точки максимума (T, μ_w) – дистектики и дистоники на рис. 2–6 обозначены D_i . Классификация, типы и топологические свойства неинвариантных точек в этом случае также совпадают с установ-

ленными ранее в работе [13]. На рис. 2–6 нонвариантные точки: E_i – эвтоники и эвтектики, P_i – перитоники и перитектики, O_i – проходные точки.

НЕСТАБИЛЬНЫЕ (ЧАСТИ) ДИАГОНАЛЬНЫЕ РАЗРЕЗЫ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ (РАСТВОРИМОСТИ)

Диаграммы растворимости (плавкиости) нестабильных диагональных разрезов взаимных систем представлены на рис. 2б, 3б, 4а, 4б, 5а, 5б и 6б. Классификация и топологические свойства “псевдононвариантных точек” (отвечающих трехфазному равновесию) в области нестабильности в этом случае не могут определяться правилами, установленными ранее в работе [13]. Действительно, составы сосуществующих жидкой и твердой фаз в рассмотренных в [13] случаях всегда принадлежали одному концентрационному пространству, размерность которого была на единицу (диаграммы плавкиости) и на два (диаграммы растворимости) меньше числа компонентов жидкой фазы. В случае же нестабильных (частей) диагональных разрезов размерность концентрационного пространства, которому принадлежат фигуративные точки твердых фаз, равна (диаграммы плавкиости) и на единицу меньше (диаграммы растворимости) этого числа. В качестве единственного возможного классификационного признака на нестабильных разрезах взаимных систем нами избрано поведение химического потенциала растворителя в ближайшей окрестности псевдононвариантных точек на кривых моновариантных двухфазных равновесий.

На рис. 2–6 псевдононвариантные точки обозначены: Ep_i – псевдоэвтектики и псевдоэвтоники, Pp_i – псевдоперитектики и псевдоперитоники, Dp_i – псевдодистектики и псевдодистоники (строго говоря, такие точки даже псевдононвариантными не являются, поскольку отвечают двухфазному равновесию [4]), Op_i – псевдопроходные точки. При движении из точек Ep_i по обеим линиям моновариантных равновесий температура (химический потенциал растворителя) уменьшается; при движении из точек Pp_i по одной линии температура (химический потенциал растворителя) уменьшается, а по другой – увеличивается; в точках Dp_i температура (химический потенциал растворителя) проходит через экстремум; наконец, в точках Op_i температура (химический потенциал растворителя) ведут себя так же, как и в точках Pp_i , и, кроме того, составы обеих твердых фаз в полном (бессольватном) концентрационном пространстве совпадают. В принципе подобную классификацию по единственному топологическому признаку для псевдононвариантных точек возможно распространить и на разрезы с большим числом компонентов, как это было сделано в работе [13], однако, следует помнить, что такая классификация услов-

на и не связана с конгруэнтностью или инконгруэнтностью фазового процесса, протекающего в псевдононвариантных точках при отводе (подводе) теплоты или добавлении (отгонке) растворителя [13]. Действительно, чтобы в таких псевдононвариантных точках “удержать” состав жидкой фазы на нестабильной части диагонали в систему (а именно, в ее жидкую фазу), необходимо все время добавлять (или отводить) солевые компоненты, причем извне (а не из сосуществующих твердых фаз), т.е. фазовый процесс в этом случае необходимо делать открытым [4, 5], что никак не учитывается в проводимой классификации, и вряд ли может быть учтено.

Как видно из рисунков, практически на всех нестабильных разрезах хотя бы на одной ветви кристаллизации при двухфазном s–l-равновесии линия $T(\mu_w)$ проходит через экстремум. Казалось бы, это противоречит установленному для диаграмм плавкиости Гиббсом [4, 5] и для диаграмм растворимости нами в работе [14] абсолютно общему правилу 3: *температура (химический потенциал растворителя) в условиях r-фазного равновесия проходит через экстремум, если составы сосуществующих фаз линейно зависимы в полном (бессольватном) концентрационном пространстве*. Действительно, для двухфазного равновесия линейная зависимость означает просто совпадение составов, которые совпасть в области нестабильности не могут в принципе, поскольку состав жидкой фазы всегда соответствует диагонали, а состав твердой фазы всегда – нет. Тем не менее, противоречие – кажущееся, так как в правиле 3 речь идет об *абсолютном экстремуме*, а на диаграммах на рис. 2–6 наблюдается *экстремум условный*, а именно на состав жидкой фазы искусственно накладывается условие диагонализации типа (4), (5) или (29), (32).

На рис. 7 представлена схема расположения фигуративных точек: диагоналей (MX–NY(–W)) и твердой фазы (s) в случаях условного максимума, минимума и отсутствия экстремума температуры (химического потенциала растворителя) в точках псевдодистектик или псевдодистоник (Dp). Там же представлены изотермы ликвидуса (изотермы–изобары–изоактиваты) растворителя в поле кристаллизации фазы (s). Из рис. 7 хорошо видна условность экстремумов $T(\mu_w)$; при прохождении через точки Dp по диагонали температура (химический потенциал растворителя) проходит через максимум (рис. 7а), минимум (рис. 7б) и изменяется монотонно (рис. 7в); при прохождении через эти же точки, например по направлениям, указанным на рис. 7 стрелками, температура (химический потенциал растворителя) во всех случаях изменяется монотонно, а именно возрастает при движении к фигуративным точкам s.

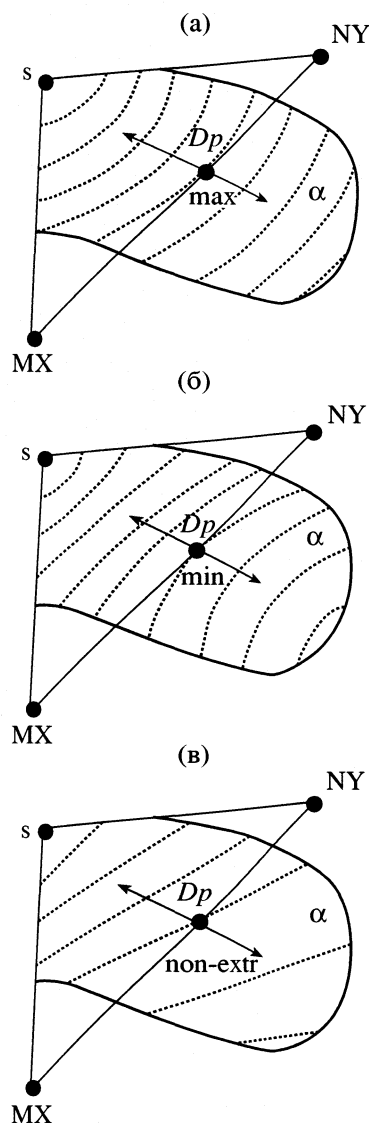


Рис. 7. Схема расположения фигуративных точек: диагонали (MX–NY(–W)) и твердой фазы (s) в случаях условного максимума (а), минимума (б) и отсутствия экстремума (в) температуры (химического потенциала растворителя) в точках псевдодистектик или псевдодистоник (D_p). Сплошные прямые линии – триангулированные треугольники составов, пунктир – изотермы ликвидуса (изотермы–изобары–изоактиваты) растворителя в α -поле кристаллизации фазы (s).

Положение точек экстремума D_p на диагональных разрезах не определено какими-либо правилами, в отличие от положения их аналогов на стабильных (частях) диагоналей, где их местоположение строго определяется совпадением (бессольватных) составов сосуществующих фаз. Если бы местоположение точек D_p было определенным, то в рядах топологически эквивалентных частей диаграмм (ветвей кристаллизации однотипных фаз) эти точки должны были бы иметь одну и ту же концентрационную координату в индексах Йене-

ке солей или ионов, кстати вне зависимости от валентного типа солей, поскольку именно индексы Йенеке этот валентный тип учитывают *a priori*. Если на ветвях кристаллизации $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в системах $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C (см. рис. 2б и 3б) положение точек D_p действительно близко $J_{\text{salt}}(D_p) \approx 0.572 \pm 0.005$ отн.ед., то, например, в ряду ветвей кристаллизации соединений астраханитового типа² – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (значение n для бессольватных квадратов Йенеке безразлично) на диаграммах растворимости систем $\text{NaCl}-\text{MeSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C (Me = Mn, Co, Ni, Cu, Cd) наблюдаемое отличие много более существенно:

Me	Mn	Co	Ni
$J_{\text{NaCl}}(D_p)$	0.288	0.310	0.319

для Me = Cu точка D_p на ветви кристаллизации $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отсутствует (0.87 отн.ед. $\leq J_{\text{NaCl}}(D_p) \leq 0.41$ отн.ед.); наконец, для Me = Cd отсутствует сама ветвь кристаллизации (расчеты проведены по методу Питцера с параметрами из работы [6]).

Более того, реально существует достаточно широкий класс систем, для которых точки типа D_p на диаграммах плавкости (растворимости) существовать не могут в принципе. Это – системы, в которых изотермы ликвидуса (изотермы–изобары–изоактиваты растворителя) в поле кристаллизации твердой фазы (s) прямолинейны, т.е. так называемые “псевдоидеальные системы” А.В. Сторонкина [15] (или системы, подчиняющиеся правилу Здановского [16], распространенному на случай четырехкомпонентных взаимных систем). Схематически этот случай изображен на рис. 7в. Действительно, в точках D_p изотермы ликвидуса (изотермы–изобары–изоактиваты растворителя) касаются диагонали, а две прямых касаться друг друга, не совпадая, не могут.

Установим теперь координаты точек D_p с помощью дифференциальных обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса (31), (34). Снова выберем такой единственный треугольник составов в триангулированном квадрате Йенеке (такой набор один катион – один анион), чтобы в него входили: фигуративная точка твердой фазы (s) и фигуративные точки двух солей A_i и A_j , причём единственному компоненту твердой фазы присвоим последний номер из переменных состава полного (бессольватного) концентрационного пространства, так что

$$J_c^s = J_a^s = J_{wc}^s = J_{wa}^s = 0. \quad (40)$$

² Астраханит – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [8].

Для тройной взаимной системы $M, N \parallel X, Y$ при $T = \text{const}$ имеем

$$[dT/dJ^1]_{p,r=2}^{diagonal} = 0,$$

если

$$J^1 = [J_c^s(G_{cc}^1 - G_{ca}^1) + (J_a^s - 1) \times$$

$$\times (G_{ca}^1 - G_{aa}^1)] / [G_{cc}^1 - 2G_{ca}^1 + G_{aa}^1], \quad (41)$$

$$J^1 = (G_{aa}^1 - G_{ca}^1) / (G_{cc}^1 - 2G_{ca}^1 + G_{aa}^1). \quad (42)$$

Абсолютно аналогично для четырехкомпонентной взаимной системы $M, N \parallel X, Y-W$ при $T, p = \text{const}$ получим

$$[d\mu_w/dJw^1]_{p,T,r=2}^{diagonal} = 0,$$

если

$$Jw^1 = (G_{waa}^1 - G_{wca}^1) / (G_{wcc}^1 - 2G_{wca}^1 + G_{waa}^1). \quad (43)$$

Иными словами можно сделать вывод: на ветвях фаз постоянного состава на нестабильных диагональных разрезах диаграмм плавкости (растворимости) взаимных систем могут существовать условные экстремумы температуры (химического потенциала растворителя), наличие или отсутствие таких экстремумов определяется только природой жидкой и составом твердой фаз, а координата экстремума задается уравнением (42) или (43). В явном большинстве случаев реализуется максимум $T(\mu_w)$.

Поясним последнее утверждение. Установить тип экстремума с абсолютной точностью в точках Dp не представляется возможным, все зависит от того, выпуклая или вогнутая по отношению к углу $\angle A_s A_j$ (см. рис. 7) моновариантная изотерма ликвидуса (изотерма-изобара-изоактивата растворителя) касается в точке Dp диагонали. Если моновариантная линия выпукла, реализуется максимум (рис. 7а), если вогнута – минимум (рис. 7б), если же она прямолинейна – экстремум отсутствует (рис. 7с). На всех наших рисунках в точках Dp линия $T(\mu_w)$ проходит через максимум. По всей видимости, это весьма типично. В работе [17] было показано, что в ближайшей окрестности фигуративной точки s моновариантные кривые имеют эллиптический ход, огибают точку s и, таким образом, выпуклы (в частном случае вырождения эллиптического хода может реализовываться линейный ход). Таким образом, для того, чтобы реализовался минимум $T(\mu_w)$ необходимо, чтобы на конечном удалении от точки s вогнутость моновариантных кривых сменила имеющуюся вблизи s выпуклость (в частности, линейность) (см. рис. 7б), что, с нашей точки зрения, достаточно маловероятно, хотя, наверное, и возможно.

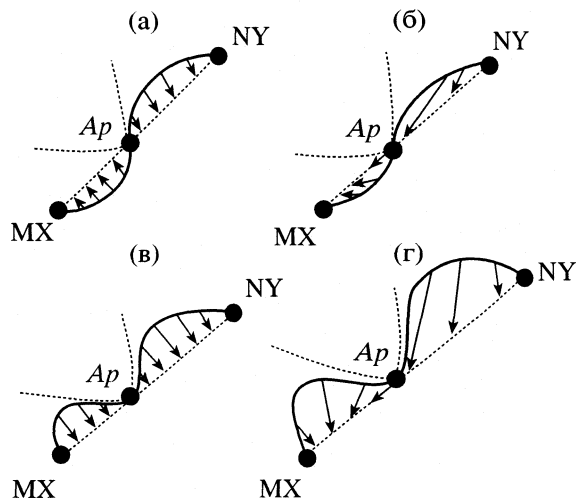


Рис. 8. Схема расположения фигуративных точек: диагонали (MX–NY(–W)) и точек (псевдо)анизотропов (A_p). Пунктирные линии – диагонали и изотермы ликвидуса (изотермы–изобары–изопотенциали растворителя), сплошные линии – кривые солидуса, стрелки – ноды s –1: а и б – случаи пересечения, в и г – случаи касания кривых солидуса и диагоналей; в точках A_p (бессольватные) составы фаз совпадают (а, в), различаются (б, г).

СТАБИЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДИАГОНАЛЬНЫХ РАЗРЕЗОВ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ (РАСТВОРИМОСТИ) ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ (ТВЕРДАЯ ФАЗА ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА)

Решим вначале вопрос: может ли диагональный разрез диаграмм плавкости (растворимости) или его часть при кристаллизации твердых растворов быть стабильным?

Во-первых, для этого необходимо, чтобы все качественно различающиеся составляющие свободно заменяли в твердом растворе друг друга, т.е., например, любой катион во взаимной системе мог замещать в твердом растворе любой другой катион, а любой анион – любой другой анион. Эта ситуация для диаграмм растворимости встречается очень редко. Приведем, в качестве примера систему $NH_4^+, K^+ \parallel Cl^-, Br^- - H_2O$ при $25^\circ C$, в которой, согласно данным работы [18], имеется непрерывное поле кристаллизации твердых растворов изовалентного замещения $(NH_4)_x(K^+)_{1-x}(Cl)_y(Br^-)_{1-y}$. Для диаграмм плавкости такая ситуация заметно более типична; здесь в качестве примера, приведем систему класса A^3B^5 : $In, Ga \parallel As, P$; в ней также имеется огромное поле кристаллизации твердых растворов $In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ [19].

Во-вторых, для стабильности требуется, чтобы состав твердых растворов расположился непосредственно на диагонали, другими словами, чтобы кривая солидуса пересекла диагональ. Гео-

метрически возможны четыре варианта пересечения, схематически представленных на рис. 8: а и б – случаи пересечения, в и г – случаи касания кривых солидуса и диагоналей. На рис. 8а и 8в в точках Ar (бессольватные) составы фаз совпадают (ноды $s-l$ нулевые), а на рис. 8б и 8г они различны (ноды $s-l$ конечны). Последние два варианта противоречат критериям устойчивости жидкой фазы относительно непрерывных изменений состояния [4], для диаграмм плавкости рис. 8б и 8г отвечают касанию нод и изотерм ликвидуса, проходящих через точку Ar в полном концентрационном пространстве, что невозможно [4, 5]. Абсолютно аналогично для диаграмм растворимости рис. 8б и 8г отвечают касанию нод и изотерм-изобар-изопотенциалей растворителя, проходящих через точку Ar , в бессольватном концентрационном пространстве, что невозможно также. Докажем последнее утверждение. Уравнение изотермы-изобары-изопотенциала растворителя при двухфазном равновесии имеет вид:

$$(\mathbf{J}w^s - \mathbf{J}w^l) \hat{G}_w^l \mathbf{J}w^l = 0, \quad (44)$$

наличие общей касательной последней с нодой означает коллинеарность векторов:

$$(\mathbf{J}w^s - \mathbf{J}w^l) = \alpha d\mathbf{J}w^l, \quad \alpha \neq 0, \quad (45)$$

значит, уравнение (44) требует равенства нулю положительно определенной квадратичной формы:

$$\alpha(\mathbf{J}w^s - \mathbf{J}w^l) \hat{G}_w^l (\mathbf{J}w^s - \mathbf{J}w^l) = 0, \quad (46)$$

что невозможно при $(\mathbf{J}w^s - \mathbf{J}w^l) \neq 0$, т.е. при ненулевых векторах нод.

Варианты рис. 8а и 8в принципиально возможны, для варианта рис. 8а стабильна только точка пересечения Ar , а для варианта 8в, помимо Ar , еще и ближайшая ее окрестность. В обоих случаях $T(\mu_w)$ проходит через экстремум, т.е. мы находимся в условиях правила 2, однако, тип экстремума в этом случае не определен – возможен как максимум, так и минимум. Таким образом, в ближайшей окрестности точек Ar справедливы аналогии второго закона Гиббса–Коновалова и второго правила Гиббса–Розебома [1, 4]. В случае реализации варианта 8в в ближайшей окрестности точки Ar (т.е. в области стабильности) справедливы также аналогии первого и третьего законов Гиббса–Коновалова правил Гиббса–Розебома (подробную формулировку см. в работах [1, 2]).

По своим свойствам точки Ar – точки совпадения составов жидкой и твердой фаз в полном (бессольватном) концентрационном пространстве и одновременно точки абсолютного экстремума $T(\mu_w)$ при двухфазном равновесии жидкого и твердого растворов, которые для диаграмм растворимости были названы нами ализотропами (растворяющийся (в растворе) без изменения (солевого состава) – *греч.*) – топологическими аналогами азе-

отропов (испаряющийся без изменения (полного состава) – *греч.*) [20]. Распространим название ализотроп и на точки экстремума температур ликвидуса при двухфазном равновесии на диаграммах плавкости (растворяющийся (в расплаве) без изменения (полного состава)). Точки Ar во взаимных системах являются ализотропами, в соответствии с принятой выше терминологией назовем точки Ar на диагональных разрезах также – псевдоализотропами. Рассмотренный случай стабильности крайне экзотичен, для его реализации необходимо, чтобы фигуративная точка ализотропа в бивариантном квадрате Йенеке принадлежала моновариантной диагонали, что, вообще говоря, маловероятно, поскольку положение ализотропа в квадрате никак не фиксировано.

Поведение системы в ближайшей окрестности концов диагонали – фигуративных точек MX и NY – аналогично поведению в ближайшей окрестности точек Ar на рис. 8а. Общий вывод настоящего раздела следующий: *диагональные разрезы диаграмм плавкости (растворимости) взаимных систем при кристаллизации твердых фаз переменного состава абсолютно нестабильны во всей области составов, возможно, за крайне редким исключением прохождения диагонали через ализотроп.*

НЕСТАБИЛЬНЫЕ ДИАГОНАЛЬНЫЕ РАЗРЕЗЫ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ (РАСТВОРИМОСТИ) ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ (ТВЕРДАЯ ФАЗА ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА)

В этом случае для определения полного (бессольватного) состава жидкой фазы достаточно одного индекса Йенеке иона или соли (движение по диагонали), а для определения состава твердой фазы необходимо два разных индекса Йенеке. Поэтому сама постановка задачи об установлении топологических аналогов первого и третьего законов Гиббса–Коновалова и правил Гиббса–Розебома неправомерна. В работах [4, 5] было показано, что при изменении состава одной из фаз по секущим концентрационного симплекса в тройных системах первый и третий законы Гиббса–Коновалова в общем случае не выполняются. Не проводя громоздкого доказательства, используя установленный нами факт топологического изоморфизма тройных изотермических (или изобарических) диаграмм фазовых равновесий жидкость–пар, тройных изобарических диаграмм плавкости и четверных изотермо-изобарических диаграмм растворимости (в последних двух случаях твердые фазы имеют переменный состав), а также тот факт, что диагональ квадрата Йенеке взаимных систем есть частный случай секущей, мы можем сразу утверждать, что *аналоги первого и третьего законов Гиббса–Коновалова и правил Гиббса–Розебома*

ма на нестабильных разрезах фазовых диаграмм взаимных систем в общем случае не выполняются. Вполне понятно также, что на нестабильных диагональных разрезах диаграмм плавкости (растворимости) взаимных систем могут существовать условные экстремумы $T(\mu_w)$. Тип экстремума в этом случае не определен. Индекс Йенеке жидкой фазы в точках экстремума задается в этом случае для диаграмм плавкости уравнением (41), а для диаграмм растворимости уравнением:

$$Jw^1 = [Jw_c^s(G_{wcc}^1 - G_{wca}^1) + (Jw_a^s - 1)(G_{wca}^1 - G_{waa}^1)] / [G_{wcc}^1 - 2G_{wca}^1 + G_{waa}^1]. \quad (47)$$

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам при президенте РФ и Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-15-99334 и № 00-03-32220).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 39.
2. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. // Там же. 1998. Т. 72. С. 277.
3. Филиппов В.К., Соколов В.А. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. Вып. 8. С. 3.
4. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 448 с.
5. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 3. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. 189 с.
6. Филиппов В.К., Чарыков Н.А., Пучков Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 36. С. 923.
7. Чарыков Н.А., Литвак А.М., Михайлова М.П. и др. // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31. С. 4110.
8. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Под ред. А.Д. Пельша. Л.: Химия, 1975. Т. II-1 и II-2. 1063 с.
9. Румянцев А.В., Чарыков Н.А., Пучков Л.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1082.
10. Pitzer K.S., Mayorga G. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 2300.
11. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М.: Наука, 1977. 271 с.
12. Ефимов Н.В., Розендорн Э.Р. Линейная алгебра и многомерная геометрия. М.: Наука, 1970. 528 с.
13. Чарыков Н.А., Шахматкин Б.А., Чарыкова М.В., Рузаев С.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 1562.
14. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Рахимов В.И. // Там же. 1999. Т. 73. С. 439.
15. Сторонкин А.В., Потемин С.С. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. Вып. 7. С. 53.
16. Здановский А.Б. // Тр. ВНИИ Галургии. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1949. Вып. 21. С. 26.
17. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В., Проскурина О.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 1001.
18. Flat R., Burkhardt G. // Helv. Chim. Acta. 1944. V. 27. S. 1615.
19. Ноговица Д., Литвак А.М., Чарыков Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. С. 633.
20. Румянцев А.В., Чарыков Н.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1411.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРИТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© 2002 г. И. М. Оскембеков, Б. К. Касенов

Министерство образования и науки Республики Казахстан,

Институт фитохимии, г. Караганда

Поступила в редакцию 02.10.2001 г.

По разработанной методике вычислены $\Delta_f H^\circ(298.15)$ для 70 ферритов состава $\text{LnMeFe}_2\text{O}_{5.5}$ (где Ln – редкоземельный, Me – щелочно-земельный металлы). Методом ионных инкрементов рассчитаны $S^\circ(298.15)$ данных ферритов. На основании вычисленных значений $\Delta_f H^\circ(298.15)$ и $S^\circ(298.15)$ рассчитаны $\Delta_f G^\circ(298.15)$.

Один из перспективных классов неорганических соединений в современном материаловедении – ферриты, которые по составу очень разнообразны. Несмотря на их широкое применение в современной полупроводниковой технологии и других областях, в настоящее время отсутствуют методы расчета стандартных термодинамических величин для сложных по составу ферритов, которые позволили бы с достаточной точностью оценить стандартную энтальпию образования и другие функции, необходимые для моделирования их направленного синтеза.

В работах [1, 2] были разработаны методы расчета стандартной энтальпии образования родственных ферритам соединений – манганитов и хромитов редкоземельных элементов (РЗЭ), легированных щелочными металлами. Аналогично этим методам в настоящей работе предложен метод расчета стандартной энтальпии образования ферритов РЗЭ, легированных щелочно-земельными металлами, который, в свою очередь, позволил определить значения стандартной энергии Гиббса образования соединений данного класса. Предлагаемый метод предусматривает следующую схему расчета.

Находим коэффициент подобия K_i для ферритов редкоземельных металлов по соотношению

$$K_i(\text{Ln}) = \Delta_f H^\circ(\text{LnFeO}_3) / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(\text{LnFeO}_3), \quad (1)$$

где Ln – РЗЭ, $\Delta_f H^\circ$ – стандартная энтальпия образования из простых веществ (здесь и далее все термодинамические функции отнесены к 298.15 К), $\Delta_{\text{ок}} H^\circ$ – стандартная энтальпия образования из оксидов, определяемая для LnFeO_3 в виде

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ(\text{LnFe}_2\text{O}_3) = 0.5\Delta_f H^\circ(\text{Ln}_2\text{O}_3) + 0.5\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3). \quad (2)$$

Рассчитываем средний коэффициент подобия K_{cp} для ферритов редкоземельных металлов:

$$K_{\text{cp}}(\text{Ln}) = \Sigma K_i(\text{Ln}) / n, \quad (3)$$

где n – число ферритов, для которых имеются справочные значения $\Delta_f H^\circ$. В данном случае $n = 12$. Аналогично ферритам РЗЭ находим коэффициент подобия для ферритов щелочно-земельных металлов:

$$K_i(\text{Me}) = \Delta_f H^\circ(\text{Me}(\text{FeO}_2)_2) / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(\text{Me}(\text{FeO}_2)_2), \quad (4)$$

где $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(\text{Me}(\text{FeO}_2)_2)$ – стандартная энтальпия образования $\text{Me}(\text{FeO}_2)_2$ из оксидов:

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ(\text{Me}(\text{FeO}_2)_2) = \Delta_f H^\circ(\text{MeO}) + \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3). \quad (5)$$

Вычисляем средний коэффициент подобия для ферритов щелочно-земельных металлов:

$$K_{\text{cp}}(\text{Me}) = \Sigma K_i(\text{Me}) / m, \quad (6)$$

где m – число ферритов щелочно-земельных металлов, для которых известны значения $\Delta_f H^\circ$. В данном случае $m = 3$.

Определяем средний коэффициент подобия для ферритов редкоземельных и щелочно-земельных металлов:

$$K_{\text{cp}} = (K_{\text{cp}}(\text{Ln}) + K_{\text{cp}}(\text{Me})) / 2. \quad (7)$$

Учитывая, что

$$K_{\text{cp}} = \Delta_f H^\circ(\text{LnMeFe}_2\text{O}_{5.5}) / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(\text{LnMeFe}_2\text{O}_{5.5}), \quad (8)$$

где $\Delta_{\text{ок}} H^\circ$ – стандартная энтальпия образования $\text{LnMeFe}_2\text{O}_{5.5}$ из оксидов:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ок}} H^\circ(\text{LnMeFe}_2\text{O}_{5.5}) &= \\ &= 0.5\Delta_f H^\circ(\text{Ln}_2\text{O}_3) + \Delta_f H^\circ(\text{MeO}) + \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3), \end{aligned} \quad (9)$$

вычисляем $\Delta_f H^\circ$ соответствующего феррита по уравнению

$$\Delta_f H^\circ(\text{LnMeFe}_2\text{O}_{5.5}) = K_{\text{cp}} \Delta_{\text{ок}} H^\circ(\text{LnMeFe}_2\text{O}_{5.5}). \quad (10)$$

Таблица 1. Термодинамические функции соединений $\text{LnMeFe}_2\text{O}_{5.5}$ ($\Delta_f H^\circ(298.15)$ и $\Delta_f G^\circ(298.15)$ в кДж/моль, $S^\circ(298.15)$ – в Дж/(моль К))

Ln	$-\Delta_f H^\circ$	S°	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	$-\Delta_f G^\circ$
	Me=Be			Me=Mg			Me=Ca			Me=Sr			Me=Ba		
La	2415	161	2259	2407	175	2248	2442	191	2285	2396	202	2238	2352	212	2195
Ce	2417	169	2263	2409	183	2252	2444	199	2289	2398	210	2242	2354	220	2199
Pr	2423	176	2271	2414	190	2260	2450	206	2297	2404	217	2250	2360	227	2207
Nd	2422	169	2268	2413	183	2257	2449	199	2294	2403	210	2247	2359	220	2204
Sm	2431	171	2278	2423	185	2267	2458	201	2304	2412	212	2257	2368	222	2214
Eu	2346	170	2192	2338	184	2181	2373	200	2218	2327	211	2171	2283	221	2128
Gd	2428	175	2276	2420	189	2265	2455	205	2302	2409	216	2255	2365	226	2212
Tb	2451	180	2300	2443	194	2289	2478	210	2326	2432	221	2279	2388	231	2236
Dy	2450	180	2299	2442	194	2288	2477	210	2325	2531	221	2278	2387	231	2235
Ho	2459	181	2308	2451	195	2297	2486	211	2334	2440	222	2287	2396	232	2244
Er	2468	179	2317	2460	193	2306	2495	209	2343	2449	220	2296	2405	232	2253
Tm	2464	176	2312	2456	190	2301	2491	206	2338	2445	217	2291	2401	227	2248
Yb	2425	174	2273	2417	188	2262	2452	204	2299	2406	215	2252	2362	225	2209
Lu	2458	158	2301	2450	172	2290	2485	188	2327	2439	199	2280	2395	209	2237

В табл. 1 приведены значения $\Delta_f H^\circ(\text{LnMeFe}_2\text{O}_{5.5})$, рассчитанные по вышеуказанной схеме. Значения $\Delta_f G^\circ$ нашли, используя значения стандартной энтропии ферритов, полученные при помощи метода ионных энтропийных инкрементов Кумока [3]. Необходимые данные для расчета термодинамических функций $\text{LnMeFe}_2\text{O}_{5.5}$ заимствованы из [4–7].

Для обоснования достоверности полученных значений нами рассчитаны стандартные энтальпии образования ферритов состава $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5.5}$ (где Me – щелочно-земельный металл) по методу, предложенному в [8–10] и включенному в список рекомендуемых методов [11].

Рабочей формулой метода является выражение

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Me}_a(\text{X}_c\text{O}_d)_b(\text{тв.})) &= \\ &= K a \Delta_f H^\circ(\text{Me}^{b+}(\text{p-p, вода, ст. сост.})) + \quad (11) \\ &\quad + b \Delta_f H^\circ(\text{X}_c\text{O}_d^{a-}), \end{aligned}$$

которое основано на зависимостях

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Me}_a(\text{X}_c\text{O}_d)_b(\text{тв.})) &= \\ &= K \Delta_f H^\circ(\text{Me}_a(\text{X}_c\text{O}_d)_b(\text{p-p, вода, ст. сост.})), \quad (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ \text{Me}_a(\text{X}_c\text{O}_d)_b(\text{p-p, вода, ст. сост.}) &= \\ &= a \Delta_f H^\circ \text{Me}^{b+}(\text{p-p, вода, ст. сост.}) + \quad (13) \\ &\quad + b \Delta_f H^\circ(\text{X}_c\text{O}_d^{a-})(\text{p-p, вода, ст. сост.}), \end{aligned}$$

где Me – металл, X – анионообразующий элемент, O – кислород, K – коэффициент пропорциональности, $\Delta_f H^\circ$ – энтальпийный инкремент.

Отсутствующие в литературе данные по $\Delta_f H^\circ$ ионов FeO_3^{3-} и FeO_2^- мы оценили, используя выражения (11)–(13) и значение $K = 1.0205$, полученное усреднением соответствующих коэффициентов анионов ReO_4^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , VO_3^- , NbO_3^- [8]:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{FeO}_3^{3-}) &= \Delta_f H^\circ(\text{LaFeO}_3(\text{тв.})) - \\ &- K \Delta_f H^\circ(\text{La}^{3+}) = -637.79 \text{ кДж/моль}, \quad (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{FeO}_2^-) &= \Delta_f H^\circ(\text{Mg}(\text{FeO}_2)_2(\text{тв.})) - \\ &- K \Delta_f H^\circ(\text{Mg}^{2+}) = -492.32 \text{ кДж/моль}. \quad (15) \end{aligned}$$

Кроме того, мы приняли, что

$$\Delta_f H^\circ(\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5.5}) = 0.5 \Delta_f H^\circ(\text{La}_2\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}), \quad (16)$$

$$\text{La}_2\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11} = 2\text{La}^{3+} + 2\text{Me}^{2+} + 3\text{FeO}_3^{2-} + \text{FeO}_2^-. \quad (17)$$

В итоге, основываясь на выражении (11), расчет вели по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5.5}) &= K \Delta_f H^\circ(\text{La}^{3+}(\text{p-p, вода, ст. сост.})) + \\ &\quad + K \Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}(\text{p-p, вода, ст. сост.})) + \quad (18) \\ &\quad + 1.5 \Delta_f H^\circ(\text{FeO}_3^{3-}) + 0.5 \Delta_f H^\circ(\text{FeO}_2^-). \end{aligned}$$

В табл. 2. для сравнения приведены значения $\Delta_f H^\circ$ ферритов состава $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5.5}$, рассчитанные двумя описанными выше методами. Максимальное расхождение между соответствующими значениями составляет $\pm 4.5\%$, что, на наш взгляд,

Таблица 2. Стандартные энтальпии образования ферритов $\text{LnMeFe}_2\text{O}_{5.5}$ ($-\Delta_f H^\circ(298.15)$, кДж/моль), вычисленные по уравнениям (10) и (18)

Me	(10)	(18)
Be	2415	2310
Mg	2407	2402
Ca	2442	2479
Sr	2396	2487
Ba	2352	2459

можно считать удовлетворительным. На этом основании мы полагаем, что предлагаемый метод расчета стандартной энтальпии образования ферритов является надежным.

Таким образом, по разработанной схеме впервые рассчитаны стандартные энтальпии 70 соединений состава $\text{LnMeFe}_2\text{O}_{5.5}$ и их стандартные энтропии и энергии Гиббса образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касенов Б.К., Едильбаева С.Т., Мустафин Е.С., Жумадилов Е.К. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1116.
2. Касенов Б.К., Едильбаева С.Т., Мустафин Е.С. // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 759.
3. Кумок В.Н. Прямые и обратные задачи термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.
4. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965. Вып. 1. 146 с.
5. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1972. Вып. 6. Ч. 1. 370 с.
6. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. 8. Ч. 1. 536 с.
7. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1979. Вып. 9. Ч. 1. 576 с.
8. Касенов Б.К., Абишев Д.Н., Бухарицын В.О. Термохимия арсенатов щелочных металлов. Алма-Ата: Наука, 1988. 64 с.
9. Касенов Б.К., Абишев Д.Н., Балмагамбетова Л.Т. // Изв. вузов СССР. Цв. металлургия. 1989. № 1. С. 29.
10. Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашилкин А.С. Термодинамические методы в химии и в металлургии. Алма-Ата: Рауан, 1994. 256 с.
11. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (Альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург, 1997. 231 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.423.15

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА С ОЛОВОМ

© 2002 г. А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева, Е. Х. Шахпазов, Б. М. Могутнов

*Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина,
Институт металлофизики и функциональных материалов им. Г. В. Курдюмова, Москва*

Поступила в редакцию 23.10.2001 г.

Методом кнудсеновской масс-спектрометрии исследовано испарение разбавленных жидких растворов Fe–Sn с содержанием олова от 0.16 до 20.3 ат. %, а также чистого олова в общем температурном интервале 1441–1938 К. По полученным экспериментальным данным вычислена стандартная энтальпия сублимации олова при 0 К, а также парциальные термодинамические функции обоих компонентов расплава. Показано, что поведение жидких растворов Fe–Sn характеризуются значительными положительными отклонениями от закона Рауля. Установлено, что концентрационные и температурные зависимости парциальных и интегральных термодинамических характеристик расплава Fe–Sn могут быть аппроксимированы с точностью не хуже экспериментальной с помощью модели субрегулярных растворов. Рассчитаны коэффициенты активности компонентов при бесконечном разбавлении.

Постоянная переработка скрапа приводит к накоплению в стали примеси олова, отрицательно влияющего на ее свойства. Поэтому для черной металлургии все более актуальной становится проблема удаления этого элемента. Одним из возможных способов уменьшения содержания олова в расплавленной стали является его испарение при вакуумной обработке и продувке жидкого металла газами. В пользу такого подхода говорят и прогнозы о дальнейшем увеличении производства стали, подвергающейся вакуумной обработке. Для определения оптимальных технологических параметров такого процесса необходимы достоверные сведения о закономерностях испарения разбавленных жидких растворов олова в железе. Информация о термодинамических свойствах расплавов Fe–Sn на основе железа, существующая в настоящее время, весьма отрывочна и противоречива. Например, коэффициент активности Sn при бесконечном разбавлении, который имеет ключевое значение для разработки технологии рафинирования, согласно различным данным изменяется в несколько раз: от 1.49 [1] до 6.4 [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе методом кнудсеновской масс-спектрометрии исследовано испарение разбавленных жидких растворов Fe–Sn с содержанием олова от 0.16 до 20.3 ат. %, а также чистого олова в общем температурном интервале от 1441 до 1938 К. Для жидкого олова проведено две серии экспериментов. В первой, охватывающей диапазон температур от 1341 до 1675 К, диаметр эффузионного отверстия ($d_{эф.}$), составил 0.318 мм, а

во второй, проводившейся при 1511–1703 К, $d_{эф.} = 0.204$ мм. Для измерений использовали вдвоенные эффузионные ячейки. При изучении сплавов диаметр эффузионных отверстий варьировали в пределах от 0.19 до 0.33 мм. Диаметр внутренних полостей эффузионных камер во всех случаях составил 6.1 мм. Для обеспечения инертности материала эффузионных ячеек к изучаемому веществу и эталону на внутреннюю поверхность ячеек плазменным способом напылили оксид циркония или алюминия.

Отсутствие влияния материала покрытия и диаметра эффузионного отверстия на величину измеряемого давления пара свидетельствует о том, что состояние в эффузионной ячейке достаточно близко к равновесному. В качестве элемента сравнения использован никель или кобальт. Во всех случаях для температурных зависимостей ионных токов Ni, Co и стандартной теплоты их сублимации $\Delta_s H_0^\circ$ (II) получили хорошо воспроизводимые результаты, которые согласуются с данными банка термодинамических величин ИВТАНТЕРМО [3]. Расчет давлений пара производили по общеизвестным уравнениям метода кнудсеновской масс-спектрометрии [4]. Сечения ионизации газообразных молекул заимствованы из [5]. Конструкция приборов и методика проведения экспериментов подробно описаны в [6, 7].

Сплавы для исследования выплавляли из железа сверхвысокой степени чистоты (содержание примесей на уровне $10^{-6}\%$) и олова чистоты 99.98%, а также из предварительно приготовленных лигатур с мольной долей Sn равной 0.203 и 0.101 в аргоно-дуговой печи с охлаждаемым медным поддо-

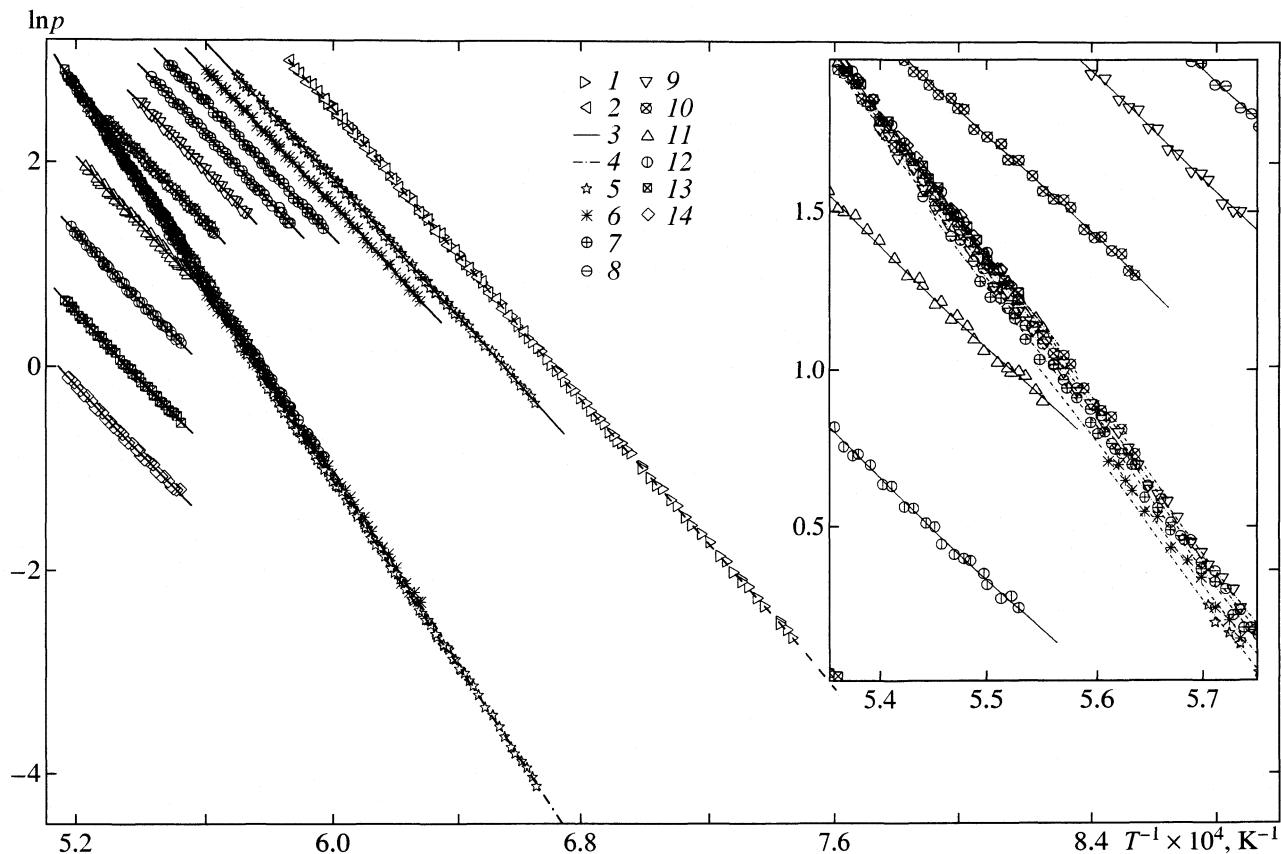


Рис. 1. Температурные зависимости давлений (Па) насыщенных паров чистого олова при 0.318 (1) и 0.204 мм (2) и парциальных давлений насыщенных паров олова (3) и железа (4), измеренные над расплавами Fe–Sn следующих составов: $x(\text{Sn}) = 0.203$ (5), 0.149 (6), 0.101 (7), 0.073 (8), 0.051 (9), 0.029 (10), 0.015 (11), 0.007 (12), 0.032 (13), 0.0016 (14).

ном. Потери массы при сплавлении незначительны. Выборочный химический анализ показал, что состав сплавов может быть рассчитан по составу исходной шихты. Небольшие поправки, связанные с испарением более летучего олова, необходимы только для сплава с содержанием олова 14.9 ат. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные величины давления насыщенного пара чистого олова, а также парциальных давлений насыщенных паров олова и железа (рис. 1) аппроксимированы с помощью метода наименьших квадратов линейными функциями вида $\ln(p(\text{Па})) = -A/T + B$. Значения коэффициентов A и B приведены в табл. 1. Погрешности всех величин вычислены для 95%-ной доверительной вероятности. Из рис. 1 хорошо видно, что парциальное давление пара олова достаточно интенсивно зависит от его содержания в расплаве и начинает превосходить по величине парциальное давление пара железа уже при $x(\text{Sn}) > 0.015$, тогда как $p(\text{Fe})$ изменяется слабо в пределах исследованного концентрационного интервала. По значениям коэффициента A для давления пара чистого олова рас-

считаны теплоты испарения для середин исследованных температурных интервалов (табл. 1). Затем эти величины совместно с данными об изменениях энтальпии газовой и конденсированной фаз из ИВТАНТЕРМО [3] использованы для вычисления стандартной энтальпии сублимации Sn при 0 К по второму закону термодинамики, $\Delta_s H_0^\circ$ (II) (табл. 2).

Для каждой измеренной величины давления пара олова с использованием приведенных энергий Гиббса из ИВТАНТЕРМО [3] рассчитаны значения стандартной энтальпии сублимации по третьему закону термодинамики, $\Delta_s H_0^\circ$ (III). Найденные величины $\Delta_s H_0^\circ$ (III) характеризуются сравнительно небольшим разбросом, без какой-либо их систематической зависимости от температуры. Средние величины $\Delta_s H_0^\circ$ (III) и значения $\Delta_s H_0^\circ$ (II), установленные в разных сериях измерений, совпали в пределах экспериментальных погрешностей между собой (табл. 2), что позволило провести их совместную обработку (табл. 1, 2). Рассчитанное таким образом значение стандартной энтальпии сублимации олова при 0 К согласо-

Таблица 1. Коэффициенты температурных зависимостей давлений насыщенных паров олова и железа над жидкими сплавами Fe–Sn

$x(\text{Sn})$	$\Delta T, \text{K}$	n	$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$	$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$
			Sn		Fe	
0.0016	1810–1932	38	32642 ± 481	16.79 ± 0.26	45248 ± 432	26.26 ± 0.24
0.0032	1809–1936	41	32752 ± 383	17.57 ± 0.21	45264 ± 410	26.27 ± 0.22
0.0070	1809–1928	39	32824 ± 445	18.38 ± 0.24	45181 ± 440	26.22 ± 0.24
0.0150	1802–1911	36	32670 ± 483	19.04 ± 0.27	45402 ± 441	26.33 ± 0.24
0.0290	1775–1887	40	32837 ± 405	19.81 ± 0.23	45459 ± 435	26.35 ± 0.24
0.0510	1744–1852	34	32795 ± 448	20.31 ± 0.26	45622 ± 466	26.41 ± 0.26
0.0730	1703–1838	42	32991 ± 371	20.77 ± 0.22	45689 ± 335	26.43 ± 0.19
0.1010	1674–1820	43	33199 ± 301	21.20 ± 0.18	45664 ± 318	26.39 ± 0.19
0.1490	1592–1783	52	33270 ± 201	21.56 ± 0.12	45512 ± 221	26.25 ± 0.14
0.2030	1503–1753	88	33578 ± 121	22.00 ± 0.08	45693 ± 131	26.31 ± 0.09
1.0	1341–1675	82	35563 ± 68	23.87 ± 0.05		
1.0	1511–1703	37	35565 ± 221	23.87 ± 0.14		

Примечание. В результате совместной обработки данных при $\Delta T = 1341\text{--}1703$ для Sn ($n = 119$) получены значения $A \pm \Delta A = 35567 \pm 60$, $B \pm \Delta B = 23.87 \pm 0.04$; n – количество экспериментальных точек.

ется в пределах экспериментальных погрешностей с величиной, рекомендованной банком ИВ-ТАНТЕРМО [3] (табл. 2).

По измеренным величинам давлений паров олова и железа над сплавами вычислены их парциальные термодинамические функции (табл. 3, 4, рис. 2, 3). При этом использованы измеренные в данной работе величины давления насыщенного пара чистого олова и установленные ранее [8] давления насыщенного пара чистого железа. Исследованные сплавы являются растворами на основе железа, поэтому рассчитанные парциальные термодинамические функции железа имеют небольшие по абсолютной величине значения. Они характеризуются большими относительными погрешностями, а во многих случаях значимо не отличаются от нуля (табл. 4). Поэтому указанные функции также вычислены путем интегрирования уравнений Гиббса–Дюгема, записанных через отношения ионных токов:

$$\ln \gamma(\text{Fe}) = - \int_{x(\text{Fe})=1}^{x(\text{Fe})} x(\text{Sn}) d[\ln \{I(\text{Sn}^+)/I(\text{Fe}^+)\} - \ln \{x(\text{Sn})/x(\text{Fe})\}], \quad (1)$$

$$\Delta H(\text{Fe}) = -R \int_{x(\text{Fe})=1}^{x(\text{Fe})} x(\text{Sn}) d[d \ln \{I(\text{Sn}^+)/I(\text{Fe}^+)\} / d(1/T)]. \quad (2)$$

Необходимые для выполнения интегрирования в уравнениях (1), (2) зависимости $(\ln \{I(\text{Sn}^+)/I(\text{Fe}^+)\} - \ln \{x(\text{Sn})/x(\text{Fe})\})$ и $(d \ln \{I(\text{Sn}^+)/I(\text{Fe}^+)\} / d(1/T))$ от $x(\text{Sn})$ показаны на рис. 4, 5. Преимущество расчетов по (1), (2) заключается в том, что нет необходимости использовать величины константы чувствительности масс-спектрального прибора и сечений ионизации газообразных молекул. Это значительно повышает точность результатов, представленных в табл. 4. Видно, что в пределах экспериментальных погрешностей парциальные термодинамические характеристики железа, найденные различными способами, совпадают. Последнее подтверждает существование в эффузионной ячейке состояния, близкого к равновесному в процессе проведения опытов, а также свидетельствует о точности и до-

Таблица 2. Энтальпия сублимации олова при 0 К (кДж/моль)

Источник	$\Delta_s H_0^\circ(\text{II})$	$\Delta_s H_0^\circ(\text{III})$
I	300.9 ± 0.6	301.1 ± 0.3
II	300.9 ± 1.9	301.1 ± 0.4
III	300.9 ± 0.5	301.1 ± 0.3
[3]	301.308	301.308

Обозначения: I – первая серия измерений, $d_{\text{эф.}} = 0.318$ мм; II – вторая серия измерений, $d_{\text{эф.}} = 0.204$ мм; III – совместная обработка.

Таблица 3. Парциальные термодинамические функции Sn в жидких сплавах Fe–Sn при 1823 К. Стандартное состояние – жидкое олово

$x(\text{Sn})$	$-\Delta G(\text{Sn}),$ кДж/моль	$-\Delta H(\text{Sn}),$ кДж/моль	$\Delta S(\text{Sn}),$ Дж/(моль К)
0.0016	83.1 ± 0.2	25.0 ± 4.0	59.3 ± 2.2
0.0032	72.2 ± 0.2	24.2 ± 3.2	52.8 ± 1.7
0.0070	60.5 ± 0.2	23.5 ± 3.7	46.1 ± 2.0
0.0150	49.2 ± 0.2	24.9 ± 4.0	40.6 ± 2.2
0.0290	38.9 ± 0.2	23.4 ± 3.4	34.2 ± 1.9
0.0510	31.1 ± 0.2	23.7 ± 3.8	30.1 ± 2.1
0.0730	25.7 ± 0.2	22.0 ± 3.1	26.2 ± 1.8
0.101	20.9 ± 0.2	20.3 ± 2.6	22.6 ± 1.5
0.149	16.0 ± 0.2	19.6 ± 1.7	19.6 ± 1.0
0.203	11.9 ± 0.2	16.9 ± 1.1	15.8 ± 0.7

стоверности полученной термодинамической информации.

Жидкие растворы Fe–Sn характеризуются значительными положительными отклонениями от закона Рауля (табл. 3, 4, рис. 2, 3). Для выбора способа аналитического представления концентрационных и температурных зависимостей термодинамических функций проанализированы соотношения $\Delta G^E(\text{Sn})/[x(\text{Fe})]^2$ и $\Delta H(\text{Sn})/[x(\text{Fe})]^2$ при 1823 К. Оказалось (рис. 3), что они в пределах

экспериментальных погрешностей являются линейными функциями состава. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов привела к выражениям (в Дж/моль):

$$\Delta G^E(\text{Sn}) = [x(\text{Fe})]^2 \{ 36722 \pm 2030 - (21999 \pm 2162)x(\text{Fe}) \}, \quad (3)$$

$$\Delta H(\text{Sn}) = [x(\text{Fe})]^2 \{ 36172 \pm 6445 - (11439 \pm 6863)x(\text{Fe}) \}, \quad (4)$$

которые в соответствии с уравнением Гиббса–Дюгема дают следующие соотношения для парциальных термодинамических характеристик железа:

$$\Delta G^E(\text{Fe}) = [x(\text{Sn})]^2 \{ 3724 + 21999x(\text{Sn}) \}, \quad (5)$$

$$\Delta H(\text{Fe}) = [x(\text{Sn})]^2 \{ 19014 + 11439x(\text{Sn}) \} \quad (6)$$

и интегральных свойств расплава Fe–Sn:

$$\Delta_r G^E = x(\text{Sn})x(\text{Fe}) \{ [24733 - 5.49T] + [5720 + 2.90T]x(\text{Sn}) \}. \quad (7)$$

Рассчитанные по (5), (6) парциальные термодинамические функции железа представлены в табл. 4. Они практически совпадают с величинами, найденными путем интегрирования (1) и (2). Это свидетельствует об адекватности термодинамического описания расплава Fe–Sn в исследованном температурно-концентрационном диапазоне уравнениями (3)–(7). Интегральные термодинамические характеристики жидкого раствора Fe–Sn приведены в табл. 5. Они показывают, что образование расплава железо–олово сопровождается значительными положительными изменениями энтальпии и избыточной энтропии.

Таблица 4. Парциальные термодинамические функции Fe в жидких сплавах Fe–Sn при 1823 К, найденные экспериментально (I), а также рассчитанные (II) – путем интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема (1), (2) и (III) – по разработанной модели (5), (6). Стандартное состояние – жидкое железо

$x(\text{Sn})$	$-\Delta G(\text{Fe}),$ кДж/моль			$-\Delta H(\text{Fe}),$ кДж/моль			$\Delta S(\text{Fe}),$ Дж/(моль К)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0.0016	0.0 ± 0.2	0.02	0.02	-0.1 ± 3.6	0.00	0.00	-0.1 ± 2.0	0.01	0.01
0.0032	0.1 ± 0.2	0.05	0.05	-0.3 ± 3.5	0.00	0.00	-0.2 ± 3.8	0.03	0.03
0.0070	0.1 ± 0.2	0.11	0.11	0.5 ± 3.7	0.00	0.00	0.3 ± 2.0	0.06	0.06
0.0150	0.2 ± 0.2	0.23	0.23	-0.6 ± 3.7	0.00	0.00	-0.2 ± 2.0	0.13	0.13
0.0290	0.5 ± 0.2	0.44	0.44	0.3 ± 3.6	0.01	0.02	0.4 ± 2.0	0.25	0.25
0.0510	0.8 ± 0.2	0.77	0.78	0.1 ± 3.9	0.05	0.05	0.5 ± 2.1	0.45	0.46
0.0730	1.1 ± 0.2	1.11	1.12	-0.3 ± 2.7	0.09	0.11	0.5 ± 1.6	0.66	0.67
0.1010	1.6 ± 0.2	1.53	1.55	0.1 ± 2.7	0.18	0.21	0.9 ± 1.5	0.94	0.96
0.1490	2.3 ± 0.2	2.28	2.29	1.0 ± 1.9	0.39	0.46	1.8 ± 1.1	1.47	1.51
0.2030	3.1 ± 0.2	3.14	3.10	0.8 ± 1.1	0.73	0.88	2.1 ± 0.7	2.12	2.18

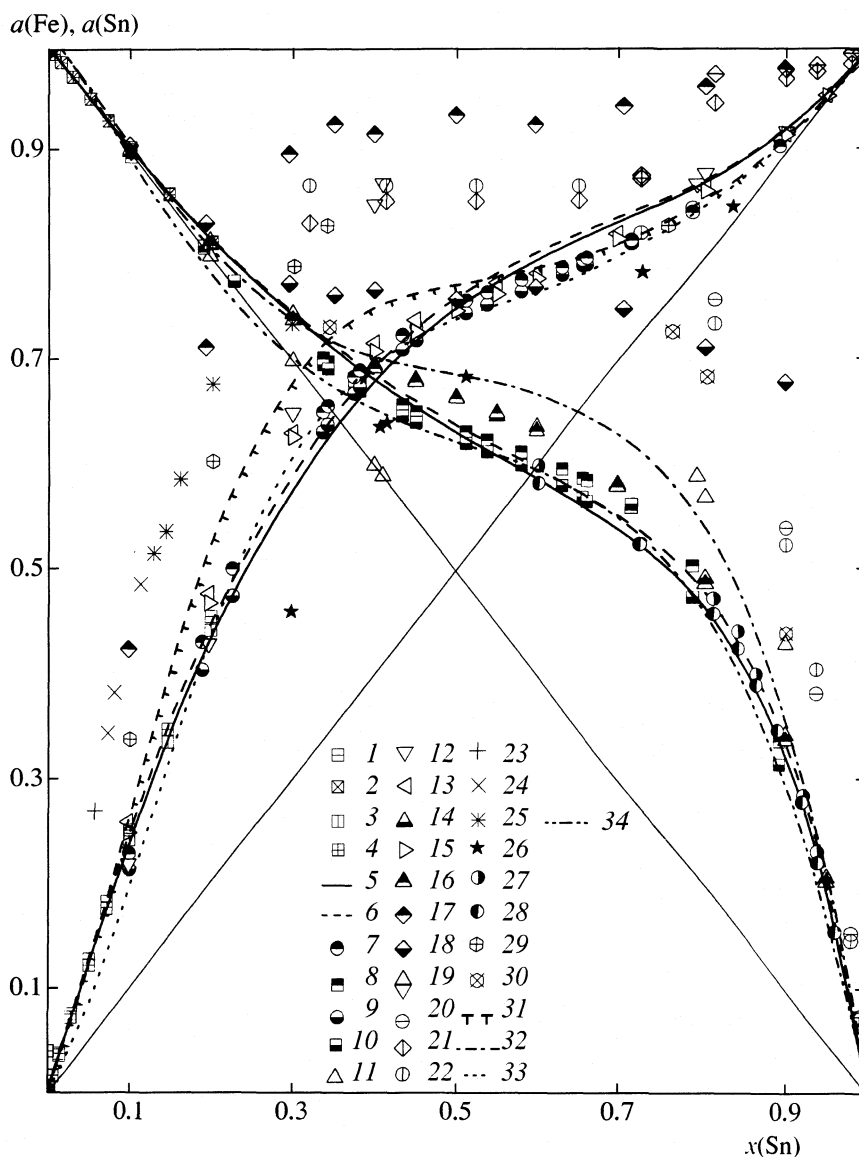


Рис. 2. Активности компонентов расплава Fe–Sn по результатам настоящего исследования: эксперимент: 1 – $a(\text{Sn})$, 2 – $a(\text{Fe})$ при 1823 К; 3 – $a(\text{Sn})$, 4 – $a(\text{Fe})$ при 1873 К; расчет по модели: 5 – $a(\text{Fe})$ при 1873 К, 6 – $a(\text{Sn})$ и $a(\text{Fe})$ при 1823 К; и по данным других авторов: точки 7 – $a(\text{Sn})$, 8 – $a(\text{Fe})$ при 1823 К; 9 – $a(\text{Sn})$, 10 – $a(\text{Fe})$ при 1873 К [16]; 11 – $a(\text{Fe})$, 12 – $a(\text{Sn})$ при 1810 К [14]; 13 – $a(\text{Sn})$, 14 – $a(\text{Fe})$ при 1823 К; 15 – $a(\text{Sn})$, 16 – $a(\text{Fe})$ при 1873 К [15]; 17 – $a(\text{Sn})$, 18 – $a(\text{Fe})$ при 1573 К [12]; 19 – $a(\text{Sn})$, 20 – $a(\text{Fe})$ при 1373 К; 21 – $a(\text{Sn})$, 22 – $a(\text{Fe})$ при 1473 К [13]; $a(\text{Sn})$: 23 – 1773 К, 24 – 1723 К, 25 – 1623 К [2]; 26 – $a(\text{Sn})$ 1438 К [11]; 27 – $a(\text{Fe})$ 1373 К, 28 – $a(\text{Sn})$ 1473 К [9]; 29 – $a(\text{Sn})$ 1873 К, 30 – $a(\text{Fe})$ 1873 К [10]; расчет по моделям: 31 – $a(\text{Sn})$, 32 – $a(\text{Fe})$ 1873 К [20]; 33 – $a(\text{Sn})$, 34 – $a(\text{Fe})$ 1873 [21].

Сравнение с литературными данными

Ранее, активности компонентов в жидких сплавах железа с оловом определяли различными методами: электродвижущих сил [2, 9], переноса [10], эффузионным [11–13], кнудсеновской масс-спектрометрии [14–16]. Результаты этих исследований (рис. 2) характеризуются значительным разбросом. Активности компонентов, найденные в настоящем исследовании как экспериментально, так и путем экстраполяции с помощью (3) и (5), совпадают в пределах экспериментальных по-

грешностей с величинами, установленными в наиболее поздних и, по всей видимости, наиболее тщательно выполненных работах [15, 16]. Данные авторов [2, 9, 11–14], особенно по активностям олова, существенно завышены.

До настоящего времени прямые калориметрические измерения энтальпии смешения жидких сплавов железа с оловом проводили в [17–19]. Кроме того, эти величины рассчитывали по измеренным активностям компонентов в [10, 14, 15] (рис. 6). Как видно из рис. 6, настоящие величины $\Delta_f H$, как найденные в изученном концентрацион-

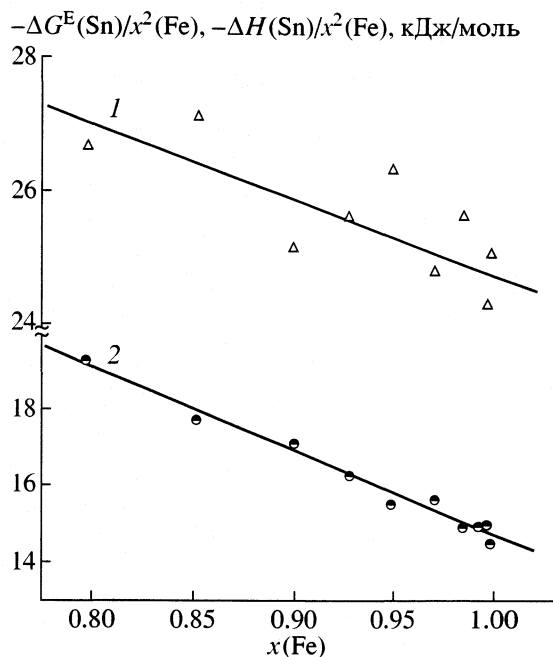


Рис. 3. Концентрационные зависимости функций $\Delta H(\text{Sn})/[x(\text{Fe})]^2 - 1$ и $\Delta G^E(\text{Sn})/[x(\text{Fe})]^2 - 2$ при 1823 К.

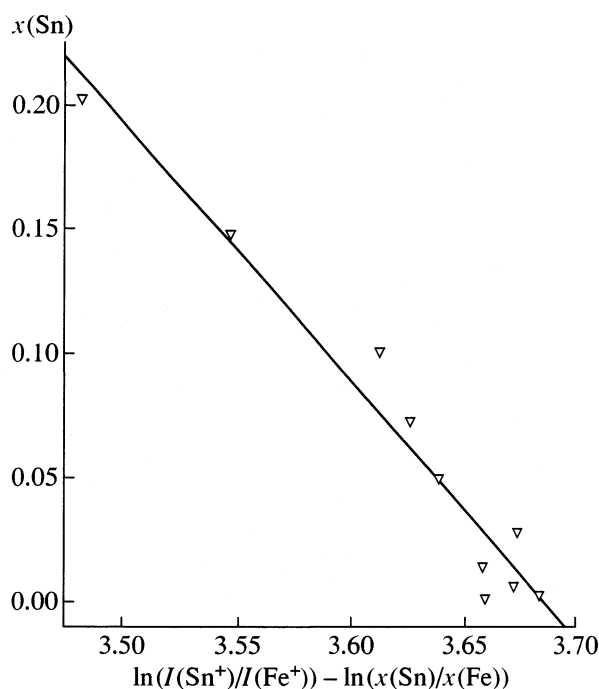


Рис. 4. Зависимость $x(\text{Sn})$ от $\ln\{I(\text{Sn}^+)/I(\text{Fe}^+)\} - \ln\{x(\text{Sn})/x(\text{Fe})\}$, найденная для жидких сплавов Fe–Sn при 1823 К.

ном интервале, так и полученные путем экстраполяции по (7) находятся в прекрасном согласии с калориметрическими данными [17, 18] и результатами определения методом кнудсеновской масс-спектрометрии [15]. Авторы [10, 14] получили отличный от всех остальных исследований вид концентрационной функции $\Delta_f H$, что, по-видимому, связано с допущенными систематическими погрешностями.

Таблица 5. Интегральные термодинамические функции образования расплавов Fe–Sn при 1823 К. Стандартное состояние – чистые жидкие компоненты

$x(\text{Sn})$	$-\Delta_f G$, кДж/моль	$-\Delta_f H$, кДж/моль	$\Delta_f S$, Дж/(моль К)
0.0016	0.16	0.0	0.1
0.0032	0.28	0.1	0.2
0.0070	0.53	0.2	0.4
0.015	0.96	0.4	0.7
0.029	1.6	0.7	1.2
0.051	2.3	1.2	1.9
0.073	2.9	1.7	2.5
0.101	3.5	2.3	3.2
0.149	4.3	3.2	4.1
0.203	4.9	4.2	5.0

Модельному описанию термодинамического поведения расплава, в том числе при решении задачи согласования имеющихся сведений о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе Fe–Sn посвящены работы [1, 20, 21]. Авторы [20] нашли, что концентрационная зависимость избыточной энергии Гиббса образования расплава Fe–Sn имеет симметричный вид:

$$\Delta_f G^E = x(\text{Sn})x(\text{Fe})[28864 - 1.8867]. \quad (8)$$

В последующей работе [21] было показано, что симметричный вид концентрационной функции $\Delta_f G^E$ не позволяет воспроизвести область расслоения жидкости Fe–Sn на две фазы [22]. Поэтому в [21] зависимость $\Delta_f G^E$ от состава была представлена полиномом Редлиха–Кистера:

$$\Delta_f G^E = x(\text{Sn})x(\text{Fe})\{\sum L_i [x(\text{Fe}) - x(\text{Sn})]^i\}, \quad (9)$$

а для коэффициентов L_i путем оптимизации методом наименьших квадратов данных о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях найдены значения (в Дж/моль): $L_0 = 27044 - 4.2437T$, $L_1 = -5712$, $L_2 = -6417$, $L_3 = -3474$. Как следует из численных значений параметров L_i , описание (9) термодинамических свойств жидких сплавов железа с оловом практически совпадает с результатами настоящего исследования (см. (7), рис. 6).

В исследовании [1] для аппроксимации температурных и концентрационных зависимостей термодинамических функций расплава Fe–Sn также использовано представление (9). Для постоянных

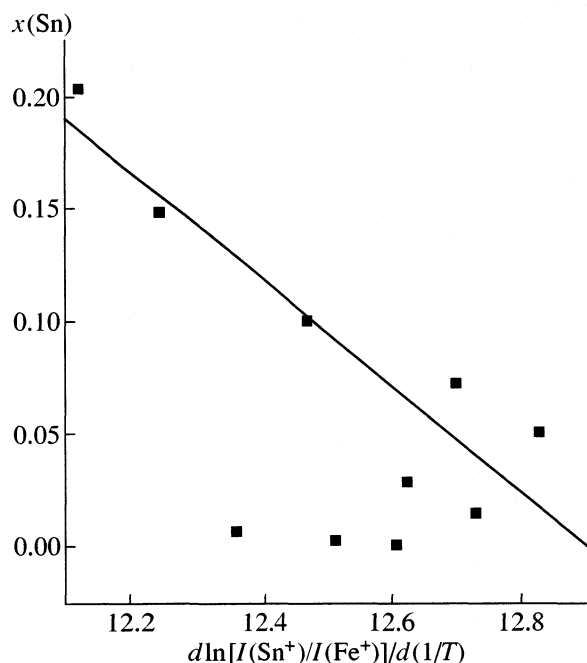


Рис. 5. Зависимость $x(\text{Sn})$ от $d \ln\{I(\text{Sn}^+)/I(\text{Fe}^+)\}/d(1/T)$, установленная для расплавов Fe–Sn, $T = 1823$ К.

L_i установлены другие значения: $L_0 = 15227.67 + 5.3024T$, $L_1 = 1990.915 + 2.99056T$, $L_2 = 5743.05 + 0.25146T$, $L_3 = 17799.57 - 6.276T$, $L_4 = 17243.1 - 9.2048T$. Такое существенное расхождение с результатами [21], скорее всего, обусловлено тем, что на момент выполнения [1] наиболее достоверные сведения [15–18] о термодинамических свойствах расплава Fe–Sn отсутствовали. Кроме того, анализ [1] в основном базируется на экспериментальных данных [14], которые свидетельствуют о расслоении жидкости при 1810 К. Тогда как в более поздних исследованиях [15, 16] было показано, что при этой температуре жидкость стабильна во всем концентрационном интервале ее существования. Критическая точка области расслоения находится при $x(\text{Sn}) = 0.5$ и $T = 1778$ К [22].

*Коэффициент активности
при бесконечном разбавлении*

Для металлургии исключительный интерес представляют сведения о коэффициентах активности компонентов при бесконечном разбавлении. Рассчитанные по (3) и (4) величины $\gamma^\infty(\text{Sn})$ и $\gamma^\infty(\text{Fe})$ для 1823 и 1873 К сопоставлены в табл. 6 с результатами экспериментальных определений [1, 9, 11, 12, 14, 15, 23–27]. Как видно из табл. 6, имеющиеся в литературе сведения характеризуются значительным разбросом. Установленные в настоящем исследовании величины $\gamma^\infty(\text{Sn})$ и $\gamma^\infty(\text{Fe})$ хорошо согласуются с данными авторов [15], так-

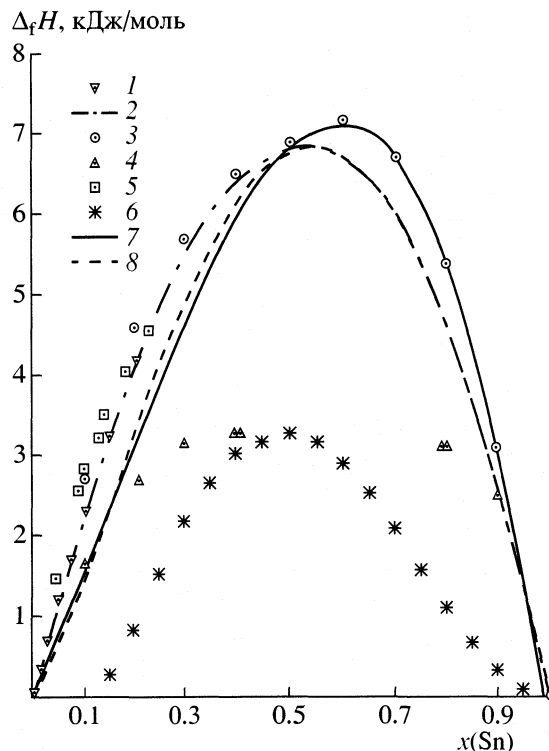


Рис. 6. Энтальпия смешения $\Delta_{\text{mix}}H$ расплава Fe–Sn по результатам предлагаемого исследования (1 – эксперимент, 2 – модель, $T = 1823$ К) и данным других авторов при различных температурах: 3 – 1883 [16]; 4 – 1810 [14]; 5 – 1820 [18]; 6 – 1950 [19]; 7 – 1873 [17]; 8 – 1873 К [21].

же найденными методом Кнудсеновской масс-спектрометрии, и результатами [23, 24], которые установлены путем изучения гетерогенных равновесий. Расхождение с остальными данными, по

Таблица 6. Коэффициенты активности Sn и Fe при бесконечном разбавлении

T , К	$\gamma^\infty(\text{Sn})$	$\gamma^\infty(\text{Fe})$	Источник
1823	2.64	5.46	
1873	2.53	5.17	
1823	2.676	4.996	[15]
1873	2.581	4.864	
1573	4.8	~14.0	[12]
1700	6.4	8.4	[1]
1438		6.3	[11]
1401		7.4	[9]
1820	2.8	8.4	[23]
1401		6.0	[24]
1823	1.93		[25]
1823	2.07		[26]
1873	3.90		[27]
1810	2.14	6.64	[14]

всей видимости, обусловлено тем обстоятельством, что они в основном получены косвенными методами и, следовательно, не отличаются высокой точностью. В частности, низкая точность результатов [14] уже отмечалась выше.

Полученная в настоящем исследовании информация о термодинамическом поведении разбавленных жидких растворов олова в железе внутренне согласована. Опыты, выполненные в разных экспериментальных условиях, а также различные, независимые способы расчета термодинамических функций привели к совпадающим в пределах погрешностей результатам. Они находятся в соответствии с литературными данными и могут быть рекомендованы для термодинамических расчетов параметров процесса испарения олова из расплавов на основе железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Nussler H.D., von Goldbeck O., Spencer P.J.* // CALPHAD. 1979. V. 3. P. 19.
2. *Yazawa A., Koike K.* // J. Mining Metal. Inst. 1969. V. 85. P. 39.
3. *Гурвич Л.В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
4. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985.
5. *Mann J.B.* Proc Intern. Conf. Mass Spectroscopy. / Ed. by T. Ogata, T. Hayakawa. Tokyo: Univ. Park Press. 1970. P. 814.
6. *Зайцев А.И., Королев Н.В., Могутнов Б.М.* // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27. № 3. С. 465.
7. *Zaitsev A.I., Korolyov N.V., Mogutnov B.M.* // High Temp. Sci. 1990. V. 28. P. 341.
8. *Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3377.
9. *Kozuka Z., Shidahara Y., Sugimoto E., et al.* // Nippon Kogyo Kaishi. 1968. V. 84. P. 1657.
10. *Maruyama N., Ban-ya S.* // Nippon Kinzoku Gakkaishi. 1980. V. 44. P. 1422.
11. *Shiraishi S.Y., Bell H.B.* // Trans. Inst. Mining Met. Sect. C. 1970. V. 79. P. C120.
12. *Еременко В.Н., Лукашенко Г.М., Прутула В.Л.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 1. С. 99.
13. *Федоренко А.Н., Бровкин В.Г.* // Сб. науч. тр. Гос. Проектн. Науч.-исслед. ин-та "Гипроникель". 1977. № 3. С. 58.
14. *Wagner S., St.Pierre G.R.* // Metall. Trans. 1972. V. 3. P. 2873.
15. *Yamamoto M., Mori S., Kato E.* // Tetsu-to-Hagane. 1981. V. 67. № 11. P. 1952.
16. *Nunoue S., Kato E.* // Ibid. 1987. V. 73. P. 868.
17. *Баталин Г.И., Судавацова В.С., Курач В.В.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 4. С. 50.
18. *Luck R., Predel B.* // Z. Metallkunde. 1985. В: 76. № 10. S. 684.
19. *Петрушевский М.С., Есин Ю.О., Баев В.М., Гельд П.В.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 1. С. 69.
20. *Tanaka T., Gockce N.A., Morita Z.I., Iida T.* // Z. Metallkunde. 1993. В. 84. S. 192.
21. *Kumar K.C.H., Wollannts P., Delaey L.* // CALPHAD. 1996. V. 20. № 2. P. 139.
22. *Okamoto H.* Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition. V. 2. / Ed. by T.B. Massalski. ASM International. Materials Park. Ohio. 1990. 3589 p.
23. *Onillon M., Olette M.* // Rev. Hautes Temper. et Refract. 1969. V. 6. № 4. P. 252.
24. *Davey T.R.* // Trans. Inst. Mining Met. 1967. V. C76. P. 278.
25. *Schenck H., Spieker W.* // Arch. Eisenhüttenw. 1958. V. 30. P. 641.
26. *Shields R., King T.B.* // J. Metals. 1960. V. 12. P. 416.
26. *Fischer W.A., Derenbach M.* // Arch. Eisenhüttenw. 1964. V. 35. P. 307.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.16

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАМЕНИ

© 2002 г. Э. Г. Раков*, Лишен Ван**, И. С. Ненаглядкин*

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

**Пекинский технологический институт

Поступила в редакцию 21.01.2002 г.

Рассчитаны и проанализированы зависимости равновесного выхода твердого углерода при пиролизе углеводородов и соединений, содержащих атомы С, Н и О. Показано, что особенностью пиролиза в пламени является наличие на кривых зависимости выхода от температуры трех участков – высокотемпературного, на котором выход примерно постоянен, среднетемпературного, на котором выход меняется в одну или другую сторону, и низкотемпературного, на котором выход при разных атомных отношениях О : С в системе выравнивается. Для пиролиза соединений с любым соотношением С, Н и О получены обобщенные зависимости, характеризующие границу между высоко- и среднетемпературными участками.

Одной из разновидностей пиролиза газообразных или жидких углеводородов является процесс в пламени, когда температура поддерживается за счет сжигания части углеводородов. Он может протекать с образованием графитизированных и аморфных частиц (сажи, копоти) [1, 2], фуллеренов [1, 3] или углеродных волокон [4]. Относительно широко этот процесс исследован для синтеза алмазных покрытий [5]. Однако наибольший интерес в настоящее время представляет, по-видимому, синтез в пламени нанотрубок – нового материала, свойства которого уже определили некоторые перспективные области его применения [6]. Другие методы получения нанотрубок (к основным из них относят дуговой, лазерно-термический и пиролитический с внешними источниками тепла [7]) непрерывно развиваются, однако, их трудно масштабировать, что серьезно сдерживает производство нанотрубок. Процессы в пламени, напротив, сравнительно легко масштабируются, и их разработка позволила бы преодолеть существующие барьеры на пути увеличения производительности.

Образование технического углерода, алмаза и фуллеренов при пиролизе в пламени обычно протекает без применения катализаторов, синтез углеродных волокон и нанотрубок без катализаторов (Fe, Co, Ni или их сплавы) затруднен или вообще невозможен.

Пламенному синтезу углеродных нанотрубок посвящено всего несколько работ [1, 4, 8–13], в которых исходными углеводородами служили C_2H_2 [4, 8–10], C_2H_4 [11, 12], CH_4 [13], а также смесь CO с H_2 [4]. При этом катализатор либо наносили на подложку, погружаемую в пламя (а также на стенки реактора) [9, 12, 13], либо вводили в виде лету-

чих металлоорганических соединений [8, 11]. Последний вариант, близкий к пиролизу жидких углеводородов – C_6H_6 , $C_6H_4(CH_3)_2$ – с внешним обогревом и летучими предшественниками катализатора [14–16], на наш взгляд, наиболее перспективен.

Равновесие пиролитических процессов исследовалось неоднократно. Однако процессы в пламени имеют свою специфику: им, в частности, свойственно изменение температуры по длине пламени (вдоль оси реактора). Это определило цель настоящей работы – рассмотреть основные термодинамические условия образования твердых продуктов пиролиза в пламени применительно к синтезу углеродных нанотрубок. Поскольку нанотрубки чаще всего выделяются в смеси с другими формами углерода (аморфным углеродом, графитизированными частицами, фуллеренами), представлялось важным оценить условия, при которых концентрация примесей может быть минимальной.

В работе определены зависимости адиабатических температур горения T_r простейших углеводородов (CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6), некоторых кислородсодержащих органических соединений в O_2 и на воздухе, а также равновесного выхода Q твердого углерода от отношения углеводород : окислитель и сделаны первичные заключения об условиях синтеза.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Для расчетов использовали программу “Химический верстак” (версия 2.10), разработанную в РНЦ “Курчатовский институт”, и приложенную к программе базу данных термодинамических свойств

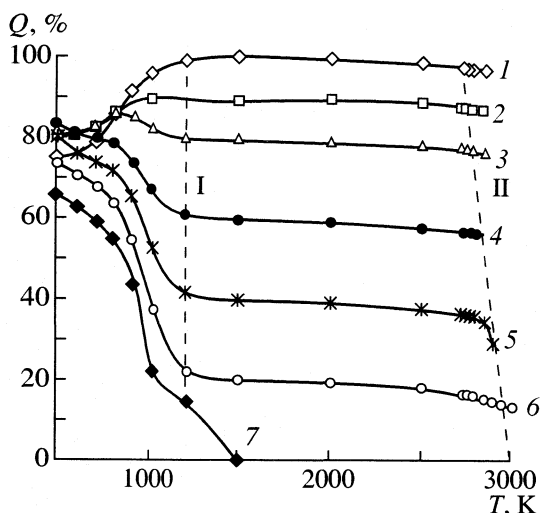


Рис. 1. Зависимости выхода твердого углерода от температуры при взаимодействии C_2H_2 с O_2 при различном атомном отношении $O : C$: 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.4, 5 – 0.6, 6 – 0.8, 7 – 1.0. Штриховая линия I характеризует нижнюю границу высокотемпературных участков, линия II – температуры горения (пояснения в тексте).

веществ. В некоторых случаях применяли также более простую программу CVD (модифицированный вариант программы АСТРА). Проверка показала, что расхождение полученных при этом величин выхода с итогами аналогичных расчетов по программе “Химический верстак” не превышает 1 отн. %. Расчеты проводили, условно принимая, что твердым продуктом пиролиза является графит, поскольку различие в термодинамических функциях разных модификаций углерода невелико, проявляется лишь при сравнительно высоких температурах, но не влияет на общие выводы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адиабатические температуры горения смесей отдельных углеводородов с O_2 вычислялись во многих работах, однако, в основном для стехиометрических (для полного сгорания) смесей. Нами приведены расчеты для смесей с недостатком O_2 . Результаты показали, что при атмосферном давлении наибольшие величины T_r в ряду углеводородов достигаются для C_2H_2 (при росте атомного отношения $O : C$ от 0.2 до 1.0 значение T_r повышается от 1250 до 2500 K), а наименьшие – для CH_4 (в интервале $O : C = 0.2-1.0$ величина T_r не превышает 900 K). При этом даже в отсутствие окислителя пиролиз C_2H_2 протекает с выделением тепла и характеризуется определенной величиной T_r , которая в этом случае носит условный характер. Для смесей углеводородов (например,

C_2H_2 и CH_4) свойственны свои значения температур горения.

Очевидно, что когда определяется выход продуктов, необходимо учитывать особенность пламенных процессов: высокую температуру в зоне горения и близкую к комнатной температуру в зоне выделения продуктов на выходе из реактора. При температуре горения выход может быть одним, после охлаждения газов – другим, поэтому необходимо знать диапазон изменения величин выхода в процессе.

Действительно, как показано на примере C_2H_2 (рис. 1), величина Q при изменении температуры сильно меняется. На зависимостях выхода от температуры можно выделить три участка: а) высокотемпературный, на котором выход не зависит или слабо зависит от температуры; б) средних температур, на котором выход заметно меняется (в одну или другую сторону); в) низких температур, на котором выход приближается к постоянному при всех отношениях $O : C$ значению.

Верхняя граница высокотемпературного участка в рассматриваемом случае совпадает с температурой горения T_r , его нижняя граница T_n одинакова для всех отношений $O : C$ (но, как будет показано ниже, зависит от отношения $H : C$). Кроме того, можно отметить и наличие порогового значения $O : C$, выше которого выход углерода увеличивается, а ниже – уменьшается. Для смеси $C_2H_2-O_2$ это значение близко к 0.2. Чем больше отношение $O : C$, тем сильнее увеличивается выход при охлаждении газов ниже T_n .

Следовательно, твердый углерод, образовавшийся при температурах, близких к T_r , по мере охлаждения реакционных газов при отношениях $O : C$ менее 0.2 должен частично “растворяться”, срабатываясь. При отношениях $O : C$ более 0.2 должен происходить обратный процесс – выделение дополнительного количества твердого продукта.

Условия протекания процесса на высоко- и среднетемпературном участках отличаются, что может быть причиной выделения на каждом из этих участков различных форм углерода – “первичного” при высоких температурах и “вторичного” при низких. Так, логично допустить, что частичное травление углерода при отношении $O : C$ менее 0.2 приведет к некоторой очистке “первичного” углерода, а при отношении более 0.2 – к загрязнению его “вторичным” углеродом. Можно, следовательно, сделать вывод о протекании пиролиза в одном из двух режимов: с очисткой “первичного” углерода и с загрязнением его “вторичным” углеродом. Можно также предсказывать, что при одинаковом выходе на низкотемпературном участке твердый продукт может иметь различный по содержанию отдельных форм углерода состав.

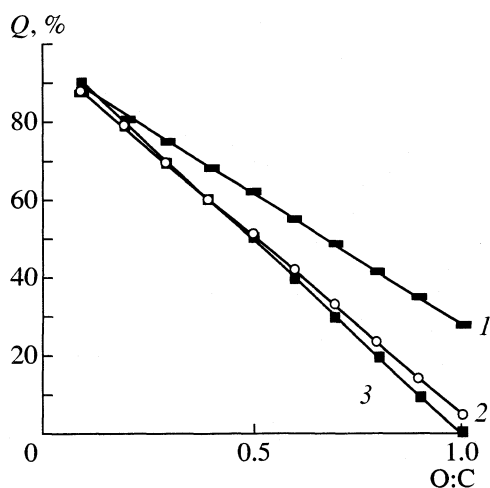


Рис. 2. Зависимости выхода твердого углерода при пиролизе C_2H_2 от отношения $O : C$ при различном общем давлении: 1 – 1.0, 2 – 0.10, 3 – 0.001 МПа.

Поскольку фуллерены, в отличие от графита, алмаза и нанотрубок, летучи, они могут выделяться из газов только вместе со “вторичным” продуктом. Однако основная масса “вторичного” продукта образуется не за счет конденсации паров, а при протекании гетерофазных химических реакций. Максимальный выход твердого углерода при пиролизе C_2H_2 зависит от температуры и отношения $O : C$. Так, при $O : C = 0.2$ он достигается при ~ 900 К, в то время как при $O : C = 0.6$ – при 500 К.

Изменение общего давления в системе не меняет описанной картины. Влияние давления на выход твердого углерода при пламенном пиролизе C_2H_2 показано на рис. 2. Видно, что при малых отношениях $O : C$ общее давление почти не влияет на величину Q , и лишь при увеличении этого отношения различие становится существенным. При этом повышение давления в 10 раз против атмосферного влияет сильнее, чем его понижение в 100 раз. Замена O_2 на воздух также своеобразно влияет на выход твердого углерода (таблица).

Отличие поведения CH_4 от C_2H_2 связано с низкими температурами горения CH_4 , которые отве-

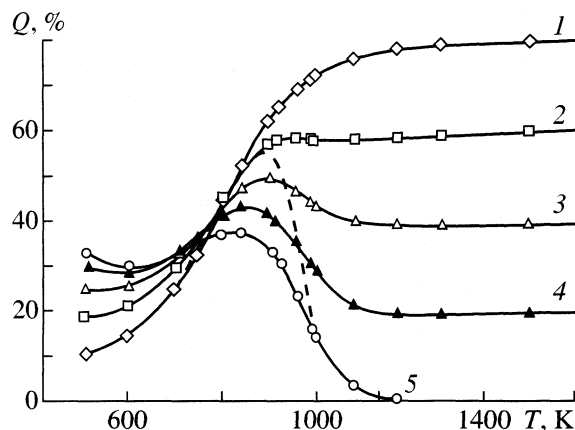


Рис. 3. Зависимости выхода твердого углерода от температуры при взаимодействии CH_4 с O_2 при различном атомном отношении $O : C$: 1 – 0.2, 2 – 0.4, 3 – 0.6, 4 – 0.8, 5 – 1.0. Пунктирная кривая характеризует температуры горения.

чают не высокотемпературным, а средне- и низкотемпературным участкам (рис. 3). Однако температура пиролиза может быть повышена (например, за счет микроволнового или ВЧ-разряда), а общий характер зависимостей здесь такой же, как и в случае C_2H_2 : на кривых зависимости выхода твердого углерода существуют три участка, нижнюю границу высокотемпературного участка можно охарактеризовать своей величиной T_n .

Зависимости, подобные описанным для C_2H_2 и CH_4 , характерны и для горения других углеводородов (например, C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8), спиртов (в частности, C_2H_5OH , рис. 4). Они относятся ко всем производным, состоящим из атомов C , H и O , а также к любым смесям этих производных. Лишь в случае пиролиза некоторых простейших веществ типа CH_3OH и $HCOOH$, у которых отношение $O : C$ равно единице или более, отсутствует участок кривых, на котором выход твердого углерода не зависит от температуры.

Более того, оказалось возможным выявить единую универсальную зависимость, определяющую величины T_n для пиролиза в пламени любых углеводородов, углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот, а также любых

Сравнение выхода твердого углерода (Q , %) при горении C_2H_2 в O_2 (I) и на воздухе (II) при различных температурах и атомных отношениях $O : C$ (α)

α	500 К		700 К		1000 К		1500 К		2000 К		2500 К		3000 К	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
0.1	79.96	79.64	82.78	83.26	89.94	89.69	89.83	89.89	90.33	89.41	89.25	87.32	84.84	78.89
0.2	82.40	82.51	83.18	84.26	82.47	81.96	79.92	79.90	79.90	79.19	78.80	75.75	76.07	67.32
0.6	80.37	79.98	75.00	75.25	53.04	48.20	40.92	39.93	39.30	38.55	38.31	33.09	34.59	19.55
0.8	73.71	73.66	67.88	67.67	37.95	30.86	20.04	19.92	19.91	18.37	18.28	11.85		

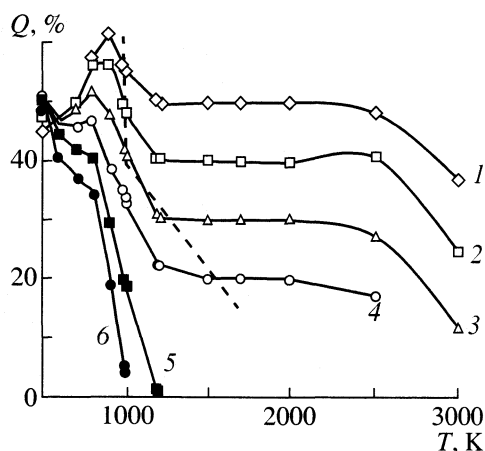


Рис. 4. Зависимости выхода твердого углерода от температуры при взаимодействии C_2H_5OH с O_2 при различном атомном отношении $O : C$: 1 – 0.5, 2 – 0.6, 3 – 0.8, 4 – 1.0, 5 – 1.2, 6 – 1.4. Пунктирная кривая характеризует температуры горения.

смесей этих веществ. Эта зависимость (рис. 5) при атомных отношениях $C : H = 0.25-1.00$ (т. е. во всем диапазоне существования углеводородов) может быть выражена линейным уравнением

$$T_n = 1520 - 590(C/H),$$

где C/H – атомное отношение углерода и водорода в системе. Анализ результатов расчетов для различных индивидуальных углеводородов (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_6H_5OH и C_2H_2) позволил также показать, что для всех органических производных существуют единые зависимости температур, при которых достигается максимальный выход твердого углерода, от атомного отношения $C : H$.

Основным результатом настоящих расчетов является определение условий протекания пиролиза в одном из двух режимов, только один из которых может быть благоприятным для выделения целевого продукта. Авторы отдают себе отчет в том, что вовсе не равновесие определяет кинетику процессов пиролиза углеводородов, однако, полагают, что учет равновесных параметров, и прежде всего равновесного выхода твердого углерода, может способствовать более четкому пониманию сложного механизма реакции и построению модели процесса. Вероятно также, что расчеты позволяют выявить один из способов управления процессом, так как время протекания пиролиза в одном или другом режиме может регулироваться интенсивностью теплоотвода от стенок реактора.

В реальных условиях температура в пламенном реакторе может меняться не только по длине (оси) реактора, но и по радиусу, особенно вблизи фронта горения. Это усложняет картину и требует в дальнейшем проведения более детального ее анализа. В то же время развиваемый подход при-

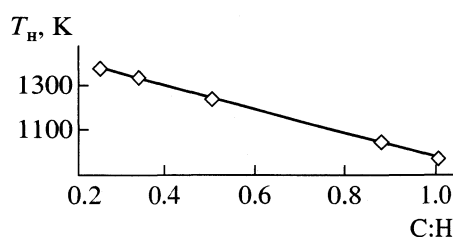


Рис. 5. Обобщенная зависимость нижней границы высокотемпературного участка кривых, характеризующих выход твердого углерода при пиролизе в пламени соединений $C-H-O$ любого состава от атомного отношения $C : H$.

меним не только к процессам в пламени и может быть полезным при анализе пиролиза с плазменной активацией, в которых газы охлаждаются по длине реактора.

Следует указать на существенное отличие фуллеренов от других видов твердого углерода. Поскольку фуллерены летучи, они не могут выделяться в твердом виде при высокой температуре, но могут существовать в виде паров. На различие механизмов образования фуллеренов и сажи в пламени указано авторами [3]. С ростом температуры и понижением давления выход фуллеренов растет, а сажи – падает.

Анализ литературных данных по пиролизу распыленных растворов ферроцена в толуоле [14] или бензоле [15, 16] в условиях, близких к изотермическим, показывает лишь, что оптимальные для выделения нанотрубок температуры составляют ~850 [14], 1120 [15] или 1070–1220 К [16]. Повышение температуры до ~1320 К вызывает образование только аморфного углерода [14], превышение 1220 К – волокон с неупорядоченной структурой [15]. Сопоставление результатов осложнено тем, что в работах [15, 16] неполно описаны условия проведения процессов (в одном случае не приведен расход газа-разбавителя, в другом – расход раствора бензола).

Вследствие малого числа работ по синтезу углеродных нанотрубок в пламени и отсутствия количественных данных по выходу различных форм углерода в этом процессе провести сопоставление выводов настоящей работы с экспериментальными данными пока не представляется возможным. Работа частично финансировалась Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-33225), Министерством образования РФ (грант № Е 00-5.0-24), а также Министерством образования КНР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Howard J.B., Das Choudhury K., Vander Sande J.B. // Nature (L.). 1994. V. 370. P. 603.
2. di Stasio S. // Carbon. 2001. V. 39. P. 109.

3. Howard J.B., McKinnon J.T., Johnson M.E. et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 6657.
4. Vander Wal R.L., Hall L.J. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 349. P. 178.
5. Ravi K.V. // Diamond and Related Mater. 1995. V. 4. P. 243.
6. Раков Э.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 934.
7. Раков Э.Г. // Там же. 2000. Т. 69. С. 41.
8. Vander Wal R.L., Curtis V.E. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 323. P. 217.
9. Vander Wal R.L. // Ibid. 2000. V. 324. P. 217.
10. Vander Wal R.L., Ticich T.M. // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. P. 7209.
11. Diener M.D., N.Nichelson M.D., Alford J.M. // Ibid. Chem. 2000. V. B 104. P. 9615.
12. Yuan L., Saito K., Hu W., Chen Z. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 346. P. 23.
13. Yuan L., Saito K., Pan C. et al. // Ibid. 2001. V. 340. P. 237.
14. Andrews R., Jaques D., Rao A.M. et al. // Ibid. 1999. V. 303. P. 467.
15. Kamalakaran R., Terrones M., Seeger T. et al. // Appl. Phys. Lett., 2000. V. 77. P. 3385.
16. Mayne M., Grobert N., Terrones M. et al. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 338. P. 101.

ЭНТАЛЬПИЯ РАСТВОРЕНИЯ GeCl_4
В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И СТАНДАРТНАЯ
ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$

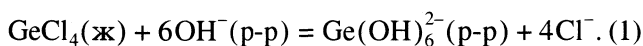
© 2002 г. П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, О. В. Платонычева

Ивановский государственный химико-технологический университет

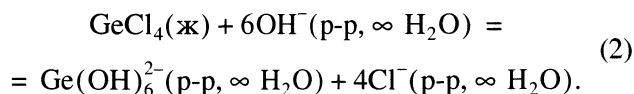
Поступила в редакцию 25.01.2002 г.

Прямым калориметрическим методом при 298.15 К измерены энтальпии растворения жидкого тетрагидроксида германия в растворах гидроксида натрия при значениях ионной силы $I = 1.0, 2.0$ и 3.0 . Определена энтальпия растворения GeCl_4 при нулевой ионной силе ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ = -399.88 \pm 0.95$ кДж/моль) и найдена стандартная энтальпия образования гидрооксокомплекса германия ($\Delta_f H^\circ(\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -1651.7 \pm 1.6$ кДж/моль).

До настоящего времени в литературе отсутствуют данные по термодинамическим характеристикам ряда важнейших соединений германия. Объясняется это сложностью поведения ионов $\text{Ge}(\text{IV})$ в растворе: их склонностью к гидролизу и образованию комплексов. Стандартная энтальпия образования иона $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$ в водном растворе – одна из ключевых величин в термодинамике соединений германия. Известно [1, 2], что при $\text{pH} > 13$ германий существует в виде иона $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$. В разбавленных щелочных растворах германия полимерные частицы не образуются [2]. В связи с изложенным процесс растворения $\text{GeCl}_4(\text{ж})$ в растворах гидроксида натрия можно представить следующий схемой:



При нулевой ионной силе процесс растворения $\text{GeCl}_4(\text{ж})$ можно описать схемой:



По стандартной энтальпии реакции (2) может быть рассчитана стандартная энтальпия образования иона $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$. В связи с этим были определены энтальпии растворения GeCl_4 в растворах гидроксида натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения энтальпий растворения $\text{GeCl}_4(\text{ж})$ использовали прецизионный калориметр с изотермической оболочкой [3, 4]. Все детали калориметра, соприкасающиеся с агрессивной средой,

изготовлены из металлического тантала и тефлона. Работа калориметра была проверена по энтальпии растворения хлорида калия в воде. Получены результаты, совпадающие с наиболее надежными литературными данными [5–7].

В работе использовали гидроксид натрия, перхлорат натрия и тетрагидроксида германия квалификации “х.ч.”. При заполнении ампул тетрагидроксида германия на специальной установке [4], препарат подвергали дополнительной очистке двукратной перегонкой. Все растворы готовили на дистиллированной воде. Концентрации растворов устанавливали обычными титриметрическими методами.

Для проведения калориметрического опыта в стаканчик калориметра вносили 40.02 мл раствора гидроксида натрия концентрации 1.0213 моль/л. Ионную силу раствора (2.0 и 3.0) создавали, добавляя в раствор NaOH необходимое количество NaClO_4 . В запаянной стеклянной ампуле находилась навеска $\text{GeCl}_4(\text{ж})$, взвешенная с точностью ± 0.05 мг.

Экспериментальные данные по энтальпиям растворения тетрагидроксида германия в растворе NaOH в отсутствие и в присутствии перхлората натрия приведены на рис. 1.

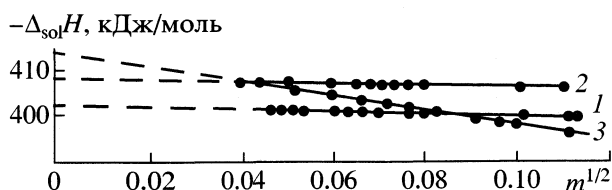


Рис. 1. Зависимости энтальпии растворения $\text{GeCl}_4(\text{ж})$ от $m^{1/2}$ в растворах: 1 – 1.021 M NaOH , 2 – 1.005 M NaOH + 1.000 M NaClO_4 , 3 – 1.003 M NaOH + 2.000 M NaClO_4 .

Стандартная энтальпия образования растворов GeCl₄ в гидроксиде натрия при 298.15 К

GeCl ₄ : NaOH : : NaClO ₄ : H ₂ O	$m \times 10^3$	$m^{1/2} \times 10^2$	$-bm^{1/2}$	$-\Delta_{\text{sol}}H$	$-\Delta_f H^\circ$
				кДж/моль	
1.201 M NaOH; $\Delta_{\text{sol}}H' = -403.25 \pm 0.36$ кДж/моль; $b = -8.94$					
1 : 80 : 4450	12.25	11.07	0.989	404.24	2055.9 ± 1.64
1 : 200 : 11 124	4.92	7.01	0.627	403.88	2055.6
1 : 300 : 16685	3.27	5.72	0.511	403.76	2055.5
1 : 400 : 22248	2.46	4.96	0.443	403.69	2055.4
1 : 450 : 25030	2.19	4.68	0.418	403.67	2055.4
1.005 M NaOH + 1.000 M NaClO ₄ ; $\Delta_{\text{sol}}H' = -409.25 \pm 0.29$ кДж/моль; $b = -7.65$					
1 : 150 : 150 : 8730	6.10	7.81	0.597	409.85	2061.6 ± 1.63
1 : 300 : 300 : 16988	3.48	5.90	0.451	409.70	2061.4
1 : 400 : 400 : 23543	2.51	5.00	0.382	409.63	2061.3
1 : 500 : 500 : 28854	1.96	4.43	0.339	409.59	2061.3
1 : 600 : 600 : 35 126	1.61	4.01	0.314	409.56	2061.3
1.003 M NaOH + 2.000 M NaClO ₄ ; $\Delta_{\text{sol}}H' = -413.88 \pm 2.33$ кДж/моль; $b = -132.72$					
1 : 100 : 200 : 6080	8.44	9.19	12.20	426.08	2077.8 ± 2.83
1 : 200 : 400 : 12600	4.02	6.34	8.41	422.29	2074.0
1 : 300 : 600 : 19330	2.72	5.21	6.89	420.77	2072.5
1 : 400 : 800 : 25 000	2.06	4.54	6.02	419.90	2071.6

Обозначения: m – моляльная концентрация GeCl₄, моль/кг растворителя; $-\Delta_{\text{sol}}H = \Delta_{\text{sol}}H' + bm^{1/2}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 1, экспериментальные точки для каждой ионной силы вполне удовлетворительно укладываются на прямые, причем при $l = 1$ и 2 энтальпия растворения GeCl₄(ж) в зависимости от концентрации изменяется незначительно, а при $l = 3$ изменение существенно. По нашему мнению, объяснить это можно свойствами более концентрированного раствора перхлората натрия. При $l = 3$ число молей H₂O, приходящееся на 1 моль GeCl₄, значительно меньше, чем при $l = 1$ и 2. Однако при бесконечном разбавлении по GeCl₄ это не должно влиять на определение энтальпии растворения при бесконечном разведении по тетрагидрохлориду германия ($\Delta_{\text{sol}}H'$). Зависимости энтальпии растворения от $m^{1/2}$ (m – моляльность GeCl₄) в растворах NaOH могут быть представлены уравнением

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

где $\Delta_{\text{sol}}H$ и $\Delta_{\text{sol}}H'$ – соответственно энтальпии растворения GeCl₄ при концентрации m и бесконечном разведении по тетрагидрохлориду германия. Численные значения коэффициентов уравнения (3),

найденные методом наименьших квадратов, приведены в таблице.

Для вычисления энтальпии растворения тетрагидрохлорида германия при нулевой ионной силе было использовано уравнение [8]:

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

где $\Delta_{\text{sol}}H'$ – энтальпия растворения GeCl₄ при бесконечном разведении по GeCl₄ и фиксированной ионной силе раствора l , $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ – энтальпия растворения GeCl₄ при нулевой ионной силе раствора, Ψ – теоретически вычисленная функция, зависящая от ионной силы, i – эмпирический коэффициент, Δz^2 – разность зарядов продуктов реакции и исходных компонентов. Для реакции (2) значение $\Delta z^2 = 2$.

На рис. 2 приведена зависимость $-\Delta_{\text{sol}}H' + \Delta z^2\Psi$ от ионной силы раствора. Видно, что точки вполне удовлетворительно укладываются на прямую. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, соответствует энтальпии растворения при бесконечном разбавлении ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ$). Обработкой данных рис. 2 по методу наименьших квадратов было получено значение $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = -399.88 \pm 0.95$ кДж/моль.

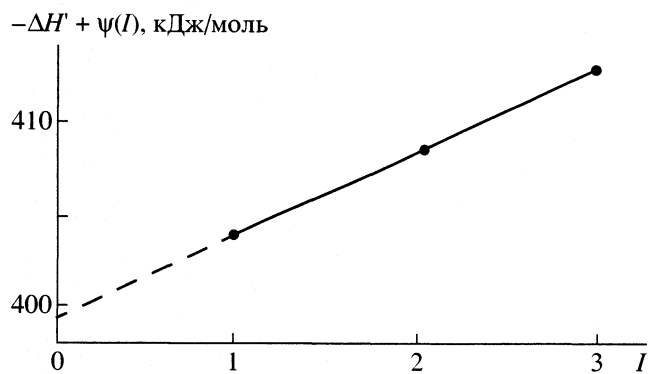


Рис. 2. Зависимость энтальпии растворения при бесконечном разведении по GeCl_4 от ионной силы раствора.

Согласно схеме (2), стандартную энтальпию образования иона $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$ можно рассчитать по уравнению:

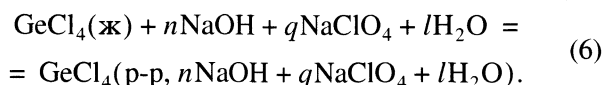
$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{GeCl}_4, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) + \\ + 6\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ - 4\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_{\text{sol}} H^\circ(298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (5)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{GeCl}_4, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = -540.09 \pm 0.82$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -230.036 \pm 0.084$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -167.11 \pm 0.21$ кДж/моль взяты из справочника [9]; $\Delta_{\text{sol}} H^\circ(298.15 \text{ K}) = -399.88 \pm 0.95$ кДж/моль – стандартная энтальпия растворения $\text{GeCl}_4(\text{ж})$, найдена по данным рис. 2. Подставляя справочные величины и значения $\Delta_{\text{sol}} H^\circ$ в уравнение (5), рассчитали стандартную энтальпию образования $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$: $\Delta_f H^\circ(\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -1651.7 \pm 1.6$ кДж/моль. Величина стандартной энтальпии образования иона $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$ получена впервые.

В термодинамических справочниках данные по энтальпии образования соединений в растворах относятся к концентрациям, обычно выраженным величиной разведения, т.е. числом молей растворителя на моль растворенного вещества, а конкретная химическая форма существования вещества не рассматривается. В исследуемых систе-

мах при $I = 1$ растворителем является водный раствор гидроксида натрия. Величина разведения поэтому выражалась числом молей гидроксида натрия ($n\text{NaOH}$) и числом молей воды ($l\text{H}_2\text{O}$) на один моль GeCl_4 , а при ионных силах 2.0 и 3.0 – числом молей NaOH , H_2O и NaClO_4 (q) на 1 моль GeCl_4 .

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



Согласно схеме (6), стандартная энтальпия образования растворов GeCl_4 в растворе NaOH при различных значениях ионной силы равна

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{GeCl}_4, \text{p-p}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{GeCl}_4, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{sol}} H, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\Delta_{\text{sol}} H$ – изменение энтальпии при растворении $\text{GeCl}_4(\text{ж})$. Стандартную энтальпию образования щелочных растворов GeCl_4 рассчитывали при целочисленных разведениях по гидроксиду натрия, используя уравнение (3) и соответствующие для каждой ионной силы коэффициенты. Полученные значения $\Delta_f H^\circ(\text{GeCl}_4, \text{p-p}, 298.15 \text{ K})$ приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаренко В.А., Флятникова Г.В. // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 31. С. 1855.
2. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1973.
3. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Журн. неорганической химии. 1966. Т. 31. № 4. С. 699.
4. Васильев В.П., Воробьев П.Н. // Там же. 1969. Т. 43. № 11. С. 2859.
5. Rossini F.D., Wagman D.D., Evans W.H. et al. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. NBS. Technical Note 270-1, Washington, 1965.
6. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Журн. неорганической химии. 1966. Т. 31. № 2. С. 703.
7. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968.
8. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982.
9. Термические константы веществ / Справочник под ред. В.П. Глушко и др. в 10-ти т. М.: Наука, 1971. Вып. 4.

УДК 541.128.13

РАЗЛИЧИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ
ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2002 г. М. Н. Якубович

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

Поступила в редакцию 12.11.2001 г.

Предложен подход, позволяющий выяснить, что является причиной одного из наиболее распространенных отклонений (нелинейности молекулярно-массового распределения продуктов синтеза Фишера–Тропша) от классического распределения Андерсона–Шульца–Флори: изменение вероятности роста цепи в условиях образования продуктов по схеме Херингтона или рост цепи связей С–С одновременно по двум различным механизмам. Показано, что причину такого отклонения можно установить на основании анализа поведения распределений при изменении условий ведения процесса. Сделан вывод о том, что нелинейность распределения углеводородов C_{4+} на катализаторе $Co/SiO_2 \cdot Zr(IV)$ возникает вследствие роста цепи связей С–С одновременно по двум различным механизмам.

Во многих случаях молекулярно-массовые распределения (ММР) углеводородов, образующихся в синтезе Фишера–Тропша (ФТ), подчиняются уравнению Андерсона–Шульца–Флори (АШФ) [1]:

$$c_n = s_n(1 - \alpha)\alpha^{n-1}, \quad (1)$$

где c_n – мольная концентрация продукта, содержащего n атомов углерода, s_n – суммарная концентрация продуктов, α – вероятность роста цепи С–С-связей, и линейны в полулогарифмических координатах этого уравнения (координатах Флори). В то же время известно большое число нелинейных ММР [1–13], типичная форма которых приведена на рис. 1. ММР углеводородов, образующихся на Fe-катализаторах, обычно описываются вогнутыми кривыми начиная с C_1 -углеводорода [1–4, 13], тогда как в случае Co-катализаторов подобную форму имеет только фрагмент C_{4+} [5–7], (рис. 1б). Чаще всего причинами нелинейности ММР углеводородов называются: увеличение α при возрастании n [1, 8–9], рост цепи одновременно на двух типах центров [1, 3, 4, 9, 13] или одновременно по двум механизмам через интермедиаты различных типов [6–7, 11–15], что приводит к появлению двух значений вероятности продолжения цепи (α_1 и α_2), неоднородность активных центров на поверхности катализатора [3, 10].

Как показано в [10], неоднородность активных центров может быть причиной того, что ММР углеводородов близки к распределению продуктов, образующихся в результате роста цепи по двум параллельным маршрутам, вследствие хаотического распределения промотора (щелочного металла), нанесенного на поверхность активного компонента. Поскольку в случае катализатора $Co/SiO_2 \cdot Zr(IV)$ промотирующий агент (катион циркония) введ-

рен в матрицу носителя, данная причина нелинейности ММР в работе не рассматривается. С другой стороны, в [15] были приведены аргументы в защиту того, что нелинейность ММР углеводородов, образующихся на катализаторе

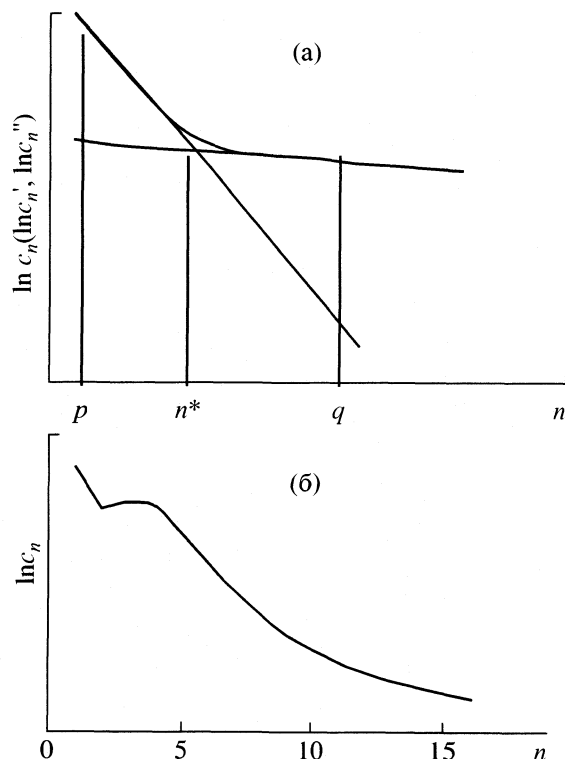


Рис. 1. Типичные нелинейные зависимости концентраций углеводородов от n при росте цепи С–С-связей по двум механизмам: а – на Fe-катализаторах, б – на Co-катализаторах.

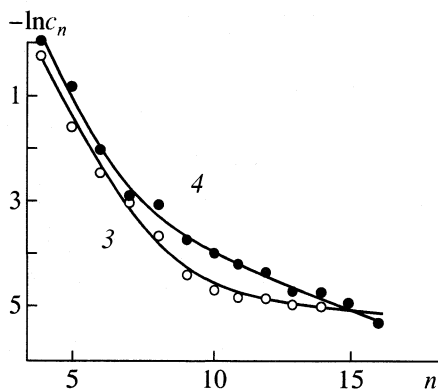
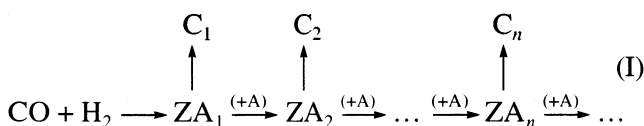


Рис. 2. Распределение углеводородов C_{4+} для опытов 3 и 4.

$Co/SiO_2 \cdot Zr(IV)$ не может возникнуть вследствие роста цепи C–C-связей на двух типах центров по одному и тому же механизму. В связи в этом цель настоящей работы – выявление различия в свойствах ММР углеводородов при росте цепи по схеме Херингтона [8] с изменяющимся значением α и одновременно по двум механизмам, а также выяснение на основании такого различия вопроса о том, какая из названных причин обуславливает нелинейность ММР углеводородов C_{4+} , образующихся на катализаторе $Co/SiO_2 \cdot Zr(IV)$.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Молекулярно-массовое распределение углеводородов подчиняется уравнению АШФ в том случае, если рост цепи C–C-связей протекает по схеме Херингтона:



(где C_n и A_n – соответственно конечные продукты и поверхностные интермедиаты, содержащие n атомов углерода, Z – активный центр поверхности катализатора, A – одноуглеродный фрагмент, в результате присоединения которого к интермедиатам A_n происходит увеличение длины цепи), и параметр

$$\beta^{(n)} = c_n / \sum_{i=1}^{\infty} c_i \quad (2)$$

(где c_i – мольные концентрации углеводородов с числом атомов углерода большим, чем n) не зависит от n [16]. Поскольку параметр Херингтона $\beta^{(n)}$ характеризует отношение вероятности обрыва цепи $1 - \alpha^{(n)}$ к вероятности ее роста $\alpha^{(n)}$ для интер-

медиата A_n , то справедливо следующее соотношение [17]:

$$\alpha^{(n)} = 1/(1 + \beta^{(n)}), \quad (3)$$

и из независимости $\beta^{(n)}$ от n вытекает равенство вероятностей продолжения цепи для всех интермедиатов, т.е.

$$\alpha^{(1)} = \alpha^{(2)} = \dots = \alpha^{(n)} = \dots = \alpha. \quad (4)$$

Если же $\beta^{(n)}$ непрерывно уменьшается, а $\alpha^{(n)}$ соответственно возрастает, то ММР приобретает форму, аналогичную, приведенной на рис. 1а.

Если рост цепи протекает одновременно через два типа интермедиатов (A_n и B_n), причем вероятность роста цепи для всех интермедиатов A_n одинакова и равна α_1 , а для всех B_n -интермедиатов – α_2 (параметры Херингтона соответственно равны β_1 и β_2), то ММР углеводородов, образующихся по различным механизмам будут описываться двумя прямыми линиями, пересекающимися при $n = n^*$ [18] (рис. 1а), а экспериментально наблюдаемое распределение углеводородов будет подчиняться уравнению Хаффа–Саттерфилда [4], которое вначале было предложено для описания ММР углеводородов при росте цепи на двух центрах катализатора. Для фракции C_{p+} это уравнение может быть представлено в следующем виде:

$$c_n = [x(1 - \alpha_1)\alpha_1^{n-p} + (1 - x)(1 - \alpha_2)\alpha_2^{n-p}] \left(\sum_{n=p}^{\infty} c_n \right), \quad (5)$$

где x – доля α_1 -продуктов во фракции C_{p+} .

Рассмотрим особенности нелинейных ММР углеводородов с позиции кинетики Ленгмюра–Хиншелвуда при росте цепи по схеме (I) и по двум различным механизмам.

Рост цепи связей C–C по схеме (I)

Запишем уравнения скоростей стадий обрыва и роста цепи связей C–C с участием двух произвольно выбранных интермедиатов A_p и A_q (для определенности примем, что $p < q$):

$$\frac{dc_p}{dt} = k_t^{(p)}\theta_{A_p} \prod \theta_j, \quad (6a)$$

$$\sum_{p+1}^{\infty} \frac{dc_i}{dt} = k_p^{(p)}\theta_{A_p} \theta_A, \quad (6b)$$

$$\frac{dc_q}{dt} = k_t^{(q)}\theta_{A_q} \prod \theta_j, \quad (7a)$$

$$\sum_{q+1}^{\infty} \frac{dc_i}{dt} = k_p^{(q)}\theta_{A_q} \theta_A, \quad (7b)$$

где $k_i^{(p)}$, $k_i^{(q)}$ – константы скоростей соответствующих стадий обрыва, а $k_p^{(p)}$, $k_p^{(q)}$ – роста цепи; θ_{A_p} , θ_{A_q} , θ_A – степени покрытия поверхности соединениями, представленными на схеме (I), θ_j – степени покрытия поверхности соединениями (кроме интермедиатов A_p и A_q), участвующими в стадиях обрыва цепи.

Из уравнений (6а, б) и (7а, б) легко прийти к следующему соотношению:

$$\left(dc_p / \sum_{p+1}^{\infty} dc_i \right) : \left(dc_q / \sum_{q+1}^{\infty} dc_i \right) = \mathfrak{R}_q^p, \quad (8)$$

где безразмерная константа $\mathfrak{R}_q^p = (k_i^{(p)} / k_p^{(p)}) : (k_i^{(q)} / k_p^{(q)})$ зависит только от констант скорости стадий обрыва и роста цепи для интермедиатов A_p и A_q . После разделения переменных и интегрирования:

$$\left(\int_{q+1}^{\infty} \int_0^{c_i} dc_i \right) \int_0^{c_p} dc_p = \mathfrak{R}_q^p \int_0^{c_q} dc_q \left(\int_{p+1}^{\infty} \int_0^{c_i} dc_i \right), \quad (9)$$

получаем

$$\left(c_p / \sum_{p+1}^{\infty} c_i \right) : \left(c_q / \sum_{q+1}^{\infty} c_i \right) = \frac{\beta^{(p)}}{\beta^{(q)}} = \mathfrak{R}_q^p. \quad (10)$$

Таким образом, если рост цепи связей С–С протекает по схеме (I), то отношения параметра Херингтона $\beta^{(n)}$ для интермедиатов A_n к параметру $\beta^{(q)}$ для интермедиатов A_q не зависят от поверхностных концентраций реагирующих соединений. При этом если константа $\mathfrak{R}_q^n = 1$ при любых значениях n , то ММР линейно в координатах Флори, если же константа \mathfrak{R}_q^n (где $n < q$) уменьшается с увеличением длины цепи, то ММР углеводородов будет иметь форму, аналогичную приведенной на рис. 1а.

Если в условиях роста цепи связей С–С по схеме (I) нелинейное ММР формально описывается уравнением (5), то можно выбрать такое значение $n = q$, что $q \gg n^*$. В этом случае $\beta^{(q)} = (1 - \alpha_2) / \alpha_2$. Обозначим рассчитанные по экспериментальным данным отношения $\beta^{(q)} / \beta^{(n)}$ через Ω_n . Тогда, если рост цепи протекает по схеме (I), то $\Omega_n = \mathfrak{R}_q^n$, и при постоянной температуре должно выполняться следующее условие:

$$\Omega_n = \text{const.} \quad (11)$$

Рост цепи связей С–С одновременно по двум механизмам со значениями вероятностей продолжения цепи, не зависящими от ее длины

В этом случае параметры Херингтона для различных механизмов можно представить в виде следующих выражений:

$$\beta_1 = \frac{1 - \alpha_1}{\alpha_1} = c'_p / \sum_{p+1}^{\infty} c'_i, \quad (12a)$$

$$\beta_2 = \frac{1 - \alpha_2}{\alpha_2} = c''_p / \sum_{p+1}^{\infty} c''_i, \quad (12б)$$

где c'_p (c'_i) и c''_p (c''_i) – мольные концентрации соответствующих углеводородов, образующихся из A_p (B_p)- и A_q (B_q)-интермедиатов (α_1 - и α_2 -углеводородов). Если же в условиях роста цепи по двум механизмам рассматривать нелинейность ММР как результат изменения \mathfrak{R}_q^n при росте цепи по схеме (I), то можно получить фиктивные значения параметра Херингтона, которые для $n = p$ и $n = q$ определяются в виде следующих выражений.

$$\beta^{(p)} = (c'_p + c''_p) / \left(\sum_{p+1}^{\infty} c'_i + \sum_{p+1}^{\infty} c''_i \right), \quad (13a)$$

$$\beta^{(q)} = (c'_q + c''_q) / \left(\sum_{q+1}^{\infty} c'_i + \sum_{q+1}^{\infty} c''_i \right). \quad (13б)$$

Предположим, что значение параметра x достаточно велико, и возможно выбрать такое значение $p < n^*$ (рис. 1), что $c'_p \gg c''_p$ и $\sum c'_i \gg \sum c''_i$. Тогда из уравнений (12а) и (13а) следует, что $\beta^{(p)} \approx \beta_1$. С другой стороны, из рис. 1 и уравнений (12б) и (13б) следует, что можно выбрать такое значение $n = q$, что $\beta^{(q)} \approx \beta_2$.

Как отмечалось ранее [19], при росте цепи связей С–С одновременно по двум различным механизмам отношение $\beta_1 : \beta_2$ зависит от поверхностных концентраций. Следовательно, в этом случае $\Omega_n \neq \mathfrak{R}_q^n$ и величина Ω_n может изменяться при изменении поверхностных концентраций. Поэтому зависимость значений Ω_n от условий ведения процесса при постоянной температуре свидетельствует о росте цепи по двум механизмам.

Таким образом, ответ на поставленную в работе задачу может быть получен на основании ана-

Таблица 1. Условия ведения процесса

Опыт	T, K	p, MPa	$v, ч^{-1}$
1	530	2.5	2060
2	530	2.5	620
3	545	5.0	2980
4	545	5.0	1660

Таблица 2. Концентрации углеводородов C_{4+} на выходе из реактора (мол. %) в опытах 1–4

C_{4+}	1	2	3	4
C_4	0.47	0.78	0.77	0.99
C_5	0.21	0.31	0.20	0.43
C_6	0.102	0.175	0.083	0.127
C_7	0.071	0.088	0.045	0.052
C_8	0.023	0.051	0.026	0.047
C_9	0.010	0.021	0.011	0.024
C_{10}	0.008	0.015	0.009	0.018
C_{11}	0.008	0.011	0.008	0.015
C_{12}	0.006	0.010	0.008	0.013
C_{13}	0.005	0.010	0.007	0.009
C_{14}	0.003	0.010	0.007	0.009
C_{15}	0.002	0.008	0.007	0.007
C_{16}	0.001	0.006	0.005	0.005
C_{17+}	0.006	0.103	0.106	0.031

Таблица 3. Содержание олефинов в углеводородах C_4 – C_7 (мол. %) для опытов 1–4

C_{4+}	1	2	3	4
C_4	12	8	13	12
C_5	2	1.5	3	2
C_6	<1	<1	<1	<1
C_7	1	1	<1	<1

Примечание. Содержание непредельных углеводородов во фракции C_8 – C_{16} составляло менее 1%.

Таблица 4. Значения коэффициентов в уравнении (5)

Опыт	α_1	α_2	x	$\sum_{n=4}^{\infty} c_n$
1	0.40	0.75	0.79	0.916
2	0.45	0.93	0.86	1.600
3	0.36	0.94	0.83	1.294
4	0.31	0.82	0.81	1.768

лиза поведения Ω_n (для $n < n^*$) при изменении условий ведения процесса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опыты проводили в проточном реакторе при использовании синтез-газа с отношением $H_2 : CO = 2.3$ – 2.6 . Концентрации реагентов и продуктов реакции в газовой и жидкой фазах определяли хроматографически. В исследовании применяли кобальтовый катализатор, нанесенный на циркониевую форму силикагеля, содержащий 5 мас. % кобальта и 2.8×10^{-6} г-ион/м² циркония. Удельная поверхность катализатора 390 м²/г. Методика эксперимента и приготовления катализатора была описана ранее [15]. Условия проведения опытов приведены в табл. 1.

Результаты исследования представлены в табл. 2 и 3. Из приведенных данных видно, что углеводороды с числом атомов углерода $n \geq 4$ и являются в основном парафинами. Во всех случаях зависимости $\ln c_n$ от n для углеводородов C_{4+} представляют собой вогнутые кривые с более или менее выраженными изломами в средней части, удовлетворительно описываемые уравнением (5) при значениях коэффициентов, приведенных в табл. 4 (рис. 2), распределения углеводородов, образующихся в опытах 1 и 2 были опубликованы ранее [15]. Таким образом, формально полученные данные согласуются с представлениями о том, что рост цепи связей C–C протекает одновременно по двум механизмам с различными вероятностями ее продолжения. В рамках таких представлений можно заключить, что при снижении объемной скорости происходит изменение поверхностных концентраций реагирующих соединений, так как форма ММР и значения коэффициентов зависят от времени контакта. Однако, как отмечалось выше, любую форму вогнутой кривой можно объяснить тем, что в условиях роста цепи по схеме Херингтона с увеличением n происходит уменьшение константы \mathcal{K}_q^n , не зависящей от поверхностных концентраций реагирующих соединений.

Для выяснения причины нелинейности ММР углеводородов C_{4+} были рассчитаны параметры $\beta^{(n)}$ для $n = 4$ – 16 . Перед вычислением этих параметров по уравнению (5) определяли концентрации углеводородов C_{17+} ($\sum_{n=17}^{\infty} c_n$). Правомочность такого расчета вытекает из результатов, полученных на Co-катализаторах (в том числе на Co/SiO₂) в работе [5], показавших, что ММР углеводородов, имеющие аналогичную форму, после выхода на α_2 -прямую остаются линейными, по

крайней мере, до C_{50} . Следует отметить, что погрешность расчета концентраций углеводородов C_{17+} не имеет существенного значения для проводимого анализа, так как при малых n ошибка в определении этих концентраций существенно не влияет на величину $\beta^{(n)}$.

На рис. 3 приведены зависимости Ω_n при различных объемных скоростях синтез-газа. При больших значениях n величины Ω_n близки к 1. С уменьшением n во всех случаях значение Ω_n увеличивается. Как видно из рис. 3, изменение профиля поверхностных концентраций по длине реактора за счет варьирования объемной скорости синтез-газа влияет на величины Ω_n , и при малых значениях n условие (11) не выполняется, что, как следует из проведенного выше анализа, свидетельствует о росте цепи по двум параллельным маршрутам через два типа интермедиатов.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что нелинейность молекулярно-массового распределения углеводородов C_{4+} , образующихся в синтезе Фишера-Тропша на $Co/SiO_2 \cdot Zr(IV)$ -катализаторе, обусловлена тем, что рост цепи C–C-связей протекает одновременно по двум различным механизмам. Такой вывод хорошо согласуется с выдвинутыми ранее [6] представлениями о том, что α_1 -углеводороды на Co-катализаторе образуются из интермедиатов, получающихся при гидрировании поверхностных карбидов, а α_2 -углеводороды – из кислородсодержащих интермедиатов, и подтверждается результатами, полученными в [12]. Данный вывод согласуется также с более ранними исследованиями [20–21] синтеза ФТ на катализаторах, поверхность которых предварительно покрывалась ^{14}C или ^{13}C , свидетельствующих о том, что углеводороды могут получаться как из поверхностных карбидов, так и минуя стадии их образования. Результаты работ, показавших, что одноуглеродными фрагментами, участвующими в росте цепи, могут быть как кислородсодержащие соединения, образующиеся из метанола [2], так и метиленовые группы, получающиеся при термическом разложении диазометана [22] и гидрогенолизе ацетилена [23], также согласуются с нашими выводами.

В некоторых случаях возможен упрощенный подход для выяснения рассматриваемой в работе альтернативы. Иногда нелинейные ММР углеводородов можно аппроксимировать двумя прямыми [1–4]. Тогда при

$$n = p < n^* \quad (14)$$

значения $\beta^{(p)} \approx \beta_1$, а при

$$n = p > n^* \quad (15)$$

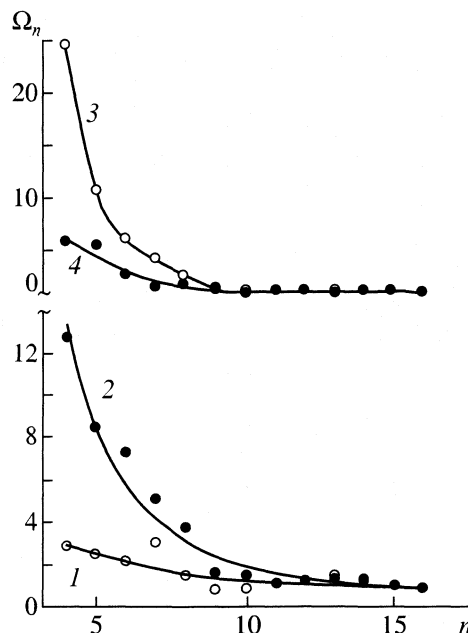


Рис. 3. Зависимости Ω_n от n при различной объемной скорости подачи синтез-газа; 1–4 – номера опытов.

имеем $\beta^{(p)} \approx \beta_2$. Если при изменении условий ведения процесса величина n^* сдвигается таким образом, что в первом случае выполняется неравенство (14), а во втором – неравенство (15), то происходит изменение Ω_n от $\Omega_n > 1$ до $\Omega_n = 1$, что свидетельствует о росте цепи по двум различным механизмам. Подобный сдвиг n^* при изменении времени контакта наблюдался на ММР углеводородов, образующихся при гидрировании CO на плавленном железном катализаторе [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глебов Л.С., Клизгер Г.А. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 192.
2. Anderson R.B. // Catalysis / Ed. by P.H. Emmet (N.Y.: Reinhold Publ. Corp., 1956). V. IV. P. 373–442.
3. Madon R.J., Talar W.F. // J. Catal. 1981. V. 69. P. 32.
4. Huff G.A., Sutterfield C.N. // Ibid. 1984. V. 85. № 2. P. 370.
5. Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A. // Ibid. 1992. V. 137. № 1. P. 212.
6. Якубович М.Н., Чернобаев И.И., Трипольский А.И., Павленко Н.В. // Теорет. и эксперим. химия. 1997. Т. 33. № 1. С. 49.
7. Якубович М.Н., Чернобаев И.И., Павленко Н.В. // Там же. 1998. Т. 34. № 5. С. 290.
8. Herington E.F.G. // Chem. Ind. 1946. P. 183.
9. Inoue M., Miyake T., Inui T. // J. Catal. 1987. V. 105. P. 266.
10. Stenger H.G. // Ibid. 1985. V. 92. P. 426.

11. *Tau L.-M., Dabbagh H., Bao S., Davis B.H.* // *Catalysis Letters*. 1990. V. 7. P. 127.
12. *Patzlaff J., Liu Y., Graffman C., Gaube J.* // *Applied Catal. A: General*. 1999. V. 186. P. 109.
13. *Сливинский Е.В., Кузьмин А.Е., Абрамова А.В. и др.* // *Нефтехимия*. 1998. Т. 38. С. 243.
14. *Липидус А.Л., Крылова А.Ю.* // *Успехи химии*. 1998. Т. 67. С. 1032.
15. *Якубович М.Н., Стружко В.Л.* // *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. № 1. С. 51.
16. *Madon R.J.* // *Catal.* 1979. V. 57. № 2. 370.
17. *Friedel R.A., Anderson R.B.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1950. V. 72. P. 1212, 2307.
18. *Якубович М.Н., Чернобаев И.И., Павленко Н.В.* // *Теорет. и эксперим. химия*. 1996. Т. 32. № 5. С. 300.
19. *Якубович М.Н.* // *Журн. физической химии* (В печати).
20. *Kummer J.T., DeWitt T.W., Emmet P.H.* // *J. Amer. Chem. soc.* 1948. V. 70. P. 3632.
21. *Biloen P., Helle J.N., Sachtler W.M.H.* // *J. Catal.* 1979. V. 58. P. 95.
22. *Brady R.C., Pettit R.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103. № 5. P. 1287.
23. *Пятницкий Ю.И., Орлик С.Н., Нестерова О.П., Гируштин Г.Г.* // *Нефтехимия*. 1991. Т. 31. С. 482.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК (541.124.2.7:541.452):54-145

**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
В ВОДНО-ИЗОПРОПАНОЛЬНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ**

© 2002 г. В. А. Исаева, Н. В. Ганичева, В. А. Шарнин

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 16.10.2001 г.

Потенциометрическим методом определены константы кислотно-основных равновесий аминокислотной кислоты (глицина) в растворителе вода–изопропанол различного состава при $\mu = 0.1$ (NaClO_4) и $T = 298$ К. Установлено, что увеличение концентрации органического соразтворителя неодинаково влияет на константу кислотной диссоциации глицина и глициний-иона. Показано, что это связано с различным изменением энергии Гиббса протонированной и депротонированной форм глицина.

Кислотно-основные свойства аминокислотной кислоты достаточно хорошо изучены в водных растворах [1]. Исследование реакций отрыва и присоединения протона к глицину в других средах представляет интерес для установления общих закономерностей влияния растворителя на смещение кислотно-основных равновесий. Ранее были опубликованы данные о константах диссоциации глицина и глициний-иона в смесях воды с диметилсульфоксидом, ацетоном и этанолом [2–4]. Цель настоящей работы – изучение кислотно-основных равновесий в смесях воды с изопропанолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы кислотно-основных равновесий аминокислотной кислоты определяли потенциометрическим методом с использованием стеклянного и хлор-серебряного электродов. Внутренний раствор электрода сравнения был однороден по составу с исследуемым раствором, что позволяло уменьшить диффузионный потенциал на концах электролитического мостика. Для определения констант диссоциации глицина в термостатируемую ячейку помещали раствор, содержащий HClO_4 (0.004 моль/л). Ионную силу раствора ($\mu = 0.1$) поддерживали с помощью добавок перхлората натрия. Титрантом являлся раствор глицината натрия (0.8 моль/л). Дозировку титранта осуществляли с помощью микрошприца.

Константы диссоциации глициний-иона определяли путем измерения ЭДС растворов наполовину нейтрализованного глицина, содержащих хлорную кислоту (0.01 моль/л), глицин (0.02 моль/л), перхлорат натрия, изопропанол и воду. Хлорную кислоту марки “х.ч.” использовали без дополнительной очистки. Перхлорат натрия “ч.” очищали перекристаллизацией из водного раствора. Раствор

глицината натрия готовили по точным навескам бескарбонатного насыщенного раствора NaOH и глицина “ч.”, очищенного согласно [5]. Изопропанол “х.ч.” дополнительной очистке не подвергали. Для расчета констант по данным потенциометрического эксперимента использовали программу PHMETR [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что в водном растворе глицин находится в основном в виде цвиттер-иона, и для него характерны две реакции кислотно-основного взаимодействия:



Полученные нами константы диссоциации глициний-иона (pK_1) и глицина (pK_2) в водно-изопропанольном растворителе приведены в таблице. Погрешность определения констант оценивали путем статистической обработки результатов серии измерений с учетом погрешности работы уста-

Константы кислотно-основных равновесий глицина при $\mu = 0.1$ (NaClO_4), 298К и различных содержаниях изопропанола (x , мол. доли) в смесях с водой.

x	$pK_1 \pm 0.03$	$pK_2 \pm 0.04$	x	$pK_1 \pm 0.03$	$pK_2 \pm 0.04$
0.0	2.36	9.55	0.3	2.77	9.23
0.1	2.47	9.41	0.4	2.89	9.21
0.2	2.64	9.31	0.5	2.99	9.18

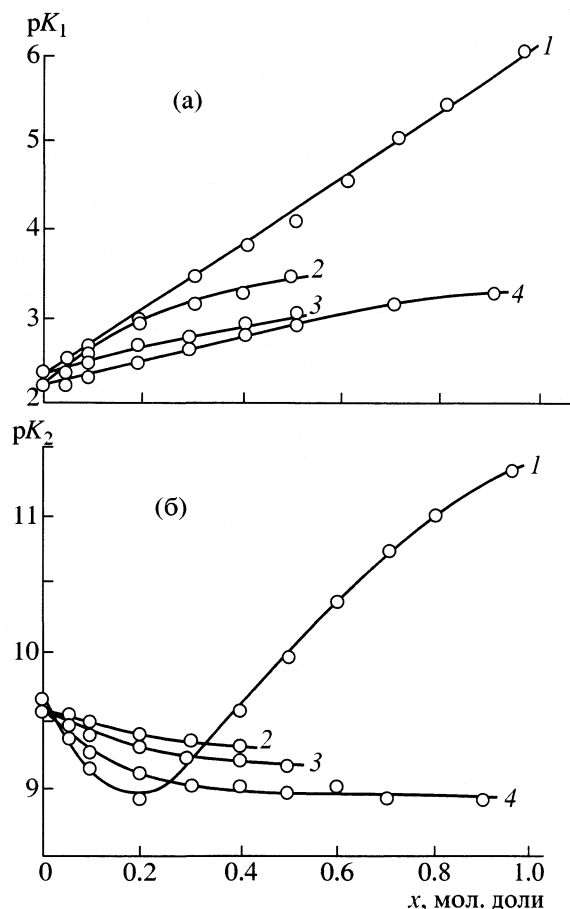


Рис. 1. Зависимости констант диссоциации глициниона (а) и глицина (б) от концентрации органического компонента в смесях воды с диметилсульфоксидом [2, 4] (1), ацетоном [3] (2), изопропанолом (3) и этанолом [3] (4).

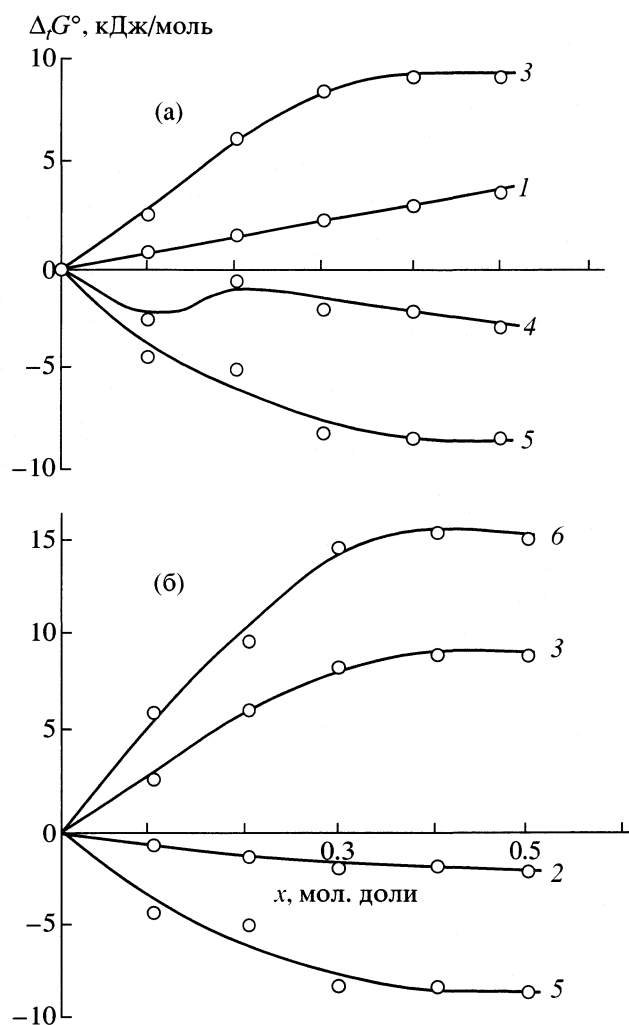


Рис. 2. Зависимости изменения стандартной энергии Гиббса реакции диссоциации глициний-иона (а) и глицина (б) и сольватации реагентов от концентрации изопропанола; 1 - $\Delta_r G^\circ_{r1}$, 2 - $\Delta_r G^\circ_{r2}$, 3 - $\Delta_r G^\circ(\text{HGly})$, 4 - $\Delta_r G^\circ(\text{H}_2\text{Gly}^+)$, 5 - $\Delta_r G^\circ(\text{H}^+)$, 6 - $\Delta_r G^\circ(\text{Gly}^-)$.

новки. Для водных растворов наши результаты хорошо согласуются с данными [1]:

μ	0.15	0.1(KCl)	0.1(NaClO ₄)
pK_1	2.35	2.34	2.43
pK_2	9.58	9.60	9.62

Зависимости, приведенные на рис. 1, показывают влияние природы и состава различных растворителей на реакцию отрыва протона от карбоксильной группы глициний-иона (1). Добавки в водный раствор органических компонентов вызывают монотонный рост значений pK_1 , что характерно для кислотной диссоциации незаряженных кислот. При этом природа растворителя качественно не изменяет вид зависимости $pK = f(x)$, но оказывает дифференцирующее действие на силу кислоты.

Изменение констант диссоциации глицина в водно-органических смесях происходит не прямо-

линейно. Известно, что в водных растворах глицин диссоциирует по аминогруппе (2). Зависимость $pK = f(x)$ для протонированных аминов проходит через минимум в области $x = 0.2-0.3$ [7]. Аналогичный вид имеет зависимость констант диссоциации глицина в растворителе вода-диметилсульфоксид (рис. 1б). Для водноспиртовых смесей сходство поведения протонированных аминов и глицина наблюдается только при небольших добавках органического компонента. Большие концентрации спирта в смеси не способствуют увеличению pK . Сближение значений констант диссоциации глицина и глициний-иона в области высоких концентраций спирта в растворах (таблица), вероятно, обусловлено смещением равновесия



в сторону нейтральной молекулы. Для выяснения причин различного поведения констант pK_1 и pK_2 рассмотрим изменение термодинамических свойств участников равновесий (1) и (2) при увеличении концентрации изопропилового спирта в растворе.

Используя данные [8] о сольватации глицинат- и глициний-ионов в растворителе вода–изопропанол, а также полученные в настоящей работе константы кислотно-основных равновесий глицина, по уравнениям

$$\Delta_r G_{r1}^\circ = \Delta_r G^\circ(\text{H}^+) + \Delta_r G^\circ(\text{HGly}) - \Delta_r G^\circ(\text{H}_2\text{Cly}^+), \quad (4)$$

$$\Delta_r G_{r2}^\circ = \Delta_r G^\circ(\text{H}^+) + \Delta_r G^\circ(\text{Gly}^-) - \Delta_r G^\circ(\text{HCly}) \quad (5)$$

рассчитали энергии Гиббса переноса протона и глицина из воды в водно-изопропанольные смеси. При этом концентрационные константы, полученные при ионной силе растворов $\mu = 0.1$, были использованы как термодинамические константы равновесия. Основанием правомочности таких расчетов послужил анализ данных [9], который показал, что термодинамические характеристики изучаемой нами системы при низких значениях μ отличаются от приведенных к $\mu = 0$ на величины, не имеющие принципиального значения для обсуждения полученных зависимостей.

Как видно из рис. 2, изменение констант кислотной диссоциации глицина и глициний-иона оп-

ределяется влиянием растворителя на сольватацию всех участников кислотно-основных равновесий, а различие в характере зависимостей pK_1 и pK_2 связано с различным изменением сольватации протонированной и депротонированной форм глицина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martell A.F., Smith R.M. // Critical stability constant. N. Y.; L.: Acad. Press, 1964.
2. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 5. С. 396.
3. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Баранова И.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1421.
4. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.
5. Синтезы органических препаратов / Под ред. Б.А. Казанского. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Т. 1. 443 с.
6. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
7. Комплексообразование в неводных средах / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. 256 с.
8. Dey B.P., Lahery S.C. // Indian J. Chem. 1986. V. 25. № 2. P. 136.
9. Исаева В.А. // Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1995. 151 с.

УДК 538.956:547.42

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ МОЛЕКУЛ 2,5-ГЕКСАНДИОЛА
И 1,2,6-ГЕКСАНТРИОЛА

© 2002 г. Т. М. Усачева, Н. В. Лифанова, В. И. Журавлев, В. К. Матвеев

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

Поступила в редакцию 26.10.2001 г.

Измерена статическая диэлектрическая проницаемость разбавленных растворов 0.0199, 0.0403, 0.0633, 0.0803 и 0.1001 мольных долей 2,5-гександиола и 0.0204, 0.0402, 0.0600, 0.0783 и 0.0982 мольных долей 1,2,6-гексантириола в диоксане в интервале от 293 до 363 К. Определены дипольные моменты с учетом атомной поляризации по уравнениям Смайса и Гуггенгейма: 2.52 Д для 2,5-гександиола и 2.73 Д для 1,2,6-гексантириола, которые в пределах погрешности расчетов ± 0.01 Д не зависят от температуры.

Диэлектрическая радиоспектроскопия (ДРС) – один из информативных методов исследования строения жидкостей и механизмов молекулярных процессов ее перестройки в ходе теплового движения [1, 2]. При анализе ДРС необходимо знать дипольные моменты μ_v молекул в вакууме.

Наиболее точно μ_v определяют методом Штарка [3, 4], проводя исследования в газовой фазе при низких давлениях, когда расстояния между молекулами настолько значительны, что взаимодействие между ними почти отсутствует. Вторым достоинством данного метода является возможность определения дипольных моментов конформеров.

Молекула 1,2-этандиола ($T_{\text{кип}} = 471$ К) может иметь десять конформаций [5, 6], в пяти из которых *gosh*-ориентация двух атомов кислорода O_1 и O_2 относительно C_1-C_2 -связи обуславливает возможность возникновения внутримолекулярной водородной связи (ВВС) [7, 8]. Из этих пяти *gosh*-конформеров наиболее устойчивы в газовой фазе только два конформера [5, 7, 8], в которых свободная ОН-группа находится в *транс*-(*t*) и *gosh*-(*g*) положении относительно C_1-C_2 -связи. Дипольный момент (Д) дейтерированного 1,2-этандиола в газовой фазе измерен методом Штарка: $\mu_v = 2.41$ [9], $\mu_{vt} = 2.28$ [7]; $\mu_{vt} = 2.35$, $\mu_{vt} = 2.33$, $\mu_{vg} = 2.47$, $\mu_{vg} = 2.37$ [8]. Необходимо отметить, что $\mu_{vt} = 2.28$ Д [7] практически совпадает со значением $\mu_v = 2.25$ Д [10] для недеийтерированного образца ($\mu_{vt}/\mu_v = 1.013$), измеренным в газовой фазе в интервале от 416.5 до 507 К.

Молекула 1,2-пропандиола может иметь двадцать семь конформаций [11]. Из двенадцати конформаций с *gosh*-ориентацией двух атомов кислорода O_1 и O_2 относительно $C-C$ -связи образование ВВС возможно только в восьми. Методом Штарка измерены дипольные моменты двух *gosh*-конформеров в которых CH_3 -группа находится в *транс*-

или *gosh*-положениях относительно C_1-O_1 -связи $\mu_{vt} = 2.57$ Д и $\mu_{vg} = 2.32$ Д [11].

С ростом длины углеводородного радикала и изменения положения ОН-групп в молекулах число конформеров увеличивается, но в ИКС других диолов [12–15] наибольшая устойчивость отмечена также для *gosh*-конформеров с ВВС. Например, молекула 1,3-пропандиола может иметь 81 конформер. Но из четырех спектроскопически различимых конформаций наиболее устойчивым считается *gosh*-конформер с ВВС [12–14]. Такие же *gosh*-конформеры с ВВС наблюдаются и в ИКС 1,4-бутандиола [12–14], 1,2-, 2,3-, 2,4-, 1,4-пентандиолов [15], 1,5-пентандиола и 1,6-гександиола [14, 16].

Образование ВВС наблюдается и в триолах. Молекулы глицерина существуют преимущественно в *gosh*-конформации, в которой, в отличие от диолов, присутствуют две ВВС, обнаруженные с помощью метода электронографии в газовой фазе [17] и калориметрии [18]. Образование ВВС отмечено в ИКС 1,3,5-пентантириола [19].

Измерение дипольных моментов μ_v молекул высших диолов и триолов методом Штарка осложняется более высокими температурами кипения и увеличением числа конформеров. Поэтому их дипольные моменты определены вторым методом Дебая, основанным на измерении диэлектрической проницаемости ϵ_s разбавленных растворов полярных веществ в неполярных растворителях, в которых молекулы полярного растворенного вещества ведут себя как в парах. При измерении μ_v данным методом не учитываются взаимодействия между молекулами растворенного вещества друг с другом (ассоциация) и с молекулами растворителя (комплексобразование) [2–4], а также поляризация молекул под действием реактивного поля. Кроме того, некоторые неполярные растворители могут иметь дипольные моменты

Таблица 1. Дипольные моменты (Д) диолов и глицерина, пересчитанные нами по данным [23–26] с помощью уравнений Смайса [26] ($\mu_{vrs}(1)$, $\mu_{vps}(1)$), Гуггенгейма [31] ($\mu_{vrg}(8)$, (9), $\mu_{vpg}(10)$, (11) и Хальверштадта–Камлера [4] ($\mu_{vrh}(1)$, (13)–(15), $\mu_{vph}(6)$, (13)–(15))

Вещество	T, К	μ_{vrs} [23–26]	μ_{vrs}	μ_{vps}	μ_{vrg}	μ_{vpg}	μ_{vrh}	μ_{vph}	Ссылка
1,2-этандиол	293	2.25	2.27	2.23	2.30	2.23	2.31	2.28	25
	303	2.20	2.26	2.25		2.24	2.37	2.36	24
	298	2.28	2.30	2.27	2.35	2.28	2.37	2.34	26
1,2-пропандиол	298	2.25	2.27	2.24	2.30	2.24	2.34	2.31	26
1,3-пропандиол	293	2.46	2.48	2.45	2.51	2.44	2.51	2.47	25
	298	2.50	2.54	2.51	2.58	2.51	2.57	2.54	26
1,4-бутандиол	293	2.50	2.50	2.47	2.52	2.46	2.65	2.62	25
	303	2.39	2.41	2.41		2.39	2.54	2.53	24
1,5-пентандиол	293	2.40	2.40	2.37	2.41	2.36	2.55	2.51	25
2,2-диметил-1,3-пропандиол	293				2.5				23
1,6-гександиол	298	2.48	2.51	2.48		2.49	2.57	2.54	26
	323	2.48	2.51	2.47		2.48	2.56	2.53	26
1,9-нонандиол	293	2.46		2.44		2.42		2.50	25
1,10-декандиол	293	2.55		2.46		2.46		2.33	25
	288	2.36	2.28	2.31		2.30	2.44	2.47	24
	298	2.52	2.55	2.52		2.51		2.53	26
Глицерин	288	2.67	2.69	2.68		2.67	2.75	2.74	24
	303	2.66	2.67	2.65		2.64	2.75	2.73	24
Вода	288	1.91	1.95	1.94		1.94	1.99	1.98	24

Примечание. Для 1,5-; 1,4-; 2,4-; 1,2- и 2,3-пентандиолов при 298 К значения $\mu_{vrg} = 2.37, 2.51, 2.71, 2.24$ и 2.13 Д соответственно [15].

$\mu_v \approx 0.1$ Д, близкие к $\mu_v = 0.083$ Д *n*-пропана и $\mu_v = 0.132$ Д изобутана [4]. Пренебрежение этими факторами при расчетах μ_v молекул растворенного вещества приводят к тому, что значения μ_v , найденные вторым методом Дебая, зависят от выбора растворителя и отличаются от величин μ_v в газовой фазе.

Диолы и триолы ограниченно растворимы в углеводородах, бензоле, четыреххлористом углеводе [20]. Поэтому дипольные моменты в бензоле ранее были измерены только для 1,2-этандиола $\mu_v = 2.3$ Д [4] и для 1,4-бутандиола $\mu_v = 2.5$ Д [4]. Растворы 1,2- и 1,3-пропандиолов в бензоле имеют верхнюю критическую точку расслаивания, и их предельная растворимость (мол. доли) 0.01 и 0.003 при 298 К [20] недостаточна для использования второго метода Дебая. Повышение растворимости 1,2-пропандиола с ростом температуры позволило рассчитать его $\mu_v = 2.05$ Д только при 343 К по данным [21]. Но при приближении к критической точке (352.8 К), по-видимому, происходят такие изменения молекулярной структуры растворов, которые не удовлетворяют условиям, лежащим в основе метода Дебая и приводят к заниженному значению μ_v по сравнению с приведенными выше результатами измерений μ_v методом Штарка.

В диоксане ограниченная растворимость наблюдается для 2,2-диметил-1,3-пропандиола при 293 К, которая не превышает 0.333 мол. доли [22, 23], что на порядок больше растворимости 1,2- и 1,3-пропандиолов в бензоле; 1,2-этандиол, 1,4-бутандиол и глицерин полностью растворяются в диоксане [24]. Поэтому для измерения дипольных моментов не только этих, но и других диолов (табл. 1) выбран диоксан [4, 24–26].

Пренебрежение указанными выше факторами может приводить как к заниженным, так и к завышенным значениям дипольных моментов μ_v в разбавленных растворах диоксана. Например, дипольные моменты молекулы воды, определенные методом разбавленных растворов в диоксане (табл. 1) [24], на 6% выше μ_v [4], найденного в газе (1.95 Д/ 1.84 Д = 1.06) [4], а для спиртов [4] соответствующие соотношения равны: метанол (1.91 Д/ 1.70 Д = 1.08), этанол (1.80 Д/ 1.69 Д = 1.07), пропанол (1.70 Д/ 1.64 Д = 1.04), т.е. максимум на 8% выше. Для 1,2-этандиола наблюдаемый в растворах диоксана разброс μ_v от 2.25 до 2.28 Д (табл. 1) по данным разных авторов оказался таким же, как и приведенный выше разброс μ_v [7, 10] в газовой фазе. Для 1,2-пропандиола значения μ_v в растворах диоксана (табл. 1) оказались заниженными на 3% по сравнению с μ_v [11] в газовой фазе

Таблица 2. Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s чистых компонентов и растворов для систем 2,5-гександиол – диоксан и 1,2,6-гексантриол – диоксан при различных значениях x_2 (мол. доли)

T, K	ϵ_{s1}	$\epsilon_{\infty 1}$	ϵ_s	ϵ_s	ϵ_s	ϵ_s	ϵ_s	ϵ_s	ϵ_s	$\epsilon_{s\infty 2}$
2,5-гександиол–диоксан										
	$x_2 = 0$		$x_2 = 0.0199$	$x_2 = 0.0403$	$x_2 = 0.0633$	$x_2 = 0.0833$	$x_2 = 0.1001$	$x_2 = 1.0$		
293	2.223	2.220	2.412	2.607	2.853	3.020	3.291	23.0	2.24	
303	2.205	2.203	2.385	2.569	2.801	2.959	3.211	21.8	2.23	
313	2.187	2.183	2.358	2.532	2.752	2.900	3.135	20.4	2.22	
323	2.168	2.164	2.331	2.496	2.703	2.842	3.062	19.2	2.20	
333	2.150	2.148	2.305	2.461	2.656	2.782	2.992	18.0	2.19	
343	2.133	2.130	2.279	2.435	2.619	2.743	2.935	16.8	2.18	
353	2.115	2.113	2.254	2.403	2.578	2.694	2.874	15.7	2.16	
363	2.097	2.095	2.229	2.372	2.538	2.647	2.817	14.7	2.15	
1,2,6-гексантриол–диоксан										
	$x_2 = 0$		$x_2 = 0.0204$	$x_2 = 0.0402$	$x_2 = 0.0600$	$x_2 = 0.0783$	$x_2 = 0.0982$	$x_2 = 1.0$		
293	2.223	2.220	2.469	2.705	3.025	3.313	3.690	29.8	2.42	
303	2.205	2.203	2.439	2.664	2.967	3.239	3.586	28.2	2.41	
313	2.187	2.183	2.410	2.625	2.911	3.168	3.488	26.7	2.40	
323	2.168	2.164	2.382	2.586	2.857	3.100	3.396	25.3	2.38	
333	2.150	2.148	2.354	2.548	2.806	3.035	3.310	24.0	2.37	
343	2.133	2.130	2.327	2.512	2.756	2.974	3.230	22.7	2.36	
353	2.115	2.113	2.301	2.476	2.709	2.916	3.156	21.6	2.35	
363	2.097	2.095	2.275	2.442	2.664	2.861	3.088	20.5	2.34	

(2.25 Д/2.32 Д = 0.97). Кроме того, близость значений μ_v позволяет предположить, что в растворах этих диолов наиболее устойчивы те же *гош*-конформеры, что и в газовой фазе.

Таким образом, погрешность определения дипольных моментов высших диолов и триолов при использовании диоксана как растворителя, вероятно, не превышает 8%. Как видно из табл. 1, данные о μ_v [4, 15, 24–26] диолов и триолов в растворах диоксана тоже ограничены. Из-за отсутствия данных о μ_v 2,5-гександиола, 2-метил-2,4-пентандиола, 1,7-гептандиола ранее при обработке их ДРС нами использовалось одно и то же значение $\mu_v = 2.5$ Д [27], а для 1,2,6-гексантриола [27] – $\mu_v = 2.67$ Д, равное μ_v глицерина [24]. Чтобы проверить справедливость данного выбора μ_v , нами измерены статические диэлектрические проницаемости ϵ_s разбавленных растворов в диоксане и рассчитаны μ_v для 2,5-гександиола и 1,2,6-гексантриола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения чистого 1,4-диоксана имеющийся диоксан марки “ч” кипятили 12 ч над едким натром, пропустили через колонку с силикагелем для удаления пероксидов, после чего кипятили и перегоняли над металлическим натрием ($t_{\text{кпп}} =$

$= 102^\circ\text{C}$); 2,5-гександиол и 1,2,6-гексантриол (фирмы Merck-Schuchardt) перегоняли при 116°C , 13 мм рт. ст. и при $195\text{--}197^\circ\text{C}$, 11 мм рт. ст. соответственно.

Растворы в диоксане приготовлены взвешиванием на аналитических весах в том же интервале концентраций (0.02–0.1), что и в [24–26]: 0.0199, 0.0403, 0.0633, 0.0803 и 0.1001 мол. долей 2,5-гександиола и 0.0204, 0.0402, 0.0600, 0.0783 и 0.0982 мол. долей 1,2,6-гексантриола.

Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s определена при помощи измерителя емкости E7-12 на частоте 1 МГц [28]. В качестве измерительной ячейки использован герметичный цилиндрический конденсатор из нержавеющей стали. По результатам калибровки в интервале от 293 до 363 К рассчитаны температурные зависимости собственной $C_0 = 22.07496 + 0.00109 t^\circ\text{C}$ и паразитной $C_p = 7.20862 + 0.0000035 t^\circ\text{C}$ емкостей ячейки. Сравнение измеренных $\epsilon_{\text{св}}$ калибровочных жидкостей с величинами ϵ_s [28] показало, что погрешность измерения $\delta\epsilon_s$ не более 0.01%. Постоянство емкости C_e (305 К) = 77.94 пФ ячейки, заполненной раствором, после нагревания до 363 К и последующего охлаждения C_e (363 К) = 77.94 пФ показало, что концентрация раствора не изменялась благодаря герметичности ячейки. Результаты измерений ϵ_s растворов представлены в табл. 2.

При 295 К на рефрактометре Аббе измерены показатели преломления n_D диоксана, 2,5-гександиола, 1,2,6-гексантриола и их растворов (табл. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_{s1} чистого диоксана в интервале от 293 до 363 К, измеренная нами, выше, чем измеренная в [29] при 293–323 К, на 0.02%. При линейной экстраполяции до 363 К расхождение между ϵ_{s1} уменьшается до 0.01%. Это означает, что используемый для приготовления растворов диоксан обладает достаточной чистотой для проведения экспериментов.

Плотность ρ_1 и показатель преломления n_{D1} чистого диоксана нами не измерялись. При расчетах дипольных моментов μ_v 2,5-гександиола и 1,2,6-гексантриола использовались значения ρ_1 , полученные при линейной экстраполяции данных [25] до 363 К. В интервале от 293 до 363 К расхождения между измеренными ρ_1 и рассчитанными значениями ρ_{1c} не превышало 0.02%.

Статические диэлектрические проницаемости ϵ_{s2} и плотности ρ_2 2,5-гександиола и 1,2,6-гексантриола взяты из [30]. Плотности растворов ρ_s не измерялись и полагались равными $\rho_{sc} = x_1\rho_2 + x_2\rho_2$. Проведенный нами анализ данных о плотности ρ_s растворов 1,3-пропандиола [25], 1,4-бутандиола [25], 1,5-пентандиола [25], глицерина [24] показал, что в интервале концентраций x_2 (мол. доли) от 0 до 0.1 расхождение между ρ_s и ρ_{sc} не превышало 0.05%. Погрешность определения дипольных моментов μ_v диолов и глицерина при использовании ρ_{sc} вместо ρ_s была не более 0.005 Д.

Прежде, чем определять дипольные моменты 2,5-гександиола и 1,2,6-гексантриола на основании проведенных измерений ϵ_s разбавленных растворов, нами были пересчитаны измеренные μ_v других диолов и глицерина по приведенным ниже формулам (табл. 1). При нахождении μ_v вторым методом Дебая в зависимости от способа экстраполяции к нулевой концентрации в работах использовались следующие методы [3, 26, 31].

В методе Смайса [26]:

$$\mu_{vrs} = \left[\frac{9k_B T}{4\pi N_A} (P_2^o - R_2) \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где к нулевой концентрации экстраполируется молекулярная поляризация диолов и триолов

$$P_2^o = \lim_{x_2 \rightarrow 0} P_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P - P_1 x_1}{x_2} \right), \quad (2)$$

молекулярная поляризация разбавленных растворов определялась по формуле

Таблица 3. Зависимость показателя преломления n_D растворов 2,5-гександиол–диоксан и 1,2,6-гексантриол–диоксан от концентрации (x_2 , мол. доли) при 295 К

x_2	n_D	x_2	n_D
2,5-гександиол–диоксан		1,2,6-гексантриол–диоксан	
0	1.4240	0	1.4240
0.0199	1.4242	0.0204	1.4250
0.0403	1.4244	0.0402	1.4266
0.0633	1.4252	0.0600	1.4281
0.0803	1.4257	0.0783	1.4295
0.1001	1.4261	0.0982	1.4313
1.0	1.4484	1.0	1.4770

$$P = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho_s} = P_1 x_1 + P_2 x_2, \quad (3)$$

молекулярная поляризация диоксана рассчитывалась по формуле

$$P_1 = (\epsilon_{s1} - 1)M_1/(\epsilon_{s2} + 2)\rho_1, \quad (4)$$

Молекулярная рефракция R_2 диолов и триолов рассчитывалась по уравнению:

$$R_2 = (n_{D2}^2 - 1)M_2/(n_{D2}^2 + 2)\rho_2. \quad (5)$$

Если учитывать атомную поляризацию молекул, то вместо R_2 в (1) надо подставлять молекулярную деформационную поляризацию $P_{\infty 2}$ диолов и триолов:

$$\mu_{vps} = \left[\frac{9k_B}{4\pi N_A} (P_2^o - P_{\infty 2}) T \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Молекулярные деформационные поляризации $P_{\infty 1}$ для диоксана и $P_{\infty 2}$ для диолов и триолов рассчитываются по аддитивной схеме [32]:

$$\begin{aligned} P_{\infty 1} &= n_1 P_{CO} + n_2 P_{CH} + n_3 P_{CC}; \\ P_{\infty 2} &= n_1 P_{COH} + n_2 P_{CH} + n_3 P_{CC} \end{aligned} \quad (7)$$

и равны для диоксана $P_{\infty 1} = 24.64 \text{ см}^3$, для 2,5-гександиола $P_{\infty 2} = 36.02 \text{ см}^3$, для 1,2,6-гексантриола $P_{\infty 2} = 39.08 \text{ см}^3$.

В методе Гуггенгейма [3, 4, 31] дипольные моменты без учета μ_{vrg} и с учетом атомной поляризации молекул μ_{vpg} рассчитываются по уравнениям

$$\mu_{vrg} = \left[\frac{9k_B T}{4\pi N_A} \frac{3M_2}{(\epsilon_{s1} + 2)^2 \rho_1} \left(\frac{\Delta}{w_2} \right)_{w_2 \rightarrow 0} \right]^{1/2}, \quad (8)$$

$$\Delta = \Delta_r = (\epsilon_s - \epsilon_{s1}) - (n_s^2 - n_1^2), \quad (9)$$

$$\mu_{vpg} = \left[\frac{9k_B T}{4\pi N_A} \frac{3M_2}{(\epsilon_{s1} + 2)^2 \rho_1} \left(\frac{\Delta}{w_2} \right)_{w_2 \rightarrow 0} \right]^{1/2}, \quad (10)$$

$$\Delta = \Delta_p = (\epsilon_s - \epsilon_{s1}) - (\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty 1}), \quad (11)$$

где w_2 – весовая доля растворенного вещества. При экстраполяции к нулевой концентрации $\lim_{w_2 \rightarrow 0} (\Delta/w_2) = a$ методом наименьших квадратов находились коэффициенты уравнения $\Delta = aw_2 + bw_2^2$ [31].

Деформационные диэлектрические проницаемости $\epsilon_{\infty 1}$ диоксана, $\epsilon_{\infty 2}$ 2,5-гександиола и 1,2,6-гексантриола определялись с помощью уравнения Клаузиуса–Моссотти [1]:

$$\epsilon_{\infty} = (V_m + 2P_{\infty}) / (V_m - P_{\infty}). \quad (12)$$

Расчеты $\epsilon_{\infty 1}$ и $\epsilon_{\infty 2}$ в интервале от 293 до 363 К (табл. 2) производились с учетом зависимости V_{m1} и V_{m2} от температуры.

В методе Хальверштадта–Камлера [3, 4] к нулевой концентрации экстраполировались статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s и удельный объем V_s раствора, а затем рассчитывалась P_2°

$$\epsilon_s = \epsilon_{s1} + \alpha w_2, \quad (13)$$

$$V_s = V_1 + \beta w_2, \quad (14)$$

$$P_2^{\circ} = \frac{3\alpha V_1 M_2}{(\epsilon_{s1} + 2)^2} + M_2(V_1 + \beta) \frac{(\epsilon_{s1} - 1)}{(\epsilon_{s1} + 2)}. \quad (15)$$

Дипольные моменты μ_{vrh} и μ_{vph} определены из уравнений (1) и (6).

При расчетах дипольных моментов μ_{vrs} (1)–(5) и μ_{vrh} (1), (13)–(15) без учета атомной поляризации необходимо определять молекулярную рефракцию R_2 по уравнению (5) и учитывать ее зависимость от концентрации и температуры. Зависимостью R_2 от концентрации можно пренебречь [3]. В интервале температур от 293 до 343 К рассчитанную по данным [25] величину R_2 1,2-этандиола (14.46 см³), 1,3-пропандиола (19.02 см³) и 1,5-пентандиола (28.18 см³) можно считать постоянной с точностью 0.01 см³; в случае 1,4-бутандиола она возрастает от 23.55 до 23.59 см³. Значение R_2 глицерина [24] в интервале от 288 до 303 К изменяется в пределах 23.31–23.14 см³. Поэтому температурную зависимость R_2 можно не учитывать.

Используя значения n_{D2} (табл. 3), по (5) при 295 К были определены R_2 2,5-гександиола (33.03 см³) и 1,2,6-гексантриола (34.41 см³), которые при расчетах дипольных моментов μ_{vrs} и μ_{vrh} полагались не зависящими от концентрации и температуры. Если учитывать атомную поляризацию, то вместо молекулярной рефракции R_2 необходимо подставлять молекулярную деформационную поляризацию $P_{\infty 2}$, рассчитанную по формуле (7) и не зависящую от концентрации и температуры.

Поскольку величины μ_v (табл. 1) диолов и триолов зависят от метода экстраполяции к нулевой

концентрации, нами были пересчитаны μ_v диолов и триолов по (1)–(15), чтобы иметь возможность сравнивать между собой величины μ_v (табл. 1) разных авторов при одном и том же способе экстраполяции. Более низкие значения μ_{vrs} (табл. 1), приведенные в [4, 24–26], обусловлены использованием в уравнении (1) при расчетах коэффициента 0.0127 вместо $(9k_B/4\pi N_A)^{1/2}$. Учет атомной поляризации скомпенсировал неточность расчетов, поэтому величины μ_{vrs} [24–26] совпали с нашими расчетами μ_{vps} по (6) с точностью 0.01–0.02 Д.

При расчетах μ_{vrs} (1), μ_{vps} (6), μ_{vrg} (8), (9), μ_{vpg} (10), (11) 2,5-гександиола (2.55 ± 0.01 , 2.52 ± 0.01 , 2.53 , 2.50 ± 0.01 соответственно) для экстраполяции к нулевой концентрации использовали интервал концентрации (мол. доли) 0.0199–0.0633. При расширении интервала концентраций до 0.1001 мол. долей 2,5-гександиола величины μ_{vrs} , μ_{vps} , μ_{vrg} , μ_{vpg} понижались на 0.02–0.01 Д. Дипольные моменты $\mu_{vps} = \mu_{vpg} = 2.52$ Д для 2,5-гександиола с учетом атомной поляризации в интервале от 293 до 363 К оставались постоянными с точностью ± 0.01 Д.

При расчетах μ_{vrs} (1), μ_{vps} (6), μ_{vrg} (8), (9), μ_{vpg} (10), (11) 1,2,6-гексантриола (2.78 ± 0.01 , 2.73 ± 0.01 , 2.83 , 2.73 ± 0.01 соответственно) для экстраполяции к нулевой концентрации увеличение интервала концентраций (мол. доли) от 0.0204–0.0600 до 0.0982 привело к понижению величин μ_{vrs} , μ_{vps} на 0.01 Д, μ_{vrg} , μ_{vpg} на 0.02–0.04 Д. Для 1,2,6-гексантриола μ_{vps} выше μ_{vpg} , но и те, и другие значения возрастали в интервале от 293 до 363 К на 0.05 и 0.07 Д соответственно. Поэтому при каждой температуре с помощью концентрационной зависимости $\epsilon_s = a + bx_2 + cx_2^2 + dx_2^3$ растворов 1,2,6-гексантриола экстраполировали значения ϵ_s к более низким концентрациям: 0.005, 0.01, 0.015 мол. доли, которые использовались при измерении μ_v воды [24]. При расчетах значений μ_{vrs} (1), μ_{vps} (6), μ_{vrg} (8), (9), μ_{vpg} (10), (11) для экстраполяции к нулевой концентрации использовался интервал концентраций 0.005–0.0204. В этом случае величины $\mu_{vps} = \mu_{vpg} = 2.73$ Д 1,2,6-гексантриола с учетом атомной поляризации были ниже и не зависели от температуры, как и для 2,5-гександиола.

Рассчитанные по методу Хальверштадта–Камлера величины μ_{vrh} (1), (13)–(15), μ_{vph} (6), (13)–(15) систематически завышены (2.59 ± 0.01 , 2.55 ± 0.01 соответственно), вероятно, из-за более высоких концентраций (0.02 и 0.04 мол. долей) для 2,5-гександиола, поскольку данный метод рекомендуется использовать только для концентраций ниже 0.02 [33]. Наши расчеты для интервала концентраций 0.005–0.01 мол. долей 1,2,6-гексантриола также привели к завышенным значениям μ_{vrh} и μ_{vph} (2.82 ± 0.01 и 2.78 соответственно). Как и в ряду *n*-пропанол (1.66 Д) [4] – 1,2-пропандиол (2.32 Д) [11] – 1,2,3-пропантриол (глицерин 2.67 Д [24]), с

увеличением числа ОН-групп дипольный момент возрастает и в ряду *n*-гексанол (1.74 Д) [4] – 2,5-гександиол (2.52) – 1,2,6-гексантриол (2.73 Д).

При обсуждении вопроса о возможности образования ВВС в молекуле 2,5-гександиола использованы результаты исследований ИКС некоторых изомеров бутандиолов и пентандиолов, а также 1,6-гександиола, которые обсуждались выше. Так как 2,5-гександиол относится к γ -диолам (1,4- и 2,5-) [13] и его дипольный момент $\mu_{\text{vrg}} = 2.53$ Д (табл. 2) совпадает со значениями $\mu_{\text{vrg}} = 2.52$ Д 1,4-бутандиола (табл. 1) [25] и $\mu_{\text{vrg}} = 2.51$ Д 1,4-пентандиола (табл. 1) [15], то эти обстоятельства позволяют предположить в 2,5-гександиоле возможность образования ВВС, которая ранее была обнаружена в 1,4-бутандиоле [12, 13] и 1,4-пентандиоле [15]. Если рассматривать 2,5-гександиол как изомер 1,6-гександиола, то увеличение дипольного момента $\mu_{\text{vps}} = 2.52$ Д 2,5-гександиола (табл. 4) по сравнению с $\mu_{\text{vps}} = 2.48$ Д 1,6-гександиола (табл. 1) при удалении ОН-группы от концов углеводородного радикала меньше, чем в ряду изомеров 1,5-(2.37 Д) – 1,4-(2.51 Д) – 2,4-(2.71 Д) пентандиолов [15].

В молекуле 1,2,6-гексантриола, как и в глицерине [17, 18], образуется ВВС между ОН-группами, находящимися в первом и втором положении углеводородной цепочки, но вероятность образования второй ВВС при перемещении третьей ОН-группы в шестое положение углеводородного радикала уменьшается. Вследствие этого дипольный момент μ_{vps} 1,2,6-гексантриола выше μ_{vps} глицерина.

Основная погрешность при определении дипольных моментов μ_v 2,5-гександиола и 1,2,6-гексантриола вторым методом Дебая может быть связана с тем, что в уравнениях (1)–(15) не учитывается возможность изменения μ_v в результате образования межмолекулярных водородных связей (МВС) между молекулами данных соединений друг с другом (ассоциаты) и с молекулами диоксана (комплексы) [15]. При используемых концентрациях (табл. 2) их образование вполне вероятно, поскольку в ИКС разбавленных растворов диолов в четыреххлористом углероде уже при концентрациях меньше 0.001 м. д. наблюдалось образование димеров с двумя МВС [12], а в разбавленных растворах пентандиолов – комплексы с молекулами диоксана [15]. По этим причинам погрешность определения дипольных моментов μ_v 2,5-гександиола и 1,2,6-гексантриола вторым методом Дебая, как отмечалось выше, не превышает $\pm 8\%$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 252 с.
2. Шапаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. школа, 1980. 352 с.
3. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 248 с.
4. Справочник по дипольным моментам / Под ред. О.А. Осипова, В.И. Минкина, А.Д. Гарновского. М.: Высш. школа, 1971. 414 с.
5. Oie T., Topol I.A., Burt S.K. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1121.
6. Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 3892.
7. Caminati W., Corbelli G. // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 90. P. 572.
8. Kristiansen P.-E., Marstokk K.-M., Mollandal H. // Acta Chem. Scand. 1984. A41. P. 403.
9. Walder E., Bauder A., Gunthard Hs.H. // Chem. Phys. 1980. V. 51. P. 223.
10. Zahn C.T. // Phys. Zeitschr. 1932. T. 33. P. 525.
11. Caminati W. // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 86. P. 193.
12. Tichy M. // Adv. Org. Chem. 1965. V. 15. P. 115.
13. Buc H. // Ann. Chim., 1963. T. 8. № 7–8. P. 409. P. 431.
14. Kuhn L.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 2492.
15. Davidson D.W. // Canad. J. Chem. 1962. V. 39. № 11. P. 2139.
16. Busfield W.K., Ennis M.P., McEwen I.J. // Spectrochim. Acta. 1973. V. 29. A. P. 1259.
17. Bastiansen O. // Acta Chem. Scand. 1949. V. 3. P. 415.
18. Yager W. // Appl. Phys. 1936. V. 7. P. 434.
19. Buc H. // Comp. rend. Acad. Sci. 1961. T. 252. № 2. P. 1786.
20. Справочник по растворимости “Бинарные системы”. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
21. Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Бахилина Н.В., Журавлев В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 1. С. 33.
22. Rajyam B.S., Rama-Sastry C.V., Murty C.R. // Naturforsch. 1977. B. 32A. № 11. S. 1309.
23. Tamarit J., Perez-Jubindo M.A., Fuente N. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 5469.
24. Wang Y.L. // Z. Phys. Chem. 1940. B. 45. P. 323.
25. Ketelaar J.A.A., Van Meurs N. // Recuil. 1957. V. 76. P. 437.
26. Smyth C.P., Walls W.S. // J. Am. Chem. Soc. 1931. V. 53. P. 2115.
27. Журавлев В.И., Гринева О.В., Лифанова Н.В., Усачева Т.М. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 2282.
28. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей. М.: Изд-во МАИ, 1999. 855 с.
29. Tourky A.R., Rizk H.A., Girgis X.M. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 5. P. 565.
30. Grineva O.V., Zhuravlev V.I., Lifanova N.V. // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. P. 155.
31. Walker R., Davidson D.W. // Canad. J. Chem. 1959. V. 37. P. 492.
32. Левин В.В. // Физика и физико-химия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 176.
33. Toshiyasu Y., Kimura K., Fujishiro R. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1970. V. 43. № 9. P. 2676.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.123.38: 541.123.31

ЭМПИРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ НЕПОЛЯРНЫХ ГАЗОВ И ПАРОВ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНО-КИСЛОТНЫХ И ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ

© 2002 г. А. И. Луцык, Е. С. Рудаков, А. В. Акопов, В. Н. Мочалин

*Национальная академия наук Украины, Институт физико-органической химии**и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк**e-mail: lutsyk@infou.donetsk.ua*

Поступила в редакцию 12.11.2001 г.

Измерены равновесные коэффициенты распределения газ/раствор $\alpha = \lim(c_{\text{gas}}/c_{\text{liq}})$ при $c_{\text{gas}} \rightarrow 0$ для метана в системе вода–серная кислота во всей области ее составов при 298 К. Для описания растворимости газов и паров неполярных веществ в системах вода–электролит предложено использовать уравнение $(\lg \alpha)_{\varphi}^E \equiv \lg \alpha - \varphi_w \lg \alpha_w - \varphi_e \lg \alpha_e = L_{\varphi}(V^E/V)$, которое связывает избыточное значение $(\lg \alpha)_{\varphi}^E$, выраженное с помощью объемных долей воды (φ_w) и электролита (φ_e), с избыточным объемом $V^E = V - x_w V_w - x_e V_e$ (сжатием) двухкомпонентного растворителя вода–электролит, где x_w и x_e – мольные доли воды и электролита, α_w , α_e , V_w и V_e относятся к чистым компонентам. Установлено, что это уравнение не чувствительно к выбору формы представления электролитного компонента, который можно взять в виде индивидуального вещества (например, H_2SO_4) либо его производного сольвата ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). На примере растворов кислорода и паров насыщенных углеводородов в системах вода–серная кислота и вода–фосфорная кислота, а также диоксида углерода в водных растворах NaCl и KCl при 298 К показано, что коэффициент L_{φ} является единой линейной функцией мольного объема субстрата. На основании полученных результатов сделан вывод о большой общности и универсальном характере уравнения, а также о полезности перехода к объемным долям вместо мольных при изучении избыточных свойств растворов электролитов.

Термодинамика растворов неэлектролитов в органических растворителях, воде, водно-органических и разбавленных водно-солевых системах детально изучена [1–4]. Существенно менее исследованы растворы неполярных соединений в концентрированных водно-кислотных и водно-солевых системах. Несмотря на большое практическое значение таких растворов экспериментальные данные до недавнего времени ограничивались, как правило, областью низких концентраций электролитов, а обработка данных проводилась только на основе уравнения Сеченова. Строгие молекулярные теории растворов [2, 3] не применимы к водно-электролитным системам, поскольку истинные их составы с учетом изменений степеней гидратации и ассоциации ионов, как правило, неизвестны. Необходима разработка более общего феноменологического подхода к таким системам, который должен быть универсальным и пригодным для оценки растворимости неполярных веществ в различных электролитных средах.

Нами на основе оригинальных экспериментальных данных по растворимости метана и других углеводородов в системе вода–серная кислота

развит такой подход в форме обобщения уравнения Сеченова.

Растворимость метана измеряли в области 0–100 мас. % H_2SO_4 по методу, описанному ранее [5], в виде коэффициентов равновесного распределения субстрата между газовой и жидкой фазами

$$\alpha = \lim_{c_{\text{liq}} \rightarrow 0} (c_{\text{gas}}/c_{\text{liq}})$$

в условиях, когда концентрация субстрата в газовой фазе не превышала 10^{-4} М. Величина α^{-1} равна растворимости в жидкости при заданной концентрации субстрата в газовой фазе. Отметим, что коэффициент распределения газ/раствор для предельно разбавленных растворов при выборе в качестве стандартной системы идеального газа совпадает с коэффициентом активности субстрата и признан [6] как наиболее удобная форма представления растворимости газов и паров летучих соединений.

Результаты представлены на рис. 1 вместе с другими опубликованными ранее данными для этой системы [5, 7, 8] в виде зависимости α от концентрации кислоты. Эта зависимость имеет максимум (минимум растворимости) при $[\text{H}_2\text{SO}_4] \approx 75$ мас. %.

Для обработки данных по растворимости газов в растворах электролитов обычно используют уравнение Сеченова [9]:

$$\lg(S_j^0/S_j) \equiv \lg(\alpha_j/\alpha_j^0) = K_{ij}c_i, \quad (1)$$

где S_j и S_j^0 – растворимости субстрата j в растворе электролита и чистой воде, c_i – концентрация электролита. Очевидно, что приведенные на рис. 1 данные не отвечают этому уравнению: в области 0–75 мас. % H_2SO_4 кислота высаливает метан, при $[H_2SO_4] > 75$ мас. % субстрат всаливается (коэффициент K меняет знак).

Ранее мы предложили [7] обобщение уравнения Сеченова для растворов неполярных веществ в двухкомпонентных растворителях вода–кислота во всей области их составов (от 0 до 100% кислоты) в виде:

$$\lg(\alpha/\alpha^*) = B^*\mu. \quad (2)$$

В этом уравнении $\lg \alpha^* = \sum x_i \lg \alpha_i$, где x_i – мольная доля компонента i в растворителе, α_i – коэффициент распределения газ/раствор для неэлектролита в чистом компоненте i , $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ – ионная сила раствора (z_i – заряд иона 1). Величина $\lg \alpha^*$ заменяет $\lg \alpha^0$ в (1) и относится к такому стандартному двухкомпонентному растворителю, для которого избыточный химический потенциал меняется аддитивно. Уравнение (2) хорошо передает имеющиеся экспериментальные данные, однако, его широкое применение ограничивается отсутствием для многих двухкомпонентных растворителей данных об их истинном ионном составе. Наиболее полно известны составы растворов вода–серная кислота, но и в этом случае данные разных авторов заметно расходятся [10, 11].

Следующий шаг в обобщении уравнения Сеченова состоял в замене ионной силы раствора на избыточный мольный объем V^E – электростриксию среды под действием электролита, что позволило записать уравнение (2) для систем вода–кислота в виде

$$\lg(\alpha/\alpha^*) \equiv (\lg \alpha)_x^E \equiv \lg \alpha - x_w \lg \alpha_w - x_e \lg \alpha_e = L_x V^E/V, \quad (3)$$

где V – мольный объем смеси, $V^E = V - x_w V_w - x_e V_e$, а L_x – эмпирический параметр, зависящий от природы неэлектролита. Это уравнение количественно описывает изменение растворимости (высаливание и всаливание) углеводородов и других неэлектролитов в системах вода–кислота (серная, фосфорная, азотная, уксусная) во всей области их составов [7, 12–14].

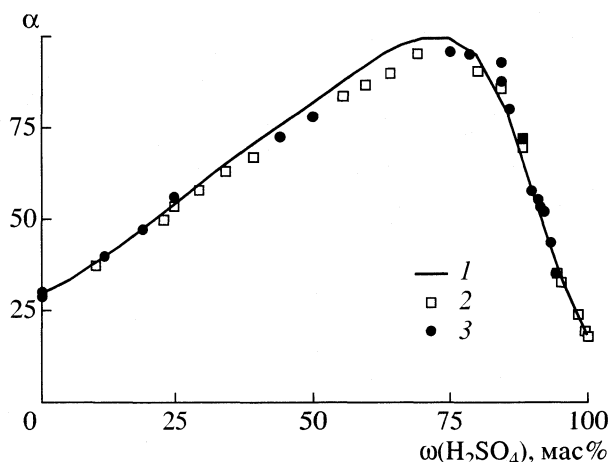


Рис. 1. Зависимость величин α для растворов метана в системе вода–серная кислота при 298 К от концентрации кислоты; 1 – расчет по уравнению (4), 2 – наши данные, 3 – полученные ранее [5, 7, 8].

В [5] мы показали, что при повышенных температурах ($>50^\circ C$) растворимость углеводородов в серной кислоте лучше описывается уравнением

$$(\lg \alpha)_\phi^E \equiv \lg \alpha - \phi_w \lg \alpha_w - \phi_e \lg \alpha_e = L_\phi V^E/V, \quad (4)$$

в котором сделан переход от мольных долей x_i в (3) к объемным долям ϕ_i . Уравнения (3) и (4) представляют собой экстратермодинамические соотношения, предполагающие, что избыточные величины $(\lg \alpha)_x^E$ или $(\lg \alpha)_\phi^E$ (отклонения от аддитивности энергии Гиббса межмолекулярного взаимодействия [15]) для неэлектролита в многокомпонентных средах пропорциональны отклонению от аддитивности мольного объема, т.е. относительному сжатию растворителя за счет взаимодействия между его компонентами. Полезность этих уравнений в том, что их применение не требует знания ионного состава компонентов, образующих раствор: они позволяют описывать растворимость газов и паров неполярных соединений во всем диапазоне составов системы вода–кислота только на основе их растворимости в воде и 100%-ной кислоте и данных о плотности системы.

Обработка данных на рис. 1 по уравнениям (3) и (4) показана на рис. 2. Параметры этих уравнений даны в таблице. Там же показаны результаты проверки и сравнения уравнений (3) и (4) на широком материале по растворимости различных газов и паров химически инертных неполярных веществ в системах вода–электролит при 298 К. Специальная задача состояла в изучении влияния на коэффициенты L_x и L_ϕ формы представления электролитного компонента, в качестве которого наряду с чистым электролитным компонентом, например, H_2SO_4 (первая строка в блоках 1–7 данных таблицы) мы взяли концентрированные вод-

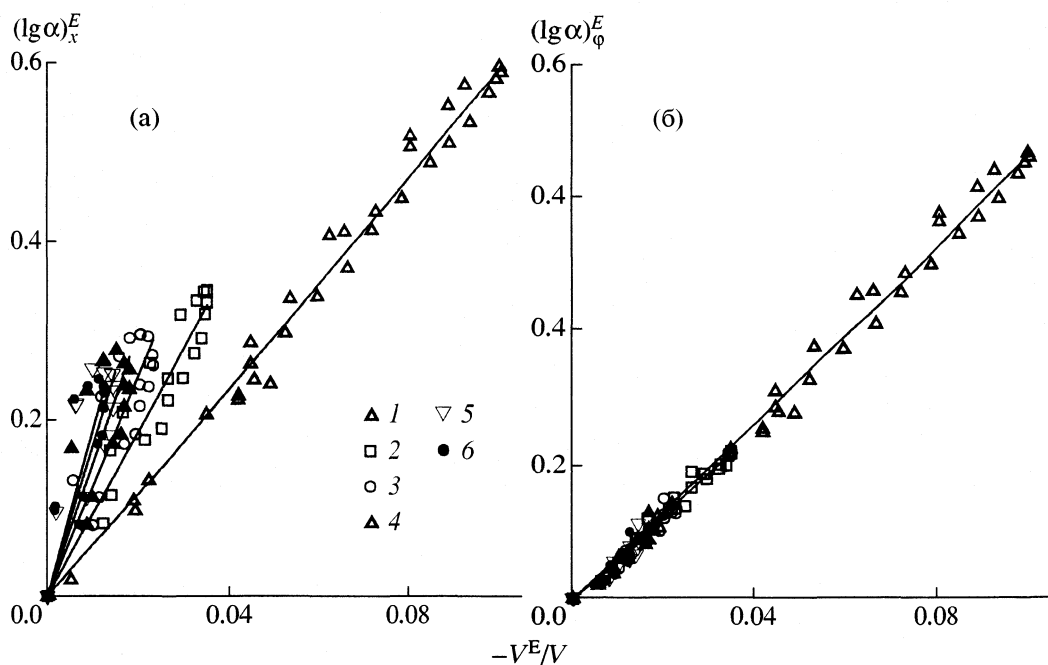


Рис. 2. Обработка экспериментальных данных по растворимости метана в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 298 К: а – по уравнению (3), б – по уравнению (4); $n = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5) и 5 (6). Значения V^E/\bar{V} рассчитаны из данных по плотности системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ [16].

ные растворы H_2SO_4 в форме сольватов $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1, 2, 3, 4, 5$. Например, область 0–84.5 мас. % H_2SO_4 , являющаяся частью всей области составов, была представлена как система $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с диапазоном концентрации от 0 до 100 мас. % компонента $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Аналогично область 0–64.5 мас. % H_2SO_4 рассмотрена как система $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Возможность представления электролитного компонента как формального сольвата $\text{E}l \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n – любое целое или дробное число, позволяет расширить сферу применения уравнений на системы вода–соль, для которых измерения растворимости в 100%-ном жидком электролите невозможны.

Оба уравнения адекватно передают экспериментальные данные для растворов в серной и фосфорной кислотах и имеют сопоставимую точность в описании анализируемых систем. Однако обращает на себя внимание принципиально различное поведение коэффициентов L_x и L_ϕ . При переходе от $n = 0$ к $n = 5$ для всех рассмотренных субстратов величина L_x закономерно уменьшается, в среднем в 3–4 раза, тогда как коэффициент L_ϕ в пределах опытных ошибок остается постоянным при любых значениях n .

Теперь становится ясной суть различия между уравнениями (3) и (4). Коэффициент L_x в (3) зависит от принятого состава кислотного компонента, т.е. от числа n , выбор которого определяет формальную молекулярную массу компонента и его мольную долю. В отличие от этого коэффициент

L_ϕ не зависит от способа представления кислотного компонента при заданной его объемной доле ϕ_e . В итоге уравнение (3) дает веер прямых в координатах $(\lg \alpha)^E - V^E/V$, а уравнение (4) – одну общую линию с наклоном L_ϕ . Таким образом, зависимость (4) оказывается более общей.

Поскольку уравнения (3) и (4) применимы, как уже отмечалось, при любой форме представления электролита, мы обработали с их помощью данные о растворимости CO_2 в водных растворах хлоридов натрия и калия [18]. Приведенный в работе диапазон концентраций соли позволяет представить эти растворы как системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Na(K)Cl} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Являясь формальным аналогом коэффициента высаливания параметр L_ϕ должен быть функцией мольного объема субстрата. И действительно, все приведенные в таблице величины L_ϕ как для кислотных, так и для солевых систем, передаются единой зависимостью от парциального мольного объема субстрата в воде $L_\phi = -2.0 - 0.12 \bar{V}_S^0$ ($R = 0.97$) (рис. 3), что служит еще одним аргументом в пользу уравнения (4). Наряду с величинами L_ϕ для субстратов 1–10 на рис. 3 приведено значение L_ϕ для системы $\text{He}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ при 293 К, рассчитанное по данным [7] для области 0–100 мас. % H_2SO_4 . Для тех же систем величины L_x не дают простых корреляций с мольным объемом субстрата.

Параметры уравнений (3) и (4) для растворов неэлектролитов (кислород, углеводороды, диоксид углерода) в системах вода–серная кислота $[\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, вода–фосфорная кислота $[\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ и вода–хлорид натрия(калия) $(\text{H}_2\text{O}-\text{Na}(\text{K})\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O})$

c_i	n	m	$-L_x$	R_x	$-L_\phi$	R_ϕ
1. метан – $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$, $\bar{V}_S^0 = 37 \text{ см}^3/\text{моль}$						
0–100	0	34	5.9 ± 0.1	0.993	6.5 ± 0.1	0.994
0–84.5	1	21	9.4 ± 0.2	0.961	6.2 ± 0.1	0.990
0–73.1	2	18	12.5 ± 0.6	0.885	5.9 ± 0.1	0.978
0–64.5	3	17	15 ± 1	0.841	5.8 ± 0.2	0.961
0–57.6	4	15	17 ± 1	0.762	5.7 ± 0.3	0.944
0–52.1	5	14	19 ± 2	0.802	5.6 ± 0.4	0.926
2. кислород – $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ [17], $\bar{V}_S^0 = 32 \text{ см}^3/\text{моль}$						
0–100	0	15	5.2 ± 0.1	0.991	5.8 ± 0.1	0.993
0–84.5	1	12	9.0 ± 0.3	0.976	6.0 ± 0.2	0.962
0–73.1	2	9	12.0 ± 0.8	0.933	6.3 ± 0.5	0.919
0–64.5	3	9	13.8 ± 0.9	0.954	6.8 ± 0.6	0.926
0–57.6	4	7	16 ± 1	0.953	7.1 ± 0.8	0.873
0–52.1	5	7	19 ± 2	0.927	7.4 ± 1.0	0.828
3. пропан – $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ [7], $\bar{V}_S^0 = 67 \text{ см}^3/\text{моль}$						
0–100	0	21	7.8 ± 0.1	0.988	10.2 ± 0.1	0.994
0–84.5	1	14	12.4 ± 0.4	0.975	10.2 ± 0.3	0.970
0–73.1	2	11	16.7 ± 0.5	0.986	10.3 ± 0.5	0.975
0–64.5	3	8	21 ± 1	0.960	10.8 ± 0.6	0.971
0–57.6	4	8	25 ± 2	0.951	11.4 ± 0.7	0.974
0–52.1	5	7	29 ± 3	0.932	11.9 ± 0.6	0.984
4. изобутан – $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ [7], $\bar{V}_S^0 = 82 \text{ см}^3/\text{моль}$						
0–100	0	32	9.1 ± 0.2	0.977	12.7 ± 0.2	0.984
0–84.5	1	15	12.3 ± 0.5	0.956	11.0 ± 0.5	0.940
0–73.1	2	10	16.6 ± 0.5	0.985	10 ± 1	0.875
0–64.5	3	9	21.1 ± 0.7	0.984	11 ± 1	0.853
0–57.6	4	9	25 ± 2	0.951	11 ± 2	0.850
0–52.1	5	9	28 ± 2	0.949	12 ± 2	0.856
5. изопентан – $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ [7], $\bar{V}_S^0 = 97 \text{ см}^3/\text{моль}$						
0–100	0	24	8.8 ± 0.2	0.957	13.6 ± 0.2	0.981
0–84.5	1	17	11.5 ± 0.6	0.883	12.3 ± 0.6	0.902
0–73.1	2	13	15.8 ± 0.8	0.946	12 ± 1	0.820
0–64.5	3	12	21.0 ± 0.8	0.981	13 ± 2	0.822
0–57.6	4	9	26 ± 1	0.957	16 ± 2	0.903
0–52.1	5	7	30 ± 2	0.970	17.7 ± 0.8	0.984
6. циклопентан – $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ [7], $\bar{V}_S^0 = 87 \text{ см}^3/\text{моль}$						
0–100	0	21	7.0 ± 0.2	0.975	10.5 ± 0.2	0.990
0–84.5	1	14	9.8 ± 0.5	0.914	9.9 ± 0.5	0.918
0–73.1	2	12	13.9 ± 0.6	0.960	10.0 ± 1.0	0.831
0–64.5	3	11	18.4 ± 0.6	0.984	11 ± 2	0.833
0–57.6	4	9	22 ± 1	0.973	14 ± 1	0.907
0–52.1	5	8	26 ± 2	0.944	15 ± 1	0.939

Таблица. Окончание

c_i	n	m	$-L_x$	R_x	$-L_\phi$	R_ϕ
7. циклогексан – $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ [7], $\bar{V}_S^0 = 102 \text{ см}^3/\text{моль}$						
0–100	0	20	8.0 ± 0.1	0.984	12.8 ± 0.1	0.996
0–84.5	1	13	11.2 ± 0.5	0.954	12.4 ± 0.5	0.970
0–73.1	2	9	15.2 ± 0.5	0.983	12.7 ± 0.8	0.953
0–64.5	3	8	18.8 ± 0.7	0.985	13.5 ± 0.9	0.959
0–57.6	4	7	22 ± 1	0.969	14.1 ± 0.9	0.957
0–52.1	5	7	26 ± 2	0.947	15 ± 1	0.948
8. циклогексан – $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ [13], $\bar{V}_S^0 = 102 \text{ см}^3/\text{моль}$						
0–100	0	19	18.6 ± 0.2	0.987	14.5 ± 0.2	0.977
0–84.5	1	13	28 ± 1	0.874	15.3 ± 0.4	0.966
0–73.1	2	9	38 ± 3	0.777	15 ± 1	0.916
0–64.4	3	7	44 ± 4	0.797	15 ± 1	0.876
0–57.6	4	5	53 ± 5	0.866	15 ± 2	0.834
9. диоксид углерода – $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ [18], $\bar{V}_S^0 = 34 \text{ см}^3/\text{моль}$						
0–19.0	14	8	91 ± 15	0.844	5.3 ± 0.4	0.955
10. диоксид углерода – $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$ [18], $\bar{V}_S^0 = 34 \text{ см}^3/\text{моль}$						
0–23.0	14	8	42 ± 7	0.848	4.3 ± 0.1	0.992

Обозначения: c_i – концентрация электролита, мас. %; n – число молекул воды в выбранном электролитном компоненте; m – число экспериментальных точек в диапазоне; R_x и R_ϕ – коэффициенты корреляции между $(\lg \alpha)^E$ и V^E/V по уравнениям (3) и (4) соответственно.

В теории растворов избыточные свойства двухкомпонентных неэлектролитных сред принято [3] представлять в виде $Z^E = Z - x_a Z_a - x_b Z_b$ с помощью мольных долей. Однако все чаще с этой целью ис-

пользуют объемные доли, особенно при больших различиях мольных объемов компонентов растворителя. Так, Мияно и Хайдук [20], Ямамото и сотр. [21] использовали объемные доли в выражениях для избыточных величин логарифма растворимости; Катте и сотр. [22], основываясь на теории Ван-Лаара, получили выражение для константы Генри газа в смешанном растворителе, аналогичное по форме уравнению Кричевского, но содержащее объемные доли вместо мольных, что, по их данным, улучшает расчеты. Важность перехода к объемным долям вместо мольных в случае электролитных систем ранее не отмечалась.

Все приведенные выше результаты свидетельствуют о большой общности и универсальном характере уравнения (4), которое обобщает уравнение Сеченова на двухкомпонентные среды, удобно для анализа и прогноза растворимости неполярных соединений в системах вода–электролит. При этом нет необходимости знать истинный ионный и сольватный состав растворителя, и более того, несущественна форма представления “электролитного” компонента, в качестве которого можно взять как индивидуальное вещество, так и любую формальную комбинацию его (сольват) с другим компонентом растворителя.

Обратим внимание еще на один аспект. Взаимодействие субстрат–среда часто включает специфици-

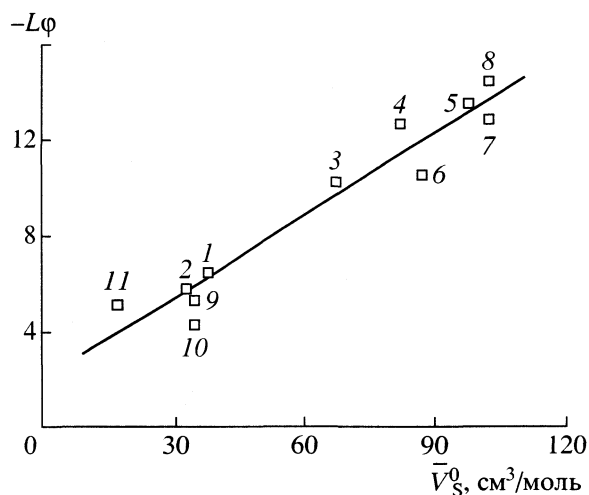


Рис. 3. Зависимость коэффициента L_ϕ (первые строки в блоках 1–10 таблицы) для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{El} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{El}-\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{NaCl}, \text{KCl}$ от парциального мольного объема субстрата в воде \bar{V}_S^0 [19]. Нумерацию субстратов см. в таблице. Точка 11 – гелий в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ ($L_\phi = -5.1 \pm 0.3$, $\bar{V}_S^0 = 17 \text{ см}^3/\text{моль}$).

ческие эффекты, такие как протонирование–депротонирование, образование водородных связей, комплексообразование. Поэтому полезность уравнения (4) состоит еще и в том, что оно позволяет оценить “неспецифическую” растворимость, а по разности экспериментальных и расчетных значений α оценить эффект, вызванный специфическим взаимодействием. Первые оценки специфических эффектов таким путем, но на базе уравнения (3), были сделаны в работах [23–25].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.
2. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с.
3. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
4. Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980. 184 с.
5. Луцык А.И., Рудаков Е.С., Гундилович Г.Г., Мочалин В.Н. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 460.
6. Ven-Naim A., Mazo R. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 51. P. 11221.
7. Рудаков Е.С., Луцык А.И., Суйков С.Ю. // Журн. физ. химии. 1987. Т.61. № 5. С. 1153.
8. Рудаков Е.С., Луцык А.И., Гундилович Г.Г. // Докл. НАН Украины. Сер. Б. 1998. № 2. С. 167.
9. Сеченов И. М. // Журн. русск. физ.-хим. об-ва. 1875. Т. 7. № 1. С. 205.
10. Kort C.W.F., Cerfontain H. // Rec.Trav.Chim.. 1968. V. 87. № 1. P. 24.
11. Либрович Н.Б., Майоров В.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 3. С. 684.
12. Рудаков Е.С., Луцык А.И., Гундилович Г.Г. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1528.
13. Луцык А.И., Рудаков Е.С., Гундилович Г.Г. // Там же. 1994. Т 68. № 1. С. 181.
14. Rudakov E.S., Lutsyk A.I., Gundilovich G.G. // Mendeleev Commun. 1994. № 1. P. 27.
15. Рудаков Е.С. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск: Наука, 1968.
16. Справочник сернокислотчика / Под ред. К.М. Малина. М.: Химия, 1971.
17. Gubbins K.E., Walker R.D. (Jr.) // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 112. № 5. P. 469.
18. Markham A.E., Kobe K.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 2. P. 449.
19. Луцык А.И., Гундилович Г.Г. // Деп. ГНТБ Украины, № 2151 – Ук-96 от 04.11.96.
20. Miyano Y., Hayduk W. // J. Chem. Eng. Data. 1993. V. 38. № 2. P. 277.
21. Yamamoto H., Ichikawa K., Tokunaga J. // Ibid. 1994. V. 39. № 1. P. 155.
22. Catte M., Achard C., Dussap C.J., Gros J.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. № 9. P. 2193.
23. Луцык А.И., Мочалин В.Н., Заматицков В.В. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 1.
24. Brilman D. W. F., Van Swaaij P. M., Versteeg G. F. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 11. P. 4638.
25. Луцык А.И. // Структура органических соединений и механизмы реакций. Донецк: Изд-во СП “Норд”, 1998. С. 61.

ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ
БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2002 г. Е. В. Иванов, Е. Ю. Лебедева, Л. С. Ефремова, В. К. Абросимов

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vxa@ihnr.politech.ivanovo.su

Поступила в редакцию 27.11.2001 г.

Предложено корреляционное соотношение для расчета предельных парциальных молярных объемов благородных газов в водном растворе, которое включает вклад от электронной поляризуемости молекул растворенного вещества в результате их взаимодействия с однородным силовым полем растворителя. Сделан вывод о наличии взаимосвязи между объемными свойствами и механизмом процесса растворения (гидратации) благородных газов в воде.

Парциальный молярный объем \bar{V}_A^∞ растворенного в воде (L) неполярного газа (A) является важной термодинамической характеристикой, необходимой для понимания механизмов структурной стабилизации биологически активных водных систем и установления фазовых равновесий газ-раствор. Распределенные в водной среде молекулы газа изменяют ее сжимаемость и кавитационную прочность, а также оказывают существенное влияние на процессы сольватации, комплексообразования и кристаллизации других растворенных веществ.

Численные данные по \bar{V}_A^∞ могут быть использованы для количественной оценки “солевых эффектов” Сеченова в водных растворах электролитов и полярных органических неэлектролитов (по теории Лонга–МакДевита [1]) и вкладов в изменение энтропии растворения газообразного вещества $\Delta_{\text{sol}} S_A^\ominus$, связанных с различными стадиями процесса образования сольватоконплекса A–L (в рамках концепции структурно-термодинамических характеристик сольватации [2, 3]).

Среди неполярных веществ, находящихся в обычных условиях в газообразном состоянии, особое место занимают благородные газы. Это связано с одноатомностью и относительно низкой поляризуемостью их сферических симметричных молекул, что позволяет использовать последние (чаще всего He–Ar) в качестве “идеального модельного зонда” для идентификации структурных преобразований в исследуемой водной среде, происходящих под влиянием других растворенных веществ, температуры, давления и изотопного замещения [2].

К настоящему времени накоплен обширный материал по растворимости благородных газов в воде и термодинамическим характеристикам их

гидратации. Вместе с тем объем экспериментальных данных по \bar{V}_A^∞ недостаточен. Наиболее полная информация содержится в недавно вышедших работах [3, 4]. Из проведенного нами анализа следует, что достаточно скоррелированные значения $\bar{V}_A^\infty(L)$ получены только для аргона при 298 К [3, 5–8]. Данные для ксенона, гелия и криптона упоминаются лишь однажды – соответственно в работах [6], [9] и [10].

Сложившаяся ситуация связана прежде всего с трудностями экспериментального (денсиметрического и dilatометрического) определения парциальных молярных объемов газов в растворах. Это обстоятельство обусловило появление целого ряда моделей, основанных как правило на данных о молекулярных параметрах компонентов системы L + A.

Для вычисления величины \bar{V}_A^∞ чаще всего используют значение ван-дер-ваальсовского объема $V_{w,A}$ (радиуса $r_{w,A}$) молекулы газа и параметры упаковки окружающих молекул растворителя L:

$$\bar{V}_A^\infty(L) = V_{w,A} + V_{e,L(A)}, \quad (1)$$

где $V_{w,A} = v_{w,A} N_0$ (N_0 – постоянная Авогадро); $V_{e,L(A)}$ – объем пустого или так называемого “исключенного” пространства в жидкой среде “гидратного” растворителя, содержащего N_0 молекул.

Согласно [11, 12], для выражения парциального молярного объема растворенного вещества, форма молекул которого аппроксимирована сферой, может быть использовано корреляционное соотношение

$$\bar{V}_A^\infty(L) = (4/3)\pi(r_{w,A} + \Delta_L)^3 N_0, \quad (2)$$

в котором величина $V_{e,L(A)}$ из уравнения (1) адекватна сферическому слою толщиной Δ_L ($L \equiv H_2O$) ≈ 0.055 нм [11, 13]. Иначе говоря, постулируется, что объем свободного пространства в гидратном окружении молекулы А зависит только от геометрического размера последней и не является функцией других параметров растворенного вещества (и растворителя).

С учетом факта закономерного изменения многих молекулярных и термодинамических свойств благородных газов при возрастании величины $r_{w,A}$ (или $V_{w,A}$) вполне логично допущение [4] о применимости для “группового” ряда He–Rn уравнения Терасавы и др. [14], которое используется для анализа изменения $\bar{V}_A^\infty(L)$ в гомологических рядах неразветвленных алканов и алканолов:

$$\bar{V}_A^\infty(L) = a + bV_{w,A}. \quad (3)$$

Однако в случае водных растворов благородных газов параметры a и b уравнения (3) лишены физического смысла, а возможность выражения зависимости $\bar{V}_A^\infty(V_{w,A})$ в виде аддитивной функции во многом определяется способом оценки ван-дер-ваальсовского объема молекулы газообразного вещества А.

Наиболее достоверная информация о значениях V_w рассматриваемых молекул может быть извлечена из анализа их электронных волновых функций (или длин волн де Бройля) [15, 16], но из-за сложности расчетов результаты такой оценки пока не всегда однозначны. Поэтому ван-дер-ваальсовский объем как правило отождествляется либо с объемом твердой сферы, имеющей диаметр σ_A (в рамках теории масштабной частицы [17]), либо с “внутренним” объемом молекулы А, контактирующей с ей подобными, а также с атомами других веществ в кристалле (по рентгенографическим данным [18, 19]) или в газообразных комплексах (по спектроскопическим данным [20, 21]).

В табл. 1 представлены результаты исследования рассматриваемых объемных характеристик в расчете на моль вещества А. Видно, что полученные различными методами величины $V_{w,A}$ близки друг к другу. Исключением являются данные по гелию и значения, приведенные в [17]. Последнее обстоятельство, вероятно, связано с тем, что результаты оценки $V_{w,A}$ в работе [17] основаны на твердосферном приближении (в рамках теории масштабной частицы), и поэтому к возможности их использования для расчетов \bar{V}_A^∞ следует относиться весьма критично.

Вместе с тем при изучении объемных свойств системы L + A, на наш взгляд, важное значение имеет не только корректный выбор величины $V_{w,A}$, но и учет других молекулярных параметров растворенного газа, оказывающих заметное влия-

Таблица 1. Сравнительная характеристика данных по ван-дер-ваальсовским объемам благородных газов $V_{w,A}$ (см³/моль) при 298.15 К

A	[17]	[18]	[19]	[20]	[21]
He	5.80	4.58	6.92	8.260	
Ne	6.92	10.3	9.21	9.302	9.39
Ar	12.6	17.9	16.8	16.76	16.8
Kr	15.7	19.6	20.8	20.33	20.2
Xe	19.6	26.1	25.4	26.13	26.1
Rn		24.7			

Примечание. В [17–20] величины $V_{w,A}$ вычислены по уравнению (2) с использованием значений $r_{w,A}$ при $\Delta L = 0$, в [21] для расчета использованы межъядерные расстояния $r_{0,A}$ в димерах А₂.

ние на его гидратное окружение. К таким параметрам прежде всего относится электронная поляризуемость $\alpha_{0,A}$, имеющая размерность объема и характеризующая способность электронной оболочки молекулы А к деформации под действием внешнего силового поля, в том числе и создаваемого молекулами окружающего растворителя L [22]. Отсюда с учетом “объемного вклада” поляризуемости N_0 молекул растворенного газообразного вещества А можно записать

$$N_0(v_{w,A} + \alpha_{0,A}) = V_{w,A} + V_{\alpha(A)}.$$

С другой стороны, в рамках предлагаемого нами подхода для оценки $\bar{V}_A^\infty(L)$ вклад $N_0\alpha_{0,A}$ [$\equiv V_{\alpha(A)}$] формально можно отнести и к объемным изменениям в гидратной оболочке А, обусловленным взаимодействием поляризованной молекулы растворенного вещества с однородным (статическим) полем растворителя. С учетом изложенного, уравнения (1) и (3) принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} \bar{V}_A^\infty(L) &= V_{e,L} + N_0(v_{w,A} + \alpha_{0,A}) = \\ &= V_{w,A} + V_{e,L} + V_{\alpha(A)}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $V_{e,L}$ – молярный объем пустого (свободного) пространства в “чистом” растворителе. Сравнивая уравнения (1) и (4), нетрудно заметить, что $V_{e,L(A)} = V_{e,L} + V_{\alpha(A)}$. Величина $V_{e,L}$ в первом приближении может быть оценена из соотношения

$$V_{e,L} = V_L^* - N_0 \times (4/3)\pi r_{hs,L}^3, \quad (5)$$

в котором $V_L^* \approx 18.07$ см³/моль (298.15 К) – молярный объем воды, а $r_{hs,L}$ (см) – “твердосферный” радиус ее молекулы [13]:

$$r_{hs,A} = [3V_L^*/(4\pi N_0 \times 10^{-21})]^{1/3} - \Delta_L. \quad (6)$$

При $\Delta_L \approx 0.055$ нм в уравнении (6) $r_{hs,L} \approx 0.138$ нм. Отсюда $V_{e,L} \approx 11.4$ см³/моль.

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные значения парциальных молярных объемов (\bar{V}_A^∞ , см³/моль) благородных газов в бесконечно разбавленном водном растворе при 298.15 К

Ar	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	Ссылка	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	Ссылка
Опыт	расчет по уравнению (2)							расчет по уравнению (4)						
30.3 ± 0.6 [3]	18.4		29.1	34.0	40.1		[4, 17]	17.3	18.6	25.0	28.6	33.5		[17]
31.0 ± 0.2 [5]	14.0	25.1	38.0	40.9	51.3	49.1	[18]	16.1	21.9	30.3	32.5	39.9	39.6	[18]
29.6 ± 0.3 [6]	18.70	23.0	36.2	42.8	50.2		[19]	18.4	20.8	29.2	33.7	39.2		[19]
29.4 ± 0.4 [7]	21.10	23.0	36.2	41.8	51.4		[20]	19.8	20.9	29.1	33.2	40.0		[20]
31.7 ± 0.4 [8]		23.4	36.2	41.8	51.3		[21]		21.0	29.2	33.1	39.9		[21]

Примечание. Среднеарифметическое значение из статистической выборки имеющихся в литературе данных $\bar{V}_{A, (Ar)}^\infty = 30.4 \pm 0.9$ см³/моль. Расчеты по уравнениям (2) и (4) проводились с использованием данных по $V_{w, A}$ из указанной в табл. 1 ссылки. Экспериментальные значения $\bar{V}_A^\infty = 15.7 \pm 0.2$ [9], 32.8 ± 0.1 [10] и 42.6 ± 0.4 см³/моль [6] для He, Kr и Xe соответственно. Курсивом выделены прогнозируемые значения.

Отметим, что в числовом выражении объемный вклад $V_{e, L}$ оказался тождествен ван-дер-ваальсовскому объему, который занимают N_0 молекул растворителя (по данным Бонди [4, 19] для воды $V_{w, L} \approx 11.4$ см³/моль). Такое совпадение нельзя назвать случайным, поскольку величина $v_{w, L}$ по сути является суммарной характеристикой пространственного взаимоперекрывания “атомных сфер” и содержит информацию о “реальном” объеме, занимаемом трехцентровой молекулярной частицей L при наиболее плотной упаковке [4].

Таким образом, предложенное нами корреляционное соотношение (4) является процедурой расчета $\bar{V}_A^\infty(L)$, в которой все величины известны и имеют вполне определенный физический смысл.

Как видно из данных табл. 2, вычисленные по уравнению (4) значения предельных парциальных молярных объемов благородных газов в воде весьма корректно согласуются с полученными экспериментально. Исключение составляют только результаты, основанные на данных по $V_{w, A}$ из [17], которые на 15–20% ниже других рассчитанных значений \bar{V}_A^∞ . В свою очередь, в таком же процентном соотношении имеет место завышение результатов расчета \bar{V}_A^∞ по уравнению (2) с применением данных табл. 1 (ссылки [18–21]) по сравнению с экспериментальными значениями (см. табл. 2).

Проведенный сравнительный анализ весьма наглядно демонстрирует преимущества уравнения (4) для количественной оценки парциального молярного объема благородного газа в бесконечно разбавленном водном растворе. Поэтому дальнейшие рассуждения о термодинамических и структурных эффектах гидратации A в L будем вести, основываясь исключительно на результатах расчетов по уравнению (4). При этом наилуч-

шее согласие с экспериментальными значениями \bar{V}_A^∞ обнаруживают величины, рассчитанные из данных Шука и Милса [18] и для пары аргон/криптон во всех рассматриваемых случаях (табл. 2). Последнее обстоятельство, вероятнее всего, обусловлено двумя причинами. Во-первых, достоверность экспериментального значения $\bar{V}_A^\infty(L)$ для криптона трудно оценить по результатам единственной работы. Во-вторых, поляризуемости молекул воды ($\alpha_{0, L} \approx 1.47 \times 10^{-24}$ см³) и аргона (1.626×10^{-24} см³), а также их молекулярные параметры ϵ/k парного потенциала Леннард–Джонса [25], имеют достаточно близкие значения¹. Это может служить и одним из аргументов в пользу предположения о неслучайности выбора Ar в качестве “стандарта” для изучения растворимости газов и структурных изменений в водной среде.

В то же время рассчитанные по уравнению (4) значения \bar{V}_A^∞ (табл. 2) в целом показывают для гелия положительные, а для ксенона – отрицательные отклонения от экспериментальных значений парциальных молярных объемов этих газов в воде. Ранее в [26, 27] нами (на основании данных о растворимости благородных газов в H/D-изотомерах воды) было сделано заключение о том, что в гидратных комплексах, образованных атомами He и Ne, относительная доля эффекта гидрофобной гидратации выше, чем в случае когда A \equiv Kr (Xe, Rn). С другой стороны, при переходе к водным растворам “тяжелых” благородных газов растет число видов межмолекулярного взаимодействия A–L и их взаимосвязанности. При этом аргон демонстрирует свойства своеобразного “пе-

¹ Для He, Ne, Kr, Xe и Rn значения $\alpha_{0, A} \times 10^{24}$ (см³/молек.) равны 0.204, 0.393, 2.460, 4.10 [23] и 5.86 [24] соответственно.

реходного” газа, что подтверждается также результатами [23, 28].

Учитывая структурозависимую природу объемных эффектов сольватации, можно предположить, что отмеченные закономерности различного влияния природы благородного газа на гидратное окружение проявляются и в характере изменения разности экспериментальных и рассчитанных величин \bar{V}_A^∞ (см. табл. 2). Другими словами, при расчете $\bar{V}_A^\infty(L)$ для “легких” благородных газов, по всей видимости, необходимо учитывать доминирующее влияние эффекта гидрофобной гидратации (отрицательный объемный вклад), а для газов ряда Kr–Rn следует принимать во внимание усиление их неспецифического взаимодействия с окружающим растворителем (положительный объемный вклад).

Из изложенного следует вывод о существовании очевидной корреляции между объемными свойствами и механизмом процесса растворения благородных газов в воде. В соответствии с входящими в уравнение (4) параметрами, при $V_{w,A} \rightarrow 0$ ($\alpha_{0,A} \rightarrow 0$) или в случае “точечной” частицы $\bar{V}_A^\infty(L) \equiv V_{e,L} (\equiv V_{w,L})$, т.е. параметр $V_{e,L}$ в уравнении (4), по крайней мере, при стандартной температуре, является количественной мерой отнесения системы L + A либо к растворам “внедрения” ($V_{w,A} < V_{e,L}$ в случае He, Ne), либо к растворам “замещения” ($V_{w,A} > V_{e,L}$ в случае Ar–Rn).

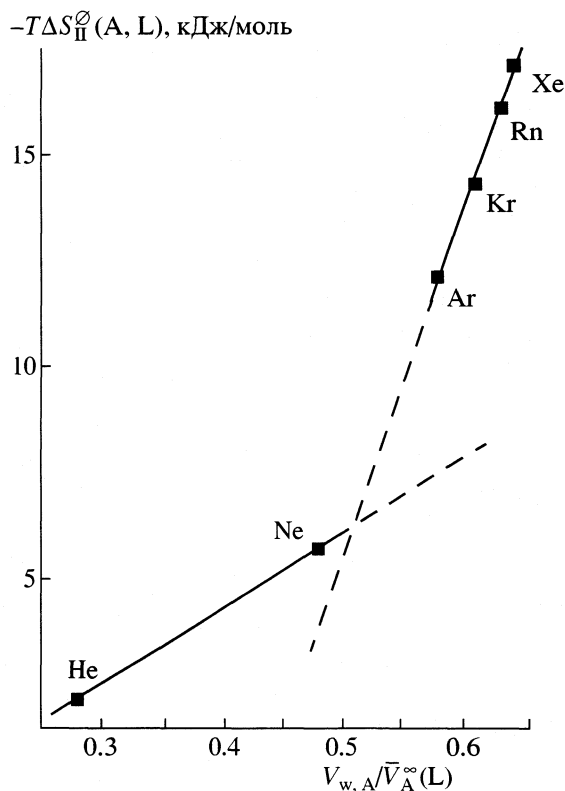
Возможность использования объемных свойств растворенных в воде благородных газов для выявления структурных особенностей их гидратации подтверждается результатами исследования корреляционной функции $\Delta S_{II}^\ominus(A, L) = f(V_{w,A}/\bar{V}_A^\infty(L))$. Полученные нами данные приведены на рисунке. Величина $\Delta S_{II}^\ominus(A, L)$ имеет смысл “структурного” вклада в энтропийную характеристику гидратации $\Delta_{hydr} S^\ominus(A, L)$, который вычисляется по формуле [2, 3]:

$$\Delta S_{II}^\ominus(A, L) = \Delta_{hydr} S^\ominus(A, L) - \Delta S_I^\ominus(A, L). \quad (7)$$

Здесь $\Delta S_I^\ominus(A, L)$ – “неструктурный” вклад, представляющий изменение молярной энтропии при переходе A из идеальноегазовой фазы в стандартный² раствор. Согласно [2, 3], величина $\Delta S_I^\ominus(A, L)$ при $T = \text{const}$ может быть рассчитана по уравнению:

$$\Delta S_I^\ominus(A, L) = R \ln(\bar{V}_A^\infty(L)/V_A^*), \quad (8)$$

² Под стандартным понимается гипотетический раствор единичной концентрации со свойствами бесконечно разбавленного (идеального) раствора [29].



Корреляция структурного вклада в энтропийную составляющую $\Delta_{hydr} G^\ominus(A, L, 298.15 \text{ K})$ с плотностью молекулярной упаковки гидратных комплексов благородных газов.

где V_A^* – молярный объем благородного газа [30].

Величина суммарного изменения молярной энтропии в процессе гидратации $\Delta_{hydr} S^\ominus(A, L)$ оценивалась исходя из надежных данных по растворимости благородных газов в воде при различных температурах и $p \approx 0.1 \text{ МПа}$ [31] с использованием процедуры Кларка и Глу [32, 33] для расчета термодинамических характеристик растворения (химически не реагирующих с растворителем) неэлектролитов:

$$\ln c_{sm,A} = b_0 + b_1[1/\Theta - 1/T] + b_2[\Theta/T - 1 + \ln(T/\Theta)]. \quad (9)$$

Здесь $c_{sm,A}$ – сольвомолярная концентрация или сольвомолярность³ газа; $b_0 = -\Delta_{sol} G^\ominus(A, L)/\Theta$, $b_1 = \Delta_{sol} H^\infty(A, L)/\Theta$, $b_0 + b_1 = \Delta_{sol} S^\ominus(A, L)$, $b_2 = \Delta_{sol} C_p^\infty(A, L)$; Θ – температура сравнения.

³ Сольвомолярность $c_{sm,A}$ является рациональным способом выражения растворимости A, представляющим отношение: $55.50843 n_A/n_L$, где n_A и n_L – количества вещества (числа молей) растворенного газа и растворителя соответственно [2]. В водном растворе $c_{sm,A}$ эквивалентна молярности $c_{m,A}$.

Из рисунка видно, что энтропийная характеристика $-T\Delta S_{II}^{\circ}(A, L)$ как функция параметра $V_{w,A}/\bar{V}_A^{\infty}(L) = d_{A(L)}$, называемого плотностью упаковки, может быть представлена в виде двух условно пересекающихся прямолинейных участков. Для вычисления $d_{A(L)}$ были использованы расчетные значения $\bar{V}_A^{\infty}(L)$ из табл. 2, основанные на данных авторов [18]. Одна из линий рассматриваемой корреляционной функции (см. рисунок) включает “структурно-упаковочные” свойства гидратных комплексов гелия и неона, другая – более тяжелых газов (Ar–Rn). Точка пересечения “благородногазовых” линий, по видимому, соответствует граничному условию изотермического перехода (при 298 К) от так называемого пустотного механизма гидратации А (или растворов внедрения) к сольватационному (или растворам замещения). Указанному переходу отвечает процесс гидратации моля гипотетических атомно-молекулярных частиц с $V_{w,A} \approx V_{e,L} \approx V_{w,L} \approx 11.4 \text{ см}^3/\text{моль}$, $V_{w,A}/\bar{V}_A^{\infty}(L) \approx 0.5$ и с термодинамическими свойствами растворенного в воде благородного газа ($\bar{V}_A^{\infty}(L) \approx 22.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $\Delta_{\text{hydr}}S^{\circ}(A, L) \approx -21 \text{ Дж}/(\text{моль К})$), близкими к таковым для неона. В случае применения данных по $r_{w,A}$ из других литературных источников (см. табл. 1 и 2, кроме ссылки [17]), результаты приведенных расчетов изменяются незначительно.

Отметим также, что “крутизна” (тангенс угла наклона) каждой из линий, относящихся к приведенной на рисунке корреляционной функции, может рассматриваться как некая усредненная энергетическая характеристика структурного преобразования (исходной) молекулярной упаковки L в процессе гидратации атома А. Исходя из этого, нами были оценены значения указанной характеристики: $-17.6 \text{ кДж}/\text{моль}$ для линии He–Ne и $-38.2 \text{ кДж}/\text{моль}$ для линии Ar–Rn. Сравнительный анализ их подтверждает сделанный ранее в [2, 26, 27] вывод о том, что переход от пустотного механизма гидратации газов к сольватационному связан не только с уплотнением, но и с существенным повышением структурной устойчивости образующегося гидратного комплекса. Формальными критериями такого перехода для благородных газов, наряду с известным аутоинергическим эффектом (неаддитивным или скачкообразным увеличением растворимости при замене Ne на Ar) [2, 3], могут служить также и рассмотренные в этой работе объемные и структурные характеристики. Добавим, что полученные здесь данные подтверждают сделанный в [2] вывод о том, что наиболее подходящим зондом является неон, атом которого имеет размер, почти точно соответствующий диаметру полости в структуре воды.

В заключение хотим еще раз обратить внимание на то, что корректные результаты в рамках предложенной нами модели могут быть получены только для водных растворов благородных газов. Данное обстоятельство, как мы уже отмечали выше, прежде всего связано с уникальностью этих веществ, а именно с одноатомностью и сферичностью их молекул. Применение рассматриваемого подхода к системам вода–многоатомный неполярный газ (H_2 , N_2 , O_2 , SF_6 , *n*-алканы) приводит, как правило, к заниженным результатам. По всей видимости, при исследовании объемных эффектов гидратации в указанных системах нельзя не учитывать и другие вклады, обусловленные, например, достаточно сильными конфигурационными изменениями или межмолекулярными взаимодействиями. Немаловажное значение в этом случае имеет и правильный выбор схемы расчета ван-дер-ваальсовского объема многоатомной гомо- или гетероядерной молекулы газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Long F.A., McDevit W.L. // Chem. Rev. 1952. V.51. № 2. P. 119.
2. Абросимов В.К. // Современные проблемы химии растворов / Под ред. Б.Д. Березина М.: Наука, 1986. С. 97.
3. Абросимов В.К., Ефремова Л.С., Иванов Е.В., Панкратов Ю.П. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 854.
4. Lepori L., Gianni P. // J. Solut. Chem. 2000. V. 29. № 5. P. 405.
5. Bugnell N. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 22. P. 5409.
6. Biggerstaff D.R., Wood R.H. // Ibid. 1988. V. 92. № 7. P. 1988.
7. Watanabe H., Iizuka K. // Metrologia. 1985. V. 21. № 1. P. 19.
8. Toppel E.W., Gubbins K.E. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 21. P. 3044.
9. Gerth W. // J. Solut. Chem. 1983. V. 12. № 9. P. 655.
10. Moore J.C., Battino R., Rettich T.R., et. al. // J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27. № 1. P. 22.
11. Glueckauf B.E. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 16. P. 914.
12. Edward J.T., Farrell P.G. // Can. J. Chem. 1975. V. 53. № 19. P. 2965.
13. Leyendekkers J.V. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988. V. 84. № 2. P. 397.
14. Terasawa S., Itsuki H., Arakawa S. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 2345.
15. Bader R.F.W., Carrol M.T., Cheeseman J.R., Chang C. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 26. P. 7968.
16. Шевченко А.П. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1651.
17. Pierotti R.A. // Chem. Rev. 1976. V. 76. № 6. P. 717.
18. Schuch A.F., Mills R.L. // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 6. P. 596.
19. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
20. Бацанов С.С. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 7. С. 483.

21. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова М.: Энергоатомиздат, 1999. 1232 с.
22. *Верецагин А.Н.* Полярзуемость молекул. М.: Наука, 1980. 177 с.
23. *Scharlin P., Battino R.* // *J. Solut. Chem.* 1992. V. 21. № 1. P. 67.
24. *Xu Y.-N., Liu G., Hu Y.* // *J. Chem. Ind. Eng. (China)*. 1988. V. 3. № 2. P. 163.
25. *Bruckl N., Kim J.I.* // *Z. Phys. Chem. N.F.* 1981. B. 126. S. 133.
26. *Абросимов В.К., Иванов Е.В., Ефремова Л.С., Лебедева Е.Ю.* // Докл. АН. 2000. Т. 374. № 5. С. 631.
27. *Иванов Е.В., Лебедева Е.Ю., Ефремова Л.С., Абросимов В.К.* // Тез. докл. VIII Международ. конф. “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”. Иваново, 8–11.10.2001. С. 193.
28. *Braibanti A., Fisicaro E., Dallavalle F. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 2. P. 626.
29. Standard quantities in chemical thermodynamics // *Pure and Appl. Chem.* 1994. V. 66. № 3. P. 533.
30. *Battino R.* // *Fluid Phase Equil.* 1984. V. 15. № 1. P. 231.
31. *Wilhelm E., Battino R., Wilcock R.J.* // *Chem. Rev.* 1977. V. 77. № 2. P. 219.
32. *Clarke E.C.W., Glew D.N.* // *Trans. Faraday Soc.* 1966. V. 62. № 2. P. 539.
33. *Абросимов В.К.* // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 3. С. 598.

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БРОМИДА И ИОДИДА ЛИТИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2002 г. А. А. Грибков, М. В. Федотова, В. Н. Тростин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 06.12.2001 г.

Методом интегральных уравнений исследованы особенности формирования структуры водных растворов $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур от 298 до 243 К. Показано, что в условиях низких температур в растворах будет происходить увеличение тетраэдрической упорядоченности молекул растворителя и незначительный рост числа взаимодействий молекул воды в несвязанном растворителе. Установлено, что понижение температуры приводит к увеличению степени структурированности молекул растворителя вокруг катиона, а Н-связи предпочтительнее образуются с анионами; в условиях низких температур в системах практически полностью отсутствуют прямые корреляции $\text{Li}^+ - \text{An}^-$. Отмечено, что вероятность образования ионно-водных цепочек $\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{An}^-$ с уменьшением температуры возрастает.

В последние десятилетия структурообразование воды и водных растворов электролитов в условиях переохлаждения и стеклования является предметом интенсивных исследований и дискуссий большого круга специалистов различных областей науки – химии, физики, биологии, медицины [1–18]. Несмотря на то, что основные механизмы, управляющие поведением водных систем при температуре ниже нуля, до сих пор не ясны, изучение таких объектов является весьма целесообразным не только с точки зрения понимания процессов кристаллизации электролитов из растворов, понимания протекания реакций при переохлаждении, специфики водородного связывания и ионной гидратации, но и в силу того, что некоторые эффекты, сопровождающие охлаждение, успешно применяются в сфере технологий. К примеру, они используются при переработке природных и промышленных минерализованных вод (растворов) с помощью процесса направленной, низкотемпературной кристаллизации или при низкотемпературной обработке и хранении живых объектов.

Среди множества водно-электролитных систем особое внимание привлекают водные растворы галогенидов щелочных металлов. Эти соединения гигроскопичны и способны образовывать высококонцентрированные водные растворы, которые легко переохлаждаются и стеклуются. В последние годы появился целый ряд структурных исследований подобных систем. Так, в [19] были измерены спектры комбинационного рассеяния водных растворов хлорида, бромиды и иодида лития в стеклообразном состоянии. Авторами [20] методом нейтронографии исследован раствор

$\text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в жидком, переохлажденном и стеклообразном состояниях. В работах [12] рентгенографически изучено влияние понижения температуры на микроскопическую структуру водного раствора $\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Авторами показано, что понижение температуры ведет к разупорядочению первой гидратной сферы иона Li^+ , в то время как гидратная сфера иона Cl^- становится более упорядоченной в переохлажденном и стеклообразном состояниях. Кроме того, понижение температуры ведет к усилению водородных связей в растворе. Результаты этого исследования достаточно хорошо согласуются с выводами [11, 14, 21], где система $\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ изучена методами дифракции и неупругого рассеяния нейтронов, а также с данными авторов [22], которые рассматривали аналогичную систему в подобных условиях в рамках метода интегральных уравнений. В [23] представлены результаты рентгенодифракционных исследований жидких растворов $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в условиях переохлаждения. Авторами показано, что с понижением температуры первая гидратная сфера галогенид-ионов становится более структурированной, а сфера иона лития искажается. Кроме того, установлено, что галогенид-ионы при стандартной температуре разрушают сетку водородных связей воды, но с понижением температуры она легко восстанавливается.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния низких температур на структурные характеристики водных растворов $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ методом интегральных уравнений (ИУ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для расчетов структурных параметров растворов нами использовалось атом-атомное интегральное уравнение Орнштейна–Цернике [24] в гиперцепном приближении. Подробное рассмотрение данного уравнения в теории ионно-молекулярных систем и способ его численного решения приводились одним из авторов ранее [25].

Для воды выбрана модифицированная SPC – модель [26], параметры которой приведены в [27]. Короткодействующие взаимодействия между ионами и молекулами воды описываются потенциалом Леннард-Джонса с параметрами, взятыми из [28], дальнедействующие – кулоновской формой потенциала. Для описания ион-ионных взаимодействий использовали потенциал Хаггинса–Майера:

$$U_{ij} = q_i q_j / r + B_{ij} \exp(-r/\rho_{ij}) - C_{ij}/r^6,$$

где q_i – заряд i -го иона на расстоянии r от j -го иона, а параметры B_{ij} , C_{ij} , ρ_{ij} получены нами из данных, представленных в [29], и приведены в табл. 1.

В рамках метода ИУ для исследуемых водных растворов $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ рассчитаны парные корреляционные функции (ПКФ) $g_{\alpha\beta}(r)$ при 298, 268 и 243 К, которые в дальнейшем использовали для определения межчастичных расстояний, наличия и вида ионных ассоциатов в растворах, а также координационных чисел частиц:

$$n_{\alpha\beta}(r) = 4\pi\rho^* \int_0^r g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr,$$

где ρ^* – плотность системы относительно частиц данного сорта. На основании относительного изменения величины $\Delta n_{\alpha\beta}(r_{m1})$ проанализированы изменения структурных параметров растворителя, а также ассоциативная и координирующая способности ионов в зависимости от внешних условий:

$$\Delta n_{\alpha\beta}(r_{m1}) = \frac{n_{\alpha\beta}^T(r_{m1}) - n_{\alpha\beta}^{298}(r_{m1})}{n_{\alpha\beta}^{298}(r_{m1})} 100\%,$$

где $n_{\alpha\beta}^T(r_{m1})$ – значение координационного числа частицы при температуре, отличной от стандартной, r_{m1} – положение первого минимума на ПКФ $g_{\alpha\beta}(r)$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1–4 приведены ПКФ $g_{\alpha\beta}(r)$ для систем $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В табл. 2 и 3 представлены характеристические значения ряда структурных параметров исследуемых растворов в условиях охлаждения (298–243 К).

Таблица 1. Параметры межионного потенциала Хаггинса–Майера

Система	$B_{ij} \times 10^{16}$, Дж	$C_{ij} \times 10^{25}$, Дж нм ⁶	ρ_{ij} , нм
Li–Li	0.0799	0.073	0.0342
Li–Br	0.6058	2.5	0.0353
Br–Br	6.135	206	0.0340
Li–I	0.2615	3.3	0.0430
I–I	4.956	403	0.0386

Корреляции вода–вода (W–W).

С понижением температуры наблюдается увеличение интенсивности основного пика функции $g_{\text{O-O}}(r)$, который определяется взаимодействиями молекул воды в несвязанном растворителе. Одновременно происходит смещение первого минимума в сторону меньших расстояний и увеличение его глубины. Это приводит к некоторому росту числа взаимодействий молекул воды в несвязанном растворителе $n_{\text{O-O}}^{(1)}(r_{m1})$ (в системе $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – на 4.4%, в системе $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – на 1.5% (табл. 1 и 2)), что согласуется с результатами [20] и [23].

Полученные результаты свидетельствуют, что в растворе $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ так же, как и в ранее исследованной нами системе $\text{LiCl} \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$ [22], тетраэдрическая упорядоченность растворителя при стандартных условиях отсутствует: второй пик на функции $g_{\text{O-O}}(r)$, определяющийся взаимодействиями молекул воды в ее тетраэдрической структуре, является неразрешенным и представляет собой плечо в области от 0.420 до 0.460 нм (рис. 1). По этой причине определить число тетраэдрически упорядоченных молекул растворителя в системе при 298 К не удалось. Однако с понижением температуры плечо превращается в пик, и становится возможным оценить долю тетраэдрически упорядоченных молекул воды. Количество последних возрастает с 2.706 при 268 К до 3.013 при 243 К (табл. 2).

В отличие от раствора бромида лития, в случае системы $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на функции $g_{\text{O-O}}(r)$ при стандартных условиях имеется пик на расстоянии 0.448 нм (рис. 1). С уменьшением температуры наблюдается увеличение интенсивности данного пика. Положение максимума при этом смещается в сторону меньших r , а положение второго минимума – в область больших. Такие изменения приводят к увеличению доли тетраэдрически упорядоченных молекул воды в системе: величина $n_{\text{O-O}}^{(1)}$ возрастает с 2.69 при 298 К до 3.37 при 243 К (рост составил 25.3%) (табл. 3).

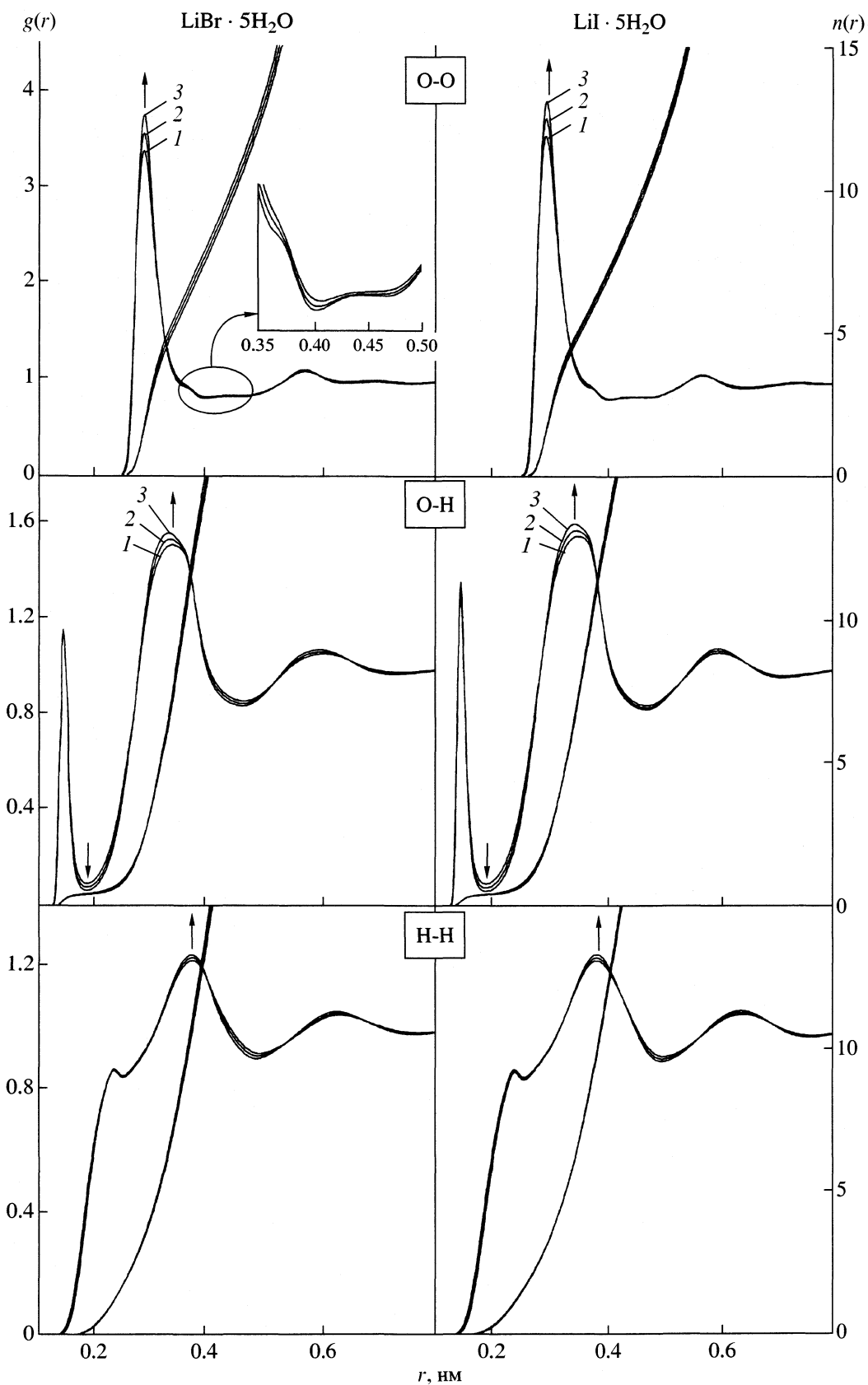


Рис. 1. Парные корреляционные функции W–W для систем $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в условиях охлаждения при 298 (1), 268 (2), 243 К (3).

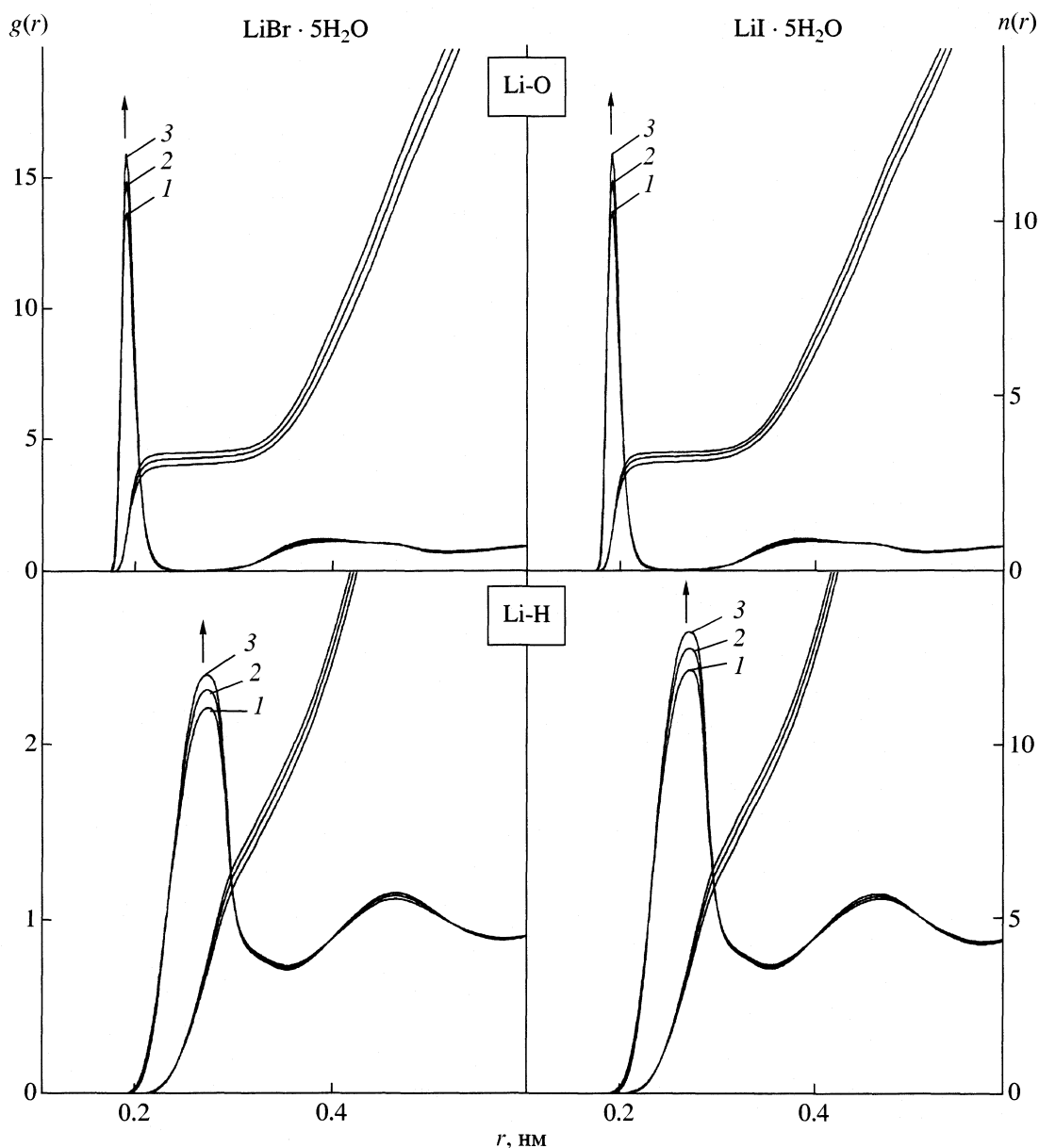


Рис. 2. Парные корреляционные функции Li-W для систем LiBr · 5H₂O и LiI · 5H₂O в условиях охлаждения. Обозначения см. рис. 1.

Понижение температуры в системе LiBr · 5H₂O практически не влияет на высоту первого пика ПКФ $g_{O-H}(r)$, а в случае системы LiI · 5H₂O он растет (рис. 1). В то же время происходит увеличение глубины первого минимума. Следствием таких функциональных изменений является уменьшение числа межмолекулярных водородных связей n_{O-H} в системе LiBr · 5H₂O – на 8%, в системе LiI · 5H₂O – на 4.38% (табл. 2 и 3). Для исследованной нами ранее системы LiCl · 5H₂O [22] изменение данного структурного свойства (в интервале температур от 298 до 243 К) составило 11%. Таким образом, H-связывание между молекулами рас-

творителя ослабляется как $\Delta n_{O-H}(\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}) > \Delta n_{O-H}(\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}) > \Delta n_{O-H}(\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.

С уменьшением температуры высота первого пика функции $g_{H-H}(r)$ для раствора LiBr · 5H₂O слабо растет, а для раствора LiI · 5H₂O, напротив – уменьшается (рис. 1). В то же время интенсивность второго пика функции $g_{H-H}(r)$ увеличивается для обеих систем. На основании сказанного выше можно сделать вывод, что понижение температуры приводит к увеличению тетраэдрической упорядоченности молекул воды в растворах и увеличению числа взаимодействий молекул воды в несвязанном растворителе.

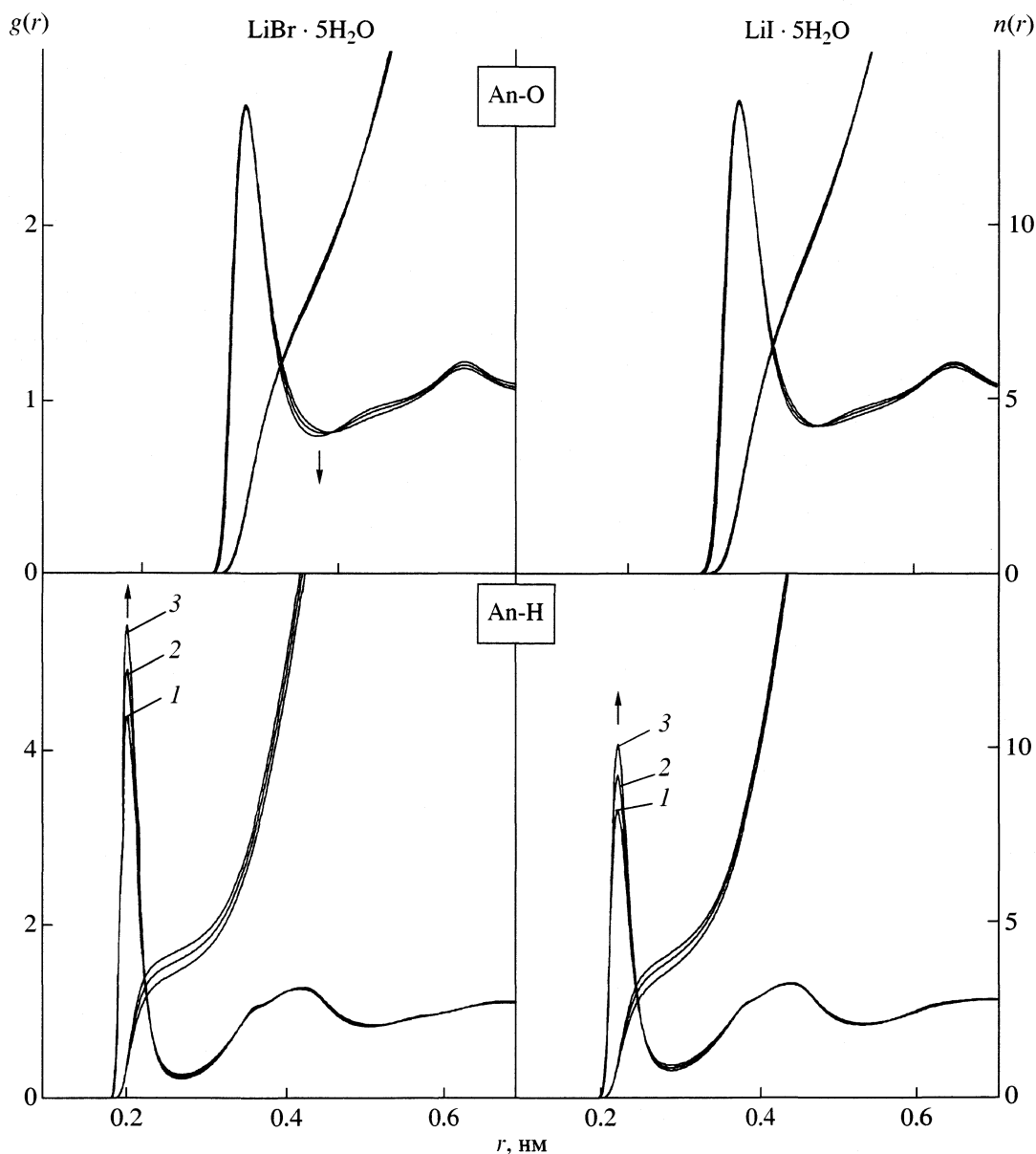


Рис. 3. Парные корреляционные функции An-W для систем $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в условиях охлаждения. Обозначения см. рис. 1.

Корреляции катион-вода (Kat-W).

При стандартных условиях ПКФ имеют пики на 0.190 нм, определяющиеся взаимодействиями катиона Li^+ и молекулами воды в его ближайшем окружении, что согласуется с большинством структурных исследований подобных систем [30–33]. Понижение температуры в растворах приводит к росту интенсивности основного пика ПКФ $g_{\text{Li-O}}(r)$, который определяется взаимодействиями между катионом и молекулами воды в его ближайшем окружении. При этом в растворе $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ происходит увеличение числа взаимодействий $\text{Li}^+\text{-O}$ с 3.08 при $T = 298$ К и до 3.407 при $T = 243$ К (рост

составил 10.6%, табл. 2), а в растворе $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – с 3.135 до 3.4 (рост составил 8.5%, табл. 3).

На функции $g_{\text{Li-H}}(r)$ с понижением температуры также заметен рост интенсивности и сужение основного пика. Кроме того, увеличивается и глубина первого минимума (рис. 2). Как и в случае взаимодействий $\text{Li}^+\text{-O}$, наблюдается рост числа взаимодействий $n_{\text{Li-H}}$: на 7% – в системе $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (табл. 2) и на 6% – в системе $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (табл. 3). Полученные результаты свидетельствуют об увеличении степени структурированности молекул воды вокруг катиона при низких температурах, причем более сильное влияние температура ока-

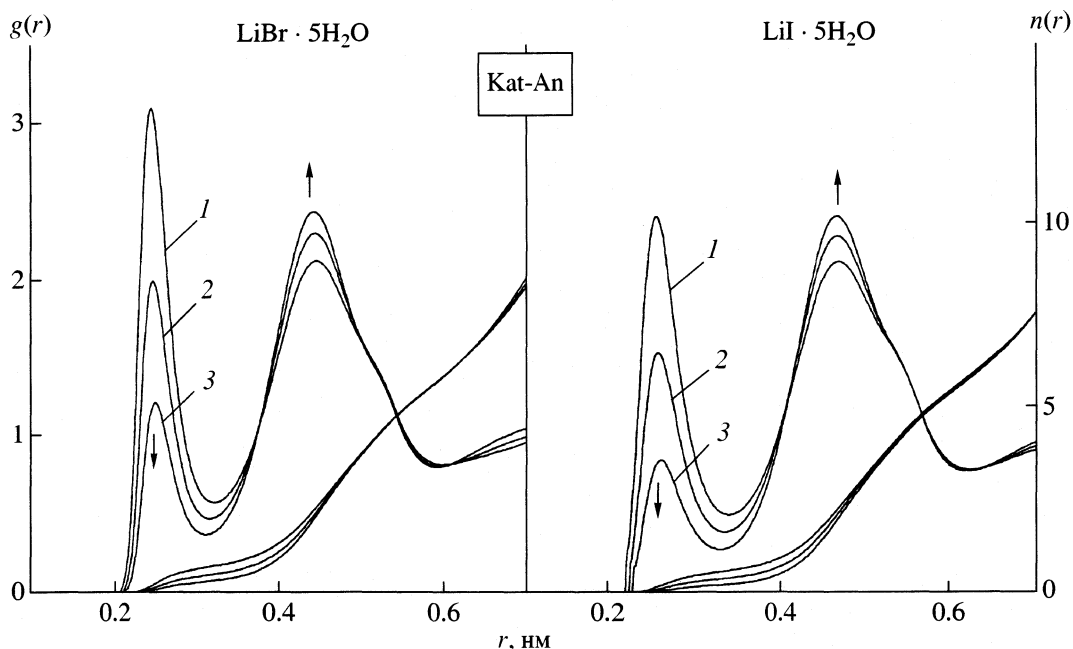


Рис. 4. Парные корреляционные функции Кат–Ан для систем $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в условиях охлаждения. Обозначения см. рис. 1.

зывает на первую гидратную сферу Li^+ в системе $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Сопоставляя полученные результаты с нашими данными для системы $\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [22], можно отметить, что координирующая способность иона Li^+ в стандартных условиях и при последующем охлаждении изменяется в ряду растворов галогенидов лития как $\Delta n_{\text{Li}}(\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}) < \Delta n_{\text{Li}}(\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}) < \Delta n_{\text{Li}}(\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O})$, а при 243 К способность катиона координировать молекулы воды в любом растворе становится практически одинаковой.

Корреляции анион–вода (Ан–W).

При стандартных условиях ПКФ $g_{\text{An-O}}(r)$ имеют основные пики на расстояниях 0.354 нм ($\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и 0.376 нм ($\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), на которых происходят взаимодействия между анионом и атомами О молекул воды, осуществляемые за счет сильного водородного связывания. Полученные межчастичные расстояния согласуются с экспериментальными значениями $r_{\text{Cl-O}}$ [34, 35]. С уменьшением температуры, при практически неизменной высоте и положении первого пика ПКФ $g_{\text{An-O}}(r)$, наблюдается его заметное сужение. При этом первый минимум смещается в область меньших расстояний. Такие функциональные изменения приводят к тому, что количество взаимодействий $n_{\text{An-O}}$ в обеих системах уменьшается ($n_{\text{Br-O}}$ – на 10, $n_{\text{I-O}}$ – на 7.5%).

Как показывает сравнение приводимых здесь и в [22] результатов, координирующая способность анионов в растворах галогенидов лития меняется с

понижением температуры в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Следовательно, с увеличением ионного радиуса влияние переохлаждения на первую гидратную сферу аниона усиливается. По сравнению с корреляцией Ан–О с понижением температуры в системах происходит значительное увеличение основного пи-

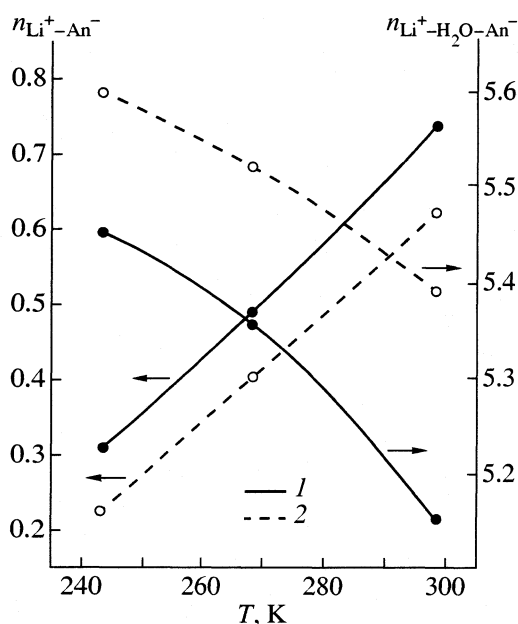


Рис. 5. Зависимости числа взаимодействий $n_{\text{Li}^+-\text{An}^-}(T)$ и $n_{\text{Li}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{An}^-}(T)$ от температуры для систем $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – (1) и $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2).

Таблица 2. Характеристические значения некоторых структурных параметров для системы $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при ($T = 298\text{--}243\text{ K}$)

Параметр	298 K	268 K	243 K
$g_{\text{O-O}} (r_{\text{M1}})$	3.389 (0.290)	3.576 (0.290)	3.770 (0.290)
$g_{\text{O-O}} (r_{\text{m1}})$	0.817 (0.406)	0.808 (0.402)	0.802 (0.402)
$n_{\text{O-O}}^{(\text{I})} (r_{\text{m1}})$	7.591 (0.406)	7.620 (0.402)	7.925 (0.402)
$g_{\text{O-O}} (r_{\text{M2}})$	–	0.827 (0.45)	0.825 (0.444)
$g_{\text{O-O}} (r_{\text{m2}})$	–	0.827 (0.456)	0.824 (0.462)
$n_{\text{O-O}}^{(\text{II})} (r_{\text{m2}})$	–	2.706 (0.456)	3.013 (0.462)
$n_{\text{O-O}}^{(\text{I+II})} (r_{\text{m2}})$	–	10.326 (0.456)	10.938 (0.462)
$g_{\text{O-H}} (r_{\text{M1}})$	1.152 (0.146)	1.151 (0.146)	1.151 (0.146)
$g_{\text{O-H}} (r_{\text{m1}})$	0.090 (0.192)	0.074 (0.190)	0.060 (0.190)
$n_{\text{O-H}} (r_{\text{m1}})$	0.388 (0.192)	0.369 (0.190)	0.357 (0.190)
$g_{\text{H-H}} (r_{\text{M1}})$	0.861 (0.240)	0.861 (0.240)	0.865 (0.242)
$g_{\text{H-H}} (r_{\text{M2}})$	1.218 (0.380)	1.227 (0.380)	1.236 (0.380)
$g_{\text{Li-O}} (r_{\text{M1}})$	13.718 (0.190)	14.903 (0.190)	15.962 (0.190)
$g_{\text{Li-O}} (r_{\text{m1}})$	0.044 (0.258)	0.035 (0.258)	0.027 (0.256)
$n_{\text{Li-O}} (r_{\text{m1}})$	3.08 (0.258)	3.253 (0.258)	3.407 (0.256)
$g_{\text{Li-H}} (r_{\text{M1}})$	2.220 (0.272)	2.325 (0.270)	2.410 (0.270)
$g_{\text{Li-H}} (r_{\text{m1}})$	0.738 (0.350)	0.726 (0.350)	0.715 (0.350)
$n_{\text{Li-H}} (r_{\text{m1}})$	8.942 (0.350)	9.282 (0.350)	9.579 (0.350)
$g_{\text{Br-O}} (r_{\text{M1}})$	2.685 (0.354)	2.691 (0.354)	2.674 (0.356)
$g_{\text{Br-O}} (r_{\text{m1}})$	0.815 (0.458)	0.811 (0.450)	0.794 (0.444)
$n_{\text{Br-O}} (r_{\text{m1}})$	9.340 (0.458)	8.839 (0.450)	8.399 (0.444)
$g_{\text{Br-H}} (r_{\text{M1}})$	4.377 (0.204)	4.924 (0.204)	5.428 (0.204)
$g_{\text{Br-H}} (r_{\text{m1}})$	0.278 (0.268)	0.254 (0.268)	0.231 (0.268)
$n_{\text{Br-H}} (r_{\text{m1}})$	3.688 (0.268)	3.991 (0.268)	4.268 (0.268)
$g_{\text{Li-Br}} (r_{\text{M1}})$	3.097 (0.248)	1.995 (0.250)	1.213 (0.252)
$g_{\text{Li-Br}} (r_{\text{m1}})$	0.572 (0.326)	0.469 (0.320)	0.368 (0.316)
$n_{\text{Li-Br}}^{(\text{I})} (r_{\text{m1}})$	0.739 (0.326)	0.489 (0.320)	0.310 (0.316)
$g_{\text{Li-Br}} (r_{\text{M2}})$	2.120 (0.446)	2.297 (0.444)	2.436 (0.442)
$g_{\text{Li-Br}} (r_{\text{m2}})$	0.816 (0.596)	0.805 (0.594)	0.800 (0.590)
$n_{\text{Li-Br}}^{(\text{II})} (r_{\text{m2}})$	5.153 (0.596)	5.355 (0.594)	5.45 (0.590)
$n_{\text{Li-Br}}^{(\text{I+II})} (r_{\text{m2}})$	5.892 (0.596)	5.844 (0.594)	5.760 (0.590)

ка ПКФ $g_{\text{An-H}}(r)$, положение которого не меняется. Глубина первого минимума растет, а его положение в случае системы $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ незначительно смещается в область больших r . При этом значение $n_{\text{Br-H}}$ возрастает на 15.7%, $n_{\text{I-H}}$ – на 14.8%.

Как следует из полученных результатов, уменьшение температуры в большей степени сказывается на параметрах гидратации иона Br^- . Отметим также, что уменьшение количества взаимодействий $n_{\text{An-O}}$ связано с уменьшением количества водородных связей между молекулами растворителя $n_{\text{O-H}}$, поскольку при низких температурах H-связи предпочтительнее образуются с анионами, что подтверждается ростом значений $n_{\text{Br-H}}$ и $n_{\text{I-H}}$. Предпочтительное образование H-связей с анионами в условиях переохлаждения и увеличение их количества с уменьшением температуры подтверждается данными, представленными в [23].

Обобщая приводимые в настоящей работе и ранее представленные для системы $\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [22] результаты, можно сделать вывод, что данная тенденция усиливается в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

Корреляции катион–анион (Kat–An).

При стандартных условиях ПКФ $g_{\text{Li-Br}}(r)$ и $g_{\text{Li-I}}(r)$ имеют основные пики на расстояниях 0.248 и 0.252 нм соответственно, которые определяются контактным взаимодействием $\text{Li}^+ \text{--} \text{An}^-$. Как видно из рис. 4, при стандартных условиях первый пик на ПКФ $g_{\text{Li-Br}}(r)$ выше, чем на ПКФ $g_{\text{Li-I}}(r)$. Таким образом, вероятность образования контактных ионных пар (КИП) в растворе $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при стандартных условиях выше, чем в растворе $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Понижение температуры приводит к существенному уменьшению интенсивности основного пика в обеих системах (рис. 4). При этом положение первого максимума смещается в область больших r . Глубина первого минимума растет, а его положение смещается в область меньших r . Таким образом, количество КИП с понижением температуры заметно уменьшается (на 58% – в системе $\text{Li-Br} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и на 64% – в системе $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (табл. 2 и 3).

С уменьшением температуры второй пик, определяющийся взаимодействием ионов лития и аниона в цепочках $\text{Li}^+ \text{--} \text{H}_2\text{O} \text{--} \text{An}^-$, заметно возрастает. Положение второго максимума незначительно смещается в область меньших расстояний. Глубина второго минимума увеличивается, а его положение смещается в область меньших r . Результатом таких изменений является рост числа гидраторазделенных ионных пар в системе $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на 5.8%, в системе $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на 3.8%. Увеличение вероятности образования гидраторазделенных ионных пар в системах, а также уменьшение расстояния $\text{Li} \text{--} \text{W} \text{--} \text{An}$ с понижением температуры подтверждается результатами [23].

Таблица 3. Характеристические значения некоторых структурных параметров для системы $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при ($T = 298\text{--}243\text{ K}$)

Параметр	298 K	268 K	243 K
$g_{\text{O-O}}(r_{\text{M1}})$	3.571 (0.290)	3.756 (0.290)	3.936 (0.290)
$g_{\text{O-O}}(r_{\text{m1}})$	0.817 (0.404)	0.811 (0.402)	0.810 (0.400)
$n_{\text{O-O}}^{(\text{I})}(r_{\text{m1}})$	7.115 (0.404)	7.175 (0.402)	7.222 (0.400)
$g_{\text{O-O}}(r_{\text{M2}})$	0.833 (0.448)	0.834 (0.444)	0.840 (0.442)
$g_{\text{O-O}}(r_{\text{m2}})$	0.832 (0.462)	0.832 (0.466)	0.834 (0.470)
$n_{\text{O-O}}^{(\text{II})}(r_{\text{m2}})$	2.690 (0.462)	3.022 (0.466)	3.370 (0.470)
$g_{\text{O-H}}(r_{\text{M1}})$	1.285 (0.146)	1.315 (0.146)	1.359 (0.146)
$g_{\text{O-H}}(r_{\text{m1}})$	0.092 (0.192)	0.074 (0.192)	0.059 (0.192)
$n_{\text{O-H}}(r_{\text{m1}})$	0.388 (0.192)	0.378 (0.192)	0.371 (0.192)
$g_{\text{Li-O}}(r_{\text{M1}})$	15.262 (0.190)	16.566 (0.190)	17.719 (0.190)
$g_{\text{Li-O}}(r_{\text{m1}})$	0.047 (0.258)	0.037 (0.258)	0.028 (0.258)
$n_{\text{Li-O}}(r_{\text{m1}})$	3.135 (0.258)	3.286 (0.258)	3.400 (0.258)
$g_{\text{Li-H}}(r_{\text{M1}})$	2.432 (0.272)	2.557 (0.272)	2.653 (0.272)
$g_{\text{Li-H}}(r_{\text{m1}})$	0.738 (0.352)	0.727 (0.352)	0.715 (0.352)
$n_{\text{Li-H}}(r_{\text{m1}})$	8.794 (0.352)	9.106 (0.352)	9.322 (0.352)
$g_{\text{I-O}}(r_{\text{M1}})$	2.701 (0.376)	2.715 (0.376)	2.707 (0.378)
$g_{\text{I-O}}(r_{\text{m1}})$	0.850 (0.484)	0.854 (0.478)	0.848 (0.474)
$n_{\text{I-O}}(r_{\text{m1}})$	10.355 (0.484)	9.942 (0.478)	9.576 (0.474)
$g_{\text{I-H}}(r_{\text{M1}})$	3.294 (0.224)	3.702 (0.224)	4.058 (0.224)
$g_{\text{I-H}}(r_{\text{m1}})$	0.361 (0.288)	0.333 (0.290)	0.305 (0.290)
$n_{\text{I-H}}(r_{\text{m1}})$	3.651 (0.288)	3.951 (0.290)	4.151 (0.290)
$g_{\text{Li-I}}(r_{\text{M1}})$	2.404 (0.252)	1.536 (0.256)	0.847 (0.258)
$g_{\text{Li-I}}(r_{\text{m1}})$	0.499 (0.336)	0.389 (0.330)	0.279 (0.324)
$n_{\text{Li-I}}^{(\text{I})}(r_{\text{m1}})$	0.623 (0.336)	0.402 (0.330)	0.226 (0.324)
$g_{\text{Li-I}}(r_{\text{M2}})$	2.119 (0.468)	2.282 (0.466)	2.409 (0.466)
$g_{\text{Li-I}}(r_{\text{m2}})$	0.788 (0.624)	0.780 (0.620)	0.779 (0.618)
$n_{\text{Li-I}}^{(\text{II})}(r_{\text{m2}})$	5.392 (0.624)	5.518 (0.620)	5.597 (0.618)
$n_{\text{Li-I}}^{(\text{I+II})}(r_{\text{m2}})$	6.015 (0.624)	5.920 (0.620)	5.823 (0.618)

На рис. 5 приведены функциональные зависимости $n_{\text{Li-An}}(T)$ и $n_{\text{Li-H}_2\text{O-An}}(T)$. Их обработка была осуществлена сплайн-аппроксимацией. Из диаграммы видно, что в системе $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с системой $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ образуется больше контактных ионных пар как при стандартной, так и при низкой температуре. В то же время вероятность образования гидраторазделенных ионных пар в растворе $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ меньше, чем в растворе $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, ассоциативная способность ионов в системе $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при любой температуре выше, чем в системе $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Тенденции, описанные выше, характерны и для системы $\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [22]. Таким образом, с понижением температуры происходит ослабление ассоциативной способности ионов, т.е. с увеличением анионного радиуса вероятность образования контактных ионных пар уменьшается, а гидраторазделенных – растет. При этом наибольшее изменение данного структурного свойства обнаруживается в водном растворе LiCl .

Таким образом, на основании полученных результатов можно предположить, что понижение температуры исследованных растворов будет сопровождаться незначительным ростом числа взаимодействий молекул в несвязанном растворителе и увеличением тетраэдрической упорядоченности молекул воды. Отметим, что при стандартных условиях наличие тетраэдрической упорядоченности молекул растворителя обнаруживается только в системе $\text{LiI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Понижение температуры в системах будет приводить к увеличению степени структурированности молекул растворителя вокруг катиона. Установлено, что при низких температурах Н-связи предпочтительнее будут образовываться с анионами. Как показали проведенные исследования, при стандартных условиях вероятность образования контактных ионных пар в растворах LiBr и LiI очень мала, а при низких температурах прямые корреляции $\text{Li}^+\text{-An}^-$ в системах отсутствуют практически полностью. Напротив, вероятность образования ионно-водных цепочек $\text{Li}^+\text{-H}_2\text{O-An}^-$ с уменьшением температуры будет расти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Angell C.A.* // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1983. V. 34. P. 593.
2. *Франкс Ф.* Вода и водные растворы при температуре ниже 0°C. Киев: Наукова Думка, 1985. 388 с.
3. *Debenedetti P.G.*, *Metastable Liquids.* Princeton: Princeton University Press. 1996. P. 305.
4. *Corban R., Zeidler M.D.* // *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 1463.
5. *Bellissent-Funel M.C., Teixeira J., Bosio L. et al.* // *J. Phys. Chem.: Condens. Matter.* 1989. V. 1. P. 7123.
6. *Bellissent-Funel M.C., Bosio L.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 102. P. 3727.

7. *Mishima O., Calvert L.D., Whalley E.* // *Nature (L.)*. 1984. V. 310. P. 393.
8. *Teixeira J. et al.* // *Phys. Rev.* 1985. V. A31. P. 1913.
9. *Prielmeier F.X. et al.* // *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* 1988. V. 92. P. 1111.
10. *Lang E.W., Ludemann H.D.* // *Prog. NMR Spectroscopy*. 1993. V. 25. P. 507.
11. *Dupuy J. et al.* // *J. Mol. Struct.* 1991. V. 250. P. 315.
12. *Yamaguchi T. et al.* // *J. Mol. Liq.* 1995. V. 65/66. P. 91; *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 10835.
13. *Yamagami M., Yamaguchi T., Wakita H.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. P. 3122.
14. *Jal J.F. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1991. V. 3. P. 551.
15. *Kanno H., Hiraishi J.* // *J. Raman Spectroscop.* 1980. V. 9. P. 85.
16. *Yamaguchi T., Wakita H., Nomura M.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. V. 32–2. P. 842.
17. *Takamuku T., Yamaguchi T., Wakita H.* // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 10098; *Z. Naturforsch.* 1992. V. 47a. P. 841; *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 9487.
18. *Takamuku T. et al.* // *Z. Naturforsch.* 1995. B. 49a. S. 1119.
19. *Kanno H., Hiraishi J.* // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. P. 3664.
20. *Prevel B. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 1886.
21. *Yamaguchi T. et al.* // *Physica B.* 1995. V. 213/214. P. 480.
22. *Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1999. № 10. С. 1881.
23. *Takamuku T. et al.* // *Z. Naturforsch.* 1997. B. 52a. S. 521.
24. *Chandler D., Andersen H. C.* // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
25. *Калюжный Ю.В., Федотова М.В., Головкин М.Ф., Тростин В.Н.* // *Препр. Ин-та физики конденсир. систем АН Украины. Львов, 1994. ИФКС–93–27Р. 25с.*
26. *Berendsen H.J.C. et al.* // *Jerusalem Symp. on Quantum Chem. and Biochem.* / Ed. by B. Pullman. Reidel, Dordrecht. 1981. P. 331.
27. *Pettitt B.M., Rossky P.J.* // *J. Chem. Phys.* 1982. Vol. 77. N 3. P. 1451.
28. *Lee S.H., Rasaiah J.C.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 4. P. 1420.
29. *Fumi F. G., Tosi M. P.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1964. V. 25. № 1. P. 31.
30. *Narten A.H., Vaslow F., Levy H.A.* // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 58. P. 5017.
31. *Palinkas G., Radnai T., Hajdu F.* // *Z. Naturforsch.* 1980. B. 35a. S. 107.
32. *Paschina G. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 98. P. 157.
33. *Ohtomo N., Arakawa K.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1979. V. 52. P. 2755.
34. *Tamura Y. et al.* // *Z. Naturforsch.* 1987. B. 42a. S. 367.
35. *Licheri G., Piccaluga G., Pinna G.* // *Chem. Phys. Lett.* 1975. V. 35. P. 119.

ВЛИЯНИЕ АМИЛОЗЫ НА КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ
ТРИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ И РАСТВОРИМОСТЬ
ИОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2002 г. А. В. Владимиров, Т. В. Волкова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 17.12.2001 г.

Методом потенциометрического титрования и изотермического насыщения с титриметрической индикацией получены константы устойчивости триодидных комплексов ($\lg K$) и параметры растворимости иода (S) в водных растворах амилозы при 288.15, 298.15, 303.15 и 313.15 К. При 298.15 К величины $\lg K$ и S определены в смешанном растворителе вода–диметилсульфоксид. Выявленные закономерности зависимостей $\lg K$ и S от состава раствора объяснены с позиций теорий растворимости и комплексообразования с учетом особенностей сольватации реагентов в водных и водно-органических растворителях. Сделан вывод о структуре частиц иода, взаимодействующих с амилозой.

Интерес к изучению взаимодействий иода с биомолекулами связан с открытием ряда биологически активных соединений и лекарственных препаратов на основе молекулярных и ион-молекулярных комплексов иода [1–7]. Исследование комплексообразования биополимеров может основываться на анализе термодинамических характеристик и сольватации компонентов модельных реакций в их растворах.

Проведенный нами эксперимент включал в себя изотермическое насыщение иода в растворах амилозы, а также потенциометрические исследования, где в качестве модельной выбрана реакция образования триодидных комплексов:



термодинамические характеристики которой очень чувствительны к изменению сольватации реагентов [8]. Интерес к этой реакции связан с решением как фундаментальных [9], так и прикладных проблем [10].

Следует отметить, что в литературе содержится обширный материал по спектральному исследованию комплексов иода с биологическими объектами различной природы (крахмалы, полученные из разнообразных видов природного сырья; циклогексаамилозы; мальтоциклодекстрины; мальтозиды и т.п.). Однако подобные исследования наряду с ценными сведениями о составе и структуре рассматриваемых соединений не содержат систематической информации по количественным характеристикам их образования. В частности, имеющиеся данные по влиянию органических растворителей на процесс комплексообразования иода с амилозой не содержат констант, характеризующих закономерности этого процесса, хотя сведения по

структуре амилозы, имеющиеся в этих работах представляют большой интерес [11–13]. Ряд авторов [11, 12] отмечают изменение этой структуры при переходе от водных к неводным и смешанным растворителям, что влияет на возможность образования комплекса иод–амилоза. При этом авторы [13] подчеркивают, что в данном случае основными факторами, определяющими процесс комплексообразования, являются размеры молекулы неводного растворителя и ее дипольный момент.

Для анализа влияния неводной компоненты на состояние молекулы амилозы в растворе нами выбран диметилсульфоксид, являющийся наряду с иодом биологически активным препаратом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие реагенты: иод металлический (дважды возогнанный), иодид калия (дважды перекристаллизованный из водных растворов), диметилсульфоксид (дважды перегнанный под вакуумом), растворимый крахмал (амилоза) ГУ-26388-025-00334735-96. Средняя молекулярная масса амилозы, определенная вискозиметрически по методике [14], составила 26500. Отсутствие в растворимом крахмале амилопектина подтверждено спектральным исследованием комплекса реагента с иодом (в спектре наблюдается максимум поглощения при $\lambda = 610\text{--}620$ нм, что согласно литературным данным [15] соответствует комплексу амилоза–иод, в то время как максимум поглощения при $\lambda = 575\text{--}580$ нм, отвечающий комплексу иода с амилопектином, отсутствует).

Константы устойчивости ($\lg K$) трииодидных комплексов в зависимости от концентрации (в расчете на номер) водных растворов амилозы, молярная шкала

c_{Am}	$\lg K$			
	288.15 K	298.15 K	308.15 K	313.15 K
0.0000	2.93	2.86 (3.42)	2.88	2.84
0.0003	2.96	2.97	2.87	2.87
0.0009	3.09	3.06	2.97	2.88
0.0018	3.25	3.20	3.05	3.03
0.0024	3.38	3.32 (3.40)	3.09	3.06
0.0036	3.54	3.43	3.24	3.25
0.0048	3.72	3.49 (3.44)	3.34	3.36
0.0072	3.88	3.63	3.49	3.38
0.0096	4.00	3.62 (3.65)	3.59	3.50
0.0144	4.16	3.89 (3.80)	3.77	3.64
0.0168	4.27	4.08	3.93	3.74

Примечание. В скобках указаны значения $\lg K$ при $c_{DMCO} = 2.7$ моль/дм³; $\lg K = 2.87$ (водный раствор) [26].

Потенциометрические исследования и измерения растворимости иода проведены при 285.15, 298.15, 308.15 и 313.15 К. Константы устойчивости трииодидных комплексов определены по методу потенциометрического титрования. Измерения выполнены в герметичной термостатируемой с точностью ± 0.01 К ячейке посредством иономера И-130. Значения ЭДС (E) обратной цепи с переносом: $Ag/AgCl/KCl//$ раствор, Γ m_1 , I_2 m_2/Pt , измеряли с точностью ± 0.0001 В. Титрант – раствор ($I_2 + \Gamma$) с концентрациями: $m_1(\Gamma) = 1.49 \times 10^{-2}$ моль/дм³ и $m_2(I_2) = 2.97 \times 10^{-3}$ моль/дм³. Величина E определяется соотношением активностей окисленной и восстановленной форм иода по уравнению Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

С целью получения параметров уравнения Нернста, а именно: стандартного электродного потенциала (E°) и нернстовского наклона $b = RT/zF$, провели калибровку электродной системы посредством титрования аликвоты раствора иодида с концентрацией $m_1(\Gamma) = 1.49 \times 10^{-2}$ моль/дм³ объемом $V = 14.91$ см³. Аналогично оттитровали исследуемый раствор амилозы с таким же содержанием иодида, как и в случае калибровки. Шаг титрования составил от 0.5 до 2 см³. Максимальный объем добавленного титранта достиг 14 см³. Время установления равновесия составило 2–3 мин [14].

Константы устойчивости вычислены с помощью программы PHMETR [16, 17]. Для расчета использована матрица стехиометрических коэффициентов компонентов реакции (1), при этом приближение константы равновесия $K = [I_3^-]/[I_2][\Gamma^-]$

составило $\lg K = 2.86$. В расчет принята вся полученная кривая титрования, причем наиболее информативный ее участок – область перегиба изучен подробнее путем уменьшения шага титрования. При обработке экспериментальных данных использованы общие концентрации m_1 и m_2 и величины $-\lg m_1$, рассчитанные с применением уравнения Нернста, по экспериментальным значениям E в каждой точке титрования с учетом параметров E° и b .

Растворимость иода в присутствии амилозы измерена методом изотермического насыщения с титриметрической индикацией. В качестве титранта использован раствор тиосульфата натрия. Погрешности при определении констант устойчивости трииодидов составили не более ± 0.02 единиц $\lg K$, а растворимости иода – ± 0.0002 моль/дм³.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных, представленных в таблице, видно, что с повышением концентрации амилозы (c_{Am}) константы устойчивости трииодидных комплексов ($\lg K$) возрастают. С одной стороны, увеличение c_{Am} в растворе приводит к более активному поглощению амилозой трииодид-иона, вследствие чего равновесие (1) смещается вправо. С другой стороны, с возрастанием концентрации амилозы ее гидратация, вследствие большой длины молекулы, усиливается значительно существеннее, чем иода и иодида. Это приводит к ослаблению гидратации I_2 и Γ^- , а следовательно, способствует их взаимодействию. Оба этих процесса приводят к увеличению устойчивости I_3^- , что подтверждается полученными нами результатами.

Наряду с этим, нами показано, что при понижении температуры константы устойчивости трииодидных комплексов увеличиваются (таблица). Следовательно, устойчивость комплекса иод-амилоза также растет, что подтверждается литературными данными [18–20].

Для изучения влияния неводной компоненты – диметилсульфоксида (ДМСО) на процесс связывания иода с амилозой варьировалась концентрация амилозы при постоянном содержании ДМСО и концентрация ДМСО при фиксированном количестве амилозы. Во-первых, как известно из литературных данных [21], увеличение доли ДМСО в смешанном растворителе вода–ДМСО ($T = 298$ К) вызывает увеличение константы устойчивости I_3^- , что связано с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя:

c_{DMCO} , моль/дм ³	2.35	4.69	7.04
$\lg K$	3.17	3.59	4.08

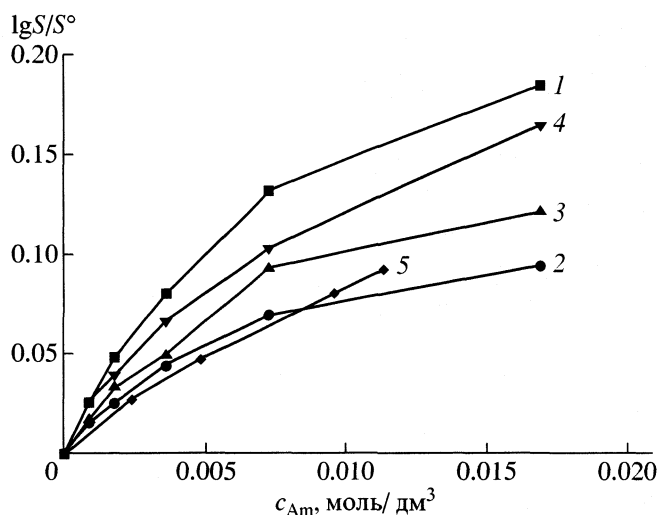


Рис. 1. Зависимость $\lg(S/S^\circ)$ от концентрации амилозы (в расчете на мономер) при $T = 288.15$ (1), 298.15 (2), 308.15 (3), 313.15 (4), 298.15 К (ДМСО) (5): S – растворимость иода в водных растворах амилозы, S° – растворимость иода в отсутствии амилозы, $c_{\text{ДМСО}} = 2.7$ моль/дм³, молярная шкала.

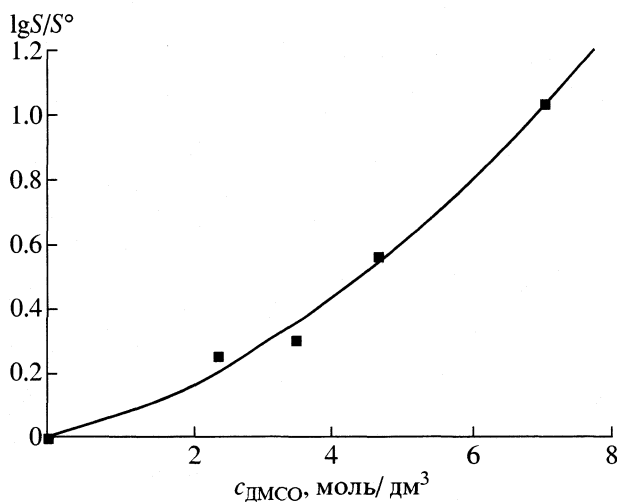


Рис. 2. Зависимость $\lg(S/S^\circ)$ от концентрации ДМСО: S – растворимость иода в водных растворах диметилсульфоксида с добавками амилозы, S° – растворимость иода в отсутствии ДМСО, $c_{\text{Am}} = 0.0048$ моль/дм³ (в расчете на мономер), $T = 298.15$ К, молярная шкала.

Во-вторых, молекулы ДМСО в водном растворе амилозы, не содержащем триодид-ионов, сольватируют ее разупорядоченную спираль путем вхождения в свободное пространство между витками, вытесняя молекулы воды. Молекулы ДМСО, находящиеся в спирали, способствуют стабилизации ее разупорядоченной структуры, препятствуя образованию комплекса иод-амилоза с полииодной цепочкой внутри [13]; происходит вытеснение I_3^- из амилозной спирали, что приводит к уменьшению устойчивости триодид-иона. Константы устойчивости ($\lg K$) триодидных комплексов в зависимости от концентрации водных растворов диметилсульфоксида при 298.15 К, $c_{\text{Am}} = 0.0048$ моль/дм³, в расчете на мономер (молярная шкала) приведены ниже:

$c_{\text{ДМСО}}$	0.00	2.35	3.52	4.69	7.04
$\lg K$	3.49	3.45	3.53	3.65	4.06

Результаты эксперимента показали (см. выше), что при изменении концентрации ДМСО от 0 до 2.35 моль/дм³ фактор уменьшения диэлектрической проницаемости растворителя и фактор перехода структуры амилозы в более жесткую компенсируют друг друга, а незначительное уменьшение $\lg K$ связано с погрешностью измеренных величин, а в области концентраций диметилсульфоксида выше 2.35 моль/дм³ превалирует первый фактор.

В литературе существуют различные взгляды на природу полииодной цепочки внутри спирали

амилозы. Ряд исследователей полагают, что полииодная цепь состоит из последовательно связанных молекул иода [22], в то время как другие считают, что ее элементарным звеном является триодид-ион [23, 24]. Исходя из полученных в потенциометрических исследованиях закономерностей, мы предполагаем, что при соотношении концентраций иода и иодида (1 : 5) равновесие (1) сдвигается вправо и в реакцию с амилозой вступает I_3^- .

Для более полного представления картины взаимодействий в рассматриваемых системах и структуры частиц иода, реагирующих с амилозой, методом изотермического насыщения нами исследована растворимость иода в присутствии амилозы различной концентрации в интервале температур, а также в смешанном растворителе H_2O –ДМСО. Экспериментальные зависимости представлены на рис. 1, 2. Следует отметить, что полученный нами параметр растворимости иода в водном растворе ($T = 298.15$ К) в отсутствие амилозы и ДМСО ($S^\circ = 1.332 \times 10^{-3}$ моль/дм³) близок к литературному (1.34 моль/дм³) [25].

При увеличении концентрации амилозы растворимость иода возрастает, что указывает на образование комплекса I_2 –Am. Следует отметить, что в водных растворах иода имеет место реакция гидролиза: $I_2 + H_2O = HI + HIO$, которая служит источником иодид-ионов. Следовательно, I^- может вступать в реакцию с I_2 с образованием I_3^- , а ионы I_3^- – в комплекс с амилозой. Однако константа гидролиза иода невелика, и реакция (1) протекает в малой степени. Значит в отсутствие

достаточной концентрации иодид-ионов во взаимодействии с амилозой вступает I_2 .

Рассмотрим температурную зависимость $\lg S/S^\circ$ от c_{Am} . Из рис. 1 видно, что с ростом температуры в интервале от 298.15 до 313.15 К растворимость иода увеличивается, но для 285.15 К наблюдается инверсия зависимости, которая может быть интерпретирована с позиций наличия двух вкладов в величину растворимости. Во-первых, это объясняется представлениями теории растворимости, в соответствии с которыми при возрастании температуры растворимость растёт. Во-вторых, согласно литературным данным [19–21] с ростом температуры комплекс иод–амилоза разрушается. Нами показано, что с повышением концентрации амилозы в растворе при $T = 288.15$ К превалирует второй фактор.

Зависимости $\lg S/S^\circ$ от c_{Am} в присутствии ДМСО с фиксированной концентрацией и в отсутствие ДМСО при 298.15 К (рис. 1) имеют сходный характер. Это может быть объяснено взаимной компенсацией двух вкладов. С одной стороны, с увеличением содержания ДМСО в растворе растворимость иода возрастает (рис. 2), что вызывает увеличение концентрации I_2 и благоприятствует процессу комплексообразования амилоза–иод. С другой стороны, как отмечалось выше, диметилсульфоксид сдерживает протекание этого процесса.

Таким образом, для получения информации о взаимодействиях в рассматриваемых системах и о структуре частиц иода, реагирующих с амилозой, определены константы устойчивости трииодидных комплексов в присутствии амилозы и параметры растворимости иода в водных и водно-диметилсульфоксидных растворах. Проведенные нами исследования показали, что комплекс амилоза–иод может образовываться как при добавлении I^- в раствор, так и без него; причем, в первом случае цепочка внутри спирали амилозы состоит из трииодид-ионов, а во втором – из молекул I_2 .

Реакция образования трииодидных комплексов в растворах амилозы может служить моделью для исследования особенностей протекания процесса комплексообразования иода с амилозой и с другими сахарами в водных и водно-органических растворителях. Кроме этого, данная модель применима в многокомпонентных системах, содержащих электролиты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zwick M. // J. Polym. Sci. 1966. Part A–1. № 4. P. 1642.
2. Лебедев В.Н., Дистлер Г.Н., Кортукова Е.И. // Высокомолекуляр. соединения. 1968. Т. 10. С. 316.
3. Bolewska K., Vchman G. // Pr. Komis. farm. PTPN. 1970. V. 8. P. 17.
4. Yokota T. // Macromolekul. Chem. Rapid. Commun. 1986. V. 7. P. 249.
5. Pritchard J., Akintola P. // Talanta. 1972. V. 19. P. 877.
6. Oishi Y. // Polym. J. 1986. V. 18. P. 307.
7. Oishi Y. // Ibid. 1987. V. 19. P. 1261.
8. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. Комплексообразование в неводных растворах. М.: Наука, 1989. 320 с.
9. Луня А., Чубар Б. Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии / Под ред. А.Е. Шиловой. М.: Мир, 1991. 376 с.
10. Крестов Г.А. // Журн. всеос. хим. общества. 1991. Т. 36. № 6. С. 739.
11. Ono S., Watanabe T., Ogawa K., Okazaki N. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1965. V. 38. № 4. P. 643.
12. Langford T., Swafford W. // Drug Standarts. 1960. V. 28. № 6. P. 151.
13. Smith W., Smith Jr., Garry // Carbohydr. Res. 1969. V. 10. № 4. P. 598.
14. Рухтер М., Аугустат З., Ширбаум Ф. Избранные методы исследования крахмала. М.: Пищевая промышленность, 1975. С. 131.
15. Thorn W., Mohazzeb S. // Starke. 1990. V. 42. № 12. P. 455.
16. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
17. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
18. Fonslick J., Khan A. // J. Polym. Sci. A. 1989. V. 27. № 12. P. 4161.
19. Hollo J., Szejtli S. // Starke. 1957. V. 9. № 6. S. 109.
20. Akabane M. // Chem. Educ. 1987. V. 35. № 5. P. 473.
21. Courtot-Compes J.C., Madec C. // Bull. Soc. Chim. France. 1971. № 12. P. 4626.
22. Calabrese V., Khan A. // J. Polym. Sci. A. 1999. V. 37. P. 2711.
23. Tetsuo O. // Chem. Educ. 1990. V. 38. № 5. P. 578.
24. Handa T., Yajima H. // Biopolymers. 1980. V. 19. P. 723.
25. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений. М.: Наука, 1976. 398 с.
26. Palmer D., Ramette R., Mesmer R. // J. Sol. Chem. 1984. V. 13. № 9. P. 673.

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СВОЙСТВ ПРОТОННЫХ КОМПЛЕКСОВ H_5O_2^+ И H_9O_4^+ В ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2002 г. А. А. Тулуб

Отдел физики Лейденского университета, Нидерланды

E-mail clarisse@svs.ru

Поступила в редакцию 09.01.2002 г.

При помощи неэмпирического метода молекулярной динамики (МД) изучено поведение катионных комплексов H_5O_2^+ и H_9O_4^+ в триплетном состоянии. Расчеты выполнены для изолированных комплексов (газовая фаза) и в объеме из 32, 64 и 128 молекул воды, имитирующих поведение реального раствора. Отмечено, что в случае изолированных комплексов наблюдаются три ступени процесса, отвечающие промежуточным и конечным продуктам распада комплексов; в растворе эти ступени сглажены. Установлено, что находясь в триплетном состоянии, H_5O_2^+ и H_9O_4^+ комплексы претерпевают значительные структурные изменения, сопровождающиеся на конечном этапе элиминированием атома водорода; в случае H_5O_2^+ атом водорода выталкивается из центральной области объема воды, в то время как в случае H_9O_4^+ выталкивание атома водорода происходит из молекулы воды, находящейся на поверхности объема. Показано, что скорость элиминирования атома водорода уменьшается с увеличением объема воды, окружающего катион.

Более двухсот лет назад Грётус [1] предпринял попытку объяснить высокую подвижность протона в воде посредством образования короткоживущего иона гидроксония (H_3O^+), способного быть донором протона для молекул воды окружения. Образующийся в результате перескока протона новый ион гидроксония в свою очередь отдает избыточный протон другой молекуле воды. Поскольку энергетический барьер для протонного перехода невелик (по некоторым оценкам он составляет величину $kT \cong 0.59$ ккал/моль [2]), протонный транспорт при $\sim 20^\circ\text{C}$ может длиться бесконечно. С момента появления интерес к изучению механизма протонной диффузии в воде, органических и смешанных растворах типа “вода в масле”/“масло в воде”, к числу которых относятся растворы белков, отнюдь не уменьшился, а продолжает неуклонно расти [2–11].

Процесс протонной диффузии/транспорта в водной среде тесно связан с образованием и разрушением водородных связей, формируемых между избыточным протоном и окружающими его молекулами воды первой и второй координационной сферы [3]. Недавно выполненные расчеты на основе квазиклассического и классического приближения указывают на достаточно сложное поведение гидратированного протона в водной среде [2]. Протон перемещается в воде,

постоянно образуя две предельные структуры, H_9O_4^+ и H_5O_2^+ , которые в свое время были предложены Эйгеном [12] и Цунделем [13]. Комплексы заметно отличаются по характеру окружения молекулами воды. По сути дела, эйгеновский комплекс представляет собой не что иное как ион гидроксония (H_3O^+), связанный тремя водородными связями с молекулами воды первой координационной сферы. Комплекс Цунделя связан с окружением четырьмя водородными связями. Оба комплекса в значительной степени иллюзорны. Интерес к их изучению в качестве виртуальных переносчиков энергии обусловлен необычным поведением катионов в возбужденных состояниях. Образовавшись в растворе, катионы способны к взаимопревращению, которое предполагает перегруппировку и перезарядку больших по объему водных кластеров [12, 14–16].

Предыдущие исследования протонного переноса в воде касались изучения синглетных процессов, когда донор и акцептор протона находятся в синглетном состоянии [17, 18]. Возбужденные триплетные состояния протонных комплексов в воде остаются практически неизученными. Для образования триплетных состояний необходим внешний источник воздействия высокой энергии (лазерный импульс, γ -облучение) [8]. В работах последних лет отмечена возможность пересечения энергии

Таблица 1. Длины связей (r , Å) в катионах H_5O_2^+ и H_9O_4^+ согласно данным неэмпирического МД-расчета. Триплетные состояния I–III соответствуют 0 (франк-кондоновское возбуждение), 0.1 (H_5O_2^+), 0.125 (H_9O_4^+), 0.2 (H_5O_2^+), 0.250 (H_9O_4^+) пс; $T = 300$ К

Связь	I	II	III
H_5O_2^+			
O3–H4	1.200	1.041	0.953
O3–H1	0.967	0.983	0.960
O3–H2	0.967	1.384	2.956
O6–H4	1.200	1.481	2.823
O6–H5	0.967	0.927	0.956
O6–H7	0.967	0.941	0.957
H_9O_4^+			
O3–H1	1.039	0.968	0.964
O3–H2	1.039	0.965	0.968
O3–H4	1.039	0.966	0.965
O6–H4	1.780	2.081	2.172
O6–H5	0.940	0.942	0.940
O6–H7	0.940	0.940	0.938
O9–H2	1.780	2.113	2.236
O9–H10	0.940	0.938	0.938
O9–H8	0.940	0.940	0.940
O12–H1	1.780	2.475	2.598
O12–H11	0.940	0.955	0.926
O12–H13	0.940	1.181	2.729

синглетных и триплетных состояний в больших молекулярных ансамблях; в частности, это касается отдельных кластеров ДНК, белков и полимеров органической природы [19]. В результате пересечения состояний реакции могут идти по синглетному и триплетному каналам [20]. Течение реакции по разным каналам часто связано с образованием различных носителей энергии [21].

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

В [2] проведено модельное изучение поведения протона в объеме из 32 молекул воды. Расчеты основаны на методе молекулярной динамики (МД) в приближении Кар–Паринелло [22, 23], интересным для исследователей своей простотой.

К сожалению, этот метод непригоден для изучения поведения частиц в возбужденных квантовых состояниях. Стремительно развивающиеся методы функционала плотности [24] находятся лишь на подступах к нахождению адекватного набора параметров для описания транспорта протона и атома водорода [25, 26]. Отсутствие надежного квазиэмпирического подхода послужило толчком к использованию в настоящих расчетах ставшего уже привычным неэмпирического метода МД [27]. Расчеты выполнены с использованием пакета программ “NWCHEM 3.3 plus” [28] на компьютерах серии “Compaq alpha workstation” в приближении MP6/FULL 6-31G**/RHF/UHF [29]. В каждом МД-расчете в качестве внешнего параметра использовали температуру $T = 300$ К. Разогрев предварительно холодной системы (0 К) осуществляли пошагово с интервалом 10 К. Полный период нагрева составлял 1 пс [27]. В неэмпирическом методе МД этот период считается достаточным для того, чтобы растворенный комплекс (H_5O_2^+ или H_9O_4^+) и окружающий раствор пришли в равновесие по набору квантовых и классических параметров [30–32].

Растворитель имитировали объемом воды (periodic box), составленном из 32, 64 и 128 молекул, окружающих эйгеновский или цунделевский комплекс. Начальная геометрия H_5O_4^+ и H_5O_2^+ соответствовала предложенной ранее [5, 33]. Начальные расстояния R и углы ϕ между катионом и окружением внутри объема растворителя отвечали следующим значениям: $R_{\text{OO}} \leq 3.60$ Å, $R_{\text{OH}} \leq 2.45$ Å, $\phi_{\text{ONO}} \leq 45^\circ$, где R_{OO} – расстояние между атомами кислорода, R_{OH} – расстояние между атомом кислорода и атомом водорода, ϕ_{ONO} – угол между двумя атомами кислорода и атомом водорода между ними. С учетом указанных ограничений систему из 32, 64 и 128 молекул воды и соответствующим катионом (H_5O_2^+ или H_9O_4^+) в центре считали свободной в ходе МД-расчета, временной интервал которого составлял 70 пс.

Анализ заселенностей орбиталей и последующий расчет эффективных атомных зарядов выполняли в соответствии с методом ортогонализации Лёвдина [34]. Этот метод приводит к более правдоподобным результатам в сравнении с анализом заселенностей по Малликену [35].

Перевод цунделевского и эйгеновского комплексов в триплетное состояние осуществляли путем франк-кондоновского возбуждения катиона, находящегося в синглетном состоянии с геометрией, отвечающей равновесной конфигурации и

минимальному значению полной энергии, табл. 1, 2(I). После возбуждения, которое считали за начало МД-расчета ($t = 0$), изучали эволюцию катионов во времени.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА КАТИОНОВ $H_5O_2^+$ И $H_9O_4^+$ В ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ (ГАЗОВАЯ ФАЗА)

МД-расчеты катионов $H_5O_2^+$ и $H_9O_4^+$ в триплетном состоянии указывают на существование трех ярко выраженных ступеней процесса, которые в дальнейшем обозначены соответственно (I), (II) и (III). Эти ступени отчетливо видны на зависимости полной энергии от времени, рис. 1а, б. Продолжительность (I), Δt_1 , составляет 0.052 пс для $H_5O_2^+$ и 0.075 пс – для $H_9O_4^+$. Период (I) заканчивается резким снижением (переход I \rightarrow II полной энергии $\Delta E_{I-II}(tot) = -6.25$ ккал/моль для $H_5O_2^+$ и -12.21 ккал/моль – для $H_9O_4^+$). Второй период Δt_2 составляет 0.045 пс для $H_5O_2^+$ и 0.068 пс – для $H_9O_4^+$. Он заканчивается понижением полной энергии: $\Delta E_{II-III}(tot) = -11.12$ ккал/моль для $H_5O_2^+$ и -8.59 ккал/моль – для $H_9O_4^+$. Переход II \rightarrow III имеет квазиэкспоненциальный характер. В области $t > 0.2$ пс ($H_5O_2^+$) и $t > 0.25$ пс ($H_9O_4^+$) значение энергии на зависимости $\Delta E_{II-III}(tot)-t$ практически не меняется, рис. 1а, б. Третий период отвечает последней ступени МД-расчета.

С определенными оговорками каждый из рассмотренных периодов может быть приписан переходному состоянию с определенной структурой катиона. Так, триплетное состояние I отвечает практически неискаженной начальной геометрии катиона (рис. 2а, рис. 3а, табл. 1, 2) с незначительным перераспределением возбуждения по связям. Это перераспределение возникает в ответ на изменения в первоначальном распределении электронной плотности (ЭП) при возбуждении, табл. 3(II). Изменения в распределении ЭП затрагивают практически каждый атом, однако они наиболее значительны в случае цунделевского катиона и фрагмента H11–O12–H13 в эйгеновском катионе, табл. 3. Триплетное состояние I крайне неравновесно, поэтому система стремится понизить свою энергию.

В случае цунделевского катиона переход I \rightarrow II главным образом обусловлен отталкиванием положительно заряженных атомов O6 и H4, а также притяжением противоположно заряженных атомов O3 и H4, табл. 3. Будучи запертым между двумя атомами кислорода (табл. 1, 2), атом H4 смещается по направлению к O3. Это смещение приводит к увеличению расстояния $r[O6-H4]$ и

Таблица 2. Межатомные углы (град) в катионах $H_5O_2^+$ и $H_9O_4^+$ согласно данным неэмпирического МД-расчета (условия см. табл. 1)

Угол	I	II	III
$H_5O_2^+$			
H2–O3–H4	106.48	127.08	78.35
O3–H4–O6	169.02	172.38	149.89
H4–O6–H7	123.84	124.21	97.10
H5–O6–H7	110.01	116.79	110.02
H1–O3–H4	128.08	105.97	103.13
H2–O3–H1	110.01	126.89	84.12
$H_9O_4^+$			
H1–O3–H4	120	119	117.36
H1–O3–H2	120	121	119.28
H1–O3–H4	120	120	123.36
O3–H4–O6	180	177.5	164.99
O3–H2–O9	180	177.2	162.36
O3–H1–O12	180	177.09	146.09
H5–O6–H7	105	107.90	106.01
H8–O9–H10	105	108.07	105.57
H11–O12–H13	105	138.23	80.02

уменьшению $r[O3-H4]$, табл. 1 (II). Образующаяся структура состоит из двух соединенных (H4)-мостиком кластеров H_3O^+ и OH_2 ; при этом в каждом из кластеров имеет место незначительное изменение в значениях длин связей и углов, табл. 1, 2 (II).

Для эйгеновского катиона промежуточная структура II образуется в результате отталкивания трех молекул воды (H11–O12–H13, H8–O9–H10, H7–O6–H5) от протонированного фрагмента H2(H1)–O3–H4. Расстояния O12–H1, O6–H4 и O9–H2 оказываются большими (табл. 1 (II)) по сравнению с начальными, табл. 1 (I). Отмеченные структурные изменения сопровождаются незначительными изменениями в длинах связей и углов в каждой из молекул воды. Отметим отдельно незначительное увеличение расстояния $r[O12-H13]$ в фрагменте H11–O12–H13.

Причина перехода II \rightarrow III и связанное с ним понижение энергии обусловлены элиминировани-

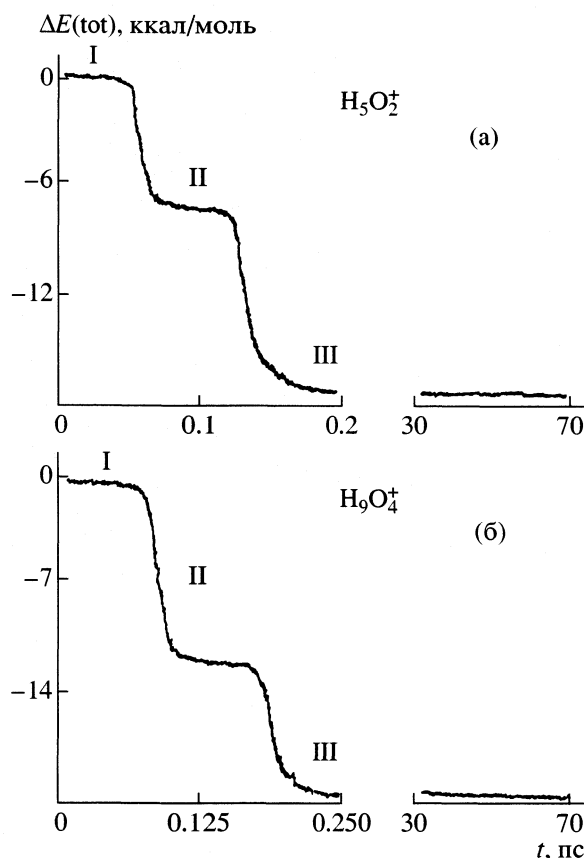
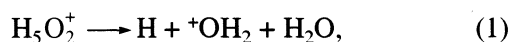


Рис. 1. Зависимости изменения полной энергии цунделевского (а) и эйгеновского (б) катионов (триплетное состояние) от времени согласно данным неэмпирического МД-расчета.

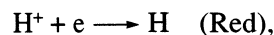
ем атома водорода (нулевые заряды на атоме Н4 (H₅O₂⁺) и Н13 (H₉O₄⁺), табл. 1, 2(III)) из катионных комплексов. В табл. 1(III) показано, что расстояния $r[\text{O3}-\text{H2}]$ (H₅O₂⁺) и $r[\text{O12}-\text{H13}]$ (H₉O₄⁺) заметно увеличены по сравнению с начальными, табл. 1 (I, II). Как отмечалось ранее, дальнейшее выталкивание атома водорода из комплекса практически не сказывается на изменении энергии, рис. 1а, б. Различие в значении полной энергии $\Delta E_{3-\infty}(\text{tot})$ составляет 0.74 (H₅O₂⁺) и 0.86 (H₉O₄⁺) ккал/моль (здесь \propto соответствует $t = 70$ пс). За период времени $\Delta t = (0.2 - t')$ пс (H₅O₂⁺) и $\Delta t = (0.25 - t')$ пс (H₉O₄⁺), где $t' = 0.75$ пс, атом водорода оказывается вытолкнутым относительно О3 (H₅O₂⁺) и О12 (H₉O₄⁺) на расстояние 7.28 (H₅O₂⁺) и 6.89 Å (H₉O₄⁺), что соответствует его полному элиминированию из комплекса. В последней точке расчета ($t = 70$ пс) расстояние между атомом водорода и кислорода равно 20.1 (H₅O₂⁺) и 19.7 Å (H₉O₄⁺).

На рис. 2 и рис. 3 показаны структурные изменения, которые претерпевают цунделевский и эйгеновский катионные комплексы в моменты времени, отвечающие триплетным состояниям (I), (II), (III); распределение спиновой плотности, характерное для сформировавшейся геометрии комплекса. Когда H₅O₂⁺ находится в состоянии I, распределение спиновой плотности охватывает все атомы и связи за исключением Н5 и Н7. В состоянии II спиновая плотность локализована в области, включающей атомы О3 и Н2. Когда атом водорода оказывается вытолкнутым из комплекса, спиновая плотность концентрируется на атомах Н2 и О6 фрагмента Н7-О6-Н5. В случае катиона H₉O₄⁺ спиновая плотность главным образом сосредоточена на фрагменте воды Н11-О12-Н13 (состояние I, II). После элиминирования атома водорода спиновая плотность локализуется на атомах Н13 и О12 (состояние III).

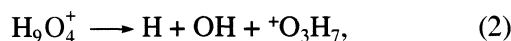
Полученные результаты позволяют предположить существование двух наборов окислительно-восстановительных (Ox-Red) реакций. В случае цунделевского комплекса имеет место реакция



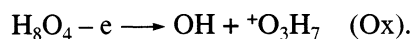
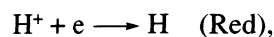
состоящая из двух полуреакций:



В случае эйгеновского комплекса имеет место реакция



включающая две полуреакции:



Основное отличие реакций (1) и (2) состоит в том, что цунделевский комплекс выталкивает атом водорода из положительно заряженного фрагмента H₃O⁺, в то время как эйгеновский комплекс выталкивает атом водорода из находящейся на периферии незаряженной молекулы воды. В случае эйгеновского комплекса отмеченный процесс вполне очевиден, поскольку единственный способ элиминирования атома водорода возможен только из внешнесферной молекулы воды; внутренний фрагмент ⁺[Н1(Н2)-О3-Н4] валентно насыщен. Характер движения атома водорода в катионных комплексах остается различным.

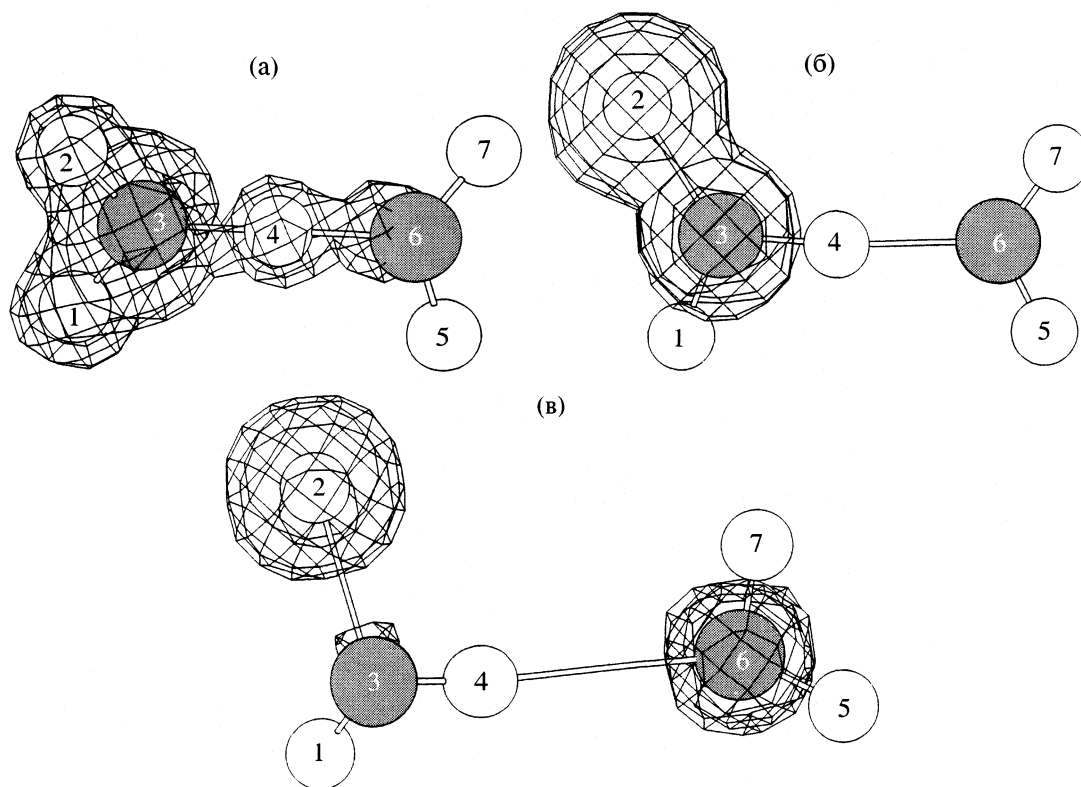


Рис. 2. Распределение спиновой плотности в цунделевском катионе (триплетное состояние) в различные периоды времени согласно данным неэмпирического МД-расчета: $t = 0$ (а), 0.1 (б), 0.2 пс (в).

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА КАТИОНОВ H_5O_2^+ И H_9O_4^+ В ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ В РАСТВОРЕ

Как было отмечено в разделе выше, водный раствор вокруг каждого из катионов моделировали присутствием 32, 64 и 128 молекул воды. Графики зависимости $\Delta E(\text{tot})-t$, отражающие поведение H_5O_2^+ и H_9O_4^+ в растворе (s), представлены на рис. 4. В отличие от динамики катионов в газовой фазе (рис. 1), их динамика в растворе не позволяет однозначно выявить областей стационарности и спадов энергии, которые могли бы быть приписаны определенному механизму эволюции той или иной структуры катиона. Лишь в центральной части графиков можно заметить слабо выраженные области переходов, отдаленно напоминающие те, которые были приписаны ранее образованию фрагментов внутри соответствующего катиона: $\{\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}\}$ (цунделевский катион), $\{\text{H}_3\text{O}^+ + \text{три молекулы воды}\}$ (эйгеновский катион), рис. 1 (II), табл. 1 (II). В хвостовой части графиков, как и в случае с катионами в газовой фазе, спад энергии имеет квазиэкспоненциальный характер с последующим выходом на плато, $t \geq 0.70$ пс.

Несмотря на отсутствие отчетливо выраженных ступеней процесса на зависимости $\Delta E(\text{tot})-t$

(это отсутствие является следствием суперпозиции угловых и связевых составляющих от большого числа молекул воды, заполняющих выделенный объем), прямой компьютерный мониторинг за динамикой сольватированных катионов указывает на существование двух следующих друг за другом процессов: вначале происходит разбегание окружения от H_3O^+ , а затем элиминирование атома водорода.

С увеличением объема растворителя (V) (числа молекул воды), окружающего катион, наблюдается смещение зависимости $\Delta E(\text{tot})-t$ в область больших значений t (рис. 4, кривые 1–3). Результат вполне прогнозируем, поскольку увеличение числа молекул воды неминуемо предполагает увеличение числа связевых и угловых переменных в рассматриваемой системе. Смещение в сторону больших t практически не сказывается на форме зависимости $\Delta E(\text{tot})-t$. Отметим, что различие в полной энергии цунделевского и эйгеновского сольватированных комплексов, $\Delta E(s) = \{E(\text{tot})[\text{H}_5\text{O}_2^+(s)] - E(\text{tot})[\text{H}_9\text{O}_4^+(s)]\}$, весьма незначительно и указывает на различие в значении полной энергии двух сольватированных катионов. В табл. 4 представлены значения $\Delta E(s)$ для $t = 0.70$ пс; МД-расчеты указывают на существование осцилляций энергии, которые не превышают

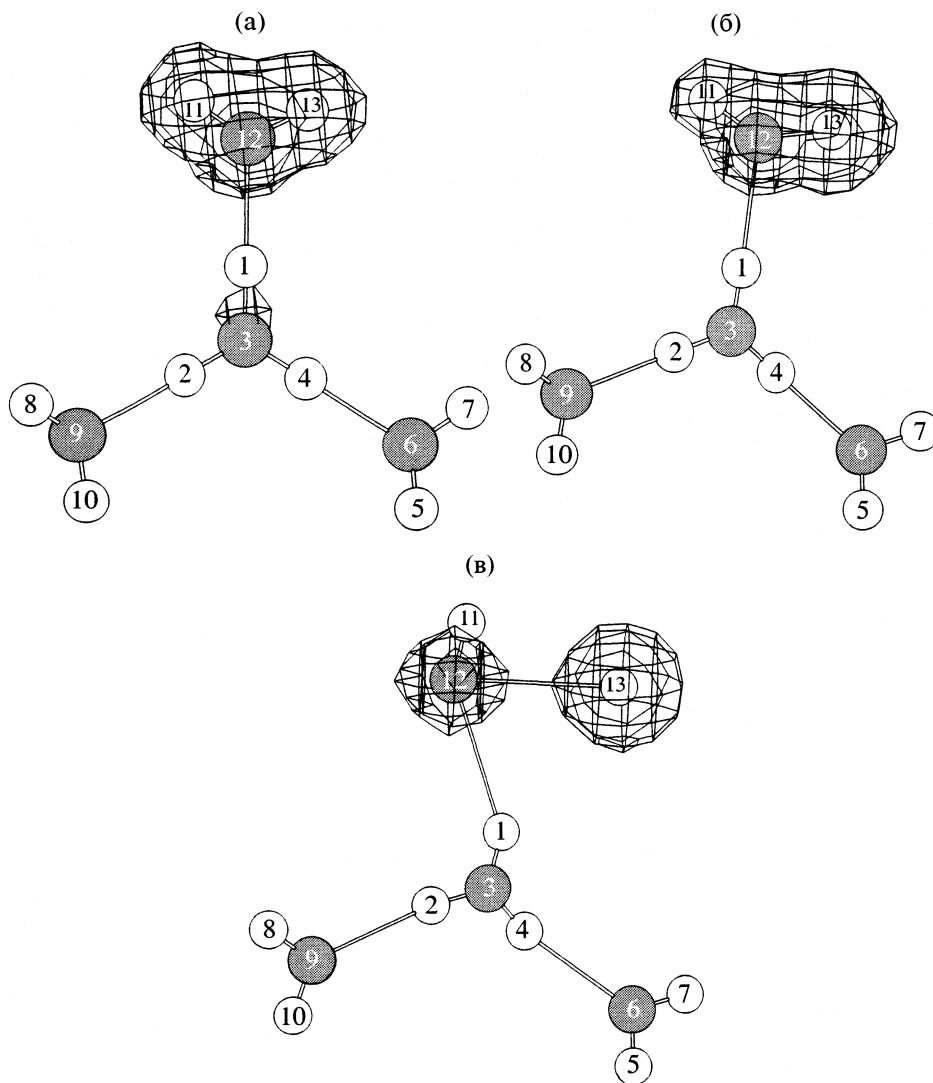


Рис. 3. Распределение спиновой плотности в эйгеновском катионе (триплетное состояние) в различные периоды времени согласно данным неэмпирического МД-расчета: $t = 0$ (а), 0.125 (б), 0.25 пс (в).

$\pm(0.35\text{--}0.65)$ ккал/моль. Осцилляции заметнее в области элиминирования атома водорода. По-видимому, это связано с угловыми и связевыми перегруппировками в объеме воды, которые сопровождаются появлением и разрушением водородных связей в процессе движения атома водорода. Из-за малости значения $\Delta E(s)$, которое соответствует величине теплового барьера для перескока протона или атома водорода между молекулами воды [2, 5, 7], переходы между цунделевским и эйгеновским катионами вполне вероятны, в особенности это касается расчетов с $V = 128$.

Увеличение объема растворителя ($V = 32, 64, 128$ молекул воды) приводит к уменьшению скорости элиминирования атома водорода. К сожалению, не представляется возможным непосредственно оценить эту скорость, поскольку процесс элиминирования непосредственно связан с други-

ми перегруппировками, имеющими место в объеме воды (см. выше). Опосредованно уменьшение скорости элиминирования можно оценить по убыли расстояния между атомом кислорода и элиминируемым атомом водорода, $r[\text{O3-H2}]$ в (H_5O_2^+) и $r[\text{O1-H13}]$ в (H_9O_4^+) , за один и тот же промежуток времени ($\Delta t = 0.70$ пс) с момента начала МД-расчета, табл. 4.

Особого интереса заслуживает следующий факт: в случае $\text{H}_5\text{O}_2^+(s)$ элиминирование атома водорода происходит в объеме растворителя (рис. 5а), в то время как в случае $\text{H}_9\text{O}_4^+(s)$ элиминирование происходит с поверхности (рис. 5б). Как и раньше (рис. 2, 3), на рис. 5 приведена карта распределения спиновой плотности. В случае $\text{H}_5\text{O}_2^+(s)$ спиновая плотность локализована на элиминируемом

атоме водорода H2 и атоме O1; напротив, в случае $H_9O_4^+(s)$ спиновая плотность локализована исключительно на атоме H13 (элиминируемый атом водорода) и атоме кислорода O1 молекулы воды, расположенной на поверхности. Будь то $H_5O_2^+(s)$ или $H_9O_4^+(s)$, атом кислорода, на котором концентрируется спиновая плотность, является наиболее удаленным от центра. Так, в случае $H_5O_2^+(s)$ наибольшее расстояние $r[O1-O3]$ составляет 12.195 Å, а в случае $H_9O_4^+(s)$ – 12.444 Å. Полученный результат не вызывает удивления, если учесть, что неспаренные спины предпочитают находиться друг от друга как можно дальше [36].

По-видимому, продуцирование атома водорода является особенностью катионных комплексов воды в триплетном состоянии. Это отчетливо прослеживается в комплексах $Mg(2+)$ с водными и смешанными водно-аминокислотными лигандами [37]. В случае, когда избыточный протон находится в воде (соответственно цунделевский или эйгеновский катионный комплекс), образование триплетного состояния у комплекса маловероятно без соответствующего притока энергии извне. Внешнее воздействие может, к примеру, осуществляться различными накопителями энергии, которыми изобилуют белки [38]. В этом случае состоящая из многих слоев слабкокислая оболочка воды вокруг белка [39] за короткий период времени ($\Delta t \sim 500$ фс) способна перейти в триплетное состояние. Моделирование поведения такой оболочки, состоящей из сотен молекул воды, адекватно рассмотренному в предыдущих разделах.

Число первоначально невозбужденных цунделевских/эйгеновских катионов, находящихся в нижнем синглетном состоянии, может быть достаточно большим в оболочке воды. В определенный момент времени, непосредственно предшествующий возбуждению, катионы распределены в объеме оболочки по некоторому закону. Кратковременное возбуждение воздействует на определенный катион. Это можно наблюдать по локализации спиновой плотности на одном из катионов, другие молекулы воды играют роль резервуара. При возбуждении катион переходит в триплетное состояние, эволюция которого в системе приводит к элиминированию атома водорода. Сигналы, которые поступают от центров белка, возбуждают оболочку случайным образом или детерминированно. Детерминированное возбуждение зависит от структуры белкового центра и механизма его работы. В результате возбуждения вокруг белка образуется некоторое распределение неспаренных спинов и зарядов. В случае цунделевского комплекса положительный заряд концентрируется на поверхности оболочки, в то время как в слу-

Таблица 3. Эффективные заряды на атомах q в катионах $H_5O_2^+$ и $H_9O_4^+$ согласно данным неэмпирического МД-расчета (в скобках приведены значения q для синглетных состояний; условия см. табл. 1)

Атом	I	II	III
$H_5O_2^+$			
O3	-0.196 (-0.811)	0.350	-0.301
H4	0.151 (0.620)	0.320	0.116
O6	0.412 (-0.922)	-0.383	0.379
H1	0.259 (0.570)	-0.059	0.185
H2	0.252 (0.556)	0.262	0.000
H5	0.065 (0.495)	0.265	0.312
H7	0.058 (0.493)	0.244	0.309
$H_9O_4^+$			
O3	-0.232 (-0.234)	-0.133	0.027
O9	-0.422 (-0.421)	-0.391	-0.397
O6	-0.427 (-0.426)	-0.394	-0.398
O12	0.207 (-0.429)	0.062	-0.158
H1	0.326 (0.377)	0.339	0.297
H2	0.372 (0.374)	0.360	0.324
H4	0.373 (0.374)	0.364	0.326
H5	0.234 (0.233)	0.210	0.202
H7	0.231 (0.230)	0.210	0.206
H8	0.233 (0.232)	0.211	0.208
H10	0.228 (0.227)	0.208	0.200
H11	-0.054 (0.235)	0.117	0.188
H13	-0.069 (0.229)	-0.162	-0.029

Таблица 4. Расстояние (R , Å) между атомом кислорода и элиминируемым атомом водорода для цунделевского и эйгеновского катиона в объеме растворителя (V) из 32, 64 и 128 молекул воды в момент времени $t = 0.70$ пс с начала МД-расчета, $T = 300^\circ K$

V	R		$\Delta E(s)$
	$r[O3-H2], H_5O_2^+(s)$	$r[O1-H13], H_9O_4^+(s)$	
32	6.94	6.74	1.78
64	4.79	4.68	1.05
128	2.35	2.12	0.58

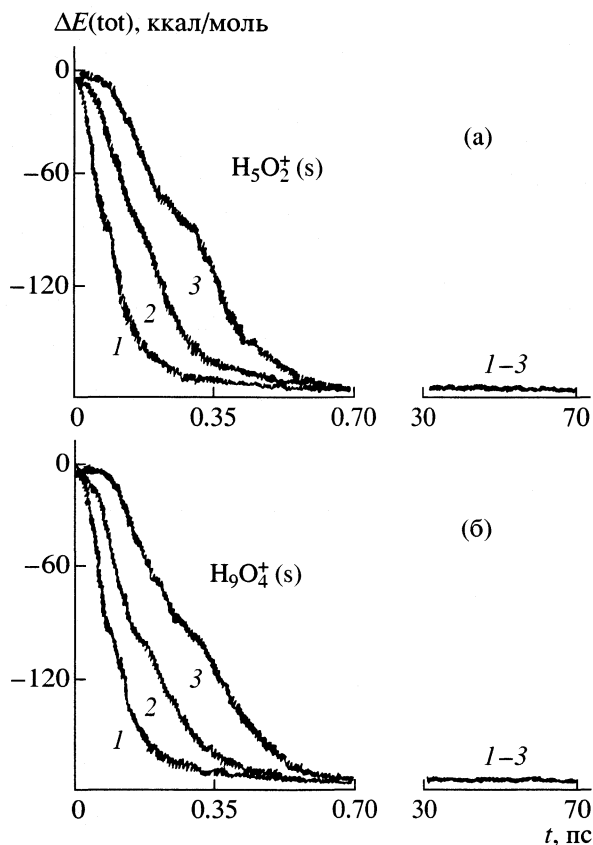


Рис. 4. Изменение полной энергии от времени согласно данным неэмпирического МД-расчета для цунделевского (а) и эйгеновского (б) катионов (триплетное состояние) в объеме из 32 (1), 64 (2) и 128 (3) молекул воды.

чае эйгеновского комплекса заряд концентрируется в объеме.

Наличие двухстадийного процесса, согласно которому вначале наблюдается разбегание молекул окружения от рассматриваемого центра (H_3O^+), а затем происходит элиминирование атома водорода, согласуется с ранее выдвинутой гипотезой о перемещении протона в объеме воды в соответствии с механизмом Моисея (Moses's mechanism) [3]. Название механизма основано на библейском сюжете, повествующем о том, как пророку Моисею удалось провести еврейский народ сквозь воды Красного моря, которые вначале расступились, а затем снова сомкнулись, после того как народ прошел по дну моря цел и невредим. Очевидно, в случае перемещения атома водорода моисеев механизм выражен ярче, чем в случае перемещения протона. В особенности это касается цунделевского комплекса, где атом водорода движется сквозь отверстие в среде из молекул воды, окружающего комплекс. Описанное явление было недавно подтверждено экспериментально [4].

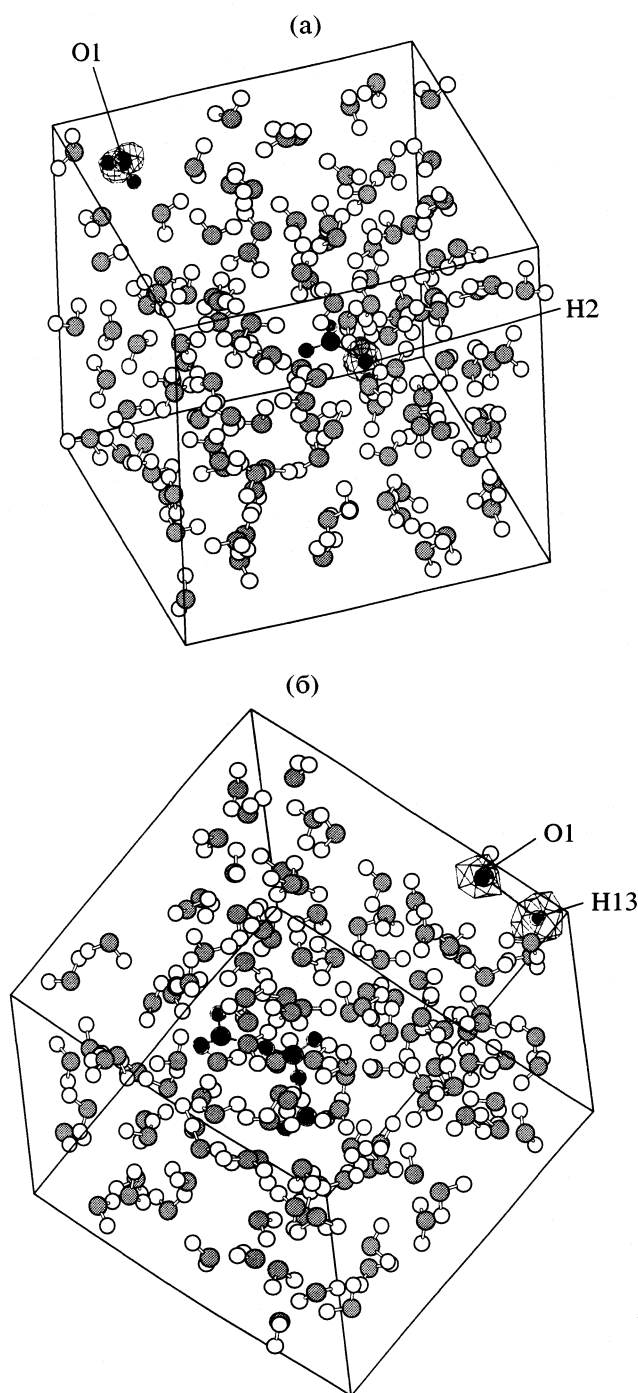


Рис. 5. Декомпозиция кластера из 128 молекул воды (триплетное состояние), в центре которого находится цунделевский (а) или эйгеновский (б) катион (выделены жирным). Указаны номера атомов (выделены жирным), на которых сконцентрирована спиновая плотность. Серые и белые кружки соответствуют атомам кислорода и водорода.

Автор выражает благодарность голландскому фонду поддержки исследований в области химии и физики, а также голландскому сообществу поддержки передовых достижений науки и немецкому

научно-исследовательскому объединению за обеспечение финансовой поддержки исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Grötthuis C.J.T.* // *Ann. Chim.* 1806. V. 58. № 1. P. 54.
2. *Marx D., Tuckerman M.E., Hutter J., Parrinello M.* // *Nature*. 1999. V. 397. № 18. P. 601.
3. *Day T.J.F., Schmitt U.W., Voth G.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 48. P. 12027.
4. *LaVerne J.A., Pimblott S.M.* // *J. Phys. Chem.* 2000. V. 104 A. № 44. P. 9820.
5. *Schmitt U.W., Voth G.A.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. № 20. P. 9361.
6. *Lill M.A., Helms V.* // *Ibid.* 2001. V. 114. № 3. P. 1125.
7. *Vuilleumier R., Borgis D.* // *Ibid.* 1999. V. 111. № 9. P. 4251.
8. *Di Giacomo F., Gianturco F.A., Raganelli F., Schneider F.* // *Ibid.* 1994. V. 101. № 5. P. 3952.
9. *Gianturco F.A., Raganelli F., di Giacomo F., Schneider F.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. № 1. P. 64.
10. *Пономарев О.А., Фесенко Е.Е.* // *Биофизика*. 2000. Т. 45. № 3. С. 389.
11. *Shevkunov S.V., Vegiri A.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. № 20. P. 9303.
12. *Wicke E., Eigen M.* // *Z. Phys. Chem.* 1954. B. 1. S. 515.
13. *Zundel G., Metzger H.* // *Ibid.* 1968. B. 58. S. 225.
14. *Пономарев О.А., Закирьянов Ф.К., Терпизов Е.Л.* // *Биофизика*. 2001. Т. 46. № 3. С. 402.
15. *Клеваник А.В.* // *Хим. физика*. 2000. Т. 19. № 9. С. 27.
16. *Клеваник А.В.* // Там же. 2000. Т. 19. № 10. P. 55.
17. *Soudackov A., Hammes-Schiffer S.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. № 10. P. 4672.
18. *Basilevsky M.V., Soudackov A.V., Voronin A.I.* // *Chem. Phys.* 1998. V. 235. № 3. P. 281.
19. *Tulub A.A.* Interaction mechanisms of antitumor platinum complexes with DNA and proteins. 1999. MIT Publ. 298 p.
20. *Zewail A.H.* // *J. Phys. Chem.* 2000. V. 104 A. № 24. P. 5660.
21. *Decornez H., Hammes-Schiffer S.* // *Ibid.* 2000. V. 104 A. № 41. P. 9370.
22. *Marx D., Parrinello M.* // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. № 11. P. 4077.
23. *Tuckerman M.E., Marx D., Klein M.L., Parrinello M.J.* // *Chem. Phys.* 1996. V. 104. № 14. P. 5579.
24. *Parr R.G., Yang W.* Density functional theory of atoms and molecules. Oxford Univ. Press. Oxford, 1989.
25. *Siegban P.E.M., Blomberg M.R.A., Crabtree R.H.* // *Theor. Chem. Acc.* 1997. V. 97. P. 289.
26. *Pavlov M., Siegban P.E.M., Sandstrom M.* // *J. Phys. Chem.* 1998. V. 102 A. № 1. P. 219.
27. *Ben-Num M., Quenneville J., Martinez T.J.* // *Ibid.* 2000. V. 104 A. № 22. P. 5161.
28. High Performance Computational Chemistry Group, NWCHEM. A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 3.3 plus, Pacific Northwest National Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, 1998.
29. *Yuan H., Cremer D.* // *J. Phys. Chem.* 2000. V. 104 A. № 32. P. 7678.
30. *Cheng H.-P., Krause J.L.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. № 20. P. 8461.
31. *Egorov S.A., Rabani E., Berne B.J.* // *J. Phys. Chem.* 1999. V. 103 B. № 50. P. 10978.
32. *Caratzoulas S., Schwartz S.D.* // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. № 7. P. 2910.
33. *Xie Y., Remington R.B., Schaeffer III H.F.* // *Ibid.* 1994. V. 101. № 6. P. 4878.
34. *Löwdin P.O.* // *Adv. Quant. Chem.* 1970. V. 5. P. 185.
35. *Mulliken R.S.* // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. P. 1833.
36. *Тернов И.М.* Введение в физику спина релятивистских частиц. М.: Изд-во МГУ, 1997. 240 с.
37. *Тулуб А.А., Стефанов В.Е.* // Докл. РАН. 2001. Т. 377. № 5. С. 705.
38. *Kjeldgaard M., Nyborg J., Clark B.F.C.* // *FASEB J.* 1996. V. 10. № 12. P. 1347.
39. *Bhattacharyya K., Bagchi B.* // *J. Phys. Chem.* 2000. V. 104 A. № 46. P. 10603.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.128

ПЕРОКСИДАЗНО-МИМЕТИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭТАНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2002 г. Л. М. Агамамедова*, М. Т. Аббасова*, Т. М. Нагиев**

Национальная академия наук Азербайджана

**Институт физиологии им. А.И. Караева, Баку*

***Институт теоретических проблем химической технологии им. акад. М.Ф. Нагиева, Баку*

E-mail: itpcht@itpcht.ab.az

Поступила в редакцию 15.01.2002 г.

На основе пероксидазного миметика сконструирован и исследован новый тип пероксидазного сенсора для определения очень низких концентраций этанола в водных растворах. Отмечена перспективность предлагаемого сенсора, позволяющего доступным и дешевым способом идентифицировать следовые концентрации этанола (порог чувствительности пероксидазного миметического сенсора составляет 10^{-6} мас. % этанола).

В настоящее время для качественного и количественного определения низших алифатических спиртов, в частности, смеси метанола с этанолом, широко используются ферментные и разработанные на их основе биосенсорные методы [1, 2]. Использование биосенсоров имеет ряд несомненных преимуществ: не требуется предварительного разделения компонентов анализируемой пробы; они обладают высокой селективностью, чувствительностью и экспрессностью, а также простотой аппаратного оформления и в ряде случаев относительной экономичностью используемых средств. Однако сенсоры на основе биологических объектов (ферменты, клетки, ткани, антитела, рецепторы, нуклеиновые кислоты и др.) имеют и существенные недостатки, как правило, ограничивающие их применение: высокая чувствительность к воздействию внешней среды, короткий срок работы, дороговизна, использование иногда сложных ферментных систем, многоступенчатость определения и др.

Опираясь на успехи в области имитационного катализа, можно синтезировать биомиметические аналоги соответствующих ферментов, использование которых в сенсорах позволит избавиться от многих указанных выше недостатков. Подобная работа была проделана в [3]: активная часть (рабочий элемент) каталазного сенсора была заменена на химические аналоги (биомиметики), что позволило сконструировать и исследовать физико-химические особенности каталазно-миметического сенсора. Полученный сенсор проявил высокую чувствительность к H_2O_2 (порог чувствительности 10^{-6} мас. %) и обеспечил воспроизводимость данных [4]. Эти исследования позволили продолжить

наши изыскания в области биомиметических сенсоров пероксидазного типа.

Как будет показано ниже, на примере модельной пероксидазной реакции окисления этилового спирта в ацетальдегид в электрохимическом режиме разработаны основные принципы функционирования пероксидазно-миметических сенсорных устройств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования по определению следов этанола в водных растворах проводили в электрохимической ячейке пероксидазно-миметического сенсора потенциометрического типа, состоящего из электрода сравнения (Ag/AgCl) и биомиметического электрода. Фоновым раствором служила бидистиллированная вода. Биомиметический электрод готовили склеиванием гемантисодержащего пероксидазного миметика с поверхностью алюминиевой фольги. В качестве склеивающего вещества использовали клей "Pattex" [3, 4].

Пероксидазный миметик, как и его ферментный аналог, состоит из двух частей: активной и несущей. Носитель представляет собой нейтральный активированный оксид алюминия, на который наносится активный центр – гематин с содержанием железа 8.6 мас. %, фирмы "Sigma" [5, 6]. Синтез биомиметика осуществляли по известной методике: гемин растворяли в водно-спиртовом растворе, состоящем из трех объемов спирта и одного объема воды и нескольких капель аммиака при pH 9 в сосуде с притертыми шлифами. Затем помещали туда навеску тонко измельченного Al_2O_3 (носитель) и с помощью качалки усиливали

процесс адсорбции. Количество адсорбированного на Al₂O₃ гематина определяли путем измерения оптической плотности раствора гематина до и после адсорбции.

Исследование пероксидазного миметического электрода осуществляли следующим образом: сначала измеряли потенциал бидистиллированной воды (фоновый раствор), затем добавляли необходимое количество C₂H₅OH и наблюдали изменение потенциала электрода. После этого в раствор помещали определенное количество H₂O₂ (окислитель) и наблюдали за изменением электрохимического потенциала. Потенциал электрохимической системы изменялся в результате протекающих в системе синхронных реакций – каталазной и пероксидазной. Изменение потенциала электрода измеряли вольтметром Ф4834.

Выбор электрода, как и в случае [3], определялся доступностью и дешевизной материала, а также его инертностью по отношению к H₂O₂. Все опыты проводили с использованием магнитной мешалки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Необходимость разработки экспресс-методов определения концентрации C₂H₅OH в водных растворах вытекает из требований, предъявляемых к качеству вино-водочных изделий. Как известно, от соотношения метилового и этилового спиртов зависят вкусовые и питьевые качества изделия. Другая, не менее важная сторона этого вопроса, связана с определением микроколичеств C₂H₅OH в водных средах различного происхождения.

Наши исследования посвящены разработке пероксидазного биомиметического сенсора для определения следовых количеств этилового спирта в различных растворах. На базе пероксидазных миметиков был разработан биомиметический сенсор, работающий в электрохимическом режиме и определена его пероксидазная активность. Во всех опытах реакционная среда представляла собой смесь микроколичеств пероксида водорода и этилового спирта в водной среде. Задача заключалась в том, чтобы изучить влияние соотношения H₂O₂ : C₂H₅OH на детектирующую способность биомиметического электрода.

В серии опытов концентрация этилового спирта изменялась (от 10⁻⁸ до 5 мас. %), а концентрация пероксида водорода сохранялась постоянной и равной 1 мас. %. Полученные результаты приведены на рис. 1, где для сравнения также дана кривая потенциала бидистиллированной воды. Поскольку электрохимическая реакционная среда, согласно [3, 4], обладает каталазной активностью, то на рис. 1 приводится также кривая изменения электрохимического потенциала 1%-ного водного раствора H₂O₂ в отсутствие C₂H₅OH.

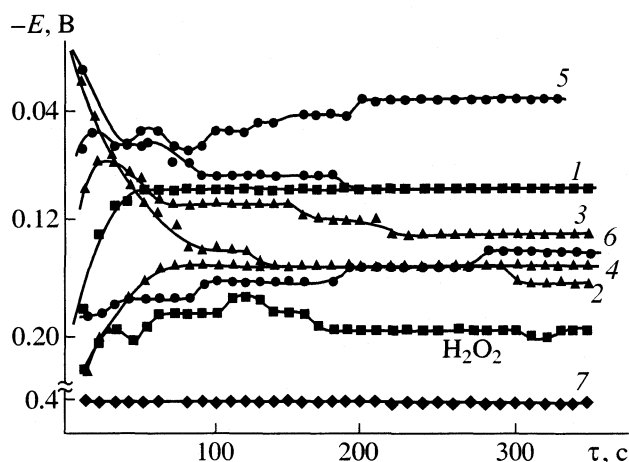
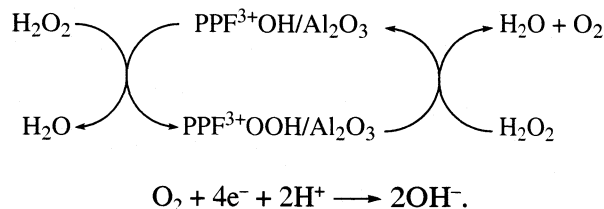


Рис. 1. Зависимости электрохимического потенциала от времени при 1 мас. % H₂O₂ и различных концентрациях C₂H₅OH: 1 – 5 × 10⁻⁶, 2 – 5 × 10⁻⁵, 3 – 5 × 10⁻⁴, 4 – 5 × 10⁻², 5 – 5 × 10⁻¹, 6 – 5 мас. %, 7 – бидистиллированная вода.

Как и следовало ожидать, согласно [3, 4] кривая электрохимического потенциала каталазной реакции по отношению к потенциалу воды сдвигается в положительную сторону. В результате в системе последовательно протекают каталазная и электрохимическая реакции, которые можно представить в следующем виде:



Для анализа кривых пероксидазной реакции необходимо было измерить электрохимический потенциал 1%-ного водного раствора этилового спирта. Его величина полностью совпадает с потенциалами бидистиллированной воды. Таким образом, водно-спиртовой раствор практически остается инертным по отношению к электроду. Пероксидазные кривые (рис. 1) изменения потенциала реакционной смеси C₂H₅OH + H₂O₂ в условиях, когда величина [H₂O₂] поддерживается постоянной (1 мас. %), а варьируется [C₂H₅OH] в пределах от 10⁻⁶ до 5 мас. %, показывают более значительный сдвиг потенциала в положительную сторону, чем каталазные кривые H₂O₂. Самое большое различие между потенциалами H₂O₂ и смеси C₂H₅OH + H₂O₂ наблюдается при τ = 10 с. Для 1%-ных растворов H₂O₂ и C₂H₅OH величина ΔE ≈ 0.2 В. В начальный период пероксидазной реакции практически во всех опытах измеряемые потенциалы имеют более высокое значение и по сравнению с наблюдаемым по мере протекания реакции. За-

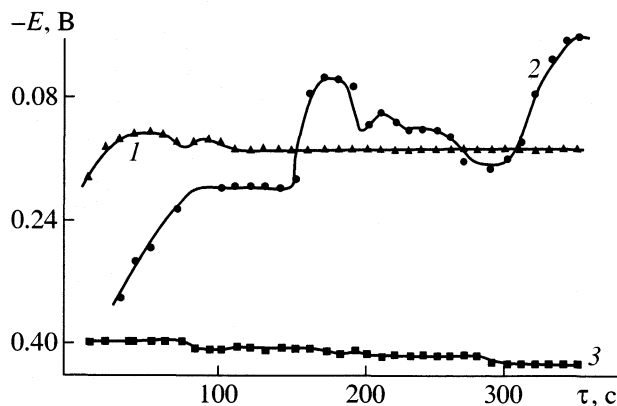


Рис. 2. Зависимости потенциала пероксидазного электрода от времени при 1 мас. % H_2O_2 и различных концентрациях продукта электрохимической реакции (CH_3CHO): 1 – 0.25, 2 – $0.25 \cdot 10^{-2}$, 3 – 0.025 мас. % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

метим, что потенциал смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ ни в одном случае не совпадал с потенциалом H_2O_2 и тем более не опускался ниже его. Отсюда следует очень важное заключение: в системе, несомненно, протекает реакция между $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и H_2O_2 , которая ответственна за повышение потенциала пероксидазной реакции, причем оно выше, чем для каталазной реакции. В отсутствие пероксидазной реакции наблюдаемый потенциал системы должен был совпасть с потенциалом каталазной реакции. Однако кривые пероксидазных потенциалов располагаются относительно друг друга таким образом, что можно обнаружить определенную периодичность в зависимости потенциалов пероксидазной реакции от низких концентраций $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Подобное расположение пероксидазных кривых может быть связано с несовершенством методики закрепления пероксидазного миметика на поверхности алюминиевого электрода. Вероятно, решить этот вопрос можно только в случае устранения возможных систематических ошибок, связанных с приготовлением биомиметического электрода.

Как известно, ацетальдегид в системе $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ может образовываться не только в результате пероксидазной реакции в присутствии катализатора, но и по монооксигеназному механизму. Для решения этого вопроса мы воспользовались стандартным методом идентификации пероксидазной реакции [7]. С этой целью в 1%-ный водный раствор H_2O_2 , содержащий навеску биомиметатора, добавляли индикатор тимолфталейн и по изменению окраски раствора от бесцветной до темно-синей идентифицировали пероксидазный механизм образования ацетальдегида.

Следующая серия экспериментов была посвящена изучению влияния на электрохимический

потенциал системы продукта пероксидазной реакции – ацетальдегида.

Из рис. 2 видно, что кривая 3 электрохимического потенциала ацетальдегида расположена ниже кривой потенциала воды и этилового спирта (ацетальдегид – неполярное вещество). Кривая 1 изменения потенциала реакционной смеси $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}_2$ расположена выше, чем для пероксида водорода, что свидетельствует о протекании (возможно, монооксигеназной) реакции между H_2O_2 и CH_3CHO , в результате которой образуется более полярное вещество (CH_3COOH).

Экспериментальные данные, приведенные на кривой 2 рис. 2, получены следующим образом: в реакционную смесь $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO}$ при $\tau = 130$ с вводили водный раствор H_2O_2 . На участке кривой 2, потенциал водного раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и CH_3CHO (до $\tau = 130$ с), заметно выше, чем потенциал каждого из этих веществ в отдельности, которые обычно находятся на уровне потенциала воды и ниже. Наблюдаемое явление можно объяснить формированием нового поверхностного слоя на электроде. Если $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и CH_3CHO в отдельности формировали бы поверхность электрода, то вряд ли получили кривую 2 (рис. 2) с характерным для нее участком до $\tau = 130$ с. По всей вероятности, этиловый спирт с ацетальдегидом образуют в воде ассоциаты, активность которых выше каждого из них. Ввод H_2O_2 в смесь $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO}$ при $\tau = 130$ с дает довольно существенный скачок потенциала с характерным для сложных электрохимических реакций образованием максимумов и минимумов. Можно предположить присутствие в реакционной системе молекул ацетальдегида в двух состояниях. Одно – образуется в результате пероксидазной реакции и находится в форме, связанной с поверхностью электрода, или при поверхностном слое, в котором концентрация CH_3CHO выше, чем в объеме. И другое – когда CH_3CHO находится в реакционном объеме. С нашей точки зрения, сочетание этих двух состояний ответственно за наблюдаемые максимумы и минимумы на кривой 2 рис. 2.

В исследуемой электрохимической системе наряду с каталазной реакцией протекает синхронная с ней пероксидазная реакция. Эти две реакции взаимодействуют (сопряжены) между собой через общий интермедиат $\text{PPFe}^{3+}\text{OON}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Предполагаемый механизм работы каталазно-биомиметического электрода рассмотрен в [7]. Он состоит из нескольких элементарных стадий, приведенных на рис. 3. На первой стадии формируется высокоактивная гидропероксидная частица, ответственная за перенос электронов с катода на ион железа с их дальнейшим перераспределением. В результате на заключительной стадии в объеме (реакционной среде) генерируются гидроксидные анионы с одновременной регенера-

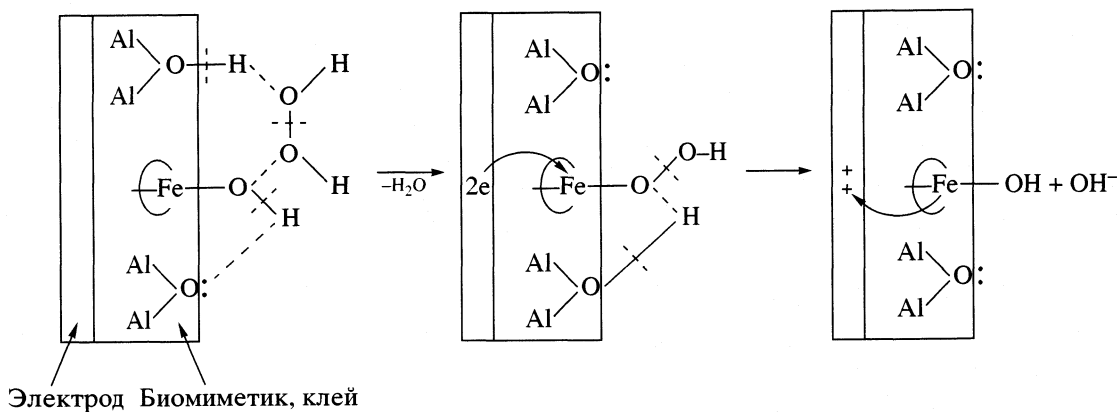


Рис. 3. Предполагаемый механизм работы каталазного биомиметического электрода в электрокаталитическом режиме.

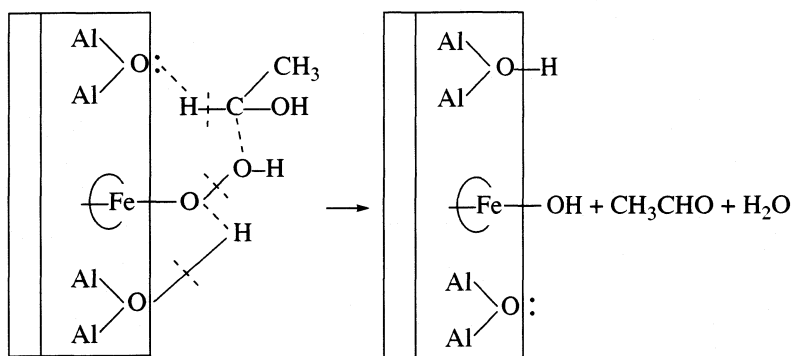


Рис. 4. Предполагаемый механизм работы пероксидазно-миметического электрода в электрокаталитическом режиме.

ей биомиметика. Этот механизм достаточно убедительно показывает, каким образом величина рН в системе становится выше, чем для бидистиллированной воды (рН 6.2) [3, 4].

По аналогии с механизмом каталазной реакции рассмотрен предполагаемый механизм пероксидазной реакции (рис. 4). Заметим, что протон, передаваемый на активный центр биомиметического электрода, может быть заменен на H^+ из объема реакционной среды. Механизмы каталазной и пероксидазной реакций дают необходимые представления о путях их реализации в электрохимическом режиме. От соотношения скоростей взаимодействия H_2O_2 и CH_3CHO с поверхностным интермедиатом зависит соотношение образующихся по обеим реакциям продуктов (O_2 и CH_3CHO).

На рис. 5 представлены результаты экспериментов, в которых концентрацию H_2O_2 в водном растворе варьировали от 0.01 до 1 мас. % при постоянной концентрации C_2H_5OH (1 мас. %). Видно, что с повышением концентрации H_2O_2 потенциал электрода реакционной смеси $C_2H_5OH + H_2O_2$ растет. Это связано с тем, что с повышением концентрации H_2O_2 увеличивается скорость

всех трех рассмотренных выше реакций. По всей вероятности, наблюдаемый сложный характер кривых изменения потенциала, а также разброс экспериментальных данных можно объяснить тем, что каждый раз, биомиметический электрод готовится с помощью склеивающего вещества, причем, активная масса наносится неравномерно, и толщина слоя различна.

Экспериментальные данные, связанные с определением порога чувствительности разрабатываемого пероксидазно-миметического сенсора для анализа микроколичеств C_2H_5OH , приведены на рис. 6. Потенциалы электродов на рис. 6 соответствуют различным микроколичествам C_2H_5OH и представляют собой наилучшие значения ΔE , отобранные из экспериментальных кривых рис. 1. Необходимо заметить, что весь экспериментальный материал получен на одном образце алюминиевого электрода. Каждый раз, готовя новый образец пероксидазно-миметического электрода, мы механически соскабливали с его поверхности отработанный пероксидазный миметик и затем наносили с помощью клея его свежую порцию. Безусловно, этот способ приготовления биомиме-

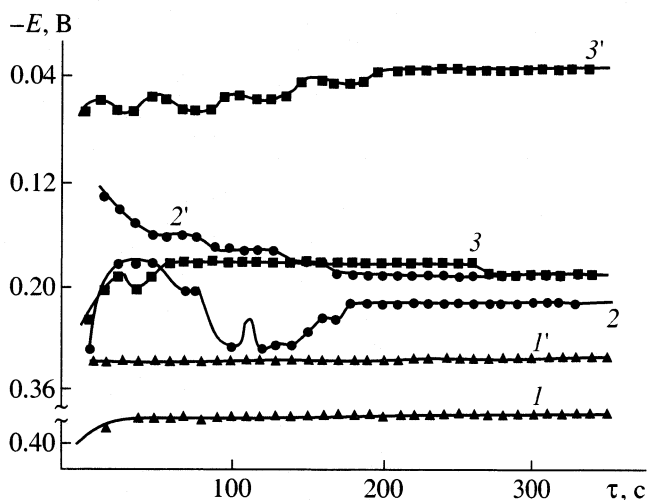


Рис. 5. Зависимости потенциала каталазной (1–3) и пероксидазной реакций (1'–3') от концентрации H_2O_2 в смеси при 1 мас. % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 1, 1' – 0.01; 2, 2' – 0.1; 3, 3' – 1 мас. % H_2O_2 .

тического электрода может быть источником систематических ошибок. Так, например, сам алюминиевый электрод может изнашиваться и, вообще, нет гарантий в том, что весь отработанный материал удален с его поверхности. Поэтому наблюдаемое на рис. 6 чередование максимумов и минимумов может быть отражением как систематических ошибок, связанных с приготовлением биомиметических электродов, так и сложного характера протекающих на его поверхности физико-химических процессов.

Для проверки некоторых из этих предположений нами был поставлен опыт с пероксидазно-миметическим сенсором, изготовленным на новом алюминиевом электроде, в условиях, соответствующих одному из минимумов кривой рис. 6. Из результата этого опыта (показан в виде отдельной точки А на рис. 6) следует, что наблюдаемый нами минимум при концентрации $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ равной 10^{-3} мас. %, зависит от состояния алюминиевой фольги: на свежем электроде наблюдается резкий скачок потенциала в положительную сторону. Безусловно, это обстоятельство намечает пу-

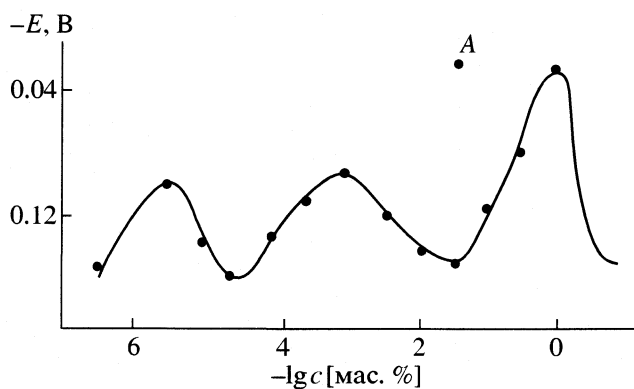


Рис. 6. Зависимость потенциала пероксидазного сенсора от концентраций этанола (c) в водном растворе при 0.01 мас. % H_2O_2 ; А – результат опыта на новом алюминиевом электроде.

ти улучшения физико-химических показателей разрабатываемого биомиметического сенсора, а следовательно, и усовершенствования технологии приготовления биомиметического электрода. Из данных рис. 6 можно заключить, что порог чувствительности разрабатываемого сенсора достигает микроколичеств этилового спирта в водном растворе (10^{-8} мас. %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорочинский В.В., Курганов Б.И. // Прикл. биохимия и микробиология. 1997. Т. 33. № 6. С. 579.
2. Глазков В.В., Мизгунова У.М., Золотова Г.А., Долманова И.Ф. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 52. № 1. С. 83.
3. Нагиев Т.М., Аббасова М.Т., Баба-заде С.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 13. С. 2261.
4. Nagiev T.M., Abbasova M.T., Baba-zade S.N. et al. // Appl. Biochemistry and Biotechnology. 2000. V. 88. P. 275.
5. Нагиев Т.М., Зулфугарова С.З., Шихиев Ю.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1992. № 33. С. 134.
6. Нагиев Т.М. Химическое сопряжение. М.: Наука, 1989. 215 с.
7. Уокер Дж.Ф. Формальдегид. М.: Госкомхимиздат, 1957. 423 с.

ПРИМЕНЕНИЕ СТЕПЕННЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ
ИЗБЫТОЧНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА РАСТВОРОВ

© 2002 г. В. А. Лысенко

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

Поступила в редакцию 15.01.2002 г.

Для описания избыточной энергии Гиббса растворов в дополнение к обычно используемым рядам предложено использовать степенные функции вида $a_\alpha(T, p) \prod_k x_k^{\alpha_k}$ ($0 < \alpha_k \leq 1$, x_k – мольные доли компонентов системы, $a_\alpha(T, p)$ – функция, зависящая от температуры и давления). Описаны свойства этих функций в двойной, тройной и четверной системах. Проведено сравнение функций $\prod_k x_k^{\alpha_k}$ с рядами по составу, при этом основное внимание уделено исследованию выпуклости сравниваемых функций.

Среди современных методов исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах одним из наиболее эффективных является метод термодинамического моделирования [1, 2], который заключается в определении аналитических выражений для энергий Гиббса фаз с помощью имеющейся экспериментальной информации по термодинамическим свойствам фаз и фазовым равновесиям в системе с последующим расчетом равновесий путем минимизации энергии Гиббса системы.

Наибольшую трудность при таком моделировании представляет нахождение выражений для энергий Гиббса фаз-растворов, поскольку здесь к зависимости от температуры и давления добавляется сложная зависимость от состава.

Энергию Гиббса раствора обычно представляют в виде суммы трех составляющих – энергии поверхности отсчета, определяемой свойствами чистых компонентов; конфигурационной составляющей, обусловленной смешением компонентов в предположении отсутствия взаимодействия между ними, и избыточной составляющей, которая является поправочной к первым двум составляющим и отражает неидеальность раствора. Аналитические выражения для энергии Гиббса раствора зависят от выбранной модели и могут быть достаточно сложными. В простейшем случае для раствора замещения двух компонентов выражение для мольной энергии Гиббса имеет вид

$$G_m = (1-x)G_1(T, p) + xG_2(T, p) + RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) + x(1-x) \sum_{n=0} a_n(T, p)(1-2x)^n, \quad (1)$$

где x – мольная доля второго компонента, $G_1(T, p)$ и $G_2(T, p)$ – энергии Гиббса чистых компонентов, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, p – давление, $a_n(T, p)$ – функции, определяемые с помощью экспериментальных данных. В соотношении (1) первое и второе слагаемые относятся к поверхности отсчета, третье – к конфигурационной, а четвертое – к избыточной составляющей энергии Гиббса.

Для описания избыточной составляющей используют ряды, члены которых являются функциями мольных долей компонентов или других переменных, характеризующих состав, а коэффициенты зависят от температуры и давления. В (1) приведен наиболее часто встречающийся в литературе ряд Редлиха–Кистера, известны также ряды Маргулеса, ряды с использованием полиномов Лежандра и другие (см. [3]).

Использование ряда позволяет вводить поправки на неидеальность для широкого интервала составов реального раствора. Однако ряд недостаточно эффективен для описания отклонения от идеальности энтропии и энергии Гиббса раствора в областях с малым содержанием одного или нескольких компонентов. Причина заключается в том, что именно в этих областях наиболее сильно проявляется различие между функцией, используемой для описания конфигурационной составляющей энергии Гиббса, и функциями ряда. Это можно показать путем сравнения вторых производных по составу функций $f_c = x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$ и $f_n = a_n x(1-x)(1-2x)^n$ из соотношения (1), которые описываются выражениями $f_c'' = 1/(x(1-x))$ и $f_n'' = -2a_n[(2n+1)(1-2x)^n - 2n(n-1)x(1-x)(1-2x)^{n-2}]$.

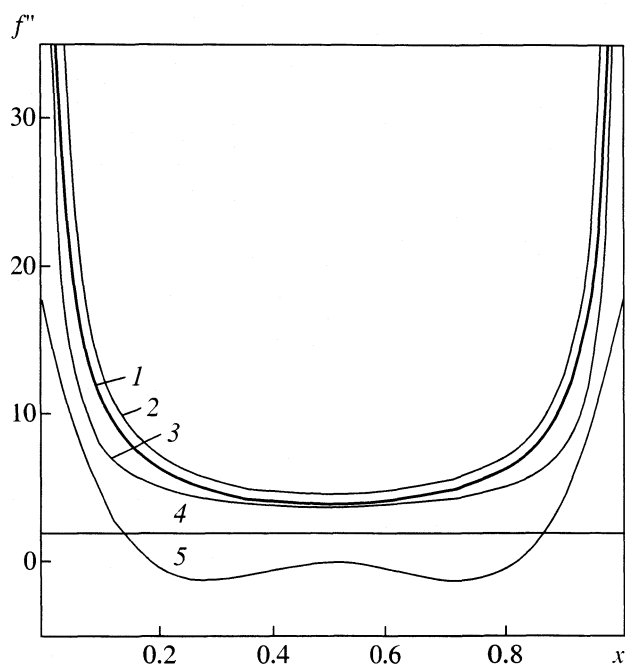


Рис. 1. Вторые производные функций: 1 — $x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$, 2 — $[-2.2x^{0.7}(1-x)^{0.7}]$, 3 — $[-1.8x^{0.8}(1-x)^{0.8}]$, 4 — $[-x(1-x)]$, 5 — $[-x(1-x)(1-2x)^4]$.

Функция f_c'' положительна во всем интервале $0 \leq x \leq 1$ и стремится к бесконечности на его концах (кривая 1 на рис. 1). Такую же зависимость имеет и вторая производная по составу энергии Гиббса (G'') идеального раствора. Отклонение функции G'' реального раствора от G'' идеального раствора не всегда является постоянной величиной как в модели регулярного раствора, а может иметь сложную зависимость. Так, если G'' реального раствора описывается кривой 2 рис. 1, то величина этого отклонения для фиксированного x примерно постоянна в середине интервала $[0, 1]$ и резко возрастает на его концах. Описать такое отклонение с помощью функций ряда невозможно для составов вблизи $x = 0$ или $x = 1$, поскольку эти функции имеют конечные величины f_n'' во всем интервале составов. Это относится и к членам ряда Хоха–Арпсхофена ($f_n = a_n x(1-x^n)$) [4], для которых $f_n'' = -a_n(n+1)nx^{n-1}$ положительна (при $a_n < 0$) для любого x , тогда как функции других рядов, кроме члена с $n = 0$, характеризуются наличием участков как с положительной, так и отрицательной величиной f_n'' .

Для учета неидеальности бинарного раствора в областях с малым содержанием одного из компонентов, целесообразно использовать степенные функции

$$f_{\alpha\beta} = a_{\alpha\beta}(T, p)x^\alpha(1-x)^\beta, \quad 0 < \alpha, \beta \leq 1.$$

В интервале $0 \leq x \leq 1$ эти функции непрерывны, дифференцируемы и обращаются в ноль на концах интервала, что является необходимым граничным условием для функций, используемых для описания избыточной энергии Гиббса. Значение произведения $x^\alpha(1-x)^\beta$ удобно находить по формуле:

$$x^\alpha(1-x)^\beta = \exp[\alpha \ln x + \beta \ln(1-x)].$$

Первая и вторая производные по составу функции $f_{\alpha\beta}$ определяются с помощью соотношений

$$f'_{\alpha\beta} = f_{\alpha\beta}(\alpha/x - \beta/(1-x)),$$

$$f''_{\alpha\beta} = -f_{\alpha\beta}[\alpha(1-\alpha)/x^2 + 2\alpha\beta/(x(1-x)) + \beta(1-\beta)/(1-x)^2].$$

При $a_{\alpha\beta} < 0$ функция $f''_{\alpha\beta}$ положительна в интервале $0 \leq x \leq 1$ и стремится к бесконечности на обоих концах этого интервала, если $\alpha < 1$ и $\beta < 1$. При $\alpha < 1, \beta = 1$ ($\alpha = 1, \beta < 1$) функция $f''_{\alpha\beta}$ стремится к бесконечности только при $x \rightarrow 0$ ($x \rightarrow 1$). Кривизна $f''_{\alpha\beta}$ зависит от величины α, β . При $\alpha = \beta = 1$ функция $f''_{\alpha\beta}$ представляет из себя прямую линию. При меньших α, β эта линия изгибается вблизи $x = 0$ и $x = 1$, что связано со стремлением $f''_{\alpha\beta}$ к бесконечности в этих точках. По мере уменьшения α, β кривизна функции $f''_{\alpha\beta}$ увеличивается, при этом в зависимости от величины α, β кривая $f''_{\alpha\beta}$ может располагаться как выше, так и ниже кривой f_c'' (см. рис. 1), что позволяет учитывать любое обусловленное взаимодействием изменение энергии Гиббса раствора вблизи чистых компонентов.

Вклад функции $f_{\alpha\beta}$ в избыточную составляющую химических потенциалов компонентов определяется по формулам:

$$\begin{aligned} \mu_1^{\text{ex}} &= f_{\alpha\beta} - x f'_{\alpha\beta} = \\ &= (1-\alpha)f_{\alpha\beta} + a_{\alpha\beta}\beta x^{1+\alpha}/(1-x)^{1-\beta}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \mu_2^{\text{ex}} &= f_{\alpha\beta} + (1-x)f'_{\alpha\beta} = \\ &= (1-\beta)f_{\alpha\beta} + a_{\alpha\beta}\alpha(1-x)^{1+\beta}/x^{1-\alpha}. \end{aligned} \quad (3)$$

Из формулы (3) следует, что при $\alpha < 1, a_{\alpha\beta} < 0$ и $x \rightarrow 0$ функция $\mu_2^{\text{ex}} \rightarrow -\infty$, а коэффициент активности второго компонента γ_2 стремится к нулю. Возможность существования бесконечно малых γ_2 подтверждается экспериментально. Так, жидкий раствор в системе Bi–Se при 700 К и $x_{\text{Se}} = 0.04$ характеризуется $\gamma_{\text{Se}} = 1.03 \times 10^{-15}$ [5, p. 403]. Жидкий сплав в системе Hg–K при 298.15 К и $x_{\text{K}} = 0.02$ имеет $\gamma_{\text{K}} = 2.7 \times 10^{-16}$ [5, p. 953].

В системах большей размерности расхождение между функцией $\prod_k x_k^{\alpha_k}$ ($0 < \alpha_k \leq 1$) и рядами по целочисленным степеням x_k целесообразно рассматривать с точки зрения выпуклости. Выпуклость является важным требованием к аналитическому описанию энергии Гиббса раствора (G), поскольку при невыпуклости G раствор становится расслаивающимся, и это расслаивание может быть "искусственным", т.е. вызванным использованием невыпуклых функций при описании избыточной энергии Гиббса.

Согласно [6], выпуклой называется функция, для которой область пространства, расположенная над ее графиком, является выпуклым множеством, т.е. содержащим вместе с любыми двумя своими точками и весь отрезок, их соединяющий. Критерием выпуклости функции при наличии у нее непрерывных вторых производных, является положительная полуопределенность (неотрицательность) матрицы, составленной из этих производных (матрица Гессе). В бинарной системе это означает неотрицательность f'' .

Рассмотрим с точки зрения выпуклости функцию $f_{000} = a_{000}x_1x_2(1 - x_1 - x_2)$, которая является первым членом ряда

$$x_1x_2x_3 \sum_{n_1, n_2, n_3} a_{n_1n_2n_3}(T, p) \times (4) \\ \times (x_1 - x_2)^{n_1} (x_1 - x_3)^{n_2} (x_2 - x_3)^{n_3},$$

используемого для описания избыточной энергии Гиббса тройного раствора наряду с функциями бинарных подсистем. Гессин f_{000} имеет вид:

$$f''_{000} = \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{12} & f_{22} \end{bmatrix} = (5) \\ = -2a_{000} \begin{bmatrix} x_2 & x_1 + x_2 - 0.5 \\ x_1 + x_2 - 0.5 & x_1 \end{bmatrix}.$$

Для того, чтобы симметричная матрица была неотрицательно определенной, необходимо и достаточно, чтобы ее собственные значения λ_i удовлетворяли условию $\lambda_i \geq 0$ для всех i [7]. Для симметричной матрицы второго порядка это условие эквивалентно неотрицательности корней характеристического многочлена $\lambda^2 - (f_{11} + f_{22})\lambda + f_{11}f_{22} - f_{12}^2$, где f_{ij} — элементы рассматриваемой матрицы. При этом сами значения λ_i ($i = 1, 2$) определяются по формуле

$$\lambda_i = 0.5\{f_{11} + f_{22} + (-1)^{i+1} [(f_{11} + f_{22})^2 - 4(f_{11}f_{22} - f_{12}^2)]^{1/2}\}. (6)$$

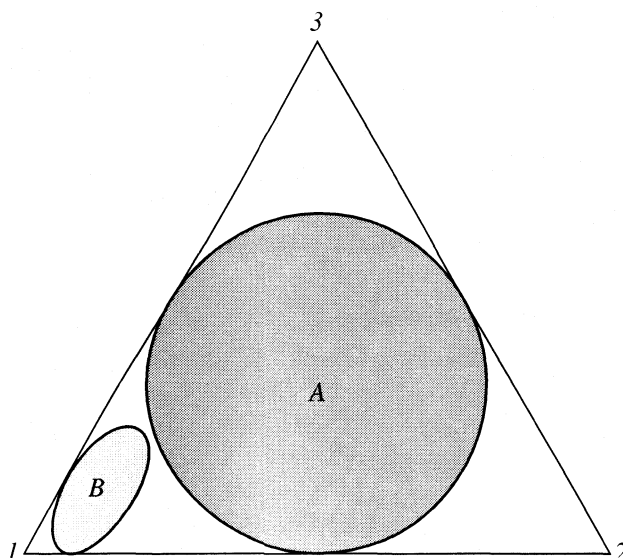


Рис. 2. Области выпуклости функций $-x_1x_2x_3$ (A) и $-x_1x_2x_3(x_1 - x_2)^5$ (B). Цифрами обозначены компоненты системы.

Выражение в квадратных скобках всегда неотрицательно, поскольку

$$(f_{11} + f_{22})^2 - 4(f_{11}f_{22} - f_{12}^2) = (7) \\ = f_{11}^2 + f_{22}^2 - 2f_{11}f_{22} + 4f_{12}^2 = (f_{11} - f_{22})^2 + 4f_{12}^2.$$

Из уравнения (6) следует, что для неотрицательности λ_i необходимо выполнение условий

$$f_{11} + f_{22} > 0, (7)$$

$$f_{11}f_{22} - f_{12}^2 \geq 0, (8)$$

из которых также вытекает неотрицательность f_{11} и f_{22} . При

$$f_{11}f_{22} - f_{12}^2 = 0 (9)$$

наименьшее из λ_i становится равным нулю, из чего следует, что уравнение (9) определяет границу неотрицательности для симметричной матрицы второго порядка.

Для симметричной матрицы (5) полученные выше условия неотрицательности будут выполняться при $a_{000} < 0$, $x_1 + x_2 > 0$, а также

$$x_1x_2 - (x_1 + x_2 - 0.5)^2 \geq 0. (10)$$

Множество точек, для которых выполняется неравенство (10), определяет область выпуклости функции f_{000} , т.е. такую область составов, в которой функция f_{000} будет выпуклой. Как видно из рис. 2, эта область представляет из себя круг с центром в точке с координатами $x_k = \frac{1}{3}$ ($\sum_{k=1}^3 x_k = 1$),

которую условно можно считать центром треугольника (ЦТ), и радиусом, равным расстоянию от ЦТ до середины отрезка, изображающего составы бинарной подсистемы. Область невыпуклости f_{000} располагается вблизи вершин треугольника. При этом минимальное расстояние r_{ab} от вершин треугольника до границы области выпуклости составляет половину расстояния r_{ac} от вершины до ЦТ.

Области выпуклости функций $f_{n_1 n_2 n_3}$, являющихся членами ряда (4), определяли с помощью соотношений (7)–(9), в которых функции f_{ij} – вторые производные $f_{n_1 n_2 n_3}$ по x_1 и x_2 . Процедура заключалась в проверке выполнимости условий (7), (8) на множестве точек, характеризуемых фиксированной величиной x_3 и варьируемой с шагом 0.003 величиной x_2 . При обнаружении пары соседних точек, одна из которых удовлетворяет неравенствам (7), (8), а другая – нет, определение положения точки, удовлетворяющей уравнению (9), проводили методом деления отрезка пополам. По сравнению с f_{000} функции $f_{n_1 n_2 n_3}$ характеризуются меньшими величинами r_{ab} , однако, одновременно уменьшаются и размеры их областей выпуклости (см. рис. 2).

Для функций $f_{3\alpha} = a_\alpha \prod_{k=1}^3 x_k^{\alpha_k}$ ($0 < \alpha_k \leq 1$, $\sum_{k=1}^3 x_k = 1$) матрица вторых производных по x_1 и x_2 имеет вид

$$f''_{3\alpha} = -f_{3\alpha} \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{12} & g_{22} \end{bmatrix},$$

где

$$g_{ii} = \frac{\alpha_i(1-\alpha_i)}{x_i^2} + \frac{2\alpha_i\alpha_k}{x_i x_k} + \frac{\alpha_k(1-\alpha_k)}{x_k^2} \quad (i = 1, 2; k = 3),$$

$$g_{ij} = \frac{\alpha_i\alpha_k}{x_i x_k} + \frac{\alpha_j\alpha_k}{x_j x_k} - \frac{\alpha_i\alpha_j}{x_i x_j} + \frac{\alpha_k(1-\alpha_k)}{x_k^2} \quad (i = 1, j = 2, k = 3).$$

Из положительности g_{ij} и условия (7) следует, что функции $f_{3\alpha}$ будут иметь область выпуклости только при $a_\alpha < 0$. Определение границ этих областей проводили аналогично тому, как это делалось для функций $f_{n_1 n_2 n_3}$.

Область выпуклости функции $-\prod_{k=1}^3 x_k^{\alpha_k}$ ($0 \leq \alpha \leq 1$) с уменьшением α расширяется, и при $\alpha \leq 0.5$ эта функция становится выпуклой во всем интервале составов $0 < x_k < 1$ ($\sum_{k=1}^3 x_k = 1$), чего

нельзя достичь с помощью функций $f_{n_1 n_2 n_3}$. Выпуклыми также являются функции $-\prod_{k=1}^3 x_k^{\alpha_k}$, где $0 < \alpha_k \leq 0.5$. Функции $-x_i^{0.5} x_j^{0.5} x_k^{\alpha_k}$ ($i, j, k = 1, 2, 3$; $i \neq j \neq k$; $0.5 < \alpha_k \leq 1$) выпуклы при составах, удовлетворяющих условию $1/3 \leq x_k < 1$.

В четвертной системе матрицу вторых производных по x_1, x_2, x_3 функций $f_{4\alpha} = a_\alpha \prod_{k=1}^4 x_k^{\alpha_k}$ ($0 < \alpha_k \leq 1$, $\sum_{k=1}^4 x_k = 1$) определяли по соотношению

$$f''_{4\alpha} = -f_{4\alpha} G [3 \times 3],$$

где величины элементов матрицы G находили по формулам (11), (12), в которых $i, j = 1, 2, 3$; $i \neq j$, $k = 4$. Выпуклость $f_{4\alpha}$ в заданной точке проверяли путем нахождения собственных значений λ_i матрицы $f''_{4\alpha}$ с помощью подпрограммы AEN1D [8], которая позволяет вычислять собственные значения и соответствующие им собственные вектора симметричной матрицы QL-алгоритмом со сдвигом. Правильность работы подпрограммы была протестирована приведенным в [8] примером, а также примерами из [9]. Кроме того, при исследовании выпуклости функций $f_{4\alpha}$ рассчитанные собственные вектора матрицы $f''_{4\alpha}$ проверяли на ортогональность, а также на выполнимость соотношения $f''_{4\alpha} x = \lambda x$, которое является определением собственных значений и векторов.

Процедура нахождения области выпуклости $f_{4\alpha}$ заключалась в определении значений λ_i на множестве точек, характеризуемых фиксированной величиной x_4 и варьируемыми с шагом 0.003 величинами x_2, x_3 . При обнаружении пары соседних точек, у одной из которой все λ_i положительны, а у другой одно из значений λ_i отрицательно, определение положения точки с неотрицательными λ_i , являющейся граничной для области выпуклости, проводили методом деления отрезка пополам. После завершения тестирования области составов $0 < x_2, x_3 < 1 - x_4$, исследовались точки с другой величиной x_4 .

Область выпуклости функции $f_n = -\prod_{k=1}^n x_k$ ($\sum_{k=1}^n x_k = 1$) при $n = 4$ представляет собой шар с центром в точке с координатами $x_k = 1/4$ и радиусом, равным $r_{ac}/3$. Учитывая границы выпуклости f_n при $n = 2, 3, 4$, можно предположить, что при $n \geq 2$ область выпуклости функции f_n является множеством точек, удаленных от точки с координатами $x_k = 1/n$ на расстояние не более, чем $r_{ac}/(n-1)$. Функция $-\prod_{k=1}^4 x_k^\alpha$ становится выпуклой в области составов $0 < x_k < 1$ при $\alpha \leq 1/3$. Это позволяет предположить, что для любого $n \geq 2$ функция

$-\prod_{k=1}^n x_k^\alpha$ является выпуклой в области составов $0 < x_k < 1$ ($\sum_{k=1}^n x_k = 1$) при $\alpha \leq 1/(n-1)$.

Проверка сделанных предположений в пятикомпонентной системе показала их справедливость.

Следует также отметить, что для всех функций $\prod_{k=1}^n x_k^{\alpha_k}$ выполняется уравнение Гиббса-Дюгема

$$\sum_{i=1}^n x_i d\mu_i = 0. \quad (13)$$

Это объясняется тем, что данные функции являются составной частью аналитического описания энергии Гиббса раствора, для которого уравнение Гиббса-Дюгема выполняется автоматически. Для доказательства последнего утверждения используем выражение для химического потенциала компонента в многокомпонентной системе [10]

$$\mu_i = G_m + \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_i}\right) - \sum_{k=1}^n x_k \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_k}\right),$$

а также соотношения

$$d\mu_i = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}\right) dx_j, \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}\right) = \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_j \partial x_i}\right) - \sum_{k=1}^n x_k \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_j \partial x_k}\right) = G_{ji} - C_j, \quad (15)$$

где

$$G_{ji} = \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_j \partial x_i}\right), \quad C_j = \sum_{k=1}^n x_k G_{jk}.$$

Подставив уравнения (14), (15) в выражение (13), получим искомый результат

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n x_i d\mu_i &= \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n (G_{ji} - C_j) dx_j = \\ &= \sum_{j=1}^n dx_j \sum_{i=1}^n x_i (G_{ji} - C_j) = \\ &= \sum_{j=1}^n dx_j \left(\sum_{i=1}^n x_i G_{ji} - C_j \right) = 0. \end{aligned}$$

В заключение подчеркнем, что при построении термодинамической модели раствора функ-

ции $\prod_k x_k^{\alpha_k}$ не играют самостоятельную роль, а являются дополнением к функциям ряда. Их целесообразно использовать в случаях, когда данные по фазовым равновесиям требуют применения дальних членов ряда, а также при обработке данных по термодинамическим свойствам разбавленных и предельно разбавленных растворов. При этом с увеличением размерности системы роль функций ряда вследствие уменьшения их областей выпуклости должна снижаться, а функций $\prod_k x_k^{\alpha_k}$ – возрастать, подтверждением чему может служить успешное использование таких функций для построения термодинамической модели расплава в системе Y–Ba–Cu–O и расчета равновесий с его участием [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33076) и Российской научно-технической программы “Актуальные направления в физике конденсированных сред. Сверхпроводимость” (код гос. контракта № 107-2(00)-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Applications of Thermodynamics in the Synthesis and Processing of Materials / Ed. by P. Nash, B. Sundman. Warrendale. Pa: Miner. Met. Mater. Soc., 1995. 389 p.
2. Calculation of Phase Diagrams (CALPHAD): A Comprehensive Guide / Ed. by N. Saunders, A.P. Miodownik. N. Y.: Elsevier, 1998. 480 p.
3. Ansara I. // Pure & Appl. Chem. 1998. V. 70. № 2. P. 449.
4. Hoch M., Arpshofen I. // Z. Metallkde. 1984. B. 75. № 1. S. 23.
5. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. Selected values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys // Amer. Soc. Metals. Metals Park. Ohio, 1973. 1434 p.
6. Пшеничный Б.Н. Выпуклый анализ и экстремальные задачи. М.: Наука, 1980. 320 с.
7. Воеводин В.В., Кузнецов Ю.А. Матрицы и вычисления. М.: Наука, 1984. С. 88.
8. Библиотека численного анализа НИВЦ МГУ. Линейная алгебра. Линейная проблема собственных значений для симметричных и эрмитовых матриц // http://www.sgcc.msu.su/num_anal/lib_na/cat/cat571.htm.
9. Уилкинсон Дж.Х., Райниш С. Справочник алгоритмов на языке АЛГОЛ. Линейная алгебра. М.: Машиностроение, 1976. 390 с.
10. Hillert M. // Physica B. 1981. V. 103. № 1. P. 31.
11. Лысенко В.А., Кузьменко В.В., Успенская И.А. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. 45. № 3. С. 86.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

МЕТОД РАСЧЕТА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФУНКЦИЙ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ RISM

© 2002 г. Г. С. Дьяконов, А. В. Клинов, А. В. Малыгин, В. В. Никешин

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 22.10.2001 г.

На основе теории RISM предложены два варианта интегральных уравнений для расчета межмолекулярных парных функций распределения. Рассмотрены двухатомные неполярные и полярные флюиды. Показано хорошее согласование рассчитанных атом-атомных функций распределения, величин давления и внутренней энергии с данными численного эксперимента. Разработан эффективный алгоритм численного решения полученных интегральных уравнений для молекулярных функций распределения.

Проблема описания структурных и термодинамических свойств флюидов на основе потенциалов межмолекулярного взаимодействия и частичных функций распределения представляет большой научный интерес. Наиболее важной функцией, позволяющей рассчитать почти все термодинамические характеристики плотных флюидов, является парная функция распределения. Она задает вероятность нахождения двух молекул, ориентированных в пространстве определенным образом, на некотором расстоянии друг от друга, т.е. задает локальную структуру флюидов.

Основным уравнением современной равновесной теории жидкого состояния является уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ):

$$h(r_{12}, \theta_1, \theta_2) = c(r_{12}, \theta_1, \theta_2) + \frac{n}{\Omega} \int c(r_{13}, \theta_1, \theta_3) h(r_{23}, \theta_2, \theta_3) dr_3 d\theta_3, \quad (1)$$

где h – полная корреляционная функция; c – прямая корреляционная функция; n – числовая плотность; θ – набор угловых переменных, определяющих ориентацию молекулы в пространстве; Ω – нормировочный множитель, обеспечивающий безразмерность оператора усреднения по ориентациям одной молекулы; r – расстояние между центрами масс молекул; нижние индексы обозначают условные номера частиц.

Полная корреляционная функция связана с потенциалом межмолекулярного взаимодействия следующим образом:

$$h(r_{12}, \theta_1, \theta_2) = g(r_{12}, \theta_1, \theta_2) - 1 = \exp[-\beta\phi(r_{12}, \theta_1, \theta_2) + \omega(r_{12}, \theta_1, \theta_2)] - 1, \quad (2)$$

здесь g – парная функция распределения; ϕ – потенциал межмолекулярного взаимодействия; ω – термический потенциал; $\beta = 1/k_B T$; k_B – константа

Больцмана, T – температура. Прямую корреляционную функцию можно представить в виде:

$$c(r_{12}, \theta_1, \theta_2) = h(r_{12}, \theta_1, \theta_2) - \omega(r_{12}, \theta_1, \theta_2) + B_2(r_{12}, \theta_1, \theta_2), \quad (3)$$

где B_2 – бридж-функционал, который представляет собой бесконечный ряд неприводимых диаграмм.

При описании флюидов, состоящих из молекул, форма которых близка к сферической, парная функция распределения будет зависеть только от межмолекулярного расстояния, что позволяет достаточно просто решить уравнение ОЦ численно. Кроме того, в этом случае известны хорошие аппроксимации B_2 , обеспечивающие высокую точность рассчитываемых функций распределения и термодинамических свойств жидкофазных систем.

Значительные трудности возникают при рассмотрении молекулярных систем, где необходимо учитывать зависимость функции распределения от взаимной ориентации молекул, что существенно увеличивает размерность задачи. Эффективный способ решения этой проблемы предлагается в рамках теории RISM, в которой молекулы рассматриваются как системы взаимодействующих центров, связанных жесткими связями. В качестве центров могут выступать как отдельные атомы, так и атомные группы, при этом взаимодействие между силовыми центрами считается сферически симметричным. Полный межмолекулярный потенциал в этом случае записывается в виде:

$$\phi(r_{12}, \theta_1, \theta_2) = \sum_{\mu\eta} \phi_{\mu\eta}^*(r_{\mu\eta}), \quad (4)$$

где $\phi_{\mu\eta}^*$ – атом-атомный или центр-центровый потенциал. Здесь и далее, где это не будет оговорено особо, нижние греческие индексы соответствуют центрам взаимодействия, находящимся на разных молекулах.

В результате задача сводится к нахождению атом-атомных или центр-центровых функций распределения, связанных с парной межмолекулярной функцией следующим соотношением:

$$g_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = \langle g(r_{12}, \theta_1, \theta_2) \rangle_{\theta_1, \theta_2}^{\alpha\beta}. \quad (5)$$

Угловые скобки обозначают оператор усреднения по угловым переменным вида:

$$\begin{aligned} \langle g(r_{12}, \theta_1, \theta_2) \rangle_{\theta_1, \theta_2}^{\alpha\beta} &= \\ &= \frac{1}{\Omega^2} \int_{r_{\alpha\beta} = \text{const}} g(r_{12}, \theta_1, \theta_2) d\theta_1 d\theta_2. \end{aligned} \quad (6)$$

Верхние греческие индексы определяют условие, согласно которому интеграл в (6) вычисляется при фиксированном положении центров α и β разных молекул.

Основная проблема теории RISM – получение замкнутых уравнений, подобных уравнению ОЦ, для расчета центр-центровых функций распределения. Широкое применение для исследования равновесных свойств жидкостей получила система интегральных уравнений SSOZ [1], вид которой для однокомпонентного молекулярного флюида в фурье-пространстве определяется следующим матричным соотношением:

$$\tilde{H}^0 = \tilde{W} \tilde{C}^0 \tilde{W} + n \tilde{W} \tilde{C}^0 \tilde{H}^0, \quad (7)$$

где “~” – символ фурье-образа; H^0 , C^0 и W – симметричные матрицы размерностью $m \times m$, составленные из полных $h_{\alpha\beta}^0(r)$, прямых $c_{\alpha\beta}^0(r)$ и внутримолекулярных $w_{\alpha\beta}(r)$ парных центр-центровых корреляционных функций, m – число центров взаимодействия. Полная и прямая корреляционные функции определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} h_{\alpha\beta}^0(r_{\alpha\beta}) &= g_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) - 1 = \\ &= \exp[-\beta\phi_{\alpha\beta}^*(r_{\alpha\beta}) + \omega_{\alpha\beta}^0(r_{\alpha\beta})] - 1, \end{aligned} \quad (8)$$

$$c_{\alpha\beta}^0(r_{\alpha\beta}) = h_{\alpha\beta}^0(r_{\alpha\beta}) - \omega_{\alpha\beta}^0(r_{\alpha\beta}) + B_{2\alpha\beta}^0(r_{\alpha\beta}). \quad (9)$$

Индексом “ноль” обозначены функции, входящие в уравнения (7), определение которых отличается от определений функций, рассматриваемых ниже.

Химическую структуру молекулы задает матрица внутримолекулярных корреляций W , элементы которой зависят только от внутримолекулярной геометрии и имеют следующий вид:

$$w_{\alpha\beta}(r) = \delta(r - L_{\alpha\beta}) / 4\pi L_{\alpha\beta}^2, \quad (10)$$

или в фурье-пространстве:

$$\tilde{w}_{\alpha\beta}(t) = \sin(tL_{\alpha\beta}) / tL_{\alpha\beta}, \quad (11)$$

где t – аргумент в фурье-пространстве; $L_{\alpha\beta}$ – расстояние между центрами α и β одной молекулы.

Уравнения (7) являются приближенными и основаны на предположении об аддитивности прямой корреляционной функции, поэтому определение центр-центральной прямой корреляционной функции в виде (9) является интуитивным, содержит противоречия и не может быть подтверждено теоретически [2]. Кроме того, уравнения SSOZ имеют очевидную неправильную асимптотику при $n \rightarrow 0$ и не имеют решения в области средних и малых плотностей. Поэтому, несмотря на то, что уравнения SSOZ широко используются для расчетов термодинамических и структурных характеристик молекулярных флюидов, большая часть полученных результатов имеет лишь качественное согласование с экспериментальными данными.

Известно точное интегральное уравнение для центр-центровых функций распределения CSL [3], однако, его применение не позволило пока получить достаточно точных результатов при расчетах термодинамических величин, чувствительных к погрешностям функций распределения (давление, химический потенциал, сжимаемость). Это связано со сложным видом CSL-уравнений и отсутствием надежных, теоретически обоснованных замыкающих соотношений.

Основной недостаток всех известных в настоящее время интегральных уравнений теории RISM в том, что они позволяют получить только центр-центровые функции распределения, которые несут меньшую информацию о структуре рассматриваемого вещества, чем межмолекулярная функция. В результате точная запись уравнения состояния оказывается невозможной на основе только парных центр-центровых функций распределения.

Кроме модели RISM, существует метод, позволяющий рассчитывать межмолекулярную функцию распределения путем ее разложения в ряд по сферическим гармоникам. При этом коэффициенты разложения определяются из уравнения ОЦ. Однако громоздкость получаемых выражений и необходимость исследования сходимости ряда делают этот метод достаточно трудоемким.

ТЕОРИЯ

В настоящей работе на основе теории RISM предлагается новый метод расчета межмолекулярной и центр-центровых функций распределения. В основу предлагаемого метода положено представление термического потенциала по аналогии с межмолекулярным потенциалом в виде (4). В этом случае запишем

$$\omega(r_{12}, \theta_1, \theta_2) = \sum_{\mu\eta} \omega_{\mu\eta}^*(r_{\mu\eta}). \quad (12)$$

При этом межмолекулярная функция распределения будет иметь вид:

$$g(r_{12}, \theta_1, \theta_2) = \exp \left[-\beta \sum_{\mu\eta} \Phi_{\mu\eta}^*(r_{\mu\eta}) + \sum_{\mu\eta} \omega_{\mu\eta}^*(r_{\mu\eta}) \right]. \quad (13)$$

В этом случае искомыми будут центр-центровые термические потенциалы $\omega_{\mu\eta}^*$.

Уравнения для расчета искоемых функций можно получить непосредственно из уравнения ОЦ путем подстановки в него выражений (12) и (13) с последующим усреднением этого уравнения по углам первой и второй молекул. Учитывая определение центр-центральной функции распределения (5), получим следующую систему уравнений для искоемых функций:

$$h_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = c_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) + \frac{n}{\Omega} \int \langle c(r_{\alpha\lambda}, \theta_1, \theta_3) h(r_{\beta\lambda}, \theta_2, \theta_3) \rangle_{\theta_1, \theta_2}^{\alpha\beta} dr_{\lambda} d\theta_3, \quad (14)$$

где

$$h_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = g_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) - 1 = \left\langle \exp \left[-\beta \sum_{\mu\eta} \Phi_{\mu\eta}^*(r_{\mu\eta}) + \sum_{\mu\eta} \omega_{\mu\eta}^*(r_{\mu\eta}) \right] \right\rangle_{\theta_1, \theta_2}^{\alpha\beta} - 1,$$

$$c_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = h_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) - \omega_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) + B_{2\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}),$$

$$\omega_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = \left\langle \sum_{\mu\eta} \omega_{\mu\eta}^*(r_{\mu\eta}) \right\rangle_{\theta_1, \theta_2}^{\alpha\beta},$$

$$B_{2\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = \langle B_2(r_{12}, \theta_1, \theta_2) \rangle_{\theta_1, \theta_2}^{\alpha\beta}.$$

Число уравнений (14) будет соответствовать числу искоемых функций в силу условия, накладываемого на оператор усреднения (6). Из представленных в (14) уравнений видно, что они лишены недостатков, присущих уравнениям SSOZ и в отличие от последних позволяют определить как центр-центровые, так и межмолекулярную функции распределения. Алгоритм решения уравнений (14) включает две трудоемкие в вычислительном плане операции: первая – это усреднение функций по ориентациям двух молекул, вторая –

интегрирование по положениям третьей частицы с одновременным усреднением по ориентациям трех молекул. Заметим, что результат второй операции не будет зависеть от выбора центра взаимодействия λ на третьей молекуле, так как интегрирование проводится по всем возможным положениям и ориентациям данной молекулы.

По угловым переменным двух молекул намного проще усреднить функции, которые можно представить как аддитивные величины. В этом случае интегрирование по углам заменяется интегрированием по объему с весовыми функциями (10), например,

$$\omega_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = \left\langle \sum_{\mu\eta} \omega_{\mu\eta}^*(r_{\mu\eta}) \right\rangle_{\theta_1, \theta_2}^{\alpha\beta} = \sum_{\mu\eta} \int w_{\beta\eta}(r_{\alpha\beta} - x) dx \int w_{\alpha\mu}(y) \omega_{\mu\eta}^*(x - y) dy.$$

Интегралы в правой части являются интегралами типа свертки, поэтому в фурье-представлении можно записать

$$\tilde{\omega}_{\alpha\beta}(t) = \sum_{\mu\eta} \tilde{w}_{\alpha\mu}(t) \tilde{\omega}_{\mu\eta}^*(t) \tilde{w}_{\beta\eta}(t)$$

или в матричном виде:

$$\tilde{\omega} = \tilde{W} \tilde{\omega}^* \tilde{W}. \quad (15)$$

Для усреднения полной межмолекулярной функции распределения (13) необходимо использовать какой-либо известный эффективный алгоритм многомерного интегрирования.

Размерность второй операции в 2 раза больше, чем первой, поэтому при вычислениях она будет представлять собой основную сложность. Рассмотрим два возможных варианта решения этой проблемы. Если предположить, что усреднение по ориентациям третьей молекулы может быть выполнено независимо для прямой и полной корреляционных функций, то уравнение (14) можно представить в виде:

$$h_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = c_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) + n \int c_{\alpha\lambda}(r_{\alpha\lambda}) h_{\beta\lambda}(r_{\beta\lambda}) dr_{\lambda}. \quad (16)$$

Это уравнение не является точным, но имеет довольно простой вид и позволяет рассчитать межмолекулярную функцию распределения. Ошибку сделанного в уравнении (16) допущения можно оценить как

$$\Delta = n \int \langle c(r_{\alpha\lambda}, \theta_1, \theta_3) [h(r_{\beta\lambda}, \theta_2, \theta_3) - h_{\beta\lambda}(r_{\beta\lambda})] \rangle_{\theta_1, \theta_2}^{\alpha\beta} dr_{\lambda} d\theta_3.$$

Второй возможный вариант упрощения операции интегрирования (14) заключается в представлении прямой корреляционной функции в виде

суммы некоторых центр-центровых функций. Если известна прямая корреляционная функция, то формально мы можем записать ее через центр-

центровые в следующем виде:

$$c(r_{12}, \theta_1, \theta_2) = \sum_{\mu\eta} c_{\mu\eta}^*(r_{\mu\eta}). \quad (17)$$

Заметим, что такая запись является математическим приемом представления функций, зависящих от угловых переменных. Функция c^* не имеет определенного физического смысла, так как вероятность положения двух молекул на некотором расстоянии друг от друга может быть равна сумме вероятностей положения центров взаимодействия только при бесконечно больших межмолекулярных расстояниях, когда экспонента в (13) разлагается в ряд. Поэтому функция c^* не равна искомой центр-центральной прямой корреляционной функции.

В общем случае количество аппроксимирующих функций в соотношении (17) должно определяться, исходя из условия адекватного описания прямой корреляционной функции. При этом количество и положение молекулярных центров, расстояние между которыми является аргументом функций c^* , не обязательно должны совпадать с таковыми для силовых центров, задающих межмолекулярное взаимодействие в (4).

В данной работе было принято, что молекулярные центры в соотношении (17) совпадают с силовыми центрами соотношения (4). В этом случае можно записать удобное для вычислительной процедуры выражение:

$$\begin{aligned} & \frac{n}{\Omega} \int \langle c(r_{\alpha\lambda}, \theta_1, \theta_3) h(r_{\beta\lambda}, \theta_2, \theta_3) \rangle_{\theta_1, \theta_2}^{\alpha\beta} dr_{\lambda} d\theta_3 = \\ & = \frac{n}{\Omega} \sum_{\mu\eta} \int \langle c_{\mu\eta}^*(r_{\mu\eta}) h(r_{\beta\eta}, \theta_2, \theta_3) \rangle_{\theta_1, \theta_2}^{\alpha\beta} dr_{\eta} d\theta_3 = \quad (18) \\ & = n \sum_{\mu\eta} \int h_{\beta\eta}(r_{\alpha\beta} - x) dx \int w_{\alpha\mu}(y) c_{\mu\eta}^*(x - y) dy. \end{aligned}$$

Последние в (18) интегралы являются сверткой трех функций, поэтому, применяя преобразование Фурье к уравнению (14), с учетом (18) получим

$$\tilde{h}_{\alpha\beta}(t) = \tilde{c}_{\alpha\beta}(t) + n \sum_{\mu\eta} \tilde{w}_{\alpha\mu}(t) \tilde{c}_{\mu\eta}^*(t) \tilde{h}_{\beta\eta}(t)$$

или в матричном виде:

$$\tilde{H} = \tilde{C} + n \tilde{W} \tilde{C}^* \tilde{H}. \quad (19)$$

Теперь, учитывая соотношение (17), исключим из уравнений (19) неизвестные функции c^* . По аналогии с (15), связь между центр-центровыми прямыми корреляционными функциями и функциями c^* в фурье-пространстве будет иметь вид:

$$\tilde{C} = \tilde{W} \tilde{C}^* \tilde{W},$$

отсюда

$$\tilde{C}^* = \tilde{W}^{-1} \tilde{C} \tilde{W}^{-1}. \quad (20)$$

Тогда, подставляя c^* из (20) в (19), получим следующую запись системы уравнений (14):

$$\tilde{H} = \tilde{C} + n \tilde{C} \tilde{W}^{-1} \tilde{H}. \quad (21)$$

На наш взгляд, уравнение (21) не содержит каких-либо физических допущений и является точным.

Уравнения (16) и (21) являются основными уравнениями, исследуемыми в данной работе. Их решение позволяет получить центр-центровые термические потенциалы и соответственно межмолекулярную и центр-центровые функции распределения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами рассматривались однокомпонентные флюиды, молекулы которых представляют собой гантели, т.е. состоят из двух центров взаимодействия, связанных жесткой связью. Расчеты проводились для двух типов таких флюидов: 1) для леннард-джонсовских гантелей (ЛДГ) с межцентровым потенциалом Леннард-Джонса: $\varphi_{\alpha\beta}^*(r_{\alpha\beta}) = 4\epsilon((\sigma/r_{\alpha\beta})^{12} - (\sigma/r_{\alpha\beta})^6)$, где ϵ – глубина потенциальной ямы, σ – диаметр центра взаимодействия; 2) для полярных твердосферных гантелей (ПТГ), где межцентровый потенциал задавался в виде суммы потенциала твердых сфер и кулоновского взаимодействия:

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha\beta}^*(r_{\alpha\beta}) &= \infty, \quad r_{\alpha\beta} < \sigma, \\ \varphi_{\alpha\beta}^*(r_{\alpha\beta}) &= z_{\alpha} z_{\beta} / r_{\alpha\beta}, \quad r_{\alpha\beta} \geq \sigma, \end{aligned}$$

здесь z_{α} и z_{β} – величина заряда центров α и β соответственно. При расчетах в уравнениях (16), (21) было использовано гиперцепное замыкание, т.е. $B_2 = 0$. Эффективные алгоритмы решения этих уравнений приводятся в приложении.

На рис. 1, представлено сравнение центр-центровых функций распределения ЛДГ, рассчитанных по уравнениям (16), (21) и уравнению SSOZ (7), с данными молекулярной динамики. На рисунках виден неожиданный результат: решения уравнений (7) и (21) для высоких числовых плотностей практически совпадают. Такое совпадение невозможно объяснить простым сравнением этих уравнений, оно, скорее всего, может быть следствием того, что при больших плотностях предположение об аддитивности прямой корреляционной функции выполняется с достаточной точностью. Данный факт позволяет рассчитать межмолекулярную функцию распределения в виде соотношения (13), если известно решение системы уравнений (7). Действительно, решения уравнений (7), (21) будут одинаковы, если

$$\sum_{\mu\eta} \tilde{w}_{\alpha\mu}(t) \tilde{c}_{\mu\eta}^0(t) \tilde{w}_{\beta\eta}(t) = \tilde{c}_{\alpha\beta}(t). \quad (22)$$

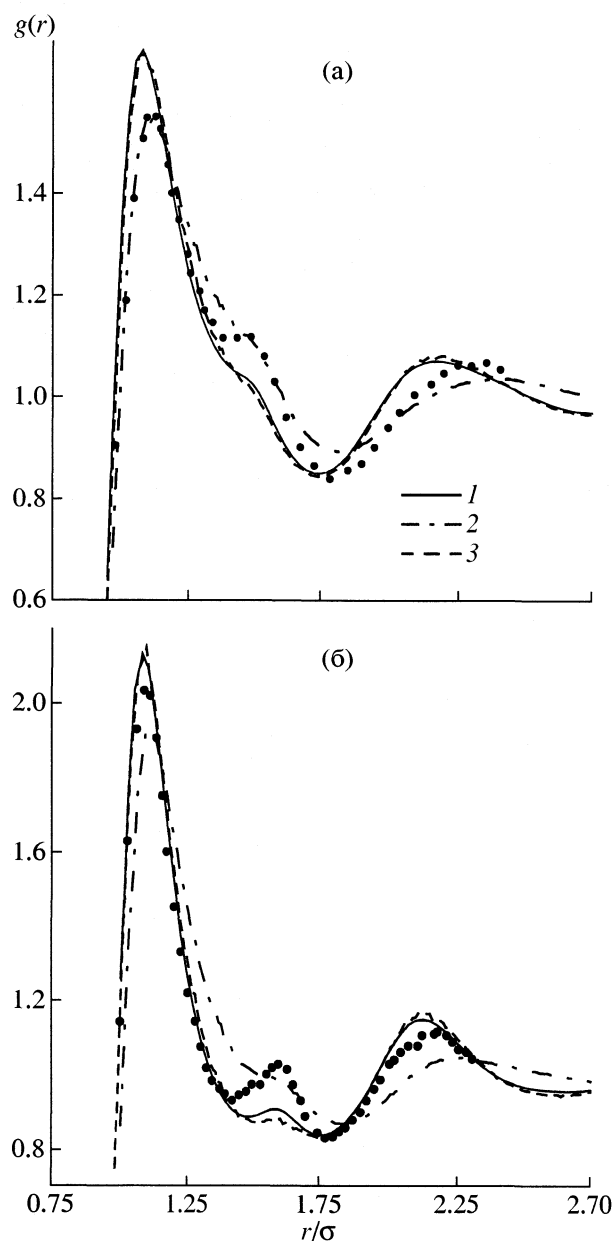


Рис. 1. Центр-центровая функция распределения для ЛДГ с длиной связи $L/\sigma = 0.5471$ (а) и 0.608 (б) при $k_B T/\epsilon = 2.2$ (а) и 1.05 (б), $\delta\sigma^3 = 0.5239$ (а) и 0.541 (б); точки – МД [4]; 1, 2 и 3 – расчет по уравнению (7), (16) и (21) соответственно.

В этом случае, учитывая определение прямой корреляционной функции в (9) и (14), получим

$$\omega^* = W^{-1} N^0 W^{-1} - C^0. \quad (23)$$

Как видно из рис. 2, совпадение решений уравнений (7) и (21) наблюдается только для высоких плотностей. С уменьшением плотности расхождение между ними увеличивается, а, начиная с $n = 0.22$, система уравнений (7) решения не имеет. Следовательно, об-

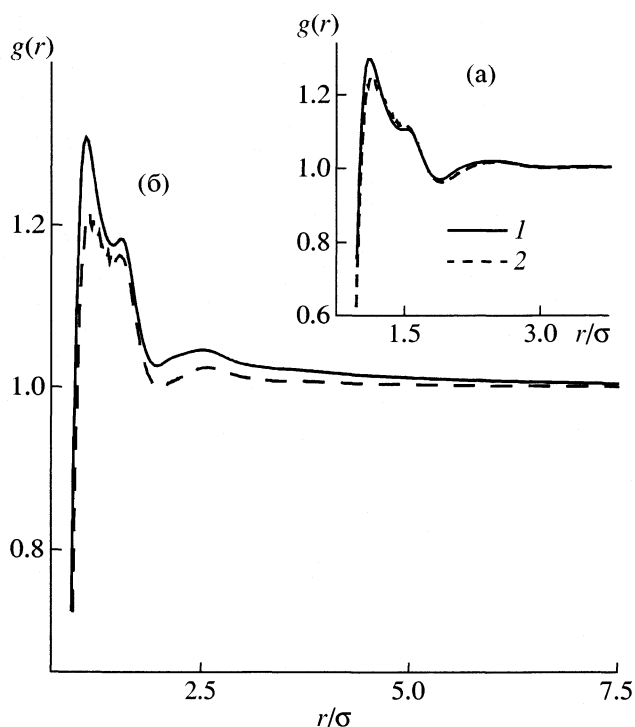


Рис. 2. Центр-центровая функция распределения для ЛДГ с длиной связи $L/\sigma = 0.608$ при $k_B T/\epsilon = 3.0$, $\rho\sigma^3 = 0.3$ (а) и 0.22 (б); 1 и 2 – расчет по уравнениям (7) и (21) соответственно.

ласть применимости соотношения (23) ограничивается средними и высокими числовыми плотностями.

На рис. 1 представлены также центр-центровые функции распределения ЛДГ, полученные с помощью системы уравнений (16). Видно, что эти решения дают более широкий первый пик и лучшее описание второго максимума. Кроме того, расхождение рассчитанных центр-центровых функций распределения с данными численного эксперимента растет с увеличением длины связи между центрами взаимодействия в молекуле, что естественно объясняется допущением, сделанным при выводе уравнений (16).

На рис. 3 демонстрируются результаты расчета центр-центровых полных корреляционных функций для ПТГ. Здесь прослеживается полное соответствие этих функций с результатами численного эксперимента для уравнения (21) и неудовлетворительный результат, получаемый с помощью традиционных SSOZ уравнений [5].

Основным критерием оценки рассчитанных функций распределения является точность получаемых на их основе термодинамических характеристик. Внутренняя энергия может быть выражена через межмолекулярную функцию распределения, а в случае представления межмолекулярного

потенциала в виде (4) – через центр-центровые функции распределения:

$$E = E_0 + \frac{Nn}{2} \int_0^\infty \langle \varphi(r_{12}, \theta_1, \theta_2) g(r_{12}, \theta_1, \theta_2) \rangle_{\theta_1, \theta_2} dr_{12} =$$

$$= E_0 + 2\pi Nn \sum_{\mu\eta} \int_0^\infty \varphi_{\mu\eta}^*(r_{\mu\eta}) g_{\mu\eta}(r_{\mu\eta}) r_{\mu\eta}^2 dr_{\mu\eta}, \quad (24)$$

где E_0 – идеальноегазовая составляющая внутренней энергии. Уравнение состояние имеет известный вид:

$$p = nk_B T - \frac{n^2}{6} \int \left\langle \frac{d\varphi(r_{12}, \theta_1, \theta_2)}{dr_{12}} g(r_{12}, \theta_1, \theta_2) \right\rangle_{\theta_1, \theta_2} r_{12} dr_{12} \quad (25)$$

или, учитывая (4), можно записать

$$p = nk_B T - \frac{n^2}{6} \int \left\langle \sum_{\mu\eta} \frac{\partial \varphi_{\mu\eta}^*(r_{\mu\eta})}{\partial r_{\mu\eta}} \frac{dr_{\mu\eta}(r_{12}, \theta_1, \theta_2)}{dr_{12}} g(r_{12}, \theta_1, \theta_2) \right\rangle_{\theta_1, \theta_2} r_{12} dr_{12}.$$

Из этого соотношения видно, что вириальное давление нельзя выразить только через двухчастичные центр-центровые корреляции. Полученное в работе [4] формально точное выражение для давления на основе центр-центровых функций включает трехчастичные корреляции. Предложенные в данной работе уравнения (16), (21) позволяют рассчитать межмолекулярную функцию распределения в виде (13) и, таким образом, определить давление согласно точному выражению (25).

На рис. 4, 5 представлены расчетные зависимости внутренней энергии и давления для ЛДГ в сравнении с данными численного эксперимента. Известно, что величина внутренней энергии малочувствительна к погрешностям функций распределения. Это позволяет получать на основе приближенных интегральных уравнений результаты удовлетворительной точности. На рис. 4 прослеживается подобная закономерность: значения внутренней энергии, рассчитанные по центр-центровым функциям распределения из уравнений (16), (21), отличаются друг от друга незначительно и хорошо согласуются с экспериментом.

Для расчетных зависимостей давления прослеживается несколько иная картина, так как величина давления существенно зависит от поведения функций распределения, особенно в первом максимуме. На рис. 5 видно совпадение расчетных значений давления, полученных на основе решения уравнений (21), с экспериментальными данными. Результат, полученный на основе решения уравнений (16), не дает такого согласия. Такая ситуация объясняется, скорее всего, более точным видом функций в первом максимуме для уравнений (21) по сравнению с (16) (рис. 1). Заметим также, что значения давлений, рассчитанные по центр-центровым функциям распределения, полученным из уравнений CSL [4] и SSOZ, значительно хуже согласуются с экспериментом.

Таким образом, нами получены интегральные уравнения, позволяющие рассчитывать межмолекулярные функции распределения в виде (13). Уравнение (21) не содержит приближений и обеспечивает высокую точность расчета давления и внутренней энергии даже с гиперцепным замыканием. Теоретическая обоснованность уравнений (21) позволяет надеяться на возможность применения фундаментальных подходов для поиска его замыкания. Система уравнений (16) имеет более простую структуру и позволяет получать приемлемые центр-центровые функции распределения, однако, ее применение не обеспечивает требуемую точность рассчитываемого давления. Оказывается, что сделанные при выводе системы уравнений (16) допущения слишком грубы. Предложенные уравнения (16), (21) могут быть легко применены для полярных флюидов и не требуют перенормировки, так как в силу электронейтральности молекулы усредненные по выражению (5) функции распределения всегда будут короткодействующими.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Ниже приводится алгоритм численного решения систем уравнений (16) и (21) для двухатомных гомоядерных флюидов в гиперцепном приближении. В этом случае все центр-центровые функции будут одинаковыми, и система уравнений сведется к одному уравнению. Основные затраты машинного времени будут приходиться на процедуру усреднения межмолекулярной функции распределения по угловым переменным двух молекул. Поэтому основным требованием, предъявляемым к вычислительному алгоритму, является возможность получения решения с как можно меньшим числом усреднений функций распределения.

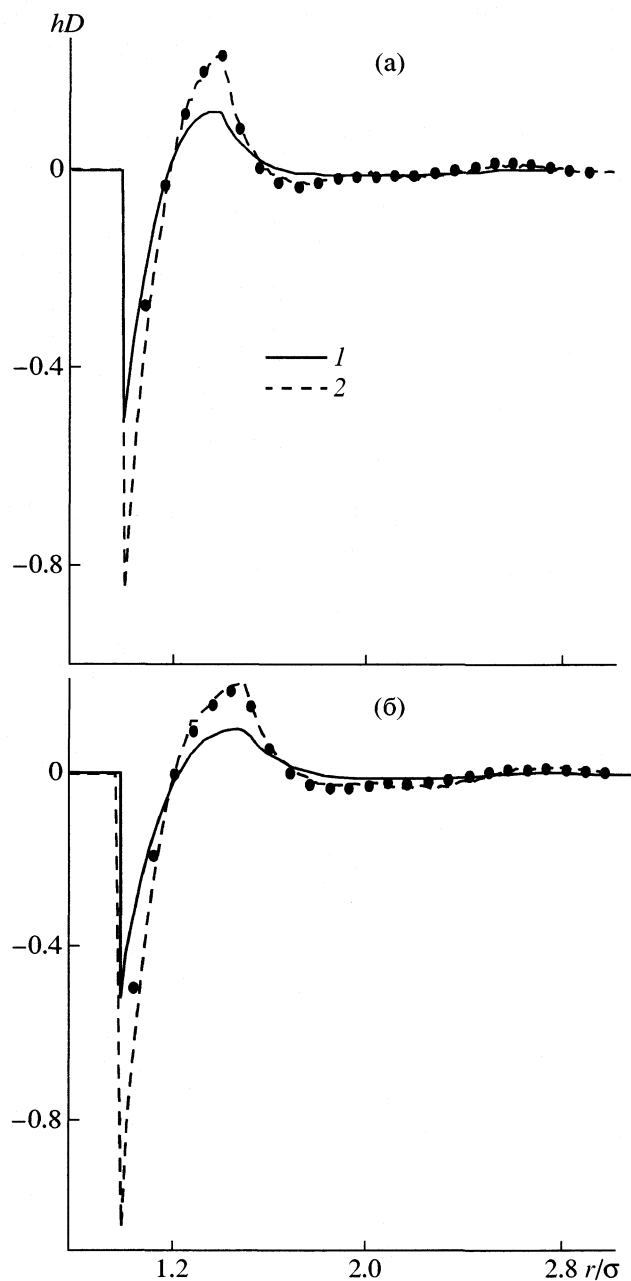


Рис. 3. Зависимости $hD = (h_{++} - h_{+-})/2$ при $L/\sigma = 0.4$ (а) и 0.5 (б), дипольный момент $\mu = 1.52$ в единицах $(k_B T \sigma^3)^{1/2}$, $\rho \sigma^3 = 0.4972$ (а) и 0.462 (б); точки МД, 1 и 2 – расчет по уравнению SSOZ [5] и (21) соответственно.

Перепишем уравнение (16) в удобной для итерационной процедуры форме:

$$\omega^*(r_{\alpha\beta}) = -\omega^{\text{eff}}(r_{\alpha\beta}) + n \int c(r_{\alpha\lambda}) h(r_{\beta\lambda}) dr_{\lambda}, \quad (26)$$

где $\omega^{\text{eff}}(r_{\alpha\beta}) = \left\langle \sum_{\mu\eta \neq \alpha\beta} \omega^*(r_{\mu\eta}) \right\rangle_{\theta_1, \theta_2}^{\alpha\beta}$ – эффективный термический потенциал.

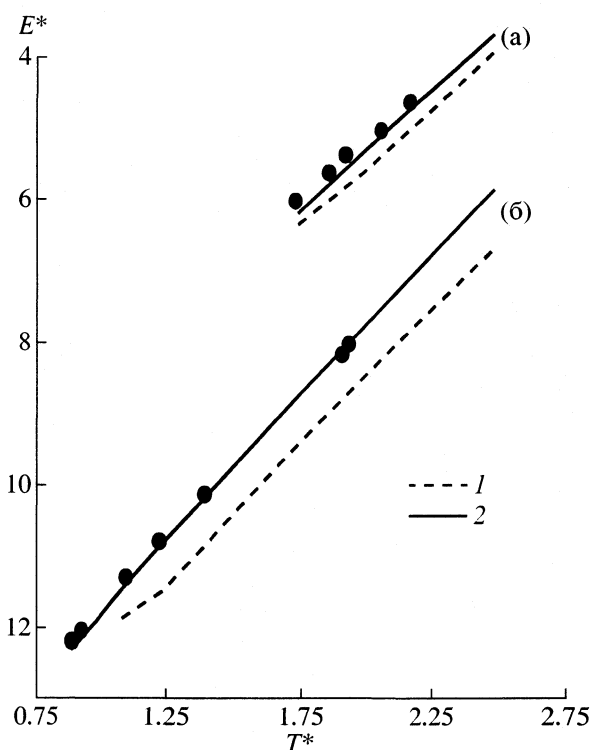


Рис. 4. Полная внутренняя энергия $E^* = E/N\epsilon$ ($E_0 = 5k_B T N/2$) ЛДГ с длиной связи $L/\sigma = 0.608$; $\rho \sigma^3 = 0.4212$ (а) и 0.5407 (б), точки – МД [4], 1 и 2 – расчет по уравнениям (16) и (21) соответственно.

Представим центр-центровую функцию распределения в виде:

$$g(r_{\alpha\beta}) = \exp(\omega^*(r_{\alpha\beta})) \times \left\langle \exp \left[-b \sum_{\mu\eta} \varphi^*(r_{\mu\eta}) + \sum_{\substack{\mu\eta \\ \mu\eta \neq \alpha\beta}} \omega^*(r_{\mu\eta}) \right] \right\rangle_{\theta_1, \theta_2}^{\alpha\beta} = \exp(\omega^*(r_{\alpha\beta}) + \varphi^{\text{eff}}(r_{\alpha\beta})),$$

где $\varphi^{\text{eff}}(r_{\alpha\beta})$ – эффективный потенциал.

Тогда прямую корреляционную функцию можно записать как

$$c(r_{\alpha\beta}) = \exp(\omega^*(r_{\alpha\beta}) + \varphi^{\text{eff}}(r_{\alpha\beta})) - 1 - \omega^*(r_{\alpha\beta}) - \varphi^{\text{eff}}(r_{\alpha\beta}). \quad (27)$$

Основная идея предлагаемого вычислительного алгоритма в том, что внутри каждой итерации по ω^* уравнение (26) будет решаться при условии $\varphi^{\text{eff}}(r) = \text{const}$ и $\omega^{\text{eff}}(r) = \text{const}$. В этом случае уравнение (26) будет аналогом уравнения ОЦ для флюидов со сферическими молекулами, взаимодействующими некоторым эффективным потен-

циалом. В фурье-пространстве это уравнение будет иметь следующий вид:

$$\tilde{\omega}_0(t) = \frac{n\tilde{c}^2(t)}{1 - n\tilde{c}(t)} - \tilde{\omega}^{\text{eff}}(t). \quad (28)$$

Решение такого уравнения достаточно просто получить, используя метод [6]. Как показали расчеты, полученная из уравнения (28) центр-центровая функция распределения является хорошим приближением к искомой функции. Приняв ее за истинную и подставив в уравнение (26), получим следующее приближение по ω^* :

$$\tilde{\omega}^*(t) = [\tilde{\omega}_0(t) + \tilde{\omega}^{\text{eff}}(t)] / \sum_{\mu\eta} \tilde{w}_{\alpha\mu}(t)\tilde{w}_{\beta\eta}(t). \quad (29)$$

В результате общая итерационная схема численного решения уравнения (26) будет выглядеть следующим образом:

1) задаются начальные значения ω^* , если нет надежного начального приближения, то принимаются $\omega^*(r) = 0$;

2) усредняется межмолекулярная функция распределения по выражению (6) и находится функция $\exp(\varphi^{\text{eff}}(r))$;

3) по соотношению (15) находится усредненный по угловым переменным двух молекул термический потенциал $\omega(r)$ и далее эффективный термический потенциал $\omega^{\text{eff}}(r) = \omega(r) - \omega^*(r)$;

4) решается уравнение (28) с использованием алгоритма [6];

5) проверяется условие точности решения $\sum_1^M (\omega_0(r) - \omega^*(r))^2 \leq \xi$, где M – число точек разбиения интервала, на котором ищется решение. Если данное условие выполняется, то решение найдено, если нет – находится следующее приближение по (29) и все повторяется, начиная с пункта 2.

Данный алгоритм позволяет найти решение уравнения (26) за ~10 итераций, в то время как метод Пикарда требует ~300 итераций.

Процедура решения уравнений (21) аналогична представленному выше алгоритму за исключением того, что вместо выражения (28) используется уравнение вида:

$$\tilde{\omega}_0(t) = \frac{n\tilde{c}^2(t)\tilde{f}(t)}{1 - n\tilde{c}(t)\tilde{f}(t)} - \tilde{\omega}^{\text{eff}}(t),$$

где $\tilde{f}(t)$ определяется из соотношения

$$\tilde{f}_{\alpha\beta}(t) = m \sum_{\mu} \tilde{w}_{\alpha\mu}(t) / \sum_{\mu\eta} \tilde{w}_{\alpha\mu}(t)\tilde{w}_{\beta\eta}(t),$$

для произвольных значений α и β .

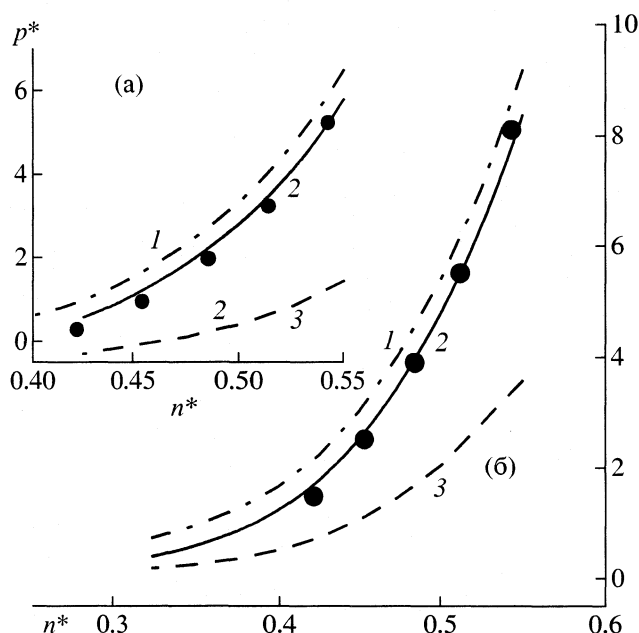


Рис. 5. Вириальное давление $p^* = p\sigma^3/\epsilon$ ЛДГ с длиной связи $L/\sigma = 0.608$ по изотерме $k_B T/\epsilon = 2.0$ (а) и 2.5 (б), точки – МД [4]; 1 – расчет по уравнению (7), 2 и 3 – расчет по уравнениям (21) и (16) соответственно.

Для усреднения межмолекулярной функции распределения нами использовался эффективный алгоритм [7] одновременного случайного поворота двух молекул. При численном решении уравнений использовались следующие значения: число точек $M = 2^{10}$, расстояние между точками $\Delta r/\sigma = 0.01$, критерий точности $-\xi = 10^{-5}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32298).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
2. Monson P.A., Morriss G.P. // Advances in Chemical Physics / Ed. by I. Prigogin and S. Rice. 1990. V. 77. P. 451.
3. Chandler D., Silbey R., Ladanyi B.M. // Mol. Phys. 1982. V. 46. P. 1335.
4. Attard P. // Ibid. 1994. V. 83. № 2. P. 273.
5. Morriss G.P., Monson P.A. // Ibid. 1983. V. 48. № 1. P. 181.
6. Labik S., Malijevsky A., Vonka P. // Ibid. 1985. V. 56. № 3. P. 709.
7. URL: <http://thera.umd.edu/ppe/old/pratan/B2.html>.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.138.2 + 772.932.45:771.531.37

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ОЦЕНКИ СПОСОБНОСТИ ДИФЕНИЛГИДРАЗОНОВ БЕНЗАЛЬДЕГИДА
К ТРАНСПОРТУ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

© 2002 г. Е. В. Микубаева, Н. В. Сваровская, Н. С. Коботаева, Е. Е. Сироткина

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии нефти, Томск

E-mail: see@ipc.tsc.ru.

Поступила в редакцию 26.10.2001 г.

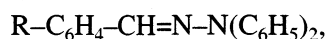
В результате квантово-химических расчетов оценены потенциалы ионизации дифенилгидразонов бензальдегида и установлен характер сопряжения в молекулах гидразонов. Методом вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде определены потенциалы полуволны окисления дифенилгидразонов бензальдегида и их зависимость от природы заместителя в бензальдегидном кольце молекулы гидразона. Полученные результаты использованы для интерпретации закономерностей, установленных при исследовании дифенилгидразонов бензальдегида в качестве соединений, транспортирующих положительные носители заряда.

Ароматические гидразоны успешно используются в качестве транспортирующих положительные носители заряда (дырки) компонентов электрофотографических материалов [1, 2]. Фоточувствительность электрофотографического материала зависит от многих факторов, в том числе от согласованности энергетических уровней соединений, генерирующих и транспортирующих носители заряда. При использовании соединения, транспортирующего дырки, эффективные генерация и транспорт носителей заряда тем более возможны, чем меньше потенциал ионизации (ПИ) такого соединения [3, 4]. На практике при сравнении свойств соединений одного ряда вместо ПИ часто пользуются первыми полярографическими потенциалами полуволны обратимого окисления, поскольку между ними существует прямая зависимость [5].

В настоящей работе выполнены квантово-химические расчеты молекул дифенилгидразонов бензальдегида (далее по тексту гидразонов) и изучено окисление гидразонов с целью определения ПИ и потенциалов полуволны окисления и выяснения влияния электронодонорных и электроноакцепторных групп в молекуле гидразона на его способность к транспорту носителей заряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидразоны общей формулы:



где R = H (Г-1), *n*-N(C₂H₅)₂ (Г-2), *n*-OCH₃ (Г-3), *n*-Cl (Г-4), *n*-Br (Г-5), *o*-I (Г-6) и *n*-NO₂ (Г-7), полученные по известной методике [6], дважды перекристаллизовывали из этанола. Чистоту продуктов

контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на Silufol.

Квантово-химические расчеты молекул гидразонов выполняли в рамках полуэмпирического метода MNDO [7] с помощью программы MNDO-85 [8]. При выборе геометрии молекулы Г-2 использовали результаты рентгеноструктурного анализа дифенилгидразона *n*-диэтиламинобензальдегида [9]. Для гидразона Г-1 использовали структуру, оптимизированную в рамках неэмпирического ограниченного метода Хартри–Фока с базисным набором ОСТ-3ГФ (атомная орбиталь слэтерового типа, аппроксимируемая тремя функциями гауссова типа) [10]. Геометрию всех остальных гидразонов составляли на основе геометрии гидразона Г-1, в качестве структурных параметров заместителей использовали справочные данные [11, 12]. В ходе расчета оптимизацию геометрии не проводили.

Окисление гидразонов изучали методом вольтамперометрии с линейно изменяющимся потенциалом на электрохимическом анализаторе РА-2. Все измерения проводили в двухэлектродной электролитической ячейке со стеклоуглеродным электродом в качестве индикаторного и хлорсеребряным электродом сравнения. Фоном служил 0.05 н раствор перхлората тетрабутиламмония (АСlO₄) в метаноле. Интервал исследуемых концентраций деполяризатора составлял 10⁻⁵–10⁻³ М. Метанол марки “ч” без дополнительной очистки не давал пиков тока окисления в области от –0.2 до +1.3 В. Полученный нейтрализацией гидроксида тетрабутиламмония хлорной кислотой АСlO₄ тщательно промывали деионизованной водой, дважды перекристаллизовывали из метанола и высушивали в вакууме в течение суток. Кислород воздуха удаляли из исследуемого раствора про-

двуквой аргоном с содержанием кислорода <0.001%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В методе MNDO значения ПИ оценивают в приближении теоремы Купманса, согласно которой, ПИ равен энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), взятой с обратным знаком [7, 13]. Метод MNDO, как правило, переоценивает величины ПИ. Это обусловлено использованием валентного приближения и неучетом взаимодействия между валентными и остовными атомными *s*- и *p*-орбиталями (АО) [7]. Завышение ПИ может быть неодинаковым для молекул, содержащих разные функциональные группы. Однако нами получена удовлетворительная зависимость ПИ от характера заместителя в молекуле гидразона (табл. 1): значения ПИ гидразонов с электронодонорными заместителями меньше, чем гидразонов с электроноакцепторными заместителями; самое низкое значение ПИ получено для гидразона Г-2 с сильным электронодонорным заместителем, самое высокое – для гидразона Г-7 с сильным электроноакцепторным заместителем.

Квантово-химические расчеты молекул гидразонов позволили получить информацию о составе высшей занятой молекулярной орбитали. На рисунке схематично изображена молекула гидразона и приведен порядок нумерации атомов. Необходимо отметить характерные особенности геометрии молекул гидразонов [10]: аминный атом азота гидразонового скелета находится в состоянии *sp*²-гибридизации, в результате чего группа атомов =C=N–N= расположена почти в одной плоскости. Одно из фенильных колец, присоединенных к аминному атому азота, находится в плоскости гидразонового фрагмента, тогда как другое расположено почти перпендикулярно данной плоскости.

В табл. 2 приведены наибольшие коэффициенты в разложении ВЗМО гидразонов по базису АО. Указаны также заряды, формально характеризующие долю электронной плотности, локализованную данными АО (Σ) и орбиталями бензальдегидной части молекулы (Σ'). Вклад АО отдельных атомов в МО рассчитывается как сумма квадратов их коэффициентов в разложении данной МО [13].

ПИ гидразонов Г-1, Г-3–Г-6 мало отличаются друг от друга, в их ВЗМО доминируют *p_z*-орбитали атомов C12, N14 и N15, составляющих гидразоновый скелет, и *p_z*-орбитали атомов C16, C17, C19, C21, C23 и C25 фенильного кольца, расположенного в плоскости молекулы. Кроме того, некоторый вклад в ВЗМО вносят *p_z*-орбитали атомов C2, C5, C7 и C8 бензальдегидной части молекулы. Следует отметить, что вклад бензальдегидного фрагмента в ВЗМО зависит от характера заместите-

Таблица 1. Потенциалы ионизации (ПИ, эВ) и потенциалы полуволн окисления гидразонов ($E_{1/2}(I)$, В)

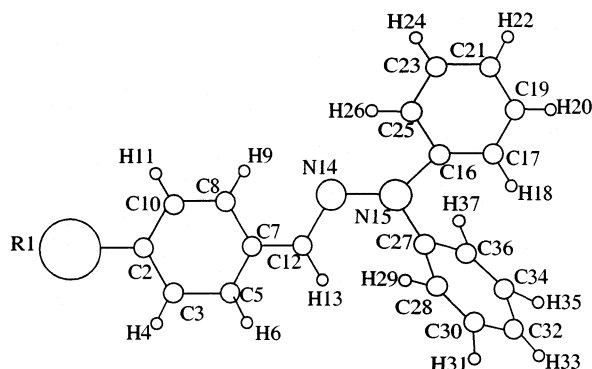
Гидразоны	ПИ	$E_{1/2}(I)$	Гидразоны	ПИ	$E_{1/2}(I)$
Г-1	8.21	0.98	Г-5	8.32	1.01
Г-2	7.98	0.49	Г-6	8.29	1.03
Г-3	8.23	1.01	Г-7	8.57	1.08
Г-4	8.32	1.00			

Примечание. Значения $E_{1/2}(II) = 0.93$ В, $E_{1/2}(III) = 1.11$ В для гидразона Г-2.

ля. Гидразоны в зависимости от степени участия бензальдегидного фрагмента молекулы в сопряжении можно расположить в следующей последовательности: Г-3 > Г-1 > Г-4 > Г-5 > Г-6, т.е. введение электронодонорного заместителя –OCH₃ увеличивает вклад атомных орбиталей бензальдегидной части молекулы в ВЗМО, тогда как введение акцепторных заместителей (Cl, Br, I) уменьшает его.

В ВЗМО молекулы гидразона Г-7 с электроноакцепторным заместителем –NO₂ роль орбиталей атомов углерода бензольного кольца бензальдегидного фрагмента молекулы незначительна, в сопряжении участвуют главным образом атомы гидразонового скелета и фенильного кольца, расположенного в плоскости молекулы. Существенно увеличивается вклад АО бензальдегидного фрагмента в ВЗМО при введении сильного электронодонорного заместителя –N(C₂H₅)₂. В молекуле гидразона Г-2 в сопряжении участвуют атом N1 заместителя, атомы C2, C3, C5, C7, C8 и C10 бензальдегидного кольца, атомы гидразонового скелета (C12, N14, N15) и атомы C16, C17, C21, C23 и C25 фенильного кольца, расположенного в плоскости молекулы. Таким образом, гидразон Г-2 характеризуется самой длинной цепью сопряжения и самым низким значением ПИ, тогда как гидразон Г-7 имеет самую короткую цепь сопряжения и самый большой ПИ из всех исследованных гидразонов.

Результаты расчетов подтверждаются данными, полученными при исследовании электрохимического окисления гидразонов [14]. Дифенилгид-



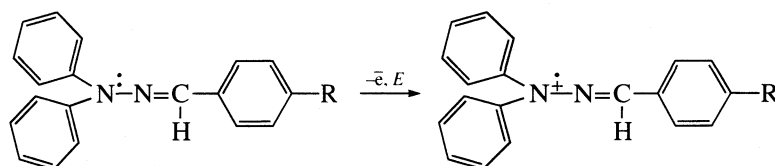
Структура молекулы гидразона.

Таблица 2. Результаты квантово-химических расчетов молекул дифенилгидразонов бензальдегида (коэффициенты атомных p_z -орбиталей, дающих наибольший вклад в ВЗМО)

Атом	Г-1	Г-2	Г-3	Г-4	Г-5	Г-6	Г-7
N1		0.27112					
C2	-0.15177	-0.21968	-0.15598	-0.14163	-0.13971	-0.13286	-0.10752
C3		-0.20337					
C5	0.13026	0.14696	0.13032	0.12261	0.12198	0.11590	0.10589
C7	0.13923	0.29886	0.14741	0.12268	0.11869	0.10693	
C8	0.10892	0.14970	0.10911	0.10378	0.10332	0.10614	
C10		-0.18237					
C12	-0.28235	-0.25866	-0.28101	-0.28098	-0.28111	-0.28381	-0.27849
N14	-0.14280	-0.20398	-0.14362	-0.12994	-0.12829	-0.12318	-0.09646
N15	0.54293	0.46832	0.53977	0.53879	0.53887	0.54159	0.52991
C16	-0.32442	-0.22070	-0.32277	-0.33447	-0.33579	-0.33629	-0.36116
C17	-0.31623	-0.25264	-0.31394	-0.31776	-0.31828	-0.32046	-0.32363
C19	0.15134	0.10303	0.15037	0.15575	0.15641	0.15542	0.16802
C21	0.40806	0.30464	0.40551	0.41470	0.41583	0.41729	0.43379
C23	0.12182		0.12177	0.12745	0.12795	0.12874	0.14174
C25	-0.32022	-0.25705	-0.31776	-0.32158	-0.32219	-0.32349	-0.32680
Σ	0.978	0.940	0.972	0.983	0.977	0.978	0.969
Σ'	0.077	0.256	0.083	0.065	0.063	0.058	0.036

разон бензальдегида и его производные с $R = -\text{Hal}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NO}_2$ окисляются за одну стадию с удале-

нием одного электрона от гидразоновой функциональной группы:

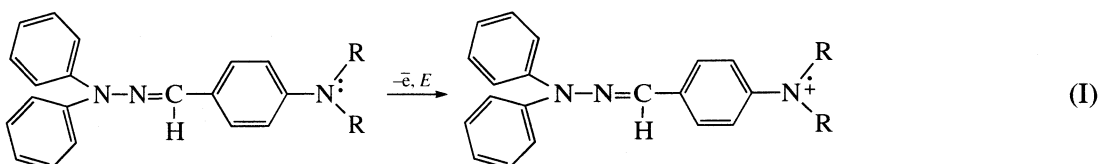


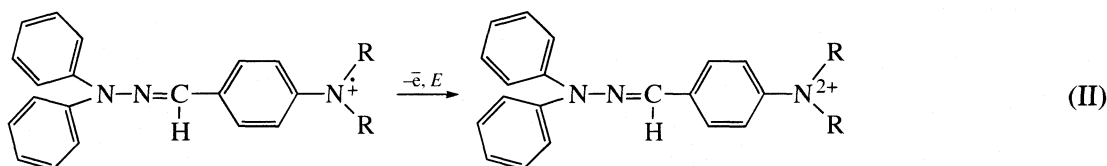
При этом потенциалы окисления гидразонов, содержащих электроноакцепторные заместители R, возрастают с увеличением электроноакцепторных свойств R, оцениваемых по константам Гаммета [11] (табл. 1).

По аналогии с влиянием электроноакцепторных заместителей можно было ожидать снижения потенциала окисления у Г-3 по сравнению с Г-1. Однако этого не происходит, напротив, введение

метоксигруппы приводит к такому же результату, что и введение электроноакцепторных групп. Это также совпадает с результатами расчета.

Введение в молекулу гидразона заместителя $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$ приводит к изменению направления реакции окисления. Окисление протекает в три стадии, причем две первые соответствуют удалению двух электронов от атома азота диэтиламиногруппы:





Очевидно, именно изменение направления реакции окисления с гидразоновой функциональной группы на аминную группу заместителя ответственно за значительно более низкий первый потенциал окисления Г-2 по сравнению с остальными гидразонами (табл. 1).

Ранее нами была исследована комбинированная (инжекционно-спектральная) сенсбилизация дифенилгидразонов бензальдегида слоями аморфного селена и комплексными соединениями на основе пирилиевых красителей [15, 16]. Было установлено, в частности, что фоточувствительность образцов электрофотографических носителей с различными гидразонами зависит от характера заместителя в молекуле гидразона. Наилучшие электрофотографические характеристики были получены для образцов с дифенилгидразоном *n*-диэтиламинобензальдегида (Г-2), тогда как дифенилгидразон *n*-нитробензальдегида (Г-7) оказался наименее пригоден для использования в качестве транспортирующего дырки соединения. Характеристики образцов с остальными гидразонами мало отличались друг от друга.

Приведенные выше результаты квантово-химических расчетов и электрохимических исследований позволяют объяснить зависимость способности гидразонов к транспорту носителей заряда от характера заместителя в молекуле гидразона. С одной стороны, характер заместителя определяет величину ПИ (или потенциала окисления), от которой, как уже упоминалось, зависит эффективность генерации и транспорта носителей заряда [3, 4]. С другой стороны, характер заместителя определяет длину цепи сопряжения в молекуле гидразона, от которой зависит внутримолекулярная подвижность [17] и, как следствие, подвижность дырок в транспортном слое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, введение электроноакцепторных заместителей (галогенов и нитрогруппы) приводит повышению ПИ и потенциалов окисления и уменьшению вклада бензальдегидного фрагмента молекулы в сопряжение. Введение слабого электронодонорного заместителя (метокси-группы) вызывает увеличение вклада бензальдегидного фрагмента молекулы в сопряжение и по-

вышение ПИ и потенциала окисления (по сравнению с незамещенным гидразоном). Введение сильного электронодонорного заместителя (диэтиламиногруппы) приводит к значительному снижению ПИ и потенциала окисления и к существенному увеличению длины цепи сопряжения: в сопряжении участвует вся молекула, включая атом азота заместителя. Установлено, что дифенилгидразон *n*-диэтиламинобензальдегида должен обладать наилучшей способностью к транспорту носителей заряда благодаря низкому значению ПИ и длинной цепи сопряжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Champ R.B., Shattuk M.D.* U.S. Pat. № 3.824.099. 1974.
2. *Anderson H.W., Moore M.T.* U.S. Pat. № 4.150.987. 1979.
3. *Екояма М.* // Дэнси сясин гаккайси. 1986. Т.25. № 3. С. 282.
4. *Мураяма Т.* // Сикидзай кекайси. 1988. Т.61. № 5. С. 284.
5. *Манн Ч., Барнес К.* Электрохимические реакции в неводных системах. М.: Химия, 1974. С. 107.
6. *Органикум II.* Практикум по органической химии / Под ред. К.М. Шветлика. Мир, 1979. С. 60.
7. *Войтюк А.А.* // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 11. С. 138.
8. *Близнюк А.А., Войтюк А.А.* // Там же. 1986. Т. 27. № 4. С. 190.
9. *Pacansky J., Coufal H.C., Brown D.W.* // J. Photochemistry. 1987. V. 37. P. 293.
10. *Pacansky J., McLean A.D., Miller M.P.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 1. P. 90.
11. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. / Пер. с англ. Е.Л Розенберга. С.И. Коппель. М.: Мир, 1976.
12. *Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К.* Строение органического вещества. Данные структурных исследований. М.: Наука, 1980.
13. *Кларк Т.* Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.
14. *Сваровская Н.В., Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е., Коваль Е.О.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 3. С. 400.
15. *Микубаева Е.В., Коботаева Н.С., Ряннель Э.Ф. и др.* // Сиб. хим. жур. 1992. № 3. С. 60.
16. *Микубаева Е.В., Коботаева Н.С., Ряннель Э.Ф. и др.* М., 1992. 11 с. – Деп. ВИНТИ, 22.01.92, № 229–1392.
17. *Такахаси Р., Екояма М., Кусабаяси С.* // Дэнси сясин гаккайси. 1986. Т. 25. № 3. С. 236.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192:541.183

ЭФФЕКТ ЭКРАНИРОВАНИЯ В МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ

© 2002 г. А. М. Долгоносков

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

Поступила в редакцию 12.11.2001 г.

На базе квазиклассического приближения квантовой механики выведено выражение для радиуса экранирования валентных электронов. Объяснен эффект экранирования поверхности адсорбента, постулированный в теории БЭТ. Рассмотрены примеры расчета радиусов экранирования, результаты которых согласуются с известными эмпирическими данными. Показано, что по ковалентным связям, по которым происходит вращение фрагментов молекулы, осуществляется экранирование электронов, обусловленное симметрией молекулы относительно инверсии координат.

Описание межатомных взаимодействий описывается на информацию о количестве участвующих в них электронов. Во многих работах, посвященных данной теме, рассматриваются различные свойства, так или иначе связанные с числом участвующих во взаимодействии электронов [1–4] (поляризуемости, валентности, координационные числа атомов и т.п.). В традиционных подходах *ab initio*, базирующихся на приближениях самосогласованного поля (методы Хартри–Фока и функционала плотности), рассматриваются формы квантово-механического гамильтониана, включающие члены, описывающие межъядерные, электрон-ядерные и межэлектронные электростатические взаимодействия [1, 5]. При любом описании нейтральной системы присутствие или отсутствие электрона в зоне взаимодействия приводит соответственно к усилению или ослаблению последнего.

Определим эффект экранирования в межатомном взаимодействии как уменьшение числа участвующих в нем электронов за счет изменения положения атомов относительно области взаимодействия. Поскольку число электронов целое, экранирование – дискретный эффект, характеризующийся некоторой критической величиной, определение которой и является целью настоящего исследования.

РАДИУС ЭКРАНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ СВЯЗИ

Межатомные связи определяют квазистационарное состояние системы атомов. Представим энергию связи¹ как ширину энергетического уровня молекулы [6], для длительности квазистационарного состояния τ найдем

$$\Delta E = \hbar\omega = 2\pi\hbar/\tau \quad \text{или} \quad \tau = 2\pi\hbar/\Delta E, \quad (1)$$

¹ Здесь и ниже под энергией связи подразумевается энергия диссоциации связи.

где ΔE – величина энергии диссоциации связи.

Интервал τ является максимальным временем, в течение которого связь существует, при условии, что к системе связанных ею атомов добавлена энергия диссоциации связи. Если это условие выполняется в течение очень короткого (по сравнению с периодом колебаний θ) времени τ , то реализуется адиабатический режим. Вся энергия поглощается двумя взаимодействующими атомами, а ввиду сильного различия в массах ядер и электронов энергия затрачивается лишь на разгон электронов и их удаление (по крайней мере, одного) из зоны связи, после чего связь рвется. И наоборот, можно утверждать, что если за период $\tau \ll \theta$ (т.е. когда энергия колебаний намного меньше энергии связи) все связывающие электроны успевают побывать в зоне связи, то связь не нарушается. Из изложенного также следует, что *электрон не принимает эффективного участия во взаимодействии, если за период τ он не успевает попасть в зону этого взаимодействия.*

Пусть один и тот же электрон участвует в двух связях с энергиями

$$\Delta E_1 > \Delta E_2 \quad (2)$$

(назовем эти связи соответственно “сильной” и “слабой”). Применив соотношение неопределенностей, для времени перехода электрона, принадлежащего одной из связей, в точку с координатой r получим

$$\delta t = m \int \frac{dr}{p} = \frac{mr^2}{2\hbar} - \delta t_0, \quad (3)$$

где m , p – масса и компонента импульса электрона в направлении dr , δt_0 – константа интегрирования (связанная с неопределенностью в локализации электрона в начале пути) представляет собой время перехода электрона из внутриатомного пространства в область межатомной связи. Из характерной величины δt и из формулы (3) при $\delta t = 0$ следу-

ет, что отсчет пути электрона ведется от одного из атомов, образующих выбранную связь. Период движения электрона, удаляющегося от указанного атома на расстояние r , равен $2(\delta t_0 + \delta t)$. Эта величина должна быть не больше минимального периода взаимодействия для рассматриваемых связей. Согласно (1) и (2), $\tau_1 < \tau_2$, поэтому во избежание эффекта экранирования должно быть

$$\tau_1 \geq 2(\delta t_0 + \delta t). \quad (4)$$

Подстановка в неравенство (4) выражений (1) и (3) даст

$$\Delta E_1 r^2 \leq 2\pi\hbar^2/m \equiv 2\pi R_B e^2, \quad (5)$$

где e – заряд электрона, R_B – борковский радиус. Следовательно,

$$r \leq e(2\pi R_B/\Delta E_1)^{1/2} \equiv r_s, \quad (6)$$

где r_s – радиус экранирования электронов “сильной” связи, отсчитываемый от одного из ее атомов. Эта характеристика и является искомым критическим параметром эффекта экранирования. Итак, если электрон участвует в образовании нескольких связей, то область его эффективного влияния ограничивает сфера экранирования наиболее сильной связи.

Наиболее сильная связь соответствует глубокой потенциальной яме для электрона. Для участия в менее сильных связях ему необходимо преодолеть потенциальный барьер, превышающий его полную энергию. Известно, что в квантовых явлениях такой (туннельный) процесс возможен. Однако вероятность w проникновения электрона внутрь барьера экспоненциально затухает с “длиной туннеля” r . По своему смыслу радиус экранирования является масштабом затухания вероятности, т.е.

$$w \propto \exp(-r/r_s) = \exp[-r/\hbar(m\Delta E_1/2\pi)^{1/2}]. \quad (7)$$

Выражения (6) и (7) не вполне эквивалентны: (7) имеет статистический характер, и поэтому его точность растет с увеличением интервала времени и числа электронов. Таким образом, концепция экранирования, базирующаяся на идее дискретности числа электронов, более точна, чем вероятностный подход, описывающий гладкое изменение средней электронной плотности.

ЭКРАНИРОВАНИЕ СВЯЗЕЙ В АДсорбЦИИ

По отношению к ван-дер-ваальсовской (ВдВ) связи молекулы с адсорбентом любая ковалентная связь в молекуле является “сильной”. В таблице даны радиусы экранирования r_s , рассчитанные по формуле (6) для простых ковалентных связей по их энергиям диссоциации [7, 8]. Не все справочные величины получены прямым мето-

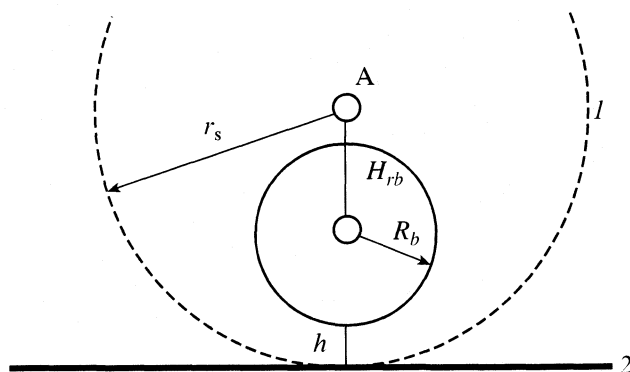


Рис. 1. Взаимное расположение молекулы, ее удаленного атома А и адсорбента при условии, что сфера экранирования (1) касается поверхности адсорбента (2); r_s – радиус экранирования, H_{rb} – высота, опущенная из точки А на плоскость ядер нижних атомов, R_b – ван-дер-ваальсовский радиус нижнего атома, h – расстояние между ван-дер-ваальсовскими поверхностями молекулы и адсорбента.

дом, часто они представляют собой результат вычислений по данным энтальпии образования молекул. В зависимости от грубости примененных интерполяций приводимые разными источниками данные могут различаться на 10%, попадая преимущественно внутрь интервала между энергией диссоциации и потенциальной энергией связи. Этот интервал, согласно оценке, сделанной в [6, с. 368] по энергии нулевых колебаний, составляет ~10% от энергии связи. Соответственно с учетом зависимости (6) погрешность в вычислении радиуса экранирования составляет ~5%. Более старые данные [8] нами скорректированы при сравнении с более современными [7], обладающими большей надежностью.

Отметим, что значения r_s имеют порядок ВдВ-размеров атомов. Этот вывод объясняет, почему монослой молекул на поверхности адсорбента очень часто экранирует эту поверхность от молекул второго слоя, что впервые было постулировано в модели БЭТ [10].

Найдем минимальное расстояние между ВдВ-поверхностями молекулы и адсорбента при условии, что определенная связь молекулы экранирована. Минимальное значение получим, если указанная связь перпендикулярна поверхности адсорбента (рис. 1). Выразим искомую величину:

$$h = r_s - H_{rb} - R_b, \quad (8)$$

где H_{rb} – расстояние от заслоненного атома до плоскости ядер атомов, ВдВ-поверхность которых образует нижнюю поверхность молекулы, R_b – ВдВ-радиус нижнего атома. Очевидно, что эффект экранирования проявится при неположительных значениях h (это означает, что экранированный атом мог бы взаимодействовать с адсорбентом только при “внедрении” молекулы в

Предельные расстояния для эффекта экранирования электронов, участвующих в ковалентных связях

Связь и соединение	ΔE	l	r_s	Связь и соединение	ΔE	l	r_s
C–H:				цикло-C ₅ H ₇ –CH ₃	305		0.389
OC–H	77.4		0.772	цикло-C ₅ H ₉ –CH ₃	348		0.364
NC–H	510		0.301	C ₆ H ₅ –CH ₃	414 (381)	0.150	0.334
F ₃ C–H	444		0.322	C–O:			
НОС–H	364		0.356	ОНС–ОН	377	0.136	0.350
НООС–H	384		0.347	C ₂ H ₅ –ОН	382	0.143	0.348
FN ₂ C–H	419		0.332	CH ₃ O–CH ₃	335	0.143	0.371
СН ₂ C–H	426		0.329	O–H:			
H ₃ C–H	435 (427)		0.326	H–ОН	499	0.096	0.304
HC ₂ –H	502		0.303	O–O:			
H ₃ C ₂ –H	444	0.110	0.322	НО–ОН	214	0.148	0.464
СН ₃ ОН ₂ C–H	381	0.106	0.348	N–H:			
H ₅ C ₂ –H	410 (410)	0.108	0.336	HN–H	421	0.101	0.331
изо-H ₇ C ₃ –H	395 (373)		0.342	H ₂ N–H	438	0.101	0.325
(CH ₃) ₃ C–H	380 (356)		0.348	C–N:			
цикло-H ₅ C ₃ –H	420	0.110	0.332	C ₂ H ₅ –NO ₂	243	0.147	0.436
цикло-H ₇ C ₄ –H	402	0.110	0.339	C ₂ H ₅ –NH ₂	338	0.147	0.370
цикло-H ₇ C ₅ –H	344		0.366	(CH ₃) ₂ N–CH ₃	290	0.147	0.399
цикло-H ₁₁ C ₆ –H	396		0.341	C ₆ H ₅ –NH ₂	412	0.143	0.335
H ₅ C ₆ –H	457 (435)		0.318	N–N:			
C ₆ H ₅ H ₂ C–H	356 (326)	0.108	0.360	H ₂ N–NH ₂	253	0.145	0.427
C–C:				O ₂ N–NO ₂	57.4		0.897
F ₃ C–CF ₃	402		0.339	C–F:			
Cl ₃ C–CCl ₃	220		0.458	CF ₃ –F	540	0.133	0.292
СН ₃ –СН ₃	369 (348)	0.154	0.354	СН ₃ –F	469	0.138	0.314
СН ₂ ОН–СН ₃	356		0.360	C ₆ H ₅ –F	510	0.133	0.301
C ₂ H ₅ –СН ₃	354 (343)	0.154	0.361	C–Cl:			
C ₂ H ₅ –C ₂ H ₅	342 (343)	0.154	0.367	CCl ₃ –Cl	307		0.388
C ₂ H ₅ –C ₃ H ₇	342		0.367	СН ₃ –Cl	350	0.177	0.363
(СН ₃) ₂ СН–СН ₃	330 (310)		0.374	C ₆ H ₅ –Cl	392	0.170	0.343
(СН ₃) ₃ C–C(СН ₃) ₃	270 (251)		0.413				

Обозначения: ΔE – энергия по данным [7], в скобках из [8], кДж/моль; l – длина связи [9], r_s – радиус экранирования (6), нм; курсивом выделены скорректированные нами данные [8].

адсорбент). В частном случае двухатомной молекулы найдем, что при ее перевороте единственно изменяющейся величиной в правой части (8) будет R_b . Так как меньшее значение h соответствует большему R_b , получим, что экранирование легко ошибочно интерпретировать как заслонение от адсорбента малого атома большим.

Для линейных углеводородов в ситуации с удаленным атомом водорода, приняв значения $H_{rb} = l_{CH} = 0.110$ нм, $r_s = 0.342$ нм (согласно таблице для СН-связей у внутренних углеродов) и $R_b = 0.176$ нм (ВдВ-радиус метила, найденный со-

гласно [4]), определим $h = 0.342 - 0.110 - 0.176 = 0.056$ нм. Таким образом, для того, чтобы в углеводороде атом водорода оказался экранированным, требуется, чтобы заслоняющий атом углерода был приподнят над адсорбентом не менее, чем на 0.056 нм. Приблизительно на такую высоту приподнят третичный атом углерода в молекуле изобутана (0.051 нм). Однако, согласно таблице, энергия диссоциации связи метинового водорода в изобутане равна 380 кДж/моль, его радиус экранирования составляет 0.348 нм; поэтому для него получим $h = 0.011$ нм. Отличие от нуля мо-

жет быть связано с ошибкой определения величины радиуса экранирования, на что указывалось выше. Исследования адсорбции указывают на неучастие метинового атома водорода изобутана во взаимодействии с адсорбентом [3, 11]. По нашей оценке в соответствии с формулами (6) и (8), энергия диссоциации связи метинового водорода в изобутане должна быть не меньше 400 кДж/моль.

Еще больше оснований утверждать об экранировании связей атомов водорода вертикального метила адсорбированной молекулы неопентана (что подтверждается экспериментальными данными), однако, будет ли заслоненным углерод этой группы? Воспользуемся формулой (8): $h = 0.367 - (0.154 + 0.051) - 0.176 = -0.014$ нм. Отрицательное значение указывает на то, что электроны рассматриваемого атома углерода экранированы, в противоречии с данными адсорбции. Ошибка здесь была допущена при отождествлении (в отсутствие прямой информации) С–С-связи неопентана и линейного углеводорода ($r_s = 0.367$ нм). Очевидно, это не так, и из наших оценок следует, что энергия такой связи должна быть не выше 320 кДж/моль ($r_s > 0.38$ нм). Согласно таблице, приблизительно такая энергия соответствует связи в изобутане, что косвенно подтверждает наши оценки.

Более сильное условие следует из факта участия в адсорбционном взаимодействии вершинного углерода молекулы адамантана [11]: энергия С–С-связи этой молекулы (при ~400 К) не должна превышать 252 кДж/моль.

С помощью концепции экранирования можно найти и объяснить наиболее выгодное *положение относительно адсорбента* заместителей в углеводородах – различных атомов и групп. Из таблицы видно, что различным атомам часто соответствуют сильно различающиеся радиусы экранирования. Поворачивая молекулу относительно адсорбента, найдем, что энергия адсорбции (тем большая, чем больше электронов участвует в ВдВ-взаимодействии) возрастает для конфигураций, в которых наиболее удаленные атомы имеют наибольшие радиусы экранирования. В этой связи можно считать, что наиболее выгодны при прочих равных условиях положения с максимально *приближенными* к адсорбенту атомами фтора, водорода при углеводах с кратными связями, при цианиде и при гидроксиле, метильными и аминными группами при бензоле и т.п.; и положения с максимально *удаленными* атомами водорода при оксиде углерода, хлора при углеводороде, нитрогруппами, связями N–N, O–O и т.п.

ЭКРАНИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ВНУТРИ МОЛЕКУЛЫ

Приведенные в таблице радиусы экранирования сопоставимы с обычными размерами молекул, и по этой причине эффектов экранирования внутри небольших молекул ожидать не приходится. Тем не менее, при нарушении барьеров вращения по определенным связям происходит фрагментация молекулы [3], т.е. создается ситуация, когда электроны разных участков молекулы (фрагментов) участвуют в связях только внутри своего фрагмента. Эффект фрагментации так же, как и исследованные выше эффекты, проявляется в адсорбции. Например, независимое поведение фрагментов бифенила относительно плоскости адсорбента, связанное с нарушением барьера вращения по оси “мостика” между фенилами, приводит к усилению адсорбции. Нами было показано [11], что для вычисления этого эффекта достаточно рассматривать энергию адсорбции молекулы не как функцию от общего числа электронов, а как сумму таких функций от чисел электронов фрагментов-половинок молекулы. Аналогично проводился расчет молекул толуола, этилбензола, длинных *n*-алканов, эфиров и т.п. в условиях нарушения соответствующих барьеров вращения [12].

Образующиеся жесткие фрагменты содержат по половине (“нежесткой”) связи, по которой происходит вращение, так, как будто через ее середину проходит перпендикулярная плоскость, экранирующая электроны. Очевидно, что этот эффект связан с взаимным вращением фрагментов (рис. 2). Состояние молекулы после начала вращения по нежесткой связи меняет четность относительно операции инверсии координат (в верхней части рисунка вектор момента вращения при инверсии не изменяется и в отраженном варианте направлен внутрь молекулы, в отличие от исходного варианта, где он направлен наружу). При этом четность состояний жестких фрагментов (А и В) не меняется, поэтому, в согласии с правилом суммирования четности, состояние хотя бы одного электрона при переходе по нежесткой связи в другой фрагмент должно быть нечетным.

Этот вывод поясним наглядно в виде соотношений, записанных для четности молекулы, ее фрагментов и связи между ними:

$$[M] = \Phi_1 - \Phi_2 \equiv \Phi_1 \Phi_2,$$

$$M = \Phi_1 \nleftrightarrow \Phi_2 \neq [M].$$

Здесь [M] – молекула с жесткой связью между фрагментами Φ_1 и Φ_2 , M – молекула с вращающейся (нежесткой) их связью. В верхнем соотношении четность связи положительная (тождество справа вытекает из виртуальности деления жесткой молекулы [M] на фрагменты), а в нижнем со-

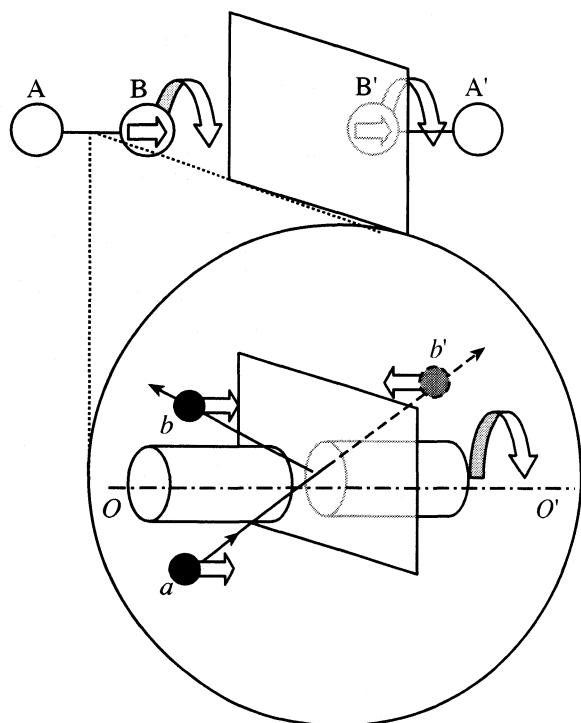


Рис. 2. К описанию четности относительно инверсии координат молекулы с нарушенной жесткостью по связи АВ; А и В – жесткие фрагменты молекулы; прямая фигурная стрелка обозначает момент импульса (вверху) и спин электрона (внизу); a , b , b' – индексы состояний электрона ковалентной связи вблизи плоскости симметрии; тонкие стрелки – импульсы электрона.

отношении – отрицательная. Четность связи есть произведение четностей участвующих в ней электронов, следовательно, нечетное число этих электронов (по меньшей мере, один) имеют нечетное состояние. Для электронов, участвующих в одной и той же связи, отсутствует принадлежность к “правому” или “левому” атому, т.е. для них существует симметрия относительно плоскости, перпендикулярной связи и делящей ее пополам. Фаза волновой функции нечетного состояния при пересечении плоскости симметрии изменяется на π . В

нижней части рис. 2 этому соответствует изменение знака спина электрона (спин обозначен фигурной стрелкой) при пересечении плоскости симметрии (состояние a переходит в b'). На такую же величину фаза волновой функции изменяется при отражении частицы от этой плоскости (состояние b). С учетом принципа неразличимости квантовых частиц приходим к выводу, что движение электрона с нечетным состоянием при пересечении плоскости симметрии эквивалентно зеркальному отражению от этой плоскости. Этот вывод и объясняет, почему обобществление электронов с достаточно большим радиусом экранирования происходит, тем не менее, лишь в границах небольших жестких фрагментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
2. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
3. Долгоносов А.М. // ДАН. 1998. Т. 358. № 3. С. 355.
4. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1811.
5. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С.С. Лундквиста, Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. 752 с.
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. СПб.: Химия, 1994. 432 с.
8. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии / Под ред. О.Д. Курилленко. Киев: Наук. думка, 1965. 836 с.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. Е.Л. Розенберга, С.И. Кошпель. М.: Мир, 1976. 541 с.
10. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
11. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 391.
12. Dolgonosov A.M. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102B. № 24. P. 4715.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ ПРИ ВАЛЕНТНОМ КОЛЕБАНИИ АТОМОВ АКЦЕПТОРНОЙ ГРУППЫ

© 2002 г. А. Н. Исаев, П. П. Шорыгин

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 28.11.2001 г.

Рассмотрено и охарактеризовано влияние взаимодействия π -электродонорной (Д) и π -электроноакцепторной (А) групп в системе Д–СН=СН–А на интенсивность (A_{CN}) ИК-полосы поглощения валентного колебания атомов группы А (один из критериев сопряжения). Для молекулы указанного типа LiO–СН=СН–СН (I) и более простой модели $H_2C=СН–СН$ (II) неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе 6-311++G** с учетом электронной корреляции по теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка оценены дипольные моменты переходов в электронной и ядерной подсистемах, получены данные для основного и электронно-возбужденных состояний изолированных молекул I и II и комплексов I с молекулами воды и ацетонитрила. Показано, что у изолированных молекул I и в комплексе с молекулой воды интенсивность A_{CN} может быть описана с использованием представления об эволюциях (колебаниях) формы атомных орбиталей электронов, вызванных колебаниями атомов; у комплекса с ацетонитрилом, а также у изолированных молекул II в первом электронно-возбужденном синглетном состоянии миграция электронной плотности вдоль всей цепи атомов значительна, и для оценки A_{CN} привлекается представление о колебаниях величин приписываемых атомам точечных зарядов.

Почти во всех сложных молекулах органических соединений, включающих неодинаковые фрагменты, внутримолекулярное взаимодействие атомных групп приводит к большему или меньшему перераспределению средней электронной плотности по цепи атомов. Сочетание примыкающих друг к другу или разделенных промежуточными звеньями, входящими в систему сопряжения, разнородных атомных групп, одна из которых (А) обладает электроноакцепторными, а другая (Д) – электронодонорными свойствами такого же типа (например, π -типа), благоприятствует перераспределению зарядов между активными центрами. Распределение электронной плотности в молекуле изменяется при изменениях конформации и при колебаниях атомов. При этом влияние изменений атомных координат может намного различаться в разных электронных состояниях. При обсуждении и описании такого влияния мы рассматриваем две модели.

Первая – это модель фиксированных зарядов на атомах, принимающих участие в нормальном колебании, которое сопровождается “деформацией” атомных орбиталей, описываемой как зависящее от ядерной координаты Q расхождение центров электронного и ядерного зарядов атома. Сдвиг электронной плотности от ядра атома определяет величину так называемого асимметричного и атомного (гибридного) диполей [1]. При этом интенсивность ИК-полосы поглощения определяется вкладами колебаний координат атомов и

зависящей от Q поляризации атомов. Во второй модели вместо колебаний поляризации атомов рассматриваются колебания величин приписываемых атомам точечных зарядов с миграцией электронной плотности по цепи атомов [2, 3]. В случаях значительных перераспределений электронной плотности привлекаются представления второго варианта.

В рамках квантово-химической методологии МО ЛКАО деформация атомных орбиталей (АО) определяется “смешиванием” базисных функций s - и p -типа, обладающих разной симметрией и формирующих гибридные АО со смещением центра электронной плотности от ядра атома. В неэмпирическом методе ССП МО ЛКАО, применяемом в данной работе, описание эффекта деформации атомных орбиталей достигается также использованием поляризационных и диффузных функций и валентно-расщепленных базисных наборов. Смешивание АО с поляризационными базисными функциями приводит к деформации образующейся орбитали относительно ядра атома. Учет диффузных функций позволяет корректно описывать несвязывающие электронные пары и поведение электронов на больших расстояниях от ядра.

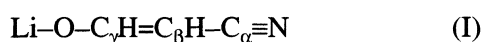
В валентно-расщепленных базисах АО составлены из двух частей – внутренней (более компактной) и внешней (более диффузной). При построении МО в процедуре ССП коэффициенты

Таблица 1. Геометрия изолированных молекул I и II и сольватированной молекулы I (комплексы III и IV) по данным *ab initio* расчетов

Структура	Базис	Длина валентной связи, Å						Валентный угол, град					
		C _γ =C _β	C _β -C _α	C≡N	C-O	Li-O	C _γ -H	C _β -H	CCC	OCC	HC _γ C _β	HC _β C _γ	LiOC
I	3-21G	1.34	1.41	1.14	1.31	1.59	1.08	1.07	121.7	125.0	117.9	120.7	178.1
I	6-311G	1.34	1.42	1.15	1.31	1.61	1.08	1.07	122.0	125.3	118.8	120.6	178.6
I	6-311G**	1.35	1.43	1.14	1.28	1.63	1.09	1.07	120.7	126.1	117.5	121.6	177.7
I	6-311++G**	1.35	1.43	1.14	1.28	1.63	1.09	1.07	120.6	126.1	117.5	121.7	177.5
I	MP2/6-311G	1.35	1.42	1.18	1.30	1.63	1.10	1.09	121.5	125.7	118.0	120.2	179.1
I	MP2/6-311++G**	1.36	1.42	1.18	1.30	1.65	1.10	1.09	120.8	125.4	117.8	120.8	178.0
II	MP2/6-311++G**	1.34	1.44	1.18	-	-	1.08	1.09	122.2	-	120.3	121.5	-
III	MP2/6-311G	1.36	1.42	1.18	1.31	1.72	1.10	1.09	121.4	125.8	118.1	120.3	178.9
III	MP2/6-311++G**	1.37	1.42	1.18	1.31	1.74	1.10	1.09	120.8	125.3	117.8	120.7	178.1
IV	MP2/6-311++G**	1.38	1.40	1.32	1.29	1.66	1.10	1.09	118.0	125.3	116.9	122.1	178.8

каждой из орбиталей этих двух типов можно варьировать независимо. Таким образом, размеры АО, дающих вклад в молекулярную орбиталь, могут изменяться в пределах, заданных размерами компактной и диффузной составляющих.

Ценную информацию об особенностях распределения и эволюции электронной плотности можно получить при анализе данных об интенсивности ИК-полос поглощения вещества. Эти аспекты рассмотрены далее на примере *транс*-конформера молекулярной структуры, включающей активную π-электроакцепторную (нитрильную) и π-электронодонорную группу O-Li,



с сопряженными кратными связями C=C и C≡N. При этом мы обратили внимание на интенсивность ИК-полосы валентного колебания C≡N (A_{CN}), которую можно рассматривать как один из критериев сопряжения. Нас интересовал вопрос, сколь велик может быть вклад миграции электронной плотности по цепи $\text{D} \leftrightarrow \text{CN}$ в изменение дипольного момента молекулы при колебаниях атомов валентной связи. Данная работа представляет первое теоретическое исследование, посвященное анализу данной проблемы.

Выбор объекта исследования определялся стремлением продемонстрировать пример с особенно сильно выраженным π-донорно-акцепторным взаимодействием (не касаясь проблемы доступности объекта для наблюдений в простых экспериментах). Эволюции геометрии молекулы (колебания атомов) рассмотрены в представлении классической теории. Полученные результаты дополняют сведения и наши представления о многих других подобным образом построенных структурах типа D-Π-A (где Π – π-связь или система π-связей), на-

пример, о карбонильных, нитро- и нитрозосоединениях, для которых получено много экспериментальных данных, см., например, [4–7].

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ИЗОЛИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ. ДЕФОРМАЦИЯ АО ПРИ ВАЛЕНТНОМ КОЛЕБАНИИ АТОМОВ НИТРИЛЬНОЙ ГРУППЫ

На первом этапе были проведены квантово-химические расчеты *ab initio* геометрической и электронной структуры изолированной молекулы I по программе Gaussian 94 [8] и их результаты сопоставлены с данными расчетов молекулы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ (II). В табл. 1 и 2 представлены данные расчетов I, выполненных в разных базисах без и с учетом электронной корреляции в рамках теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2). При учете электронной корреляции расчетное значение равновесной длины связи C≡N увеличивается на ~0.04 Å и сохраняется связанное с сопряжением удлинение связей Li-O и C=C. Порядки связей, рассчитанные на основе матрицы перекрывания, соответствуют сильно выраженному ионному характеру связи Li-O (порядок связи равен 0.16). Структура I является гипотетической, экспериментальные данные известны только для акрилонитрила. Эксперимент дает следующие величины длин валентных связей и валентных углов в молекуле II: $R(\text{C}_\gamma=\text{C}_\beta) = 1.34 \text{ Å}$, $R(\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha) = 1.445 \text{ Å}$, $R(\text{C}\equiv\text{N}) = 1.159 \text{ Å}$, $R(\text{C}-\text{H}) = 1.07 \text{ Å}$, $\angle\text{CCC} = 121.5^\circ$, $\angle\text{HC}_\gamma\text{C}_\beta = 120^\circ$ [9]. Как видно из табл. 1, расчетные величины находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными.

Таблица 2. Расчетная электронная структура молекул I и II в газовой фазе. Влияние полярного растворителя на распределение электронной плотности в молекуле I

Структура	Базис	Эффективный заряд, ед. электрона								μ, D	$\frac{\partial \mu}{\partial Q_{CN}}, D/\text{Å}$
		C_γ	C_β	C_α	N	O	Li	H(C_γ)	H(C_β)		
I	3-21G	0.36 (0.36)	-0.37 (-0.38)	0.27 (0.27)	-0.56 (-0.55)	-0.82 (-0.82)	0.66 (0.66)	0.22 (0.22)	0.24 (0.24)	11.6	0.43
I	6-311G	0.35	-0.23	-0.11	-0.24	-0.91	0.78	0.16	0.20	12.1	
I	6-311G**	0.32	-0.29	0.13	-0.39	-0.69	0.71	0.09	0.12	12.6	
I	6-311++G**	-0.16	0.44	-0.41	-0.39	-0.53	0.72	0.16	0.18	12.9	
I	MP2/6-311G	0.34 (0.34)	-0.24 (-0.26)	-0.14 (-0.14)	-0.21 (-0.19)	-0.91 (-0.91)	0.78 (0.78)	0.17 (0.17)	0.21 (0.21)	12.3	1.27
I	MP2/6-311++G**	-0.17 (-0.17)	0.43 (0.39)	-0.45 (-0.45)	-0.35 (-0.32)	-0.55 (-0.54)	0.73 (0.73)	0.17 (0.17)	0.19 (0.19)	13.1	5.85
II	MP2/6-311++G**	-0.38 (-0.37)	0.39 (0.39)	-0.30 (-0.32)	-0.27 (-0.26)	-	-	0.17 (0.17)	0.22 (0.22)	4.5	2.18
III	MP2/6-311G	0.42 (0.23)	0.21 (0.11)	-0.74 (-0.68)	-0.20 (-0.19)	-0.88 (-0.87)	0.56 (0.56)	0.21 (0.21)	0.19 (0.19)	17.3	1.11
III	MP2/6-311++G**	-0.03 (-0.01)	0.91 (0.78)	-1.17 (-1.09)	-0.30 (-0.28)	-0.50 (-0.49)	0.49 (0.49)	0.23 (0.24)	0.17 (0.17)	18.5	4.45
IV	MP2/6-311++G**	-0.30 (-0.29)	-0.02 (-0.09)	-0.29 (-0.32)	-0.33 (-0.38)	-0.53 (-0.51)	0.74 (0.75)	0.22 (0.22)	0.23 (0.23)	11.2	13.1

Примечание. В скобках даны величины зарядов на атомах при удлинении связи C≡N на 0.1 Å по сравнению с равновесной; μ – дипольный момент.

Согласно данным табл. 2, расширение базиса, добавление поляризационных и диффузных орбиталей меняет результаты оценок эффективных зарядов на атомах, полученных на основе анализа заселенности по Малликену; электронная плотность в молекуле I заметно “переходит” с фрагмента Li–O на группу C≡N, и дипольный момент молекулы увеличивается от 11.6 (HF/3-21G) до 13.1 D (MP2/6-311++G**). По данным расчета молекула I имеет биполярную структуру с дефицитом 0.2 заряда электрона на фрагменте Li–O и избытком, равным 0.8 на группе C≡N, имеет линейные и коллинеарные фрагменты Li–O–C и C–C≡N.

Одним из показателей внутримолекулярного взаимодействия терминальных групп может служить различие значений A_{CN} молекул I и II. Для полуколичественной оценки A_{CN} были проведены неэмпирические расчеты MP2/6-311++G** дипольных моментов μ молекул I и II при равновесном значении длины связи C≡N, т.е. при полной оптимизации геометрии молекул и при увеличении ее длины на 0.1 Å. Таким образом можно было составить некоторое представление о производной по нормальной координате ($\partial \mu / \partial Q$).

Из полученных результатов (табл. 2) следует, что эффективные заряды на атомах C_α и N в молекулах I и II при удлинении связи C≡N меняются незначительно. В этих условиях можно было до-

пустить приемлемость аддитивной схемы для расчета μ и $\partial \mu / \partial Q$ и считать, что средний по времени дипольный момент молекулы соответствует векторной сумме дипольных моментов атомных групп, а колебания μ при колебаниях Q_{CN} определяются в основном вкладом колебания координат атомов группы C_β – C_α N, несущих избыточные заряды. Однако сравнение результатов расчетов частной производной $\partial \mu / \partial Q$ по длине связи C≡N (с пренебрежением вкладов в нормальную координату Q других химических связей), показывает, что у сложной молекулы I интенсивность ИК-полосы группы C≡N должна быть на порядок выше, чем у II и чем следовало бы в соответствии со схемой аддитивности. Следовательно, производная $\partial \mu / \partial Q_{CN}$ здесь сильно зависит от всех взаимодействующих в молекуле атомных групп.

Для молекулы акрилонитрила эксперимент дает значение $\mu = 3.9 D$ [10], близкое к расчетной величине. Согласно данным расчетов, увеличение дипольного момента $\Delta \mu$ молекул I и II при удлинении связи C≡N на 0.1 Å составляет ~5% от полного дипольного момента молекулы, т.е. 0.6 и 0.2 D соответственно. При этом изменения эффективных зарядов на атомах очень малы, и указанное увеличение μ нельзя объяснить миграцией электронной плотности по цепи сопряженных связей, так же как и изменением координат атомов. Указанное увеличение дипольного момента следует припи-

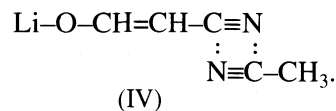
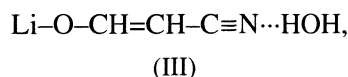
сать вкладу модификации атомных орбиталей с расхождением центров электронного и ядерного зарядов, сопровождающим удлинением связи $C\equiv N$. Как видно из табл. 2, расчет в базисе 6-311G без учета поляризационных и диффузных функций не предсказывает заметного изменения дипольного момента молекулы I при удлинении связи $C\equiv N$. Еще меньшая величина $\Delta\mu$ найдена в расчетах, выполненных в базисе 3-21G. "Сжатие" базиса ухудшает описание эффекта деформации атомных орбиталей, что отражается на расчетной величине $\Delta\mu$.

Следует отметить, что реально при валентном колебании атомов нитрильной группы удлинение связи $C\equiv N$ сопровождается укорочением соседней связи $C_\alpha-C_\beta$, которое в 2–3 раза меньше, чем изменение длины связи $C\equiv N$. Однако дополнительные изменения в описании электронной структуры молекулы I при учете сопутствующего укорочения связи $C_\alpha-C_\beta$ касаются только фрагмента $CH=CH-C\equiv N$: величина заряда, переносимого на атом C_β с группы CN, уменьшается с 0.03 до 0.01. Величина дипольного момента перехода при одновременном удлинении $C\equiv N$ и укорочении $C-C$, что приближенно имитирует нормальное колебание, остается той же, что и в исходном варианте расчета молекулы I.

В [11] было отмечено удвоение A_{CN} у акрилонитрила по сравнению с A_{CN} молекул $AlkCN$; при этом сам дипольный момент увеличивался всего на 10%. На основании этих данных было сделано заключение о существенном изменении зарядов на атомах C и N при их колебаниях. Однако выполненные расчеты свидетельствуют о том, что в данном случае усиление интенсивности ИК-полосы группы CN следует интерпретировать в рамках модели фиксированных зарядов как связанную с нормальными колебаниями деформацию АО.

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С АКТИВНОЙ СРЕДОЙ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В МОЛЕКУЛАХ

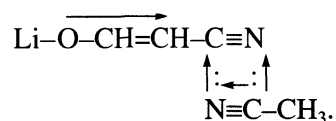
На спектральные признаки внутримолекулярного взаимодействия могут заметно влиять молекулы активной среды. Для изучения этого аспекта мы рассмотрели, как взаимодействие I с полярными молекулами протонного и апротонного растворителя влияет на A_{CN} . Были проведены расчеты моделей комплексов молекул I и воды (III), а также I и ацетонитрила (IV), с координацией относительно группы CN (геометрия комплексов дана в табл. 1):



Сравнение геометрии и электронной структуры I и III показывает, что в гидрате III отрицательный заряд на группе CN увеличивается на ~ 0.7 заряда электрона по сравнению с изолированной молекулой и составляет 1.47. Одновременно на 0.5 заряда электрона увеличивается положительный заряд на атоме C_β . Таким образом, взаимодействие I с молекулой воды должно приводить к миграции электронной плотности вдоль углеродной цепи; при этом происходят увеличение дипольного момента фрагмента $C_\beta-C_\alpha N$ и усиление диполь-дипольного взаимодействия I с молекулой воды. Дипольный момент III на 5.4 D больше дипольного момента негидратированной молекулы I.

Принципиально иная картина наблюдается в молекулярном комплексе IV. Здесь ~ 0.3 заряда электрона с молекулы ацетонитрила и 0.16 заряда электрона с атома C_α группы CN переносится на атомы C_β и C_γ . Таким образом, направление миграции электронной плотности по цепи молекулы I при образовании комплекса IV оказывается противоположным тому, которое наблюдается при гидратации. Расчетная величина дипольного момента IV составляет 11.2 D, что на ~ 2 D меньше дипольного момента I.

Как показывает расчет (см. табл. 2), увеличение дипольного момента гидратированной молекулы ($\Delta\mu$) при удлинении связи $C\equiv N$, так же как и в изолированной молекуле, может быть описано сдвигом центров электронных зарядов атомов относительно ядер. Однако в комплексе I с молекулой ацетонитрила изменение $\Delta\mu$ весьма значительно и может быть описано в представлении о колебании зарядов на атомах молекулы с миграцией электронной плотности по цепи (см. табл. 2):



Интенсивность ИК-полосы группы CN при взаимодействии I с молекулой ацетонитрила на $\sim 60\%$ должна определяться динамическим увеличением электронной плотности на атомах группы.

Что обуславливает различия в характере распределения электронной плотности при взаимодействии I с молекулами воды и ацетонитрила? Можно полагать, что причиной является различный механизм энергетической стабилизации молекулярного комплекса. Как видно из табл. 1, взаимодействие группы CN с молекулой воды не влияет на длину связи $C\equiv N$ и на прочность связи. Стабилизация молекулярного комплекса III обусловлена диполь-дипольным взаимодействием I с

Таблица 3. Геометрическая и электронная структура основного и двух нижних синглетных электронно-возбужденных состояний молекулы $H_2C=CH-C\equiv N$

Состояние	Длина валентной связи, Å			Заряды на атомах, ед. электрона				μ, D
	$C\equiv N$	$C_\alpha-C_\beta$	$C_\beta=C_\gamma$	C_α	N	C_β	C_γ	
S_0	1.14	1.43	1.32	-0.11	-0.18	-0.05 (0.17)	-0.27 (0.12)	4.26
S_0	1.24	1.43	1.32	-0.07	-0.25	-0.05 (0.18)	-0.26 (0.14)	4.53
S_1	1.305	1.44	1.34	0.17	-0.24	-0.30 (-0.08)	-0.24 (0.14)	4.04
S_1	1.405	1.40	1.34	0.02	-0.30	-0.13 (0.11)	-0.24 (0.16)	5.04
S_2	1.288	1.39	1.35	0.0	-0.25	-0.12 (0.12)	-0.26 (0.14)	4.66
S_2	1.388	1.39	1.34	0.02	-0.29	-0.13 (0.12)	-0.24 (0.15)	4.98

Примечание. В первых строках для S_i приведены данные для равновесной структуры, во вторых – при удлинении связи $C\equiv N$ на 0.1 Å. Величина в скобках включает заряд на атомах водорода. Сила осциллятора при равновесной и растянутой на 0.1 Å связи $C\equiv N$ для S_1 -состояния равна 0.36 и 0.51, для S_2 -состояния – 0.14 и 0.15; энергия электронного перехода для S_1 - и S_2 -состояний равна 3.06 и 5.27 эВ соответственно.

молекулой воды. Действительно, суммарные положительный и отрицательный эффективные заряды на атомах самой молекулы I при гидратации возрастают на 0.3 заряда электрона (см. табл. 2), что оказывается возможным в результате перераспределения электронной плотности по цепи $D \Rightarrow CN$.

При образовании комплекса I с молекулой ацетонитрила дипольные моменты молекул, напротив, антипараллельны. В этом случае энергетически выгодным оказывается уменьшение суммарного положительного и отрицательного эффективного заряда на атомах молекулы, что и происходит в результате “выталкивания” электронной плотности с атома C_α , а также переноса электронной плотности с молекулы ацетонитрила на электронодефицитный атом C_β молекулы I. Это приводит к ослаблению электростатического отталкивания между молекулами: если при гидратации I суммарный положительный заряд на 0.3 увеличивается, то в последнем случае – на 0.3 уменьшается.

Для комплекса IV расчет предсказывает длину связи $C\equiv N$ в I, равную 1.32 Å. Это ближе к значению длины двойной связи $C=N$, чем тройной. Такое удлинение (0.14 Å по сравнению с газовой фазой) можно объяснить участием атомов C_α и N молекулы I в образовании слабой связи с атомами группы CN молекулы ацетонитрила. При удлинении связи $C\equiv N$ до 1.42 Å происходит дальнейшее упрочнение этих связей: их длины найдены равными 1.48 Å ($C_\alpha \cdots N_{\text{ацет}}$) и 1.44 Å ($N \cdots C_{\text{ацет}}$), что близко к длине ординарной связи $C-N$ (~1.46 Å). Длина связи $C\equiv N$ в молекуле ацетонитрила оказывается равной 1.33 Å. Мы видим, что межмолекулярное взаимодействие приводит к упрочнению связей ($C_\alpha \cdots N_{\text{ацет}}$) и ($N \cdots C_{\text{ацет}}$) и вносит основной вклад в стабилизацию комплекса IV. Характер электронной и структурной релаксации комплекса при удлинении связи $C\equiv N$ отражает процесс упрочнения межмолекулярной связи.

Заметим, что рассмотренные примеры взаимной ориентации молекул в комплексах являются лишь одними из возможных и, конечно, недостаточны для описания реальных условий сольватации.

МИГРАЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ МОЛЕКУЛЫ

Можно ожидать, что вклад миграции электронной плотности по цепи $D \Rightarrow A$ в интенсивность A_{CN} колебания молекулы в электронно-возбужденном состоянии более значителен, чем в основном состоянии, поскольку электронная оболочка оказывается более лабильной и чувствительной к разного рода возмущениям. Для анализа величины вклада в A_{CN} миграции электронной плотности мы провели расчеты двух нижних синглетных электронно-возбужденных состояний (S_1 и S_2) молекулы II методом КВ с учетом всех однократно возбужденных конфигураций (CIS). Данные расчетов, выполненных в базе 6-311G, (табл. 3) показывают изменение длин сопряженных связей и зарядов на атомах углерода и азота при удлинении связи $C\equiv N$ в основном и электронно-возбужденных состояниях молекулы.

Из табл. 3 видно, что электронно-возбужденному состоянию отвечает заметно более длинная связь $C\equiv N$. Ее равновесная длина (1.29–1.31 Å) близка к длине двойной связи, что указывает на перераспределение электронной плотности между атомами сопряженных связей при электронном возбуждении. Синглетные состояния сильно отличаются между собой по показателям миграции электронной плотности при удлинении связи $C\equiv N$. В первом электронно-возбужденном состоянии S_1 дипольный момент молекулы увеличивается на 25%, что втрое превосходит изменение μ в основном состоянии и в состоянии S_2 . Вклад миграции электронной плотности по цепи в A_{CN} в со-

стоянии S_1 достигает 80%. Чем же объясняется столь значительное различие?

Переход $S_0 \rightarrow S_2$ в основном обусловлен вкладом составляющей "ВЗМО \rightarrow НВМО". При возбуждении S_1 основной вклад приписывается составляющим ВЗМО-1 \rightarrow НВМО и ВЗМО \rightarrow НВМО+1. При растяжении связи $C\equiv N$ вклад НВМО+1, локализованной преимущественно на связи $C\equiv N$, в полную волновую функцию и соответствующий перенос электронной плотности на атомы C_α и N увеличиваются. Можно полагать, что высокая интенсивность ИК-полосы связи $C\equiv N$ в состоянии S_1 связана с высокой чувствительностью энергии НВМО+1 к изменениям Q_{CN} . Из табл. 3 видно, что сила осциллятора электронного перехода $S_0 \rightarrow S_1$ также очень чувствительна к длине связи $C\equiv N$, тогда как на характеристики электронного перехода $S_0 \rightarrow S_2$ колебания Q_{CN} не влияют.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами рассмотрены особенности электронного строения молекул со структурой типа Д-П-А, характеризующейся большим вкладом донорно-акцепторного взаимодействия заместителей. Проведены неэмпирические квантово-химические расчеты геометрии и электронного строения для моделей изолированных молекул с системами связей $LiO-C=C-C\equiv N$ (I) и $C=C-C\equiv N$ (II). Сделаны приближенные оценки влияния группы LiO, влияния сольватации и электронного возбуждения на распределение электронной плотности при равновесных значениях координат атомов, а также на характер миграции электронной плотности и ее вклад в интенсивность валентного колебания нитрильной группы (A_{CN}).

Согласно расчетам, взаимодействие молекулы I с молекулой полярного растворителя намного усиливает показатели перераспределения средней электронной плотности, связанного с наличием разнородных терминальных групп. Однако, направления перераспределения при взаимодействии группы CN молекулы I с молекулами воды и ацетонитрила оказываются противоположными. В комплексе, образованном I и молекулой ацетонитрила, удлинение связи $C\equiv N$ дает значительное увеличение отрицательного заряда на нитрильной группе. В соответствии с этим, интенсивность ИК-полосы связи $C\equiv N$ A_{CN} здесь на порядок выше, чем у изолированных молекул; при этом вклад миграции электронной плотности с участием атомов активных центров достигает 60%.

У молекулы II в первом электронно-возбужденном синглетном состоянии миграция электронной плотности по цепи при колебаниях атомов нитрильной группы (с колебаниями зарядов на атомах C_α , C_β и N порядка ± 0.2 заряда электрона)

должна вносить в A_{CN} определяющий вклад. Столь значительные колебания электронной плотности определяются высокой чувствительностью к Q_{CN} энергии НВМО+1, локализованной преимущественно на связи $C\equiv N$.

В основном электронном состоянии молекул I и II изменения эффективных зарядов при колебаниях атомов нитрильной группы не дают корректного описания картины динамических (по интервалам времени $\Delta t \geq 10^{-14}$ с) показателей перераспределения электронной плотности. Описание, основанное на представлении о колебаниях вклада "резонансной структуры" $^+O=C-C=C=N^-$ лишено физического смысла. Как изменяется ситуация при увеличении числа π -связей в системах Д-П-А? Из данных расчетов [12] и из экспериментов видно, что дипольный момент при этом возрастает. Дальнейшие теоретические исследования должны ответить на вопрос, следует ли рассматривать подобное увеличение дипольного момента как свидетельство изменения зарядов на донорной и акцепторной группах или как результат поляризации атомов, проявляющейся в некотором перераспределении средней электронной плотности при деформации атомных орбиталей.

Заметим, что поскольку само определение заряда на атоме неоднозначно (хотя традиционно наиболее часто используемое – определение заряда, следующее из анализа заселенностей по Малликену), провести четкую грань между этими двумя случаями невозможно. Включать в рассмотрение данный "фрагмент" электронной плотности при расчете эффективного заряда атома А или приписать его соседнему атому В, определяется принятой расчетной схемой. Сдвиг центра электронного заряда в направлении от ядра атома А к атому В может рассматриваться в рамках одного метода как поляризация орбиталей атома А без изменения зарядов на атомах, а в рамках другого – как перенос электронной плотности с атома А на атом В. Понятно, что разграничение этих эффектов имеет смысл только в рамках используемого при анализе конкретного расчетного метода. Результаты, полученные в данной работе на основе анализа заселенностей по Малликену, следует рассматривать с учетом того факта, что их интерпретация выполнена для расчетной схемы неэмпирических методов ССП МО ЛКАО.

Совокупность полученных результатов подтверждает целесообразность сочетания данных спектроскопии и достаточно полных квантово-химических расчетов, поясняет механизм специфического влияния активных растворителей на интенсивность ИК-полос изучаемых структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32957).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Atkins P.W.* Кванты. Справочник концепций / Под ред. P.W. Atkins, J.S.E. Holker, A.K. Holliday. Oxford: Clarendon Press, 1974. P. 122.
2. *Yoshihisa M., Katsunosuke M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1988. V. 110. № 15. P. 5183.
3. *Lii J.-H., Allinger N.L.* // *J. Comput. Chem.* 1992. V. 13. № 9. P. 1138.
4. *Шорыгин П.П., Лопатина Н.Б., Лопатин Б.В., Городилова Т.Е.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1998. № 2. С. 304.
5. *Шорыгин П.П., Буриштейн К.Я.* // *Успехи химии.* 1991. Т. 60. № 1. С. 3.
6. *Шорыгин П.П., Гейдерих М.А., Амбруш Т.И.* // *Журн. физ. химии.* 1960. Т. 34. № 2. С.335.
7. *Лопатин Б.В., Шорыгин П.П., Городилова Т.Е.* // *Журн. прикл. спектроскопии.* 1989. Т. 50. № 6. С. 950.
8. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.J., Robb M.A., Cheeseman J.R., Keith T., Peterson G.A., Montgomery J.A., Raghavachari K., Al-Laham M.A., Zakrzewski V.G., Ortiz J.V., Foresman J.B., Cioslowski J., Stefanov B.B., Nanayakkara A., Challacombe M., Peng C.Y., Ayala P.Y., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Replogle E.S., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Binkley J.S., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.P., Head-Gordon M., Gonzales C., Pople J.A.* Gaussian 94. Revision D. 1. Pittsburg. PA: Gaussian Inc., 1995.
9. *Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions / Ed. by L.E. Sutton, M.A.D. Phil. L.: Burlington House, 1958.*
10. *Минкин В.И., Осипов О.А., Гарновский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971.
11. *Шорыгин П.П.* // *Журн. физ. химии.* 1947. Т. 21. № 10. С. 1125.
12. *Kirtman B., Champagne B., Bishop D.M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 33. P. 8007.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ
1,1,5-ТРИГИДРОПЕРФТОРПЕНТАНОЛА С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

© 2002 г. Н. А. Сторожакова*, Р. Г. Федунов**, А. И. Рахимов*, Е. Ю. Ефанова*

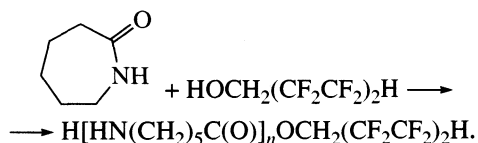
*Волгоградский государственный технический университет

**Российская академия естественных наук, Институт химических проблем экологии, Волгоград

Поступила в редакцию 29.01.2002 г.

Теоретически изучен возможный механизм действия триэтиламина в качестве катализатора в реакции 1,1,5-тригидроперфторпентанола с ϵ -капролактамом. В рамках полуэмпирического метода MNDO проанализированы оптимальные конфигурации всех трех изолированных молекул и распределение электронной плотности в них и построена возможная координата реакции разрыва амидной связи в ϵ -капролактаме и присоединения молекулы спирта с образованием соответствующего сложного эфира.

Известно [1], что предельные одноатомные спирты взаимодействуют с ϵ -капролактамом в присутствии триэтиламина с образованием низкомолекулярных олигомеров. 1,1,5-тригидроперфторпентанол без катализатора практически не реагирует с ϵ -капролактамом, а в условиях катализа триэтиламино́м реакция приводит к меньшему выходу олигомеров [2]



Стадией, определяющей процесс образования олигомеров, является первоначальный акт взаимодействия 1,1,5-тригидроперфторпентанола с ϵ -капролактамом. Квантово-химический анализ пути реакции представляет актуальную задачу, поскольку позволяет оптимизировать в дальнейшем синтез олигомеров.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для расчета использовали классический полуэмпирический квантово-химический метод MNDO в параметризации Дьюара и Тиля. Минимизация полной энергии (E_0) выполнялась по всем геометрическим параметрам методом Давидсона–Флетчера–Пауэла [3]. Исходные значения длин связей и углов брали из справочной литературы. Расчет реагентов выполняли в приближении изолирован-

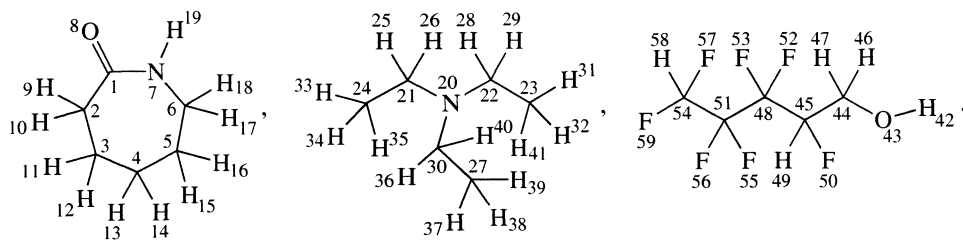
ной молекулы в газовой фазе. Поэтому $\sum q_c = 0$, где q_c – общий заряд молекулярной системы, а мультиплетность $M = 2S + 1 = 1$, где S – суммарный спин молекулы в основном состоянии равный нулю.

Первоначально проведен расчет электронных параметров исходных реагентов – 1,1,5-тригидроперфторпентанола ($\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$), ϵ -капролактам и катализатора триэтиламина при оптимизированной геометрии каждого участника процесса. Энергетическая поверхность при заданных двух координатах реакции в каждой точке получена при оптимизации остальных геометрических параметров модели.

Модель комплекса триэтиламин– ϵ -капролактам–1,1,5-тригидроперфторпентанол подобрана, исходя из вероятности разрыхления и последующего разрыва амидной связи в ассоциате семичленного гетероцикла ϵ -капролактам со спиртом. С наибольшей вероятностью этот процесс идет для модели, изображенной на рис. 1. В этом случае молекула 1,1,5-тригидроперфторпентанола подходит к атому углерода карбонильной группы, а катализатор триэтиламин приближается своим атомом азота к атому азота амидной группы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Можно выделить следующие особенности электронного строения исходных реагентов и катализатора (табл. 1)



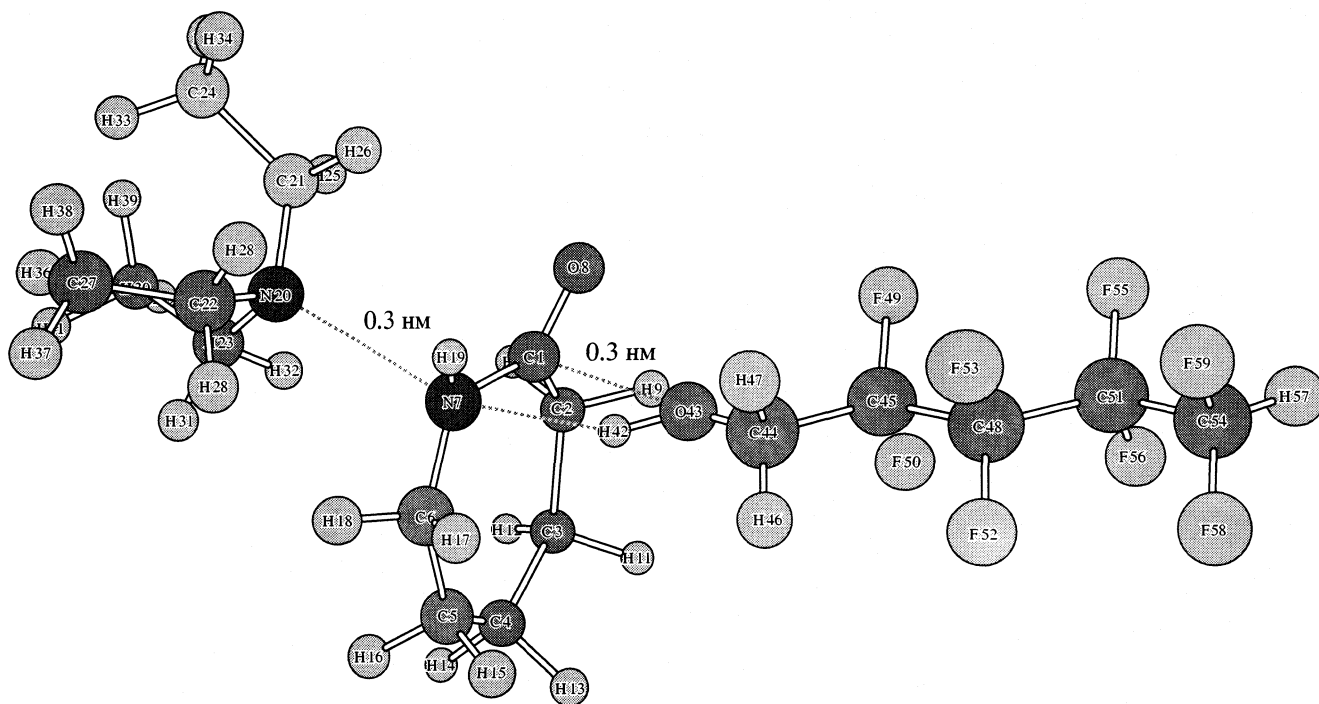
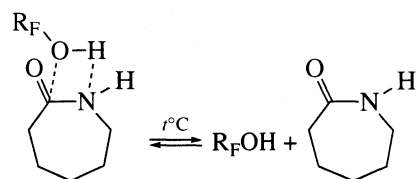


Рис. 1. Модель переходного комплекса $N(C_2H_5)_3 + \epsilon$ -капролактама + $HOCH_2(CF_2CF_2)_2H$.

1. Высокая полярность амидной группы ϵ -капролактама, в которой значительная электронная плотность локализована на атоме N7 гетероцикла (-0.473) и O8 карбонильной группы (-0.353). Положительный заряд сосредоточен на атоме углерода 1 карбонильной группы (0.353), атоме H 19 NH-группы (0.188) и углеродном атоме 6 гетероцикла, находящегося в α -положении к NH-группе (0.182). 2. В отличие от незамещенных предельных спиртов полифторированный спирт, использованный нами в качестве реагента, обладает кислотным по характеру атомом H42 HO-группы, имеющим положительный заряд (0.203). Нуклеофильная способность кислородного атома 43 HO-группы несколько снижена за счет отрицательного индуктивного эффекта перфторуглеродной цепи и характеризуется зарядом -0.308 . На атомах фтора CF_2 -группы локализована значительная часть электронной плотности (заряд -0.200). 3. Молекула катализатора – триэтиламина характеризуется наличием большого отрицательного заряда на атоме N20 третичной аминогруппы, равного -0.464 .

Исходя из распределения зарядов на реакционных центрах реагирующих молекул, можно с большой вероятностью предположить ассоциативное взаимодействие молекул полифторированного спирта, имеющего кислотный атом водорода с атомом азота NH-группы, на котором локализована заметная доля электронной плотности, с последующей ориентацией атома кислорода HO-

группы относительно электрофильного атома углерода



Однако, как нами установлено, реакция без катализатора – триэтиламина практически не идет. Наиболее вероятно влияние на протекание реакции в случае подхода молекулы катализатора со стороны NH-группы молекулы лактама, так как нами замечено сильное отталкивание триэтиламина от карбонильной группы лактама и одновременный уход молекулы спирта.

Роль катализатора, на наш взгляд, состоит в том, что при подходе атома азота молекулы катализатора имеющего высокую электронную плотность (заряд -0.464) к электрофильным участкам со стороны атома водорода (заряд 0.188) NH- группы или α -углеродного атома (заряд 0.182) по отношению к NH-группе приводит к увеличению электронной плотности на атоме азота NH-группы, что инициирует, во-первых, отрыв протона от HO-группы спирта и переход его к NH-группе, во-вторых, облегчает разрыв амидной связи в цикле и одновременно способствует образованию ковалентной связи углерод – кислород и возникновению сложноэфирной группы. Электронная плот-

Таблица 1. Нумерация (n) и заряды (q) на атомах исходных реагентов

n	q	n	q	n	q
ε-Капролактam		Триэтиламин		1,1,5-тригидроперфторпентанол	
1	0.353	20	-0.464	42	0.203
2	-0.010	21	0.164	43	-0.308
3	-0.008	22	0.164	44	0.154
4	-0.009	25	-0.008	45	0.382
5	-0.036	26	-0.008	46	0.024
6	0.182	28	-0.008	47	0.025
7	-0.437	29	-0.008	48	0.325
8	-0.364	30	0.164	49	-0.200
9	0.037	31	-0.012	50	-0.203
10	0.026	32	-0.012	51	0.322
11	0.016	33	-0.012	52	-0.201
12	0.011			53	-0.201
13	0.009			54	0.411
14	0.006			55	-0.198
15	0.011			56	-0.197
16	0.018			57	-0.208
17	0.002			58	0.079
18	0.009			59	-0.209
19	0.188				

ность на NH-группе особенно возрастает при прямой атаке ее атомом азота триэтиламина.

Катализатор, учитывая достаточно высокую температуру реакции (260°C, при более низких

температурах реакция не идет) и давление, может достаточно близко подойти к азоту NH-группы. Наилучшим образом идея влияния увеличения электронной плотности на атоме азота амидной группы в молекуле лактама иллюстрируется изменением полной энергии трехкомпонентной системы, зарядов на атомах реагентов и расстояния между атомами в зависимости от координаты реакции N7–N20 подхода атома азота аминогруппы к атому азота NH-группы лактама и координаты N7–H42, связанной с переходом протона HO-группы к атому азота. Этот процесс сопровождается уменьшением расстояния между атомом кислорода спирта и атомом углерода лактама, R_{O43-C1} и удалением атомов C1 и N7 друг от друга в амидной группе лактама, R_{C1-N7} .

Изменение энергетической поверхности и путь реакции системы триэтиламин–ε-капролактam–полифторированный спирт представлены в табл. 2 и на рис. 2.

При значении координаты $R(N-N)$, равной 0.3 нм, координату $R(N-H)$ изменяем в интервале от 0.25 до 0.11 нм. При этом полная энергия системы растет от -7494.54 эВ ($R = 0.25$ нм) до -7492.18 эВ ($R = 0.11$ нм); реакция не наблюдается (расстояние в амидной группе цикла практически сохраняется как в исходной молекуле ε-капролактама).

Аналогичная картина наблюдается для значений $R(N-N) = 0.27-0.19$ нм. При $R(N-N) = 0.17$ нм, происходит вначале увеличение полной энергии системы при уменьшении $R(N-H)$ от 0.25 до 0.13 нм, а затем в момент, когда координата реакции $R(N-H) = 0.11$ нм, полная энергия уменьшается, что указывает на возможность протекания реакции в этой точке. Последнее соответствует увеличению расстояния $R(C1-N7)$ (табл. 3) от 0.141 нм до 0.532 нм, указывающему на полный разрыв амидной связи в цикле.

В реальной системе происходит одновременное изменение расстояний между атомами азота

Таблица 2. Энергия – E , эВ в зависимости от координат реакции R_{N7-N20} (Å) и R_{N7-H42} (Å) для системы $N(C_2H_5)_3$ + ε-капролактam + $HOCH_2C_4F_8H$

R_{N7-N20}	R_{N7-H42}					
	1.1	1.3	1.5	1.8	2.1	2.5
1.7	7494.12	7484.51	7486.79	7488.44	7489.54	7490.44
1.9	7485.80	7486.82	7488.00	7490.10	7490.48	7491.36
2.1	7487.36	7488.58	7489.42	7491.54	7491.71	7492.49
2.4	7490.68	7491.32	7491.15	7492.08	7492.88	7493.58
2.7	7491.7	7492.47	7493.00	7493.00	7494.42	7494.26
3.0	7942.18	7493.04	7493.63	7493.59	7494.02	7494.54

Таблица 3. Координаты реакции (R_{N7-N20} , R_{N7-H42} , длины связей R_{O43-C1} , $R_{O43-H42}$, R_{C1-N7} , (Å); заряды на атомах q_{N7} , q_{N20} , q_{H42} , q_{O43} , q_{C1} ; полная энергия – E (эВ). Системы $N(C_2H_5)_3 + \epsilon$ -капролактама + $HOCH_2C_4F_8H$ (результаты расчета MNDO)

R_{N7-N20}	R_{N7-H42}	R_{O43-C1}	$R_{O43-H42}$	R_{C1-N7}	$-q_{N7}$	$-q_{N20}$	q_{H42}	$-q_{O43}$	q_{C1}	$-E$
3.0	2.5	3.67	0.95	1.41	0.400	0.442	0.202	0.315	0.351	7494.54
2.7	2.1	3.47	0.95	1.41	0.425	0.387	0.208	0.324	0.344	7494.42
2.4	1.8	3.03	0.97	1.41	0.407	0.337	0.215	0.341	0.360	7492.08
2.1	1.5	2.83	1.02	1.43	0.383	0.283	0.232	0.399	0.361	7489.82
1.9	1.3	2.75	1.02	1.46	0.323	0.245	0.244	0.496	0.363	7486.82
1.7	1.1	1.37	5.02	5.32	0.038	0.141	0.032	0.332	0.367	7491.12

катализатора и ϵ -капролактама и приближение атома водорода спирта к амидному атому азота гетероцикла с одновременным увеличением расстояния между азотом и углеродом в амидной группе гетероцикла. Путь реакции, как следует из табл. 2 и рис. 2, отвечает диагонали, которая проходит через точку, находящуюся на пересечении координат 0.13 нм (ось абсцисс) и 0.19 нм (ось ординат). Эта точка соответствует наименьшему барьеру реакции. Для полученного пути реакции характерны приведенные ниже параметры (см. модель исходного комплекса на рис. 1). Изменение зарядов на атомах (табл. 3) наиболее заметны в седловой точке (на перевале) при $R_{N7} - R_{N20} = 0.19$ нм и $R_{N7} - R_{H42} = 0.134$ нм.

Заряд на атоме азота цикла $q_{N7} = -0.323$ и резко уменьшается в конечном продукте до -0.038 ; за-

ряд на атоме азота q_{N20} в исходном триэтилаmine от -0.442 уменьшается до -0.245 в седловой точке, что связано со значительным смещением электронной плотности к реакционному центру – атому кислорода полифторированного спирта в ассоциате (рис. 1), заряд на котором достигает $q_{O43} = -0.496$. Одновременно возрастает подвижность атома водорода спирта с увеличением на нем положительного заряда q_{H42} от 0.202 до 0.244, что способствует переходу протона к NH-группе. Реакции благоприятствует увеличение положительного заряда на атоме углерода C1 амидной группы лактама от 0.351 до 0.363 при $R_{N7-N20} = 0.19$ нм и $R_{N7-H42} = 0.13$ нм.

Таким образом, становится очевидной роль катализатора – триэтиламина в катализируемой им реакции ϵ -капролактама с 1,1,5-тригидроперфторпентанолом, состоящая прежде всего в том, что при определенных межъядерных расстояниях увеличивается электронная плотность на атоме азота амидной группы и происходит дальнейшее ее распределение в ассоциате спирт-лактам.

Полная энергия системы катализатор– ϵ -капролактама–спирт в процессе реакции проходит через максимум при приближении катализатора к азоту амидной группы на расстояние 0.19 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сторожакова Н.А., Ефанова Е.Ю., Рахимов А.И.* // Журн. орган. химии. 2000. Т. 36. Вып. 12. С. 1875.
2. *Storozhakova N.A., Efanova E.U., Rakhimov A.I.* The 3^d International conference. Chemistry, Technology and Application of Fluorocompounds. STAF'2001. Abstracts. St. Petersburg, Russia. 2001. P. 1–8.
3. *Кларк Т.* Компьютерная химия. 1991. С. 185.

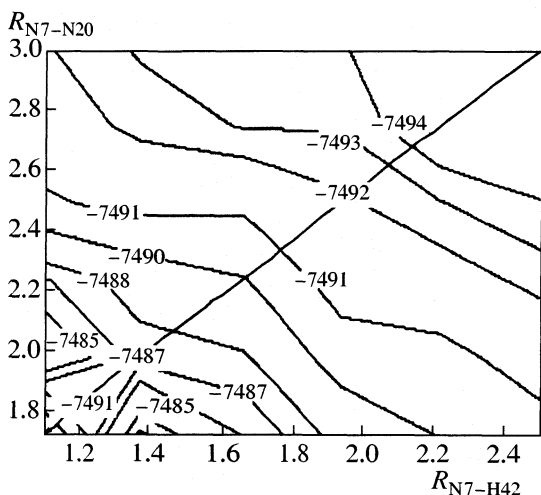


Рис. 2. Энергетическая поверхность и путь реакции для системы $N(C_2H_5)_3 + \epsilon$ -капролактама + $HOCH_2(CF_2CF_2)_2H$.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.22

К ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ

© 2002 г. Р. Р. Салем

Российская академия наук, Высший химический колледж, Москва

Поступила в редакцию 04.09.2001 г.

Из основных уравнений термодинамики получены формулы связи макроскопических свойств поверхности с молекулярными параметрами жидких веществ.

При термодинамическом описании межфазной границы обычно игнорируются электрические явления, возникающие при образовании поверхности раздела между двумя фазами. Между тем в [1–3] показано, что на поверхности раздела фаз появляются измеряемые скачки межфазного потенциала. Достаточно вспомнить генератор Кельвина, в котором с помощью разбивающейся на капли струи удавалось получать разность потенциалов до 3000 В. Однако однозначных объяснений причин возникновения скачков потенциала на межфазной границе и их количественных характеристик до сих пор не получено.

В настоящей работе обобщена термодинамика межфазной границы раздела чистая однокомпонентная жидкость–разреженный газ (или собственный пар) и контакта двух несмешивающихся между собой жидкостей путем заимствования из статистической механики переменных учитывающих электрическую работу заряжения межфазного слоя.

Для плоской границы раздела адсорбционное уравнение Гиббса при наличии заряженных и нейтральных компонентов жидкой фазы при постоянных температуре и давлении обычно записывают в виде [4]:

$$-d\gamma = S_s dT + \sum \Gamma_i d\tilde{\mu}_i + \sum \Gamma_j d\mu_j, \quad (1)$$

где γ , S_s – поверхностное натяжение и поверхностная энтропия, Γ_i , Γ_j – число заряженных частиц i и число нейтральных молекул j , приходящееся на единицу поверхности соответственно, $\tilde{\mu}_i$ и μ_j – электрохимический и химический потенциалы заряженных и нейтральных компонентов. Слагаемое $\sum \Gamma_i d\tilde{\mu}_i$ чаще всего записывают в форме $\sum \Gamma_i d\tilde{\mu}_i = \sigma_{\text{своб.}} d\Delta\chi$, где $\sigma_{\text{своб.}}$ и $\Delta\chi$ – поверхностная плотность свободного заряда (под свободными зарядами понимают все электрические заряды, которые могут под действием электрического поля свободно перемещаться на макроскопические расстояния) и скачок потенциала (потенциал заряда в любой точке пространства). Однако такая за-

пись электрической энергии ограничивается только переносом свободного заряда.

Любая дипольная молекула, ориентируясь в пространстве, переносит заряд, т.е. производит электрическую работу, которая в записи уравнения (1) не учитывается. Поэтому целесообразнее записать электрическую работу заряжения поверхности более общим выражением, которое включает в себя не только перенос свободного заряда, но и поляризацию нейтральных полярных молекул (перемещение связанных зарядов, т.е. зарядов, входящих в состав нейтральных молекул, равно как и ионов, закрепленных в узлах кристаллической решетки) [5]. Эта работа записывается как PdE – работа (энергия) электрического поля распределенная по всему рассматриваемому пространству [6] (E , P – напряженность электрического поля и поляризация рассматриваемого объема жидкости соответственно, $P = p^*V$, а p^* – удельная поляризация единицы объема; E , P и p^* – векторы (везде далее будем рассматривать только нормальные их составляющие и обозначать их обычными прописными и строчными буквами). Заметим, что электрическая работа в форме EdP (или PdE) отображает полную энергию взаимодействия частицы со всей средой для единицы объема жидкой фазы, получаемую суммированием энергии всех точек пространства, в которой находятся диполи, и эквивалентна электрической работе, обычно записываемой как $\sum ed\Delta\chi_i$, так как

$$\begin{aligned} EdP &= \sum (-d\Delta\chi_i/dr_i) d\bar{m}_i = \\ &= \sum (-d\Delta\chi_i/dr_i) edr_i = -\sum ed\Delta\chi_i, \end{aligned} \quad (2)$$

где \bar{m}_i – усредненный дипольный момент, создаваемый двумя разнесенными зарядами противоположного знака, $\Delta\chi_i$ – потенциал i -го заряда в любой точке пространства (скачок потенциала). При постоянстве температуры и давления для однокомпонентной жидкости (на кривой фазового равновесия $d\mu_j$ однокомпонентной жидкости рав-

но нулю в условиях $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$) уравнение (1) можно теперь записать в виде

$$(\partial\gamma/\partial E)_{T,p,\Omega,\mu} = P/\Omega = p^*z. \quad (3)$$

Записав левую часть (3) с помощью цепного правила

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial E}\right)_{T,p,\Omega,\mu} = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Delta\chi}\right)\left(\frac{\partial\Delta\chi}{\partial z}\right)\left(\frac{\partial z}{\partial E}\right) \quad (4)$$

и учитывая, известные из электростатики соотношения: $(\partial\Delta\chi/\partial z) = -E$, $dE/dz = 4\pi(\rho_{\text{своб.}} + \rho_{\text{связ.}})$, ($\rho_{\text{своб.}}$ и $\rho_{\text{связ.}}$ плотности свободных и связанных зарядов соответственно [4]), $\int \rho dz = \sigma$, где z – координата нормальная к поверхности раздела, а σ – плотность поверхностного заряда и $E = 4\pi|\sigma_{\text{связ.}}| = -4\pi p^*$ (поле внутри диэлектрика). После подстановки этих выражений в (3) получаем уравнение связи механической и электрической работы поверхности:

$$(\partial\gamma/\partial\Delta\chi)_{T,p,\Omega,\mu} = -(\sigma_{\text{своб.}} + \sigma_{\text{связ.}}), \quad (5)$$

где $\sigma_{\text{своб.}}$ и $\sigma_{\text{связ.}}$ поверхностная плотность свободного и связанного заряда.

Формула (5) получена автором строго термодинамически и не содержит никаких допущений или модельных представлений. Правая часть (5) представляет собой полный заряд поверхностного слоя, находящийся в усредненном макроскопическом электрическом поле E , которое является внутренним полем, т.е. полем, созданным самим поляризованным веществом. Связь внутреннего эффективного поля E и поляризации p^* выражается уравнением состояния диэлектрика [6]

$$p^* = E(\epsilon - 1)/4\pi. \quad (6)$$

Рассмотрим сначала межфазные границы, в которых $\sigma_{\text{своб.}} = 0$. Здесь возможны 2 случая: 1) жидкость находится в контакте с собственным паром или инертным газом,

2) система состоит из двух не смешивающихся жидкостей (растворов). Сторонних зарядов как в том, так и в другом случаях к системам не подводится.

Обратимся к анализу контакта, в котором $\sigma_{\text{своб.}} \neq 0$ (контакт молекулярной жидкости с жидким металлом или полупроводником).

Уравнение (5) для индивидуальной жидкости, находящейся в равновесии с собственным паром, запишется в виде:

$$\begin{aligned} (\partial\gamma/\partial\Delta\chi)_{T,p,\Omega,\mu} &= -\sigma_{\text{связ.}} = p^* \text{ или} \\ d\gamma &= p^*d\Delta\chi = N_0\bar{m}d\Delta\chi. \end{aligned} \quad (7)$$

Удельная поляризация $p^* = N_0\bar{m}$ представляет дипольный момент единицы объема жидкости и эквивалентна поверхностному заряду $\sigma_{\text{связ.}}$ [7], где N_0 – число нейтральных молекул жидкости в еди-

нице объема (полный заряд системы равен нулю), а \bar{m} – усредненный дипольный момент единичных молекул, которые и рассматриваются в качестве источников поля.

Усредненное значение \bar{m} дипольного момента, обусловленное лишь ориентацией молекул можно вычислить из квантово-механических представлений о вероятности ориентации молекул в некотором эффективном электрическом поле E с учетом пространственного квантования [8]:

$$\bar{m} = \mu_0(N_+ - N_-) = \mu_0\text{th}(\mu_0E/k_B T), \quad (8)$$

где $N_+ = e^x/(e^x + e^{-x})$ – доля молекул, проекции диполей которых параллельны электрическому полю E , а $N_- = e^{-x}/(e^x + e^{-x})$ – антипараллельны (здесь $x = \mu_0E/k_B T$). Чтобы оценить величину усредненного дипольного момента молекулы (\bar{m}) необходимо сначала провести оценку поля E . Для этой цели воспользуемся исходным уравнением (7), записав его в виде:

$$d\gamma = -p^*z dE = -N_0\bar{m}z dE = -N_0^{2/3}\mu_0\text{th}\frac{\mu_0E}{k_B T}dE. \quad (9)$$

В (9) принято, что молекула занимает объем в виде куба с величиной ребра z , поэтому $N_0z = N_0^{2/3}$, μ_0 – собственный дипольный момент единичной молекулы. После интегрирования (9), получаем выражение, которое на основе опытных значений поверхностного натяжения γ и дипольного момента индивидуальной молекулы μ_0 позволяет оценить величину поля E межфазной поверхности жидкость–пар

$$\gamma = N_0^{2/3}k_B T \ln \text{ch}(\mu_0E/k_B T). \quad (10)$$

Для большинства индивидуальных жидкостей $\mu_0E/k_B T \geq 2$, это означает, что

$$\bar{m} = \mu_0\text{th}(\mu_0E/k_B T) \approx \mu_0, \quad (11)$$

векторы дипольного момента молекул расположены вдоль поля, т.е. молекулы вблизи межфазной границы жидкости ориентированы по нормали к ее поверхности.

Теперь возвращаясь к уравнению (7), подставив вместо $d\Delta\chi$ эквивалентное ему $-Edz$ и заменяя E выражением из (6), получим

$$d\gamma = \frac{4\pi}{\epsilon - 1}(p^*)^2 dz = \frac{4\pi}{\epsilon - 1}(N_0\bar{m})^2 dz. \quad (12)$$

Поскольку усредненный дипольный момент \bar{m} можно представить как $d\bar{m} = edz$, то $dz = d\bar{m}/e$ и подставив это выражение в (12), а затем проинтегрировав в пределах $\gamma = 0$ и $\bar{m} = 0$ (система находится в газообразном состоянии) до γ и $\bar{m} = \mu_0$ (11) (система сконденсирована), получим уравнение

Таблица 1. Значения межфазного скачка потенциала от молекулярных параметров

Жидкость	γ , эрг/см ²	$N_0 \times 10^{-22}$, см ⁻³	μ_0 , D	$\alpha \times 10^{24}$, см ³	n_D	$\Delta\chi$, В
H ₂ O	72.0	3.343	1.8	1.48	1.333	0.20
МС	22.1	1.476	1.7	3.26	1.326	0.15
ЭС	22.8	1.025	1.69	5.12	1.369	0.22
ПС	23.8	0.801	1.66	6.96	1.383	0.30
ЭГ	47.7	1.076	2.28	5.76	1.432	0.33
БС	24.6	0.875	1.69	8.86	1.369	0.36
Ф	58.2	1.509	3.73	4.24	1.447	0.18

Обозначения: спирты: МС – метиловый, ЭС – этиловый, ПС – пропиловый, БС – бутиловый, ЭГ – этиленгликоль, Ф – формамид.

связи поверхностного натяжения γ с молекулярными константами (n_D , μ_0 и N_0) рассматриваемой жидкой фазы

$$\gamma = \frac{4\pi}{3e(\epsilon - 1)} N_0^2 \mu_0^3 \quad \text{или} \quad \gamma = \frac{4\pi}{3e(n_D^2 - 1)} N_0^2 \mu_0^3 \quad (13)$$

(здесь принято, что для поверхностного слоя, следуя Максвеллу величина $\epsilon = n_D^2$).

Для воды формула (13) в этом приближении дает хорошее согласие с экспериментом, однако, для других жидких веществ, рассчитанные по (13) значения γ , несколько меньше опытных величин. Но это и понятно, поскольку в расчете не принималась во внимание возможность возникновения деформационной поляризации молекул, а также искажения величины внутреннего поля за счет межмолекулярных взаимодействий, учет которых является достаточно сложной процедурой и требует уже модельных представлений (см., напр. [5, 9]), что выходит за рамки нашей задачи.

Теперь попробуем связать поверхностное натяжение жидкости с величиной скачка электрического потенциала, возникающего на межфазной границе. С учетом (10), уравнение (7) примет вид:

$$d\gamma = N_0 \bar{m} d\Delta\chi = N_0 \mu_0 \operatorname{th} \left(\frac{\mu_0 E}{k_B T} \right) d\Delta\chi. \quad (14)$$

Работа ориентации $\mu_0 E$ диполя μ_0 в электрическом поле E равна $e\Delta\chi$ [6]. Заменяя под знаком гиперболического тангенса $\mu_0 E$ на $e\Delta\chi$ и проинтегрировав (14) от состояния системы, которое характеризовалось отсутствием границы раздела (гомогенная система), т.е. $\gamma = 0$ и $\Delta\chi = 0$, до состояния, в котором система распадается на две фазы

(с параметрами γ и $\Delta\chi$), получим расчетное уравнение связи γ и $\Delta\chi$:

$$\gamma = N_0 \mu_0 (k_B T / e) \ln \operatorname{ch} (e\Delta\chi / k_B T). \quad (15)$$

Отсюда следует, что скачок потенциала $\Delta\chi$ на границе жидкость–газ может быть выражен в виде следующего уравнения:

$$\Delta\chi = (k_B T / e) \operatorname{arch} [\exp (e\gamma / N_0 \mu_0 k_B T)]. \quad (16)$$

Рассчитанный по (16) скачок потенциала является оценочной величиной, так как при выводе этой формулы использовалась только ориентационная поляризация.

Деформация электронного облака молекул поверхностного слоя должна привести к смещению отрицательного заряда и появлению наведенного (индуцированного) дипольного момента $\mu_{el} = \alpha E$ (α – электронная поляризуемость молекулы) так, что суммарный дипольный момент молекулы ста-

нет равным $\Sigma m = \bar{m} + \mu_{el} = \mu_0 \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T} + \alpha E$. Величи-

ну этого момента можно рассчитать лишь при известной напряженности электрического поля E . Чтобы каждый раз не прибегать к расчету E по (10), примем, что электрическое поле E вызвано ориентационной поляризацией его молекул. Поэтому выразим его через ориентационную поляризацию, используя (6) и (8)

$$E = \frac{4\pi p^*}{\epsilon - 1} \approx \frac{4\pi N_0 \mu_0}{n_D^2 - 1} \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T}. \quad (17)$$

Тогда усредненный дипольный момент с учетом электронной поляризации α_s будет выглядеть как:

$$\begin{aligned} \Sigma m &= N_0 \left(\mu_0 \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T} + \alpha E \right) = \\ &= N_0 \mu_0 \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T} \left(1 + \frac{4\pi N_0}{n_D^2 - 1} \alpha_s \right) \approx N_0 \mu_0 \beta. \end{aligned} \quad (18)$$

В (11) было показано, что $\bar{m} = \mu_0$ и обозначив $\left(1 + \frac{4\pi N_0}{n_D^2 - 1} \alpha_s \right) = \beta$, уравнение (14) запишем в виде:

$$d\gamma = N_0 \mu_0 \beta d\Delta\chi, \quad (19)$$

которое после интегрирования имеет простую форму

$$\Delta\chi = \gamma / N_0 \mu_0 \beta. \quad (20)$$

В табл. 1 представлены результаты расчетов поверхностного скачка потенциала $\Delta\chi$ ряда жидкостей на их границе с собственным паром по (20), на основе измеренных значений поверхностного натяжения γ и молекулярных параметров (α_s , n_D , μ_0 , N_0) [12].

Значения поверхностных скачков потенциала $\Delta\chi$ трудно сопоставить с результатами эксперимента, поскольку они имеют довольно широкий разброс величин и даже знаков (см., например, [11]).

Рассмотрим две соприкасающиеся однокомпонентные несмешивающиеся между собой жидкие фазы m и n . В этом случае происходит взаимная индукция фаз и возникновение межфазного потенциала двух поляризованных жидкостей как за счет собственного (внутреннего) поля, так и вследствие индукции соседней фазы. Пусть первая из них натекает на вторую, так, что ее поверхность увеличивается на $d\Omega_m$, площадь свободной поверхности фазы n соответственно уменьшается на величину $d\Omega_n$, равную по абсолютной величине $d\Omega_m$. Поверхность контакта фаз обозначим через Ω_{mn} . Для каждой из этих фаз по отдельности можно записать объединенный первый и второй законы термодинамики с учетом поверхностных явлений в виде:

$$dU^* = TdS - PdV + \gamma d\Omega + EdP. \quad (21)$$

В уравнении (21) опущен член $\sum_i \mu_i dN_i$, поскольку по условию молекулы одной фазы не переходят в другую и выполнена замена переменных E и P с использованием преобразования Лежандра $\chi dx = d(Xx) - x dx$, так что $dU^* = d(U + PE)$.

При контакте фаз m и n внутренняя энергия системы будет представлять собой сумму внутренних энергий изолированных фаз, включая в себя некоторые изменения, которые происходят в результате перекрытия двойных электрических слоев соприкасающихся фаз. Общее выражение для дифференциала внутренней энергии такой системы при постоянстве объемов обеих фаз запишется в виде:

$$dU_{\text{сист.}}^* = dU_m^* + dU_n^* = TdS_m + \gamma_m d\Omega_m + TdS_n + \gamma_n d\Omega_n - \gamma_{mn} d\Omega_{mn} + (E_m dP_m + E_n dP_n), \quad (22)$$

где $\gamma_{mn} d\Omega_{mn} = (\Delta\gamma_m + \Delta\gamma_n) d\Omega_{mn}$ – работа изменения пограничного натяжения обеих фаз m и n с площадью соприкосновения Ω_{mn} , равная сумме понижений поверхностного натяжения фазы m при контакте с фазой n и фазы n при контакте с фазой m . Поскольку при замене газовой фазы на более плотную среду поверхностное натяжение жидкости уменьшается, то в (22) перед слагаемым $\gamma_{mn} d\Omega_{mn}$ поставлен знак минус.

Сделаем некоторые упрощения в записи (22). Учитывая, что

$$d\Omega_m = -d\Omega_n = d\Omega_{mn} \quad (23)$$

запишем слагаемые, содержащие поверхностное натяжение с учетом (23) в виде:

$$\begin{aligned} & \gamma_m d\Omega_m + \gamma_n d\Omega_n - \gamma_{mn} d\Omega_{mn} = \\ & = (\gamma_m - \gamma_n - \gamma_{mn}) d\Omega_m = S^* d\Omega_m, \end{aligned} \quad (24)$$

где S^* – коэффициент растекания (по определению [13]).

На поверхности раздела двух фаз в отсутствие свободных зарядов индукции D_m и D_n соприкасающихся фаз равны друг другу, т.е. $\epsilon_m E_m = \epsilon_n E_n$ [6].

Если принять, как и ранее, что $\epsilon = n_D^2$, а $n_D^2 \approx 2$ практически для всех жидкостей, то можно положить, что $E_m \approx E_n = E$. Теперь последнее слагаемое в (22) запишется в виде:

$$(E_m dP_m + E_n dP_n) = E(dP_m + dP_n). \quad (25)$$

Окончательно выражение для внутренней энергии контактирующих фаз будет иметь вид:

$$dU^* = S^* d\Omega_m + E(dP_m + dP_n) + TdS_m + TdS_n. \quad (26)$$

Выражение для энтропии каждой из контактирующих фаз определим из известного в статистической термодинамике (см., например, [14]) соотношения, которое свидетельствует о том, что система находится в равновесии, когда она имеет наиболее вероятную конфигурацию, т.е. конфигурацию, для которой число допустимых состояний максимально. При этом предполагается, что внутренние степени свободы молекул каждой из соприкасающихся фаз не меняются

$$\begin{aligned} S_m &= k_B \ln \frac{N_m!}{(N_m - n_m)! n_m!} \quad \text{и} \\ S_n &= k_B \ln \frac{N_n!}{(N_n - n_n)! n_n!}, \end{aligned} \quad (27)$$

где через N_m, N_n, n_m и n_n выражается число ячеек в объеме фаз m и n соответственно (в каждой ячейке не более одной частицы) и число ячеек, которые обмениваются зарядами через межфазную поверхность, т.е. участвуют во взаимной поляризации.

Поскольку заряд, например, фазы m (донор) индуцирует появление заряда в фазе n (акцептор), то $dn_m = dn_n = dp/e$ (закон сохранения энергии, ρ – объемная плотность заряда).

Минимизируя (26) по $d\Omega_m$ и используя формулу Стирлинга ($\ln N! = N \ln N - N$), получим условие равновесия системы двух контактирующих жидких фаз в виде:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U^*}{\partial \Omega_m} \right)_{T, V} &= S^* + E \left(\frac{\partial P_m}{\partial \Omega_m} + \frac{\partial P_n}{\partial \Omega_n} \frac{\partial \Omega_n}{\partial \Omega_m} \right) + \\ &+ k_B T \frac{\partial n_m}{\partial \Omega_m} \ln \frac{(N_m - n_m) n_n}{(N_n - n_n) n_m} = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Таблица 2. Рассчитанные и экспериментальные значения скачка потенциала различных электролитов в воде

Электролит	c_1/c_2	α_1/α_2 [15]	$\Delta\chi$ (31)	$\Delta\chi$ [16]
KCl/NaCl	0.1/0.1	4.3/3.5	5.3	5.0
NH ₄ Cl/KCl	0.1/0.1	5.18/4.3	4.8	4.0
HCl/KCl	0.1/0.1	2.68/4.3	19.8	33
KCl/NaCl	0.1/0.05	4.3/3.5	23	19
NaCl/KCl	0.1/0.05	3.5/4.3	12.4	9.4
KCl/LiCl	0.1/0.05	4.3/3.04	26.8	20.6
LiCl/KCl	0.1/0.05	3.04/4.3	8.7	9.2

Дальнейшие преобразования выполним исходя из следующих положений: 1) Напряженность поля E представим в виде $E = -\Delta\chi/z$, где z – координата по нормали к поверхности раздела фаз. 2) Производную поляризации фазы m запишем в виде $\frac{\partial P_m}{\partial \Omega_m} = \frac{p_m^* dV}{d\Omega_m} = p_m^* z$, где p_m^* – удельная поляризация фазы m ; то же самое сделаем и для фазы n , учитывая, что из (23) величина $\partial \Omega_n / \partial \Omega_m = -1$. 3) Разность удельных поляризаций фаз m и n на границе раздела равна поверхностному заряду $p_m^* - p_n^* = \sigma$. 4) Значение $\partial n_m / \partial \Omega_m = \partial n_n / \partial \Omega_m = \sigma/e$ и, учитывая, что число поляризованных молекул намного меньше общего числа частиц в жидкой фазе, т.е. $n_m \ll N_m$ и $n_n \ll N_n$, можно допустить, что $N_m - n_m \approx N_m$ и $N_n - n_n \approx N_n$. 5) Выразим числа частиц N_m и N_n через их концентрации c_m и c_n , поделив числитель и знаменатель под знаком логарифма на единичный объем V , т.е. $c_m = N_m/V$ и $c_n = N_n/V$. 6) Поскольку индуцированный дипольный момент определяется величиной поляризуемости α , то число поляризованных молекул выразим через эту величину, т.е. $1/n_m = k\alpha_m$ и $1/n_n = k\alpha_n$ (где α_m и α_n соответственно электронные поляризуемости молекул в фазах m и n , k – коэффициент пропорциональности между поляризуемостью молекулы и ее объемом $V_i = n_i^{-1}$). Теперь окончательно уравнение (28) запишется в виде:

$$S^* - \Delta\chi\sigma + \frac{k_B T}{e} \sigma \ln \frac{c_m \alpha_m}{c_n \alpha_n} = 0. \quad (29)$$

В случае контакта бинарных растворов с разными растворителями и растворенными веществами удобно записать выражение под знаком логарифма в уравнении (29) в виде: $\Pi(c_i \alpha_i) = \frac{c_m \alpha_m c_{im} \alpha_{im}}{c_n \alpha_n c_{jn} \alpha_{jn}}$ (здесь

нижние индексы m и n , а также im , in , jm и jn соответственно обозначают природу фазы (сорт растворителя) и растворенного вещества. Теперь (29) запишем как:

$$\gamma_m - \gamma_n - \gamma_{mn} + \sigma \left[\Delta\chi + \frac{k_B T}{e} \ln \Pi(c_i \alpha_i) \right] = 0. \quad (30)$$

Для наиболее простого случая двух контактирующих растворов с одним и тем же растворителем, но разными растворенными веществами сорта i и j соответственно в фазах m и n первое слагаемое обращается в нуль, а отношение $c_m \alpha_m / c_n \alpha_n$ под знаком логарифма равно единице, и тогда

$$\Delta\chi = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{c_{im} \alpha_{im}}{c_{jn} \alpha_{jn}}. \quad (31)$$

Таким образом, скачок потенциала на границе двух находящихся в равновесии растворов с одним и тем же растворителем, определяется концентрацией и поляризуемостью молекул растворенных веществ в контактирующих фазах.

В табл. 2 приведено сравнение рассчитанных по (31) скачков потенциала $\Delta\chi$ (мВ) и экспериментально измеренных потенциалов (обычно называемых, как диффузионные) в водных растворах некоторых солей.

Из табл. 2 видно, что рассчитанные и экспериментальные данные довольно хорошо согласуются между собой. Продифференцировав (26) по $d\Delta\chi$ и учтя, что поверхностные натяжения чистых жидкостей γ_m и γ_n не зависят от $\Delta\chi$, а также используя известные из электростатики выражения $d\gamma_{mn}/d\Delta\chi = -\sigma$ и $d\sigma/d\Delta\chi = C$ (где C – дифференциальная емкость межфазного слоя), получим уравнение неравноосной параболы:

$$d\gamma_{mn} = \left\{ \sigma + C \left[\Delta\chi + \frac{k_B T}{e} \ln \Pi(c_i \alpha_i) \right] \right\} d\Delta\chi, \quad (32)$$

которое носит название электрокапиллярной кривой (ЭКК). В максимуме ЭКК значение $d\gamma_{mn}/d\Delta\chi = 0$ – электрокапиллярный максимум (ЭКМ). В этом случае, зная концентрацию и поляризуемость компонентов раствора, можно рассчитать поверхностный скачок потенциала на границе несмешивающихся жидкостей. Так для наиболее часто используемых в эксперименте несмешивающихся жидкостей, называемых масло–вода (например, водный раствор гидрофильной соли LiCl и гидрофобного вещества тетрабутиламония тетрафенилбората $\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{Ph}_4\text{B}$ в нитробензоле). Для этой системы в точке ЭКМ при равенстве концентраций электролитов в обоих растворах скачок потенциала на межфазной границе нитробензол–вода $\Delta\chi_{\text{нб/в}} = 64$ мВ и практически совпадает с экспериментальными данными, полученными в [17, 18]. (Для расчета были использованы следую-

щие значения поляризуемостей $\alpha_b = 1.48 \times 10^{-24}$, $\alpha_{\text{нб}} = 5.1 \times 10^{-24}$, $\alpha_{\text{LiCl}} = 3.02 \times 10^{-24}$ и $\alpha_s = 74 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ (здесь нижними индексами в, нб и s обозначены соответственно вода, нитробензол и соль $\text{Bi}_4\text{N} \cdot \text{Ph}_4\text{V}$, поляризуемость которой вычислена по формуле Лорентц–Лоренца).

Смещение потенциала ЭКМ ($\Delta\chi_{\text{ЭКМ}}$) по (32) при изменении концентрации одного из компонентов системы $d\Delta\chi_{\text{ЭКМ}}/d\ln c_i = 25.6 \text{ мВ}$; эксперименты в [17] указывают также на линейный характер этой зависимости, а тангенс угла наклона равен $d\Delta\chi/d\ln c_i \approx 20 \text{ мВ}$, мало отличаясь от теории.

Рассмотрим случай, когда молекулярная жидкость контактирует с жидким металлом ($\sigma_{\text{своб.}} \neq 0$). Проанализируем сначала изменение поверхностного натяжения жидкого незаряженного металла при переносе его из одной среды в другую (например, из вакуума в тот или иной разбавленный раствор электролита одной и той же концентрации с растворителем сорта i). Термин незаряженная поверхность соответствует состоянию поверхности в ЭКМ.

Поскольку поверхностные молекулы жидкости уже ориентированы собственным внутренним полем, то взаимодействие их с электрическим полем металла при контакте жидкой и металлической фаз может осуществляться лишь через деформационную поляризацию молекул жидкости, через индуцированный дипольный момент $\mu_{\text{el}} = \alpha_s E$. Предполагая, что раствор имеет постоянную концентрацию одного и того же вещества и достаточно разбавлен во избежание нарушений структуры растворителя, вклад в общую поляризацию растворенного вещества при смене растворителя можно считать постоянным и малым. Тогда

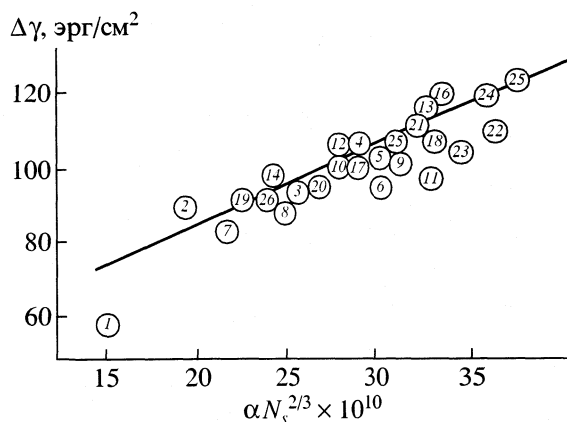
$$\sigma_{\text{связ.}} = -p^* = -N_0 \alpha_s E, \quad (33)$$

где N_0 – число молекул растворителя в единице объема и α_s – средняя электронная поляризуемость молекул растворителя. Теперь (5) запишется так:

$$\begin{aligned} d\gamma &= -\sigma_{\text{связ.}} (1 + \sigma_{\text{своб.}}/\sigma_{\text{связ.}}) d\Delta\chi = \\ &= \sigma_{\text{связ.}} \left(\frac{1}{\varepsilon - 1} \right) d\Delta\chi = -\frac{\alpha_s N_0 E}{n_D^2 - 1} d\Delta\chi = \frac{\alpha_s N_0 E^2}{n_D^2 - 1} dz, \end{aligned} \quad (34)$$

где $d\Delta\chi$ заменено эквивалентным $-Edz$, а dz , в свою очередь, выражено через плотность молекул растворителя $dz = d(N_0)^{-1/3}$. Тогда (34) после интегрирования в пределах от состояния металла, находящегося в вакууме, до состояния этого же металла в контакте с растворителем, которое характеризуется значением поляризуемости $\alpha_s N_0$ будет иметь окончательную форму:

$$\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma = \frac{1}{2} \frac{E^2}{n_D^2 - 1} (\alpha_s N_0^{2/3}). \quad (35)$$



Зависимость поверхностного натяжения ртути от поверхностной поляризации растворителей: 1 – вода, 2 – метанол, 3 – этанол, 4 – *n*-пропанол, 5 – *n*-бутанол, 6 – *трет*-бутанол, 7 – муравьиная кислота, 8 – уксусная кислота, 9 – масляная кислота, 10 – этиленгликоль, 11 – глицерин, 12 – этиловый эфир, 13 – хлороформ, 14 – формамид, 15 – диметилформамид, 16 – диметилацетамид, 17 – *n*-метилформамид, 18 – *n*-метилпропионамид, 19 – ацетонитрил, 20 – ацетон, 21 – диметилсульфоксид, 22 – сульфолан, 23 – диэтиленгликоль, 24 – пиридин, 25 – бензол, 26 – аммиак.

В координатах $\Delta\gamma - \alpha_s N_0^{2/3}$ соотношение (35) представляет линейную зависимость (если принять, что для большинства жидкостей $n_D^2 - 1 \approx 1$), тангенс угла наклона, который позволяет вычислить усредненную величину поля $\langle E \rangle$ металла в точке ЭКМ.

На рисунке представлены зависимости величин $\Delta\gamma_{\text{Hg}}$ от $\alpha_i N_i^{2/3}$ для 26 растворителей, по данным о поверхностном натяжении ртути в неводных растворах [19]. Из рисунка видно, что экспериментальные точки довольно плотно группируются вокруг прямой, из наклона которой получена величина напряженности электрического поля ртути в точке ЭКМ, равная $\sim 7.5 \times 10^7 \text{ В/см}$.

Линейная зависимость понижения поверхностного натяжения с увеличением поляризации поверхностного слоя контактирующей среды наблюдается также в смесях растворителей и на границе раздела расплавленных жидких металлов с расплавами солей [20]. Поскольку ни один из названных растворителей химически не реагирует с поверхностью ртути, вряд ли можно говорить о каких-либо специфических взаимодействиях поверхности ртути с приведенными выше растворителями. В то же время эффект понижения поверхностного натяжения разнообразен и достаточно велик (для воды он составляет 58.6 эрг/см^2 , а для $\text{Hg}-\text{C}_6\text{H}_6 - 127 \text{ эрг/см}^2$ [19]). Принципиально важным выводом из соотношения (35) является факт понижения поверхностной энергии металла

Таблица 3. Смещение потенциала нулевого заряда в зависимости от природы электролита

Соль	$\Delta\chi_{\text{ЭКМ}}, \text{В(НКЭ)}$	$\alpha \times 10^{24}, \text{см}^3$
KF	0.470	0.95
KOH	0.476	1.83
KCl	0.505	3.47
KNO ₃	0.516	3.41
KBr	0.573	4.02
KCN	0.625	6.75
KI	0.731	7.22

при контакте с жидким флюидом в зависимости от электронной поляризуемости α_s последнего.

Растворение различных солей также приводит к понижению поверхностного натяжения ($\Delta\gamma$) жидких металлов и смещению потенциала $\Delta\chi$ точки ЭКМ в сторону отрицательных значений. В табл. 3 приведена краткая сводка потенциалов ЭКМ ($\Delta\chi_{\text{ЭКМ}}$) ртутного капельного электрода, измеренного против нормального каломельного электрода (НКЭ) в водных 0.1 н растворах солей калия и величин их поляризуемостей (в кристаллическом состоянии) [15].

Данные табл. 3 свидетельствуют о четкой корреляции между поляризуемостью соли и смещением потенциала ЭКМ ртутного электрода.

Покажем термодинамическую связь смещения потенциала ЭКМ с изменением концентрации растворенной соли. Для этого воспользуемся уравнением (5). В электрокапиллярном максимуме $(\partial\gamma/\partial\Delta\chi)_{S, V, \Omega, N_i} = 0$. Тогда для двухкомпонентного раствора правая часть (5) будет иметь вид:

$$-\sigma_{\text{своб.}} = \sigma_{\text{связ.}} = -\sum p_i^* = (N_1\alpha_1 + N_2\alpha_2)E, \quad (36)$$

где N_1, N_2 и α_1, α_2 соответственно числа молекул в единице объема и поляризуемости растворителя (индекс 1) и растворенной соли (индекс 2). Продифференцировав выражение (36) с учетом того, что при постоянном объеме $dN_1 = -dN_2$, в электрокапиллярном максимуме напряженность поля E и поляризуемость α_i молекул растворителя и растворенного вещества постоянны, получим уравнение:

$$d\sigma_{\text{своб.}} = E(\alpha_2 - \alpha_1)dN_2. \quad (37)$$

Выразив N_2 через концентрацию растворенного вещества в объеме раствора c_2 ($N_2 = c_2N_A 10^{-3}$, где N_A – число Авогадро) получим связь смещения свободного заряда металла в точке ЭКМ с концентрацией растворенного вещества равной

$$\left(\frac{\partial\sigma_{\text{своб.}}}{\partial c_2}\right)_{\gamma_{\text{max}}} = \left(\frac{\partial\sigma_{\text{своб.}}}{\partial\Delta\chi_{\text{своб.}}}\right)\left(\frac{\partial\Delta\chi_{\text{своб.}}}{\partial c_2}\right)_{\gamma_{\text{max}}} = E(\alpha_2 - \alpha_1)N_A 10^{-3}. \quad (38)$$

Но $d\sigma_{\text{своб.}}/d\Delta\chi_{\text{своб.}} = C_e$ является дифференциальной емкостью электронного двойного слоя и не зависит от концентрации растворенной соли (точно также как в модели Грэма, емкость плотной части двойного электрического слоя (ДЭС) не является функцией концентрации электролита). Перенесем C_e в правую часть (38) и обозначим $EN_A 10^{-3}/C_e = K$. В результате придем к уравнению связи смещения потенциала ЭКМ с концентрацией растворенного вещества:

$$(\partial\Delta\chi/\partial c_2) = K(\alpha_2 - \alpha_1). \quad (39)$$

Из (39) видно, что между смещением потенциала ЭКМ и концентрацией растворенного вещества наблюдается линейная зависимость, тангенс угла наклона которой определяется поляризуемостью α_2 молекул растворенного вещества, что и подтверждается экспериментальными результатами табл. 3.

Таким образом, сдвиг точки ЭКМ, часто объясняемый наличием “специфической” адсорбции является следствием чисто электростатических свойств вещества – электронной поляризации.

Чтобы проследить характер зависимости изменения поверхностного натяжения жидкого металла от потенциала преобразуем уравнение (5), записав его следующим образом:

$$d\gamma = -\sigma_{\text{связ.}}\left(1 + \frac{\sigma_{\text{своб.}}}{\sigma_{\text{связ.}}}\right)d\Delta\chi = \sigma_{\text{связ.}}\left(\frac{1}{\varepsilon - 1}\right)d\Delta\chi = \frac{N_0}{n_D^2 - 1} \frac{\alpha_s e \Delta\chi}{\mu_0} d\Delta\chi. \quad (40)$$

В (40) произведена замена $1 + \sigma_{\text{своб.}}/\sigma_{\text{связ.}} = 1/(1 - \varepsilon) \approx 1/(1 - n_D^2)$ и $\sigma_{\text{связ.}} = p^* = N_0\alpha_s E = N_0\alpha_s e \Delta\chi/\mu_0$, поскольку как было ранее показано, в поле металла поляризация молекул жидкости, прилегающих к его поверхности, осуществляется только через деформацию их электронных облаков. В связи с этим принято, что $\varepsilon \approx n_D^2$ и на основе (2) произведена замена $E = e\Delta\chi/\mu_0$. Интегрируя (40) в пределах $\gamma = \gamma_{\text{max}}$ ($\Delta\chi = 0$) до $\gamma(\Delta\chi)$, получаем очень простое выражение в виде симметричной параболы

$$\gamma_{\text{max}} - \gamma = \Delta\gamma = \frac{N_0}{2(n_D^2 - 1)} \frac{e\alpha_s}{\mu_0} \Delta\chi^2. \quad (41)$$

В координатах $\Delta\gamma - \Delta\chi^2$ это уравнение прямой с тангенсом угла наклона для водного раствора = 94.4. Экспериментальные данные для системы ртуть–водный раствор 1.0 М KCl по [21] примерно в 1.4 ра-

за больше теоретического. Однако этому факту есть объяснение, заключающееся в том, что в электрическом поле поверхности металла электронная поляризуемость $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ не является постоянной величиной и может значительно увеличиться под влиянием внешнего поля.

В заключение отметим, что обобщенное адсорбционное уравнение Гиббса, дополненное электростатической работой, вызванной поляризацией поверхностного слоя жидкой фазы, позволяет получить следствия, которые непротиворечиво описывают зависимость поверхностного натяжения молекулярной жидкости от таких индивидуальных параметров жидкости как поляризуемость, дипольный момент, показатель преломления, количество молекул в единице объема, которые ранее или вовсе не учитывались или им придавали второстепенную роль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kenrick F.B. // *Z. phys. Chem.* 1896. В. 19. S. 625.
2. Frumkin A. // *Ibid.* 1924. В. 109. S. 34.
3. Guyot M.J. // *Ann. physique.* 1924. V. 24. P. 501.
4. Парсонс Р. // *Некоторые проблемы современной электрохимии.* М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 125.
5. Фрелих Г. *Теория диэлектриков.* М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 251 с.
6. Тамм И.Е. *Основы теории электричества.* М.: Наука, 1976. 616 с.
7. Парселл Э. *Электричество и магнетизм.* М.: Наука, 1975. Т. 2. 439 с.
8. Вонсовский С.В. *Магнетизм.* М.: Наука, 1972. 1932 с.
9. Браун В. *Диэлектрики.* М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 326 с.
10. Губкин А.Н. *Физика диэлектриков.* М.: Высшая школа, 1971. 272 с.
11. Фрумкин А.Н. *Потенциалы нулевого заряда.* М.: Наука, 1979. 259 с.
12. *Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справочник / Под ред. Г.М. Полторацкого.* Л.: Химия, 1974. 302 с.
13. Адамсон А. *Физическая химия поверхности.* М.: Мир, 1979. 568 с.
14. Киттель Ч. *Статистическая термодинамика.* М.: Наука, 1977. 336 с.
15. Дорфман Я. *Диамagnetизм и химическая связь.* М.: Изд-во физ.-мат. лит. 1961. 231 с.
16. *Handbuch der allgemeinen Chemie. Elektromotorische Kräfte. Erste Teil / Ed. by R. Kremann, R. Muller.* Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft, 1930. 892 s.
17. Сэнда М., Кокиучи Т., Осака Т., Какутани Т. *Электрокапиллярность и строение двойного электрического слоя на границе раздела масло-вода. Электрохимия. Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР, 1988. Т. 28. 131 с.*
18. Kokiuchi T., Senda M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983. V. 56. P. 1758.
19. Пейн Р. // *Электрохимия металлов в неводных растворах.* М.: Мир, 1974. 327 с.
20. Салем Р.Р. // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. № 9. С. 1692.
21. Barradas R.G., Kimmelerle F.M. // *Canad. J. Chem.* 1967. V. 45. P. 108.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183.12

**КИНЕТИКА РЕДОКС-СОРБЦИИ В МЕМБРАНАХ С УЧЕТОМ
ВНЕШНЕ- И ВНУТРИДИФфуЗИОННОГО ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА
И СКОРОСТИ ЕГО ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
НА ДВУХ ПОДВИЖНЫХ ГРАНИЦАХ**

© 2002 г. Т. А. Кравченко*, Л. Н. Полянский*, Д. В. Конев*, В. А. Крысанов*,
Л. С. Миловская**

*Воронежский государственный университет

**Воронежский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 09.10.2001 г.

Предложена математическая модель кинетики редокс-сорбции, учитывающая вклад диффузионного переноса молекулярного окислителя через приповерхностный слой раствора и двухслойную систему продуктов последовательной окислительно-восстановительной реакции в мембране в общую скорость процесса. Получены аналитические зависимости для двух подвижных реакционных границ и степени сорбции от времени, кинетических параметров системы и гидродинамического режима. На основе предложенной кинетической модели проведена оценка вклада внешней диффузии в скорость продвижения реакционных границ и степень редокс-сорбции в мембране. Показана значимость внешней диффузии на начальных этапах сорбции и найдены условия выхода процесса на режим, не зависящий от внешнедиффузионных факторов.

Вопрос о лимитирующей стадии в сложной хемосорбционной системе, где имеют место транспорт веществ по раствору, окружающему сорбент, по порам сорбента и химическая реакция между веществом-сорбатом и сорбентом, является принципиально важным с точки зрения выявления механизма процесса и возможности управления его скоростью. В силу специфики редокс-сорбции, окислительно-восстановительная реакция в которой обычно многоэлектронная и многостадийная, необходим учет скоростей всех стадий химического взаимодействия, так как их отношение существенно влияет на характер диффузионного переноса окислителя (восстановителя). Кроме того, в динамических условиях работы слоя сорбента могут возникать ситуации, когда редокс-сорбция протекает при соизмеримых вкладах внешне- и внутридиффузионного торможения в общую скорость процесса.

Предложенные ранее кинетические модели аналогичных сорбционных процессов не учитывают всех перечисленных выше факторов, что ограничивает их применимость к подобным хемосорбционным системам. Если все стадии химического взаимодействия сорбата с материалом сорбента протекают быстро, то при достаточно высокой интенсивности перемешивания кинетика редокс-сорбции удовлетворительно описывается рядом теоретических соотношений, построенных в приближении внутридиффузионного лимитирования при мгновенной необратимой химической

реакции [1, 2]. Стадийность химической редокс-реакции учтена нами в [3, 4]. Внутридиффузионный перенос сорбата сопровождается последовательной реакцией на двух подвижных границах. Однако предложенная модель не позволяет проследить влияние гидродинамического режима на сорбционный процесс. В то же время смешанно-диффузионные модели [5, 6] рассматриваются, как правило, в совокупности с одностадийными химическими реакциями, часто без учета возможности кинетического торможения, что объясняется значительными математическими трудностями при решении такого рода задач.

Цель настоящей работы – построение общей математической модели сорбционного процесса, учитывающей внешне- и внутридиффузионное торможение, а также скорость и стадийность окислительно-восстановительного превращения сорбата в мембране.

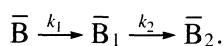
ОБОСНОВАНИЕ МОДЕЛИ

В основу разрабатываемой модели положена концепция о том, что процесс взаимодействия твердой пористой редокс-мембраны, помещенной в жидкую фазу с растворенным окислителем, состоит в диффузии сорбата к активным центрам с последующей стадийной окислительно-восстановительной реакцией. Активными центрами могут быть частицы металла, диспергированные в материале сорбента. Редокс-мембрана рассматривается как квазигомогенная среда с постоянной

по объему фазы диффузионной проницаемостью. Данное условие допустимо, так как активные центры в сорбенте распределены относительно равномерно [7]. Модель учитывает последовательное химическое превращение металла до оксидов различной валентности при взаимодействии с окислителем. Предположение об образовании трехфазной системы основано на микроскопических наблюдениях [8]. Подвод молекулярного окислителя к месту реакции осуществляется последовательным внешне- и внутридиффузионным переносом в системе.

Физически представленная модель описывается следующим образом. Редокс-мембрана (\bar{B}) полутолщиной d и окислительно-восстановительной емкостью ε в восстановленной форме приводится в контакт с раствором, содержащим молекулярный окислитель (A) постоянной концентрации c_0 , что соответствует проточному обновляющемуся раствору в динамических условиях “тонкого” слоя сорбента или неограниченному объему раствора в условиях принудительной конвекции. На начальном этапе происходит диффузия окислителя к мембране, характеризующаяся слоем толщиной δ и коэффициентом диффузии D , что соответствует нернстовской концепции неподвижного диффузионного слоя и линейного приближения внешнедиффузионного потока в нем. Далее имеет место сорбция окислителя поверхностью мембраны. Можно полагать, что распределение реагента между мембраной и раствором подчиняется закону Генри, причем константа Генри γ (коэффициент распределения сорбата) может принимать значения, большие и меньшие единицы. Адсорбция молекулярного окислителя, очевидно, протекает за существенно меньшее время, чем время движения границ.

Окислительно-восстановительное превращение однородного материала редокс-мембраны происходит по схеме:



Реакции окислителя с активными центрами мембраны локализованы в области границ раздела фаз \bar{B}/\bar{B}_1 и \bar{B}_1/\bar{B}_2 и характеризуются эффективными константами скорости k_1 и k_2 . Примем допущение о первом порядке реакции по окислителю и нулевом по сорбенту, что справедливо для случая $c_0 \ll \varepsilon$. Реагент диффундирует через слои промежуточного и конечного продуктов реакции толщиной δ_1 и δ_2 с коэффициентами диффузии \bar{D}_1 и \bar{D}_2 соответственно.

Процессы диффузии можно считать квазистационарными [9], так как время их протекания, как правило, значительно меньше времени движения границ окислительно-восстановительной

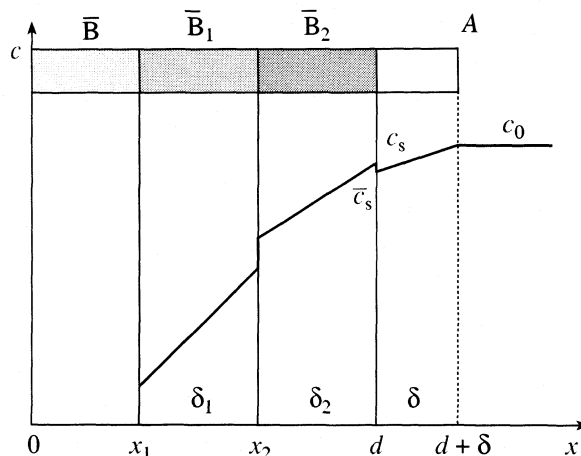


Рис. 1. Концентрационный профиль окислителя в мембране.

реакции. Условие квазистационарности предполагает стационарный профиль концентрации реагента по толщине слоя продукта в каждый момент времени и равенство количества окислителя, входящего в слой с внешней стороны, количеству окислителя, поступающего из этого слоя в зону реакции. Ограничимся решением одномерной задачи, т.е. перенос реагента и движение границ химической реакции будем рассматривать в направлении, перпендикулярном поверхности мембраны.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

С учетом всех сделанных выше предположений распределение концентрации молекулярного реагента можно представить, как показано на рис. 1. Поставленная краевая задача является неопределенной. Для ее решения используем прием [10] замены границ со стоком вещества на реакционные (активные) слои (рис. 2). Эти слои обладают бесконечной диффузионной проницаемостью ($\bar{D}'_1, \bar{D}'_2 \rightarrow \infty$), конечной толщиной ($\bar{\delta}'_1, \bar{\delta}'_2 = \text{const}$) и взаимодействуют с окислителем во всем объеме. В обозначениях параметров реакционных слоев введен символ “штрих”. Таким образом, процессы переноса молекулярного реагента в фазе редокс-сорбента и его окислительно-восстановительного превращения описываются следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \partial \bar{c}_i / \partial t &= \bar{D}_i \partial^2 \bar{c}_i / \partial x^2, \\ \partial \bar{c}'_i / \partial t &= \bar{D}'_i \partial^2 \bar{c}'_i / \partial x^2 - k_i \bar{c}'_i. \end{aligned} \quad (1)$$

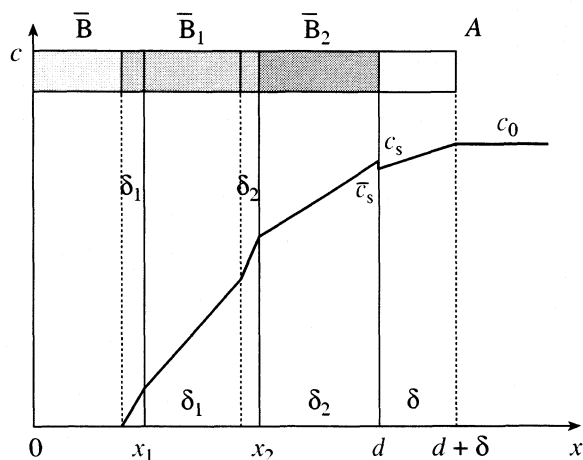


Рис. 2. Концентрационный профиль окислителя в мембране с учетом толщин реакционных слоев.

Квазистационарные профили решения дифференциальных уравнений (1) для рассматриваемого случая имеют вид

$$\begin{aligned} \bar{c}_i &= a_i x + b_i, \\ \bar{c}'_i &= a'_i \text{sh}(\alpha_i x) + b'_i \text{ch}(\alpha_i x), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\alpha_i = (k_i/\bar{D}_i)^{1/2}$, $i = 1, 2$.

На внутренних границах выполняются условия непрерывности концентрации и потока окислителя:

$$\begin{aligned} \bar{c}_i(t, x_i) &= \bar{c}'_i(t, x_i), & \bar{c}_1(t, x_2) &= \bar{c}'_2(t, x_2), \\ j_i(t, x_i) &= j'_i(t, x_i), & j_1(t, x_2) &= j'_2(t, x_2), \end{aligned} \quad (3)$$

а также условие непроницаемости непрореагировавшего ядра

$$j_1(t, x_1) = 0. \quad (4)$$

Здесь $j_i = -\bar{D}_i \nabla \bar{c}_i$, $j'_i = -\bar{D}'_i \nabla \bar{c}'_i$. На внешней границе сорбент-раствор выполняются условия равновесия

$$\bar{c}_2(t, d) = \gamma c_2(t, d) \quad (5)$$

и непрерывности потока сорбата

$$\bar{D}_2 \nabla \bar{c}_2(t, d) = D[c_0 - c_2(t, d)]/\delta. \quad (6)$$

Скорость роста слоев продуктов реакции определяется количеством прореагировавшего на границах слоев окислителя

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon d\delta_1}{2 dt} &= k_1[\bar{c}'_1(t, x_1) - \bar{c}'_1(t, x'_1)] - \\ &\quad - k_2[\bar{c}'_2(t, x_2) - \bar{c}'_2(t, x'_2)], \\ \frac{\varepsilon d\delta_2}{2 dt} &= k_2[\bar{c}'_2(t, x_2) - \bar{c}'_2(t, x'_2)], \end{aligned} \quad (7)$$

которое, в свою очередь, связано уравнениями баланса с тем его количеством, которое поставляется в соответствующую область диффузионным переносом:

$$k_1[\bar{c}'_1(t, x_1) - \bar{c}'_1(t, x'_1)] = -j_1(t, x_1), \quad (8)$$

$$k_2[\bar{c}'_2(t, x_2) - \bar{c}'_2(t, x'_2)] = -j_2(t, x_2) + j_1(t, x'_2).$$

После подстановки уравнений (8) система (7) будет иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon d\delta_1}{2 dt} &= -j_1(t, x_1) + j_2(t, x_2) - j_1(t, x'_2), \\ \frac{\varepsilon d\delta_2}{2 dt} &= j_1(t, x'_2) - j_2(t, x_2). \end{aligned} \quad (9)$$

Предполагается, что окислительно-восстановительная емкость редокс-мембраны по промежуточному продукту окисления равна половине исходной. Подставляя квазистационарные решения (2) в уравнения баланса (9), получим

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon d\delta_1}{2 dt} &= 2\bar{D}_1 a_1 - \bar{D}_2 a_2, \\ \frac{\varepsilon d\delta_2}{2 dt} &= -\bar{D}_1 a_1 + \bar{D}_2 a_2. \end{aligned} \quad (10)$$

Коэффициенты a_1 и a_2 находятся из системы линейных уравнений, составленной при совместном рассмотрении общих решений (2) с граничными условиями (3)–(6). Пренебрегая толщинами реакционных слоев и вводя комплексы кинетических констант $d_{ij} = \bar{D}_i/(\bar{D}'_j \alpha_j^2 \delta_j d) = \bar{D}_i/(k_j \delta_j d)$ и переменные $\Delta_1 = (x_2 - x_1)/d$, $\Delta_2 = 1 - x_2/d$, $\tilde{\Delta}_1 = \Delta_1 + d_{11} + d_{12}$, $\tilde{\Delta}_2 = \Delta_2 + d_{22} + \bar{D}_2 \delta \gamma / D d$, получим следующие выражения для искомых коэффициентов:

$$a_1 = \frac{c_0 \gamma d_{22}}{d(\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_2 - d_{12} d_{22})}, \quad a_2 = \frac{c_0 \gamma \tilde{\Delta}_1}{d(\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_2 - d_{12} d_{22})}. \quad (11)$$

Совместное рассмотрение (10) и (11) приводит к системе уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\Delta}_1}{d\tau} &= \frac{2d_{12} - \tilde{\Delta}_1}{\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_2 - d_{12} d_{22}}, \\ \frac{d\tilde{\Delta}_2}{d\tau} &= \frac{\tilde{\Delta}_1 - d_{12}}{\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_2 - d_{12} d_{22}}, \end{aligned} \quad (12)$$

с начальными условиями

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_1(0) &= d_{11} + d_{12}, \\ \tilde{\Delta}_2(0) &= d_{22} + 1/\text{Bi}, \end{aligned} \quad (13)$$

где $\tau = 2\bar{D}_2 c_0 \gamma t / \epsilon d^2$ – безразмерное время, Bi – критерий Био [11].

$$Bi = Dd / (\bar{D}_2 \delta \gamma). \quad (14)$$

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Система уравнений баланса (12) с начальными условиями (13) допускает аналитическое решение, которое в обозначениях Δ_1 и Δ_2 имеет вид

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta_1^2}{2} + \Delta_1 \left(d_{12} - d_{22} - \frac{1}{Bi} \right) + d_{12} \Delta_1 \ln \left| 1 - \frac{\Delta_1}{d_{12} - d_{11}} \right| - \\ & - d_{12} \left(d_{11} - d_{12} + d_{22} + \frac{2}{Bi} \right) \ln \left| 1 - \frac{\Delta_1}{d_{12} - d_{11}} \right| + \\ & + d_{12}^2 \ln^2 \left| 1 - \frac{\Delta_1}{d_{12} - d_{11}} \right| = \tau, \quad (15) \\ & \Delta_2 = -\Delta_1 - d_{12} \ln \left| 1 - \frac{\Delta_1}{d_{12} - d_{11}} \right|. \end{aligned}$$

Соотношения (15) являются наиболее общими по сравнению с полученными в [1–6] и могут быть использованы для полного описания процесса редокс-сорбции при различных условиях проведения эксперимента.

Для получения приближенных соотношений, описывающих начальные стадии процесса, разложим логарифмическую функцию системы уравнений (15) в ряд и ограничимся первым членом разложения, в результате чего система (15) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} & \Delta_1^2 \frac{d_{12}^2 + d_{11}^2}{2(d_{12} - d_{11})^2} + \Delta_1 \frac{d_{22} d_{11} + (d_{12} + d_{11})/Bi}{d_{12} - d_{11}} = \tau, \quad (16) \\ & \Delta_2 = \frac{d_{11}}{d_{12} - d_{11}} \Delta_1. \end{aligned}$$

Введем параметр $k = d_{11}/d_{12} \approx k_2/k_1$, имеющий смысл отношения констант скорости первой и второй стадий последовательной реакции,

$$\begin{aligned} & \Delta_1^2 \frac{1+k^2}{2(1-k)^2} + \Delta_1 \frac{kd_{22} + (1+k)/Bi}{1-k} = \tau, \quad (17) \\ & \Delta_2 = \frac{k}{1-k} \Delta_1. \end{aligned}$$

Учитывая, что $\Delta_1 = \xi_2 - \xi_1$, $\Delta_2 = 1 - \xi_2$, приведенные координаты фронтов реакции $\xi_1 = x_1/d$ и $\xi_2 = x_2/d$ можно описать соотношениями, получающимися решением (17):

$$\xi_1 = 1 + \frac{kd_{22} + (k+1)/Bi}{k^2 + 1} -$$

$$\begin{aligned} & - \frac{[(kd_{22} + (k+1)/Bi)^2 + 2(k^2 + 1)\tau]^{1/2}}{k^2 + 1}, \quad (18) \\ & \xi_2 = 1 + \frac{k(kd_{22} + (k+1)/Bi)}{k^2 + 1} - \\ & - \frac{k[(kd_{22} + (k+1)/Bi)^2 + 2(k^2 + 1)\tau]^{1/2}}{k^2 + 1}. \end{aligned}$$

Степень завершенности сорбционного процесса для редокс-мембраны определяется следующим образом:

$$\alpha = 1 - (\xi_1 + \xi_2)/2. \quad (19)$$

Используя (18), получим зависимость α от τ в явном виде

$$\begin{aligned} & \alpha = - \frac{(k+1)(kd_{22} + (k+1)/Bi)}{2(k^2 + 1)} + \\ & + \frac{(k+1)[(kd_{22} + (k+1)/Bi)^2 + 2(k^2 + 1)\tau]^{1/2}}{2(k^2 + 1)}. \quad (20) \end{aligned}$$

Таким образом, в отличие от известных моделей основные уравнения данной кинетической модели (15), (18) и (20) учитывают вклад стадий внешней и внутренней диффузии, а также отдельных стадий последовательной химической реакции в процесс сорбции молекулярного окислителя редокс-мембраной.

АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Проведем анализ полученных соотношений. Для этого необходимо знание комплексов кинетических констант d_{ij} , являющихся характеристиками конкретной системы. Воспользовавшись данными [3], по уравнению (20) мы построили кинетические кривые для степени завершенности сорбционного процесса α от безразмерного времени τ при различных значениях критерия Био (рис. 3). Видно, что с увеличением Bi осуществляется переход от внешедиффузионного к внутридиффузионному контролю, и общая скорость сорбции возрастает. Линейная зависимость α – τ сменяется параболической, характерной для внутридиффузионно контролируемых процессов. Закономерное увеличение скорости сорбции с ростом Bi значительно замедляется при достижении Bi величин порядка нескольких десятков, что связано с переходом системы в область внутридиффузионного лимитирования. Так, изменение Bi от 50 до 100 (кривые 6 и 7) не приводит к заметному повышению скорости сорбции. Следует отметить, что соотношения (18) и (20) для α и ξ_i носят приближенный характер и применимы с погрешностью, не превышающей 10%, лишь для $\alpha \leq 0.2$ и $\xi_1 + \xi_2 \geq 1.85$. При высоких степенях сорбции и соответ-

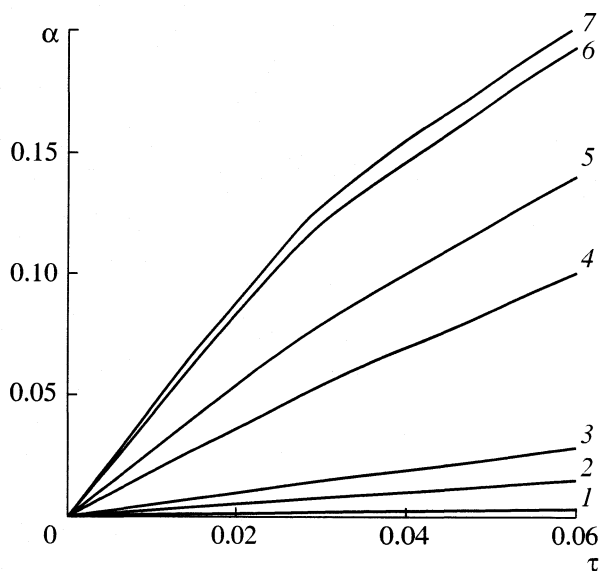


Рис. 3. Зависимости степени завершенности сорбционного процесса α от безразмерного времени τ для плоских мембран при различных значениях критерия Би: 1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 1, 4 – 5, 5 – 10, 6 – 50, 7 – 100.

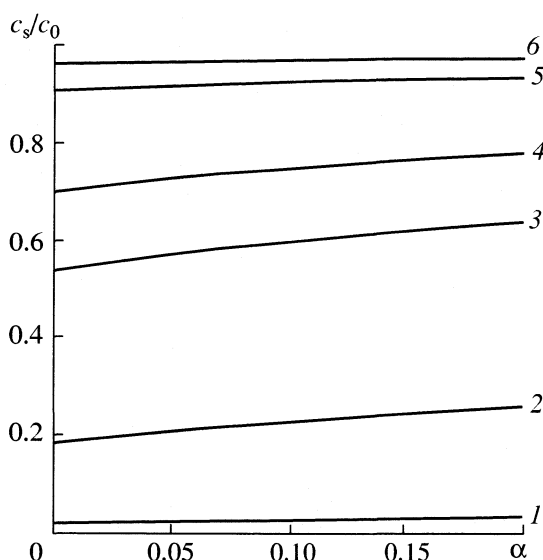


Рис. 4. Зависимости отношения c_s/c_0 от степени завершенности процесса редокс-сорбции α при различных величинах критерия Би: 1 – 0.1, 2 – 1, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 40, 6 – 100.

венно малых ξ_i погрешность расчета может достигать 30%.

Из выражения для критерия Би следует, что при постоянстве гидродинамического режима данная характеристика остается неизменной в течение всего сорбционного процесса. Однако с развитием редокс-реакции во времени происходит рост толщин внутридиффузионных слоев, что в свою очередь, не может не влиять на соотношение вкладов диффузионных сопротивлений. Проследим за изменением поверхностной концентрации при росте степени сорбции, выражение для которой можно получить из условия (6) с учетом (11)

$$\frac{c_s}{c_0} = 1 - \frac{\zeta}{\text{Bi} \{ \zeta [2d_{11}\alpha / (d_{12} + d_{11}) + d_{22} + 1/\text{Bi}] - d_{12}d_{22} \}}, \quad (21)$$

где c_s – концентрация окислителя у поверхности редокс-мембраны, $\zeta = 2\alpha(d_{12} - d_{11}) / (d_{12} + d_{11}) + d_{11} + d_{12}$.

Анализ зависимостей рис. 4, построенных на основании полученного уравнения (21), показывает, что падение концентрации во внешнедиффузионном слое зависит от величины Би и максимально в начале процесса. С удалением реакционных фронтов от поверхности мембраны наблюдается рост поверхностной концентрации окислителя и соответственно уменьшение внешнедиффузионного торможения.

Важнейшей характеристикой редокс-сорбционной системы является время полного истоще-

ния ее окислительно-восстановительной емкости. Расчет этого параметра в силу специфики рассматриваемого явления требует некоторых дополнительных рассуждений. На начальном этапе рассчитаем τ^* – время достижения первой границей середины мембраны. Для исследуемого случая выполняется условие $\xi_1 = 0$. Подстановка этого условия во второе из уравнений системы (15) приводит к соотношению

$$\xi_2^* = (d_{12} - d_{11}) \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{d_{12}}\right) \right], \quad (22)$$

в котором ξ_2^* – безразмерная пространственная координата второй стадии последовательной реакции в момент достижения первой границей середины мембраны. Очевидно, что в этом случае толщина диффузионного слоя промежуточного продукта δ_1 будет максимальной. С учетом (22) из первого уравнения системы (15) получим следующее выражение для искомой характеристики τ^* :

$$\tau^* = \frac{(d_{12} - d_{11})^2}{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{d_{12}}\right) \right]^2 + (d_{12} - d_{11}) \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{d_{12}}\right) \right] \left(d_{12} - d_{22} - 1 - \frac{1}{\text{Bi}} \right) + d_{11} - d_{12} + d_{22} + \frac{2}{\text{Bi}} + 1. \quad (23)$$

Далее рассчитаем время полного окисления редокс-мембраны τ^{**} . Для этого найдем закон движения второго реакционного фронта ξ_2 после достижения

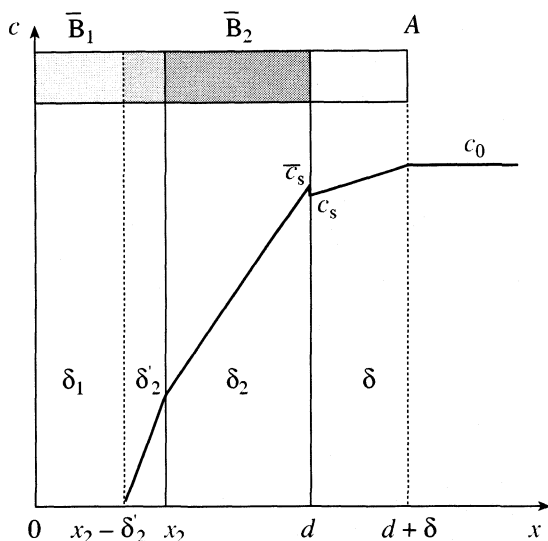


Рис. 5. Концентрационный профиль окислителя в редокс-сорбенте при $\tau^* < \tau < \tau^{**}$.

первой границей середины мембраны. Проанализируем концентрационный профиль окислителя в сорбенте, отвечающий данной стадии процесса (рис. 5). Примем граничные условия непрерывности потоков и равенства концентраций в точках x_2 и d и непроницаемости непрореагировавшего промежуточного слоя \bar{B}_1 , пренебрегая количеством имевшегося в нем окислителя к моменту τ^* . Решение системы двух уравнений диффузии для реакционного слоя δ'_2 и диффузионного слоя конечного продукта \bar{B}_2 приведет к следующему закону движения единственного реакционного фронта:

$$\tau = \frac{(1 - \xi_2)^2}{2} + d_{22}(1 - \xi_2) + \frac{1 - \xi_2}{Bi} - d_{12} \left\{ 1 - (d_{12} - d_{11}) \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{d_{12}}\right) \right] \right\} + d_{11} + \frac{1}{2} + \frac{1}{Bi}. \quad (24)$$

Выражение для τ^{**} найдем из (24) подстановкой условия $\xi_2 = 0$

$$\tau^{**} = 1 + d_{12}(d_{12} - d_{11}) \left[1 - \exp(-1/d_{12}) \right] + d_{11} + d_{22} - d_{12} + 2/Bi. \quad (25)$$

Уравнения (23) и (25) содержат диффузионный критерий Био, из чего следует зависимость определяемых ими характеристик от гидродинамического режима.

В практике сорбционных процессов, в частности при выборе оптимального режима для реакторов с фильтрующим слоем, одной из основных задач является отыскание скорости потока реагента через слой сорбента. При низких скоростях потока значительных величин достигает коэф-

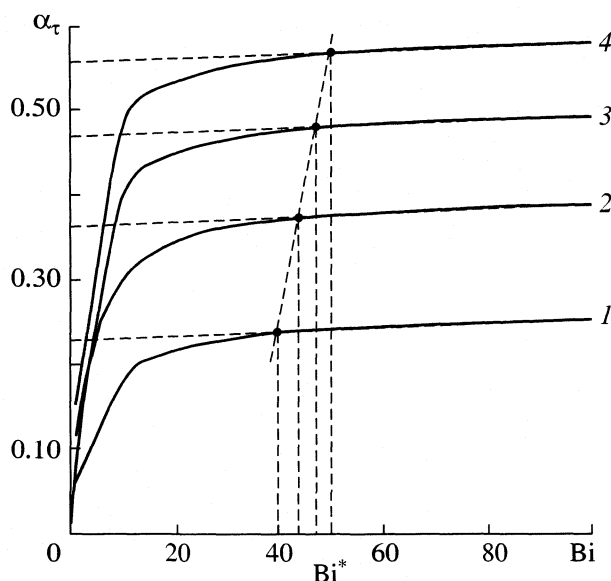


Рис. 6. Степень завершенности сорбционного процесса α на редокс-мембране в зависимости от величины критерия Bi при различных временах τ (ч): 1 – 0.08 (30), 2 – 0.17 (60), 3 – 0.25 (90), 4 – 0.34 (120).

фициент использования окислительно-восстановительной емкости слоя редоксита, но скорость сорбции низка вследствие внешнедиффузионных ограничений. Максимальной эффективности работы слоя редокс-сорбента можно добиться, варьируя скорость потока таким образом, чтобы дальнейшее ее увеличение не приводило к росту интенсивности сорбционного процесса, т.е. падение концентрации в приповерхностном слое раствора еще наблюдалось, но было бы пренебрежимо мало.

Из приведенных на рис. 6 зависимостей степени завершенности сорбционного процесса α для нескольких значений τ от величины критерия Био видно, что прямая, проведенная через точки отклонения расчетных кривых от касательных к их “внутридиффузионным” участкам имеет некоторый наклон. Это может быть связано с изменением приповерхностной концентрации сорбата, учитываемым уравнением (21). Небольшая величина этого эффекта позволяет отыскать Bi^* – параметр, определяющий оптимальное соотношение диффузионных сопротивлений взаимодействующих фаз как среднее между соответствующими параметрами для каждого времени τ . На основании известных кинетических характеристик системы и соотношения Bi (14) можно определить δ^* – толщину внешнедиффузионного слоя при гидродинамическом режиме, отвечающем Bi^* , и найти оптимальную скорость потока раствора.

Уравнения, полученные на основе модельных представлений, обладают свойством предельного перехода к известным ранее зависимостям. Пока-

жем это на примере уравнения (20), задающего закон роста степени завершенности редокс-сорбции α во времени на начальных стадиях процесса. Определяющими параметрами здесь являются Bi , d_{22} и k . При равенстве констант скорости отдельных стадий ($k_1 = k_2$, $k = 1$) обе стадии протекают с одинаковой скоростью, и накопления промежуточного продукта не происходит. Для быстрой одностадийной реакции в отсутствие внешнедиффузионных ограничений ($k = 1$, $Bi \rightarrow \infty$) уравнение (20) в предельных по d_{22} случаях переходит в известные соотношения [4]:

$$\alpha = (2\bar{D}_2\gamma c_0 t/d^2 \epsilon)^{1/2} \quad (d_{22} \rightarrow \infty), \quad (26)$$

$$\alpha = 2k_2\gamma c_0 \delta t/d\epsilon \quad (d_{22} \rightarrow 0), \quad (27)$$

описывающие процесс сорбции при внутридиффузионном и кинетическом контроле соответственно. В случае смешанно-диффузионного лимитирования процесса редокс-сорбции на одностадийно окисляющемся сорбенте при быстрой химической реакции ($k = 1$, $d_{22} = 0$) уравнение (20) примет вид

$$\alpha^2 + 2\frac{\alpha}{Bi} = \frac{2\bar{D}_2 c_0 \gamma}{\epsilon d^2} t, \quad (28)$$

совпадающий с точностью до постоянных, зависящих от геометрии задачи, с известной зависимостью α - t , найденной в [5, 6] для сорбентов в форме сферических зерен.

Таким образом, разработанная модель кинетики молекулярной редокс-сорбции включает в себя известные ранее случаи и описывает систему мембрана – раствор окислителя (восстановителя) при различных параметрах обеих фаз и режимах проведения процесса. В основу предложенной мо-

дели положены представления о стадийном электронном переносе при окислительно-восстановительном превращении сорбата на сорбенте, что более точно отражает реальную физическую картину процесса.

Работа поддержана Конкурсным центром фундаментального естествознания Российской Федерации (грант № E00-5.0-42)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев Н.И. // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. № 4. С. 870.
2. Schmuckler G. // React. Polym. 1984. V. 2. № 1–2. P. 103.
3. Кравченко Т.А., Шинкевич Л.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2599.
4. Kravchenko T.A., Aristov I.V. Kinetics and Dynamics of Redox Sorption / Ion Exchange. Highlights of Russian Science. V. 1 / Ed. by D. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warslawsky. N. Y.; Basel: M. Dekker, 2000. P. 691–764.
5. Dana P., Wheelock T. // Ind. Eng. Chem., Fundam. 1974. V. 13. № 1. P. 20.
6. Кузьминых В.А., Кравченко Т.А., Калядина Н.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2211.
7. Кравченко Т.А., Крысанов В.А., Золотухина Е.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2000. Т. 2. № 3. С. 263.
8. Шинкевич Л.А., Задорожный В.Г., Кравченко Т.А., Соцкая Н.В. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2601.
9. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 224 с.
10. Егоров В.К. Диффузионная кинетика в неподвижных средах. М.: Наука, 1970. 227 с.
11. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.

УДК 542.934:577.112.34

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ

© 2002 г. Д. Л. Котова, О. А. Виноградова, Л. М. Калинина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 30.11.2001 г.

Методом изопиестирования установлен характер взаимодействия воды с серином, гидрохлоридами цистеина и лизина, глутаминовой и аспарагиновой кислотами в широком интервале значений ее активности. Получены изотермы поглощения воды для серина, гидрохлоридов цистеина и лизина. Определены изопиестические моляльности растворов LysHCl и CysHCl , а также выявлена зависимость активности воды от концентрации аминокислоты. Установлено, что различия в гидратационной способности аминокислот и характере поглощения молекул воды определяются как структурой аминокислоты, так и строением ее бокового радикала.

Аминокислоты относятся к биологически активным веществам и могут быть использованы в качестве модельных при изучении биопроцессов. Каждая молекула аминокислоты обладает присущей ей специфической степенью гидратации, которая определяется наличием в ее структуре заряженных, полярных и гидрофобных групп. Применение методов калориметрии и денситометрии позволяет комплексно подойти к изучению слабых и сильных взаимодействий в растворах модельных биологически важных соединений [1–4]. Значительное место в этих исследованиях отводится анализу роли растворителя в молекулярном узнавании биомолекул, так как вода определяет движущие силы данного процесса.

В работах [5–7] описан изопиестический способ определения активности воды в растворах аминокислот и представлены экспериментальные результаты для отдельных растворов цитрат-литов. Сведения о взаимодействии воды с сухими образцами аминокислот в литературе отсутствуют. Поэтому представляет интерес использование метода изопиестирования [8, 9] для исследования взаимодействия биологически активных веществ с молекулами воды в широком интервале значений ее активности. Поглощение молекул воды сухими образцами аминокислот можно рассматривать как первую стадию растворения [10]. Анализ полученных экспериментальных данных позволит дать количественную оценку гидратационной способности аминокислот и установить механизм их взаимодействий с молекулами растворителя. Результаты исследования взаимодействия воды в широком интервале значений ее активности с образцами ароматических аминокислот нами изложены в работе [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны аминокислоты фирмы “Reanal” (Венгрия): гидрат гидрохлорида цистеина ($\text{CysHCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$), гидрохлорид лизина (LysHCl), серин (Ser), глутаминовая кислота (Glu) и аспарагиновая кислота (Asp). Первые две аминокислоты хорошо растворяются в воде, а растворимость Ser, Glu и Asp при 25°C составляет соответственно 5.0, 0.86 и 0.50 г/100 г H_2O [12]. Исследование поглощения молекул воды аминокислотами проводили методом изопиестирования в интервале активности растворителя (a_w) от 0.111 до 0.986 [9] при 295.0 ± 1.0 К. Аминокислоты массой 0.100 г. приводили в изопиестическое равновесие с насыщенными растворами солей, для которых известна активность молекул воды в паре [9]. Время, в течение которого устанавливалось изопиестическое равновесие, зависело от активности растворителя и составляло от 2 до 60 суток. Контроль за достижением равновесия и определение количества поглощенного растворителя осуществляли методом гравиметрии по изменению массы препарата. В качестве критерия достижения равновесия служило установление постоянной массы образца, а в случае образования растворов аминокислот – сходимости концентраций для серии параллельных опытов. Для получения надежного результата проводили серию из пяти параллельных измерений в идентичных условиях. Воспроизводимость результатов составила $S_r = 4.35 \times 10^{-3}$. В качестве контрольных методов использовали методы ИК-спектроскопии и термического анализа (дифференциальный термический анализ и термогравиметрию). ИК-спектры регистрировали на спектрометре “Specord 75 IR” (Германия) в интервале частот $400\text{--}4000$ cm^{-1} . Рас-

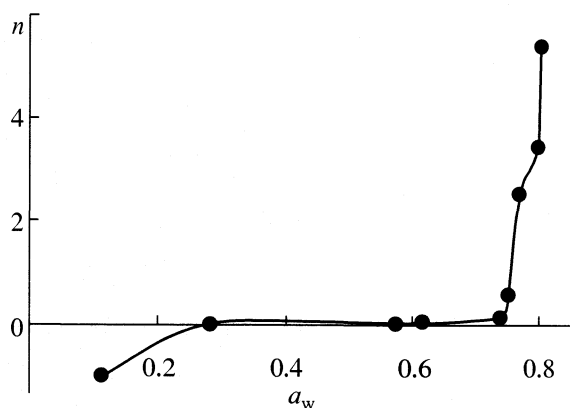


Рис. 1. Изотерма поглощения воды гидратом гидрохлорида цистеина, n – число молей воды на моль аминокислоты.

шифровку ИК-спектров осуществляли по методике [13]. Термический анализ проводили на дериватографе системы “Паулик, Паулик, Эрдей” (Венгрия) по методике [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментально установлено, что аспарагиновая и глутаминовая кислоты взаимодействуют с водой только при ее высокой активности ($a_w > 0.975$). При этом количество поглощенной воды для глутаминовой кислоты $n \leq 0.06$ моль/моль аминокислоты (влажность 0.67%), а для аспарагиновой кислоты $n = 0.07$ (влажность 0.98%). Незначительная гидратационная способность аспарагиновой и глутаминовой кислот в широком интервале активности растворителя, вероятно, связана с насыщением связей COO^- и NH_3^+ за счет внутри- и межмолекулярных образований в структуре аминокислот [3], что обуславливает малую доступность молекул воды к активным центрам аминокислот. При высокой активности растворителя устанавливается равновесие между адсорбируемыми молекулами воды и молекулами воды в газовой фазе.

Изопиестирование образца гидрата гидрохлорида цистеина при $a_w = 0.111$ приводит к полной дегидратации аминокислоты (рис. 1). Методами ИК-спектроскопии и термического анализа установлено, что при этой активности растворителя происходит полное обезвоживание образца. Для $\text{CysHCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, выдержанного при $a_w = 0.111$, отсутствуют эндоеффект на дифференциальной термической кривой и изменение массы на термогравиметрической кривой в интервале температур 295–440 К, соответствующих процессу дегидратации исходного образца цистеина. Изменения в области 3150–2580 cm^{-1} и исчезновение полосы поглощения при 1660 cm^{-1} также свидетельствуют об уда-

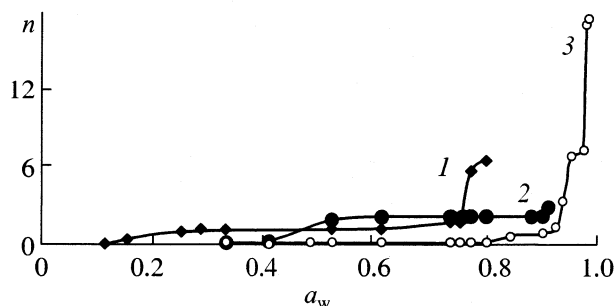


Рис. 2. Изотермы поглощения воды гидрохлоридом цистеина (1), гидрохлоридом лизина (2) и серином (3).

лению молекулы воды. Для исследования взаимодействия молекул растворителя с гидрохлоридом цистеина использовали полностью обезвоженный образец аминокислоты.

Получены изотермы поглощения воды для серина, гидрохлоридов лизина и цистеина, представляющие собой зависимость количества поглощенных молекул воды молекулой аминокислоты (n) от активности растворителя. На рис. 2 приведены изотермы, описывающие взаимодействие растворителя с аминокислотами вплоть до образования их насыщенных растворов. Для серина изотерма имеет форму, выпуклую по отношению к оси абсцисс, что предполагает слабое взаимодействие молекул воды с аминокислотой [15]. В интервале $a_w = 0.330$ – 0.925 серин незначительно поглощает воду. Дальнейшее возрастание активности воды приводит к росту гидратационной способности аминокислоты. Вероятно, на начальной стадии происходит адсорбция растворителя на поверхности аминокислоты. Возрастание активности воды приводит к росту гидратационной способности серина за счет взаимодействия молекул воды с его OH -группой. Появление полосы поглощения при 3410 cm^{-1} подтверждает образование связей $\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O}$ в структуре соединения. Согласно данным ИК-спектроскопии, вокруг полярных и заряженных групп серина образуется сетка гидратных структур. Появление максимумов поглощения при 3660, 3400, 3520, 2580 cm^{-1} указывает на образование водородных связей вода–вода вблизи углеводородного радикала аминокислоты, $\text{NH}_3^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$, $\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O}$ и $\text{COO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$ соответственно. Установлено, что при $a_w = 0.975$ образуется насыщенный раствор аминокислоты.

Для гидрохлоридов лизина и цистеина изотермы имеют S-образный вид, наиболее характерный для гидрофильных соединений [15], LysHCl взаимодействует с молекулами воды при $a_w = 0.330$ – 0.986 . Изменение a_w от 0.330 до 0.410 приводит к незначительному поглощению растворителя аминокислотной ($n = 0.10$). В интервале сред-

них значений a_w (0.410–0.529) характерно резкое возрастание гидратационной способности гидрохлорида лизина, и количество поглощенной воды $n = 2.0$. Высокая гидратационная способность гидрохлорида лизина в этой области a_w и наличие плато на изотерме позволяют предположить, что молекулы воды, внедряясь в кристаллическую решетку аминокислоты, образуют с ней стехиометрические комплексы состава $\text{LysHCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [16]. Для образца дигидрата гидрохлорида лизина появление полосы поглощения при 2540 см^{-1} предполагает образование связи $\text{COO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$. Взаимодействию $\text{H}_3\text{N}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$ отвечает максимум поглощения при 3370 см^{-1} [13]. Установлено, что в насыщенном растворе аминокислоты активность воды равна 0.910. При $a_w > 0.910$ аминокислота, взаимодействуя с растворителем, переходит в растворимое состояние.

Взаимодействие гидрохлорида цистеина с молекулами воды начинается при $a_w > 0.115$. В интервале активности воды 0.115–0.284 аминокислота поглощает одну молекулу воды, образуя гидрат гидрохлорида цистеина. Плато на изотерме поглощения в области $a_w = 0.284\text{--}0.620$ также предполагает образование устойчивого соединения $\text{CysHCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. На образование связи $\text{SH} \cdots \text{H}_2\text{O}$ указывает полоса поглощения при 2690 см^{-1} . При $a_w > 0.750$ наблюдается рост гидратационной способности аминокислоты. Обнаружено, что в насыщенном растворе гидрохлорида цистеина $a_w \approx 0.836$. Данная аминокислота, поглощая молекулы воды, при $a_w > 0.836$ переходит в растворимое состояние.

Таким образом, степень гидратации исследуемых аминокислот увеличивается в ряду: $\text{Glu} = \text{Asp} < \text{Ser} < \text{LysHCl} < \text{CysHCl}$.

Применение метода изопиестирования позволило рассмотреть процесс поглощения воды гидрохлоридами лизина и цистеина до полного их растворения и рассчитать моляльные концентрации аминокислот в растворах, образующихся при высокой активности воды. На рис. 3 приведены зависимости активности воды от моляльной концентрации аминокислоты. Установлено, что в области концентраций $m = 0.60\text{--}1.60$ и $m = 0.95\text{--}1.44$ моль/кг растворов LysHCl и CysHCl активность воды изменяется незначительно. Результаты [3, 17] и полученные нами данные дают основание предполагать образование в этой области концентраций устойчивых клатратных кристаллогидратов состава $\text{LysHCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CysHCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем увеличении моляльности растворов аминокислот наблюдается резкое снижение активности растворителя, что свидетельствует о значительном влиянии биологически активных веществ на структуру воды. Уменьшение активности растворителя в этом интервале концентраций указывает на существование положительной гидратации

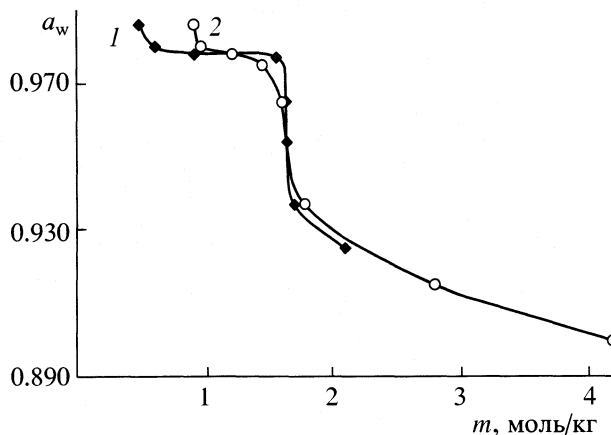


Рис. 3. Зависимости активности воды от концентрации растворов гидрохлорида лизина (1) и гидрохлорида цистеина (2).

[1, 18, 19] в растворах лизина и цистеина, что согласуется с теоретически рассчитанными термодинамическими характеристиками гидрофобного притяжения неполярных групп аминокислоты в воде [1, 20].

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что различия в гидратационной способности аминокислот и механизме поглощения молекул воды, вероятно, определяются как структурой аминокислоты, так и ее кристаллической решеткой. Кроме того, представленные данные могут быть использованы для прогнозирования условий выделения аминокислот, их сушки и хранения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абросимов В.К., Агафонов Ф.В., Чумакова Р.В. и др. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. С. 403.
2. Котова Д.Л., Рожнова О.И., Селеменев В.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2269.
3. Поминов И.С., Сидорова Д.Р., Халепн Б.П. // Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. № 6. С. 1084.
4. Букин В.А., Сарвазян А.П., Харакоз Д.Н. // Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989. С. 45.
5. Чебаевский А.И., Смирнова Н.А. // Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. Вып. 2. С. 77.
6. Robinson R.A. // J. Biol. Chem. 1952. V. 199. P. 271.
7. Ellerton E.R. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 2. P. 398.
8. Dickel G., Hartmann J. // Z. Phys. Chem. N.F. 1960. B. 23. № 1/2. S. 1.
9. Кургинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. С. 201.
10. Katz J.R. // Kolloidchem. Bieh. 1918. B. 9. S. 1.
11. Котова Д.Л., Бейлина Д.С., Селеменев В.Ф., Шенелева О.А. // Химико-фарм. журн. 2001. Т. 35. № 4. С. 44.

12. *Якубке Х.Д., Ешкайт Х.* Аминокислоты, пептиды, белки. М.: Мир, 1985. С. 455.
13. *Казицина Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 240.
14. *Уэндланд У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. С. 526.
15. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. С. 306.
16. *Гурская Г.В.* Структура аминокислот. М.: Наука, 1966. С. 159.
17. *Гусев Ю.А., Седых Н.В., Зуев Ю.Ф., Гусев А.А.* // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1974. Вып. 6. С. 20.
18. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах М.: Мир, 1976. С. 596.
19. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 182.
20. *Бирштейн Т.М.* // Состояние и роль воды в биологических объектах. М.: Наука, 1967. С. 16.

УДК 577.150.3

КИНЕТИКА АДсорбЦИИ β -ГАЛАКТОЗИДАЗЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ

© 2002 г. Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторац, О. С. Пилипенко

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

Поступила в редакцию 15.01.2002 г.

Определены удельные активности тетра- и димеров (0,67 и 0,2 мкМ S/мин.мг Е соответственно) и константа равновесия ассоциации ($1,4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$). Изучена кинетика адсорбции β -галактозидазы на силикагеле и показано, что в этом случае реализуется механизм ассоциации белка через раствор. Отмечено, что адсорбция осуществляется в две стадии: прочному необратимому связыванию белка предшествует обратимое слабое связывание. Вычислены соответствующие кинетические параметры адсорбции согласно установленному механизму. Кинетический анализ позволил вычислить три константы скорости этого механизма. Фермент β -галактозидаза (КФ 3.2.1.23) из *Penicillium Canescens* обладает сложной четвертичной структурой. Растворы фермента представляют собой равновесную смесь активных димеров и тетрамеров.

Электронно-микроскопическое исследование β -галактозидазы (КФ 3.2.1.23) из *Penicillium Canescens* показало, что молекулы фермента представляют собой плоские тетрамеры [1]. На микрофотографиях большинство изображений одиночных частиц имеют квадратные очертания со стороной $12 \pm 0,5 \text{ нм}$ с четырьмя областями плотности белка, расположенными по вершинам квадрата. Молекулярная масса протомеров равна 110–140 кДа, при условии, что они являются глобулярными белками диаметром $6 \pm 0,5 \text{ нм}$. Для β -галактозидазы из *E. coli*, получены структурные данные на основании рентгеноструктурного анализа [2]. Согласно этим результатам β -галактозидаза представляет собой также плоский тетрамер. Молекулярная масса протомера равна 120 кДа. β -Галактозидаза из *Penicillium Canescens* хорошо адсорбируется на поверхности гидротермального широкопористого силикагеля и при этом его удельная активность зависит от степени заполнения [3]. Поскольку адсорбция фермента на пористом носителе является достаточно медленным процессом (равновесие достигается в течение семи суток), то полезным может оказаться анализ механизма ассоциации белка по данным кинетики адсорбции, предлагаемый в [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Грибная β -галактозидаза *Penicillium canescens* (штамм F-178) получена во ВНИИБиотехника. Содержание белка в препарате 15%. Коммерческий препарат *o*-нитрофенил- β -D-галактопиранозид (*o*-НФГ) производство фирмы СЕМАРОЛ (Чехословакия). В работе использовали промышленный гидротермальный широкопористый силикагель с удельной поверхностью $40 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним диаметром пор 150 нм. Фосфат-цитратные

буферные смеси различных значений рН готовили смешением 0,1 М раствора лимонной кислоты с 0,2 М раствором гидрофосфата натрия (Na_2HPO_4).

Определение активности β -галактозидазы по *o*-НФГ основано на реакции



Продукт реакции *o*-нитрофенол имеет максимум поглощения при 420 нм в щелочной среде. Реакцию проводили в гомогенной или гетерогенной системе в присутствии субстрата в фосфат-цитратном буфере с рН 4,2. Периодически отбирали по 0,1 мл и вносили эту пробу в 1 М раствор соды для остановки реакции и проявления характерного окрашивания продукта реакции *o*-нитрофенола, после чего калориметрировали при 420 нм на фотоэлектрокалориметре КФК-2МП в кювете толщиной 0,5 см (объем пробы 2 мл).

Адсорбцию β -галактозидазы проводили при 4°C и значении рН 4,2. Определяли активность исходного образца, а затем активность фермента в контактном растворе по истечении определенного периода адсорбции. На основании этих данных строили кинетические кривые адсорбции белка, которые использовали для определения эффективных констант скорости адсорбции.

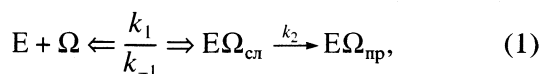
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сложность белка как адсорбата связана с неоднородностью его свойств: наличием олигомерных структур, присутствием на поверхности адсорбата неодинаковых контактных участков, возможностью многоточечного связывания белка с носителем и других факторов.

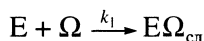
Первое и очень важное усложнение реальной схемы адсорбции белка состоит в том, что даже при необратимости связывания белка экспери-

ментально обнаруживается предшествующая обратимая “преадсорбционная” стадия. В этом случае образованию прочных адсорбционных или химических связей предшествует неспецифическая адсорбция. Специфические взаимодействия тоже возникают не одновременно. Сначала образуются различные “одноточечные” и “двухточечные” связанные состояния, за ними следует появление системы связей по некоторой контактной линии и, наконец, по определенной контактной плоскости. На первых этапах процесса адсорбции энергия связи адсорбата с носителем достаточно мала, и здесь можно ожидать обратимости адсорбции. На последующих этапах иммобилизация становится кинетически необратимой.

Простейшая кинетическая схема иммобилизации фермента выглядит так:



где E – фермент в растворе, Ω – контактная площадка носителя, $E\Omega_{\text{сл}}$ и $E\Omega_{\text{пр}}$ – слабо и прочно связанное состояние фермента на носителе соответственно. Кинетика первой стадии



описывается уравнением

$$d\theta/dt = k_1[E](1 - \theta), \quad (2)$$

где $\theta = [E]_{\text{адс}}/[E]_{\text{макс}}$ – степень заполнения носителя ферментом, $[E]_{\text{адс}}$ и $[E]_{\text{макс}}$ количество фермента в адсорбционном слое и при монослойном заполнении соответственно, $[E]$ и $[E]_0$ – текущая и начальная концентрация фермента в растворе соответственно. Из уравнения материального баланса следует

$$[E] = (v[E]_0 - [E]_{\text{адс}})/v = [E]_0 - [E]_{\text{макс}}\theta/v = [E]_0(1 - a\theta), \quad (3)$$

$a = [E]_{\text{макс}}/[E]_0 v$, где v – объем раствора.

Совместным решением (2) и (3) получаем:

$$\theta = [E]_{\text{адс}}/[E]_{\text{макс}} = k_1[E]_0 t / (1 + k_1[E]_0 t). \quad (4)$$

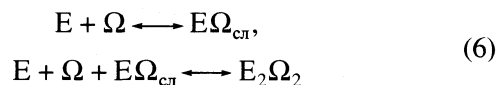
Линейная форма этого кинетического уравнения –

$$1/[E]_{\text{адс}} = 1/[E]_{\text{макс}} + 1/([E]_{\text{макс}} k_1 [E]_0) - 1/t \quad (5)$$

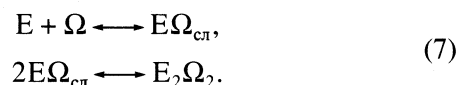
позволяет определить из опытных данных одновременно k_1 и $E_{\text{макс}}$, если кинетическая схема ограничена только первой стадией. Для схемы (1) кинетические параметры определяются сложнее. В [4] проанализированы различные кинетические механизмы адсорбции: обратимая адсорбция и адсорбция как обратимая, так и необратимая, осложненные процессами ассоциации. Эти данные приведены в таблице.

Кинетический анализ показал, что использование для начального участка кинетической кри-

вой асимптотических разложений с двумя слагаемыми не дает сведений о процессах поверхностной ассоциации и позволяет только найти константы скорости адсорбции и десорбции, но из кинетических данных легко установить различия между процессами ассоциации адсорбата через объем



или путем поверхностной миграции по схеме



В обоих случаях на графиках, построенных по экспериментальным данным в координатах линейного уравнения (8), когда $vE_0 \neq E_{\text{макс}}$ (т.е. $a \neq 1$),

$$\frac{1}{t} \ln \left(\frac{1 - a\theta}{1 - \theta} \right) = \eta_1 + \eta_2 t \quad (8)$$

отрезки, отсекаемые на ординате, равны

$$R_{\text{орд}} = k_1(1 - a)E_0. \quad (9)$$

Это сразу дает значение k_1 :

$$k_1 = R_{\text{орд}} v / (vE_0 - E_{\text{макс}}). \quad (10)$$

Отрезок $R_{\text{абс}}$, отсекаемый на абсциссе различен для разных кинетических схем. Кинетический анализ позволяет выделить три класса механизмов, если обработка данных проводится с помощью (8).

1. Если прямая в координатах этого уравнения параллельна оси абсцисс, адсорбция протекает в одну стадию необратимо и без каких либо осложняющих процессов ассоциации, прочного связывания и т.п.

2. Если величина $R_{\text{абс}}$ не зависит от E_0 , то этому отвечает ряд кинетически неразличимых механизмов: обратимая адсорбция без ассоциации, с последующим прочным связыванием или с ассоциацией адсорбата путем поверхностной миграции.

3. Если отрезок, отсекаемый на абсциссе $R_{\text{абс}}$, зависит от величины E_0 согласно уравнению

$$R_{\text{абс}} = 2/(k_{-1} - k_2 E_0). \quad (11)$$

В этом случае речь может идти об ассоциации адсорбата путем присоединения молекул из объема раствора по кинетической схеме (6). График, построенный в координатах уравнения (11) $R_{\text{абс}}^{-1}(E_0)$, позволяет найти две кинетические константы – k_{-1} и k_2 .

Таким образом, обработка кинетических кривых адсорбции в координатах (8) позволяет установить механизм адсорбции и достаточно просто вычислить значения кинетических постоянных процесса адсорбции белка. На рис. 1 представлены

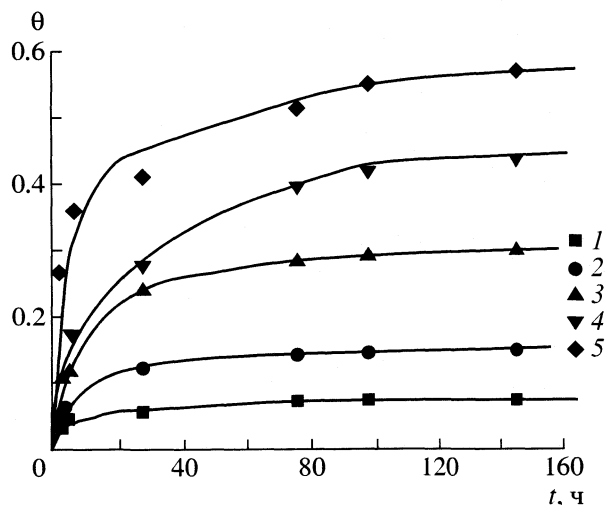


Рис. 1. Кинетика адсорбции β -галактозидазы на силикагеле при pH 4.2 и 4°C. Навеска силикагеля 0.2 г, объем реакционной смеси 4 мл. Начальные концентрации белка 75 (1), 150 (2), 300 (3), 450 мкг/мл (4). $\Gamma_{\infty} = 4$ мг белка на 0.2 г SiO₂.

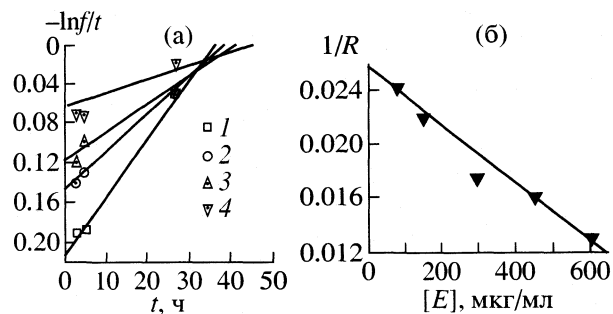


Рис. 2. Начальные участки (а) кинетических кривых адсорбции 1–4 в координатах (8); $k_1 = 2.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Определение кинетических параметров адсорбции (б) β -галактозидазы схемы (6) по (11); k_{-1} и k_2 , равны $8.4 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ и $2.1 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ соответственно. Константа равновесия слабой адсорбции K в первом уравнении схемы (6) равна $2.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$.

кинетические кривые адсорбции β -галактозидазы на гидротермальном широкопористом силикагеле, а на рис. 2а эти же кривые представлены в координатах (8), что позволяет судить о зависимости R_{abc}^{-1} от начальной концентрации белка E_0 . Использование (11) позволяет представить эти данные на рис. 2б и вычислить значение кинетических постоянных k_{-1} и k_2 . Это означает, что адсорбция β -галактозидазы протекает по схеме (6), осложненной ассоциацией фермента через раствор по механизму димеризации. Кинетический анализ позволил вычислить три константы скорости этого механизма: k_1 , k_{-1} и k_2 , которые равны соответственно $2.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$; $8.4 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ и $2.1 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Константа равновесия слабой адсорбции в первом уравнении схемы (6) при этом равна $2.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$.

Процессы ассоциации β -галактозидазы можно наблюдать и в растворе. На рис.3 представлена зависимость удельной активности этого фермента от концентрации белка в растворе. Поскольку процесс установления равновесия $2E_2 \rightleftharpoons E_4$ протекает достаточно медленно, растворы белка выдерживали при заданной температуре в течение суток. Экспериментально показано, что после этого срока удельная активность фермента при данном разведении не изменяется. На рис. 3 показано, что удельная активность β -галактозидазы падает при повышении концентрации белка в растворе, т.е. образование тетрамеров уменьшает общую удельную активность этого белка.

Зависимость удельной активности β -галактозидазы a ($a = v/[E]_0$, где v – текущая скорость реакции, а $[E]_0$ – начальная концентрация белка) от

концентрации фермента в диссоциативной системе $2E_2 \rightleftharpoons E_4$ определяется тремя параметрами: удельной активностью димеров (a_2), удельной активностью тетрамеров (a_4) и константой равновесия ассоциации (K_{acc}). В [5] для этого процесса получено уравнение

$$a = a_4 + \left(\frac{a_2 - a_4 a_2 - a_4}{2K [E]_0} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Если представить данные рис. 3 в координатах $1/a(v)$, то линейная экстраполяция к $v = 0$ позволяет определить удельную активность димеров β -галактозидазы ($a_2 = 0.67 \text{ мкМ S/мин мг белка}$, где S – субстрат). Теперь можно воспользоваться линейной формой уравнения (12). На рис. 4 представлена соответствующая зависимость в

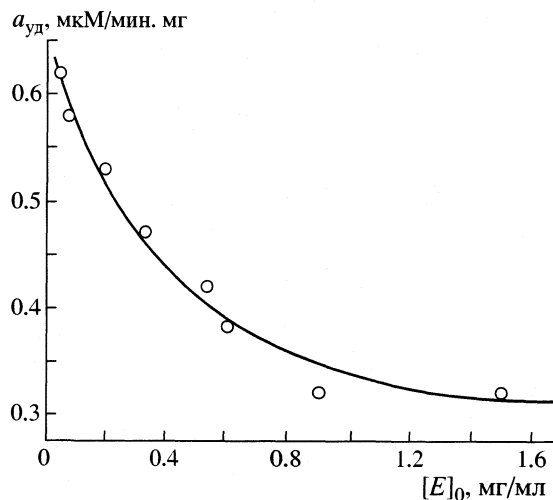


Рис. 3. Зависимость удельной активности β -галактозидазы от начальной концентрации белка в растворе после предынкубации в течение суток при 4°C.

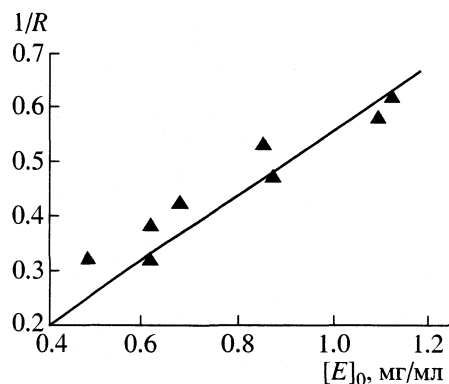


Рис. 4. Определение константы равновесия ассоциации (K) и удельной активности тетрамеров β -галактозидазы (a_4) в координатах уравнения (12) при известной удельной активности димеров ($a_2 = 0.67$ мкМ S/мин мг E) $K = 1.4 \times 10^5$ M $^{-1}$, а $a_4 = 0.2$ мкМ S/мин мг E (S – субстрат).

координатах (12). Это позволяет вычислить $a_4 = 0.2$ мкМ S/мин.мг белка и $K_{\text{acc}} = 1.4 \times 10^5$ M $^{-1}$.

Итак кинетический анализ процессов ассоциации β -галактозидазы в растворе и адсорбции ее на поверхности твердого широкопористого носителя позволил установить механизм адсорбции этого белка. Процесс адсорбции протекает в две последовательные стадии: обратимую и необра-

тимую. Для обратимой стадии вычислена константа равновесия адсорбции $K = 2.5 \times 10^6$ M $^{-1}$. Эта величина на порядок превышает константу равновесия ассоциации $2E_2 \rightleftharpoons E_4$ $K_{\text{acc}} = 1.4 \times 10^5$ M $^{-1}$. Таким образом, можно полагать, что на первой стадии адсорбции с поверхностью силикагеля преимущественно контактируют димеры по механизму слабого обратимого связывания. Концентрация димеров на поверхности раздела фаз твердое тело–жидкость возрастает, и в процесс включается вторая фаза адсорбции, когда в приповерхностном слое возникают тетрамеры, которые прочно связываются с носителем. Поскольку димеры в три раза более активны, чем тетрамеры в расчете на один активный центр, то разбавленные адсорбционные слои β -галактозидазы оказываются активнее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шишкин А.А., Полторак О.М., Чухрай Е.С. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2169.
2. Jacobson R.H., Zhang X.J., DuBose R.F., Matthews B.W. // Nature. 1994. V. 369. P. 761.
3. Атякиева Л.Ф., Чухрай Е.С., Полторак О.М. // Журн. физ. химии. 1997. Т.71. С. 926.
4. Полторак О.М., Пряхин А.Н., Чухрай Е.С. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1982. Т. 23. С. 527.
5. Kurganov B.I. // Allosteric Enzymes. Kinetic Behavior. By John Wiley & Sons Ltd. 1982. P. 221.

УДК 536:541.183

СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ И АЦЕТОНИТРИЛА СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ ЧЕЛОВЕКА

© 2002 г. В. А. Сироткин*, Б. Н. Соломонов*, Д. А. Файзуллин**, В. Д. Федотов**

*Казанский государственный университет

**Российская академия наук, Казанский научный центр, Казанский институт биохимии и биофизики

E-mail: Vladimir.Sirotkin@ksu.ru

Поступила в редакцию 25.07.2000 г. После доработки 10.02.2002 г.

Методом ИК-спектроскопии при 298 К измерена адсорбция паров воды и ацетонитрила на пленке сывороточного альбумина человека из смесей вода–ацетонитрил в интервале активностей воды 0–0.98. Установлено, что способность белка связывать воду заметно понижается в присутствии паров органического соединения. На сухом белке сорбируется ~180 моль ацетонитрила на моль сывороточного альбумина человека. Показано, что количество сорбированного на белке ацетонитрила линейно уменьшается при увеличении влажности белка. На основании анализа полосы поглощения валентных колебаний нитрильной группы ацетонитрила сделано заключение, что окружение сорбированных органических молекул меняется от преимущественно пептидного до преимущественно водного. В присутствии паров органического соединения значительно возрастает спиральность белка. Для десорбционной ветви разница в спиральности между белком, гидратированным чистой водой, и белком, сорбированным водой и ацетонитрил (АН) (избыточная спиральность), зависит от влажности, линейно возрастая в процессе перехода от чистой воды к чистому АН. В то же время, при сорбции водно-органических паров исходно сухим белком зависимость избыточной спиральности от влажности белка имеет экстремальный вид. При последующих циклах сорбции–десорбции, когда максимально сухое состояние белка достигается без удаления АН, избыточная спиральность уже не зависит от типа адсорбционной ветви и определяется только количеством АН на белке.

Гетерогенные системы, включающие суспензии белков или иммобилизованные ферменты, помещенные в среду органических растворителей с низким содержанием воды, представляют в последние годы объект повышенного интереса с точки зрения ферментативного катализа в неводных средах [1–3]. Повышенная термостабильность белковых макромолекул [4–6]; способность сывороточного альбумина и ряда других белков “запоминать” конформацию лиганда (явление “молекулярной памяти”) [7, 8]; катализ реакций, не протекающих в водных растворах [9], – неполный список преимуществ, которые могут быть получены, если водное окружение белка заменить на органический растворитель. Успехи неводной энзимологии явились основанием для введения термина “растворная инженерия” (“medium-engineering” [10]).

Вместе с тем, в настоящее время становится очевидным, что без знания физико-химических закономерностей поведения белков в системах с органическими растворителями невозможно целенаправленное создание новых эффективных биокаталитических систем [11]. Такие фундаментальные знания позволяют не только оптимизировать различные технологические процессы, но существенно расширяют представления о самих белковых макромолекулах, дают информацию,

зачастую недоступную в рамках классических “водных” исследований. Дефицит фундаментальной информации о взаимодействии белок – органический растворитель является “лимитирующей стадией в дальнейшем развитии этой области” [9].

Определенный прогресс в понимании поставленной выше проблемы может быть достигнут при сопоставительном анализе термодинамических и структурных характеристик межмолекулярных взаимодействий, реализующихся при образовании таких гетерогенных систем. Одним из эффективных методов, способных дать одновременно как структурную, так и термодинамическую информацию о взаимодействиях между поверхностью и сорбатом в гетерогенных системах твердое тело–раствор и твердое тело–газовая фаза, является ИК-спектроскопия [12]. Этот метод успешно используется для получения информации о состоянии вторичной структуры белков и взаимодействиях белковых молекул с окружением в водных растворах [13], твердых препаратах различной влажности [14–16]; ИК-спектроскопия эффективна и при изучении свойств белков в органическом окружении.

Вторичная структура белковых суспензий в органических растворителях изучалась в [17–19]. В большинстве безводных органических растворителей вторичная структура белков либо сходна с их структурой в лиофильно-сухом порошке, либо

характеризуется ростом доли вытянутых форм (β -структуры) [17]. С другой стороны, обнаружено, что, по сравнению с сухими растворителями, степень денатурации белка в водно-органических средах может быть гораздо выше [19]. Сопоставление данных ИК-спектроскопии и изотермической калориметрии позволило нам ранее установить, что фактором, определяющим состояние белков в безводных органических средах, является способность растворителя к образованию водородной связи [20, 21]. Тем не менее, до настоящего времени остается неизвестным, как связаны между собой гидратация белка и состояние его вторичной структуры в присутствии органических растворителей и каковы различия во вторичной структуре белка при адсорбции паров чистой воды и водно-органических смесей.

В настоящей работе на примере САЧ и АН проведен сравнительный анализ термодинамических и структурных характеристик состояния белка, измеренных с использованием метода ИК-спектроскопии при одновременном воздействии паров воды и органического растворителя. Цель такого анализа – нахождение взаимосвязей между влагосодержанием белка, его способностью к взаимодействию с органическим растворителем и изменениями во вторичной структуре.

Сывороточный альбумин – объект наших систематических исследований межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах “белок + органический растворитель + вода” калориметрическими методами [22–26]. В ходе выполнения этих работ установлено, что АН относится к той группе органических сред, в которой взаимодействие белок–органический растворитель вносит значительный вклад в общую энергию образования системы [22, 24, 25]. Кроме того, как АН, так и сывороточный альбумин широко используются для проведения ферментативного катализа в низководном окружении [27–30] и при изучении явления “молекулярной памяти” [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Препарат САЧ (“Sigma”, А1887, содержание белка ≥ 96 –99%, жирных кислот $\leq 0.005\%$) использовали без последующей очистки. Молекулярную массу белка принимали равной 66000 г/моль. В соответствии с рекомендациями [31], АН сначала кипятили с пентаоксидом фосфора и перегоняли над прокаленным поташом, а затем выдерживали над молекулярными ситами 3 Å. Использовали бидистиллированную воду.

ИК-спектроскопия. Инфракрасные спектры снимали на ИК-спектрофотометре Фурье Vector 22 (Bruker) при 298 К в диапазоне от 4000 до 1000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} , число сканов 256. Сглажи-

вание спектров не применяли. В качестве образцов использовали оптически прозрачные пленки белка САЧ, полученные выпариванием 25 мкл 2%-го водного раствора белка с рН 5.8 на кюветном окне из CaF_2 на воздухе при температуре ~ 293 К и относительной влажности $\sim 75\%$. Приготовленную пленку помещали в герметичную камеру с флюоритовыми окнами. Образец дегидратировали непосредственно в спектрометре потоком воздуха, осушенного над пентаоксидом фосфора, до установления постоянных значений оптической плотности в области поглощения полосы сорбированной воды при 3450 см^{-1} .

Относительное давление паров воды над пентаоксидом фосфора при 298 К составляет < 0.01 [32]. Спектр этого образца использовали в качестве реперного при построении разностных спектров. Далее образец *in situ* подвергали воздействию паров воды или смеси вода–АН. В первом случае пропускали поток воздуха последовательно через сатуратор с водой и ячейку с белком. Активность воды в паровой фазе регулировали изменением разности температур между измерительной ячейкой и сатуратором. Данные по давлению паров воды при различных температурах были взяты из справочника [33]. Во втором случае поток сухого воздуха пропускали через сатуратор с водно-органической смесью и ячейку с белком при одинаковой температуре 298 К. Относительное давление паров воды регулировали изменением активности воды в жидкой водно-органической смеси.

Сорбцию воды контролировали по спектру поглощения в области при 3450 см^{-1} , АН – по полосе валентного колебания нитрильной группы в области 2252 см^{-1} . Предполагая, что в процессе сорбции воды набухание пленки белка происходит преимущественно за счет увеличения ее толщины, величину гидратации можно рассчитать по уравнению:

$$h = 2.3s_w\varepsilon_p/B_wD_p, \quad (1)$$

где h – влажность белка, моль воды/моль белка САЧ, s_w – площадь полосы воды, см^{-1} , ε_p – коэффициент экстинкции в максимуме полосы амид I белка, B_w – интегральный коэффициент экстинкции воды, D_p – оптическая плотность в максимуме амид I. Для воды использовали значение интегрального коэффициента экстинкции $B_w = 96000 \pm \pm 1000$ л/(моль см^2), рассчитанное на основе данных [34]. Сорбцию АН рассчитывали по формуле, аналогичной (1). Интегральный коэффициент экстинкции АН определяли по площади полосы чистого вещества в кювете с толщиной слоя 10 мик-

рон, $V_{АН} = 886.5 \pm 8$ л/(моль см²). Коэффициент экстинкции САЧ рассчитывали на основе измерения спектра белка известной концентрации в тяжелой воде, $\epsilon_p = 145\,000 \pm 1300$ л/(моль см).

Активность воды в ацетонитриле. Активность воды в АН рассчитывали по уравнению:

$$a_w = \gamma_w x_w, \quad (2)$$

где x_w – мольная доля воды в растворе, γ_w – коэффициент активности воды (мольнодолевая шкала, стандартное состояние – чистое вещество). Коэффициенты активности воды рассчитывались на основании литературных данных по паро-жидкостному равновесию для смеси вода–ацетонитрил [35] по уравнению:

$$\gamma_w = y_w p_t / x_w p_0, \quad (3)$$

где y_w – мольная доля воды в газовой фазе, p_t – суммарное давление, p_0 – давление насыщенных паров чистой воды при той же температуре, x_w – мольная доля воды в жидкой фазе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция воды. На рис. 1 представлены сорбционные и десорбционные ветви изотерм адсорбции паров воды на САЧ как из чистой жидкой воды, так и из смеси вода–ацетонитрил. Исходным состоянием при сорбционном процессе в первом цикле является белковая пленка, осушенная в воздухе при относительной влажности 0.01, при десорбционном – та же пленка, гидратированная при относительной влажности 0.98. При повторных циклах адсорбции водно-органических паров исходным было состояние пленки, дегидратированной в парах сухого ацетонитрила. Как видно из рис. 1, присутствие паров органического соединения оказывает заметное влияние на способность белка сорбировать воду. Как десорбционная, так сорбционная ветвь изотермы адсорбции паров воды в присутствии паров ацетонитрила лежат ниже, чем соответствующие ветви изотермы адсорбции паров чистой воды.

Изотерма полимолекулярной адсорбции БЭТ [36] широко используется для количественной характеристики сорбционной способности различных твердых веществ, в том числе, и белков [37, 38]. При применении к изотермам, представленным на рис. 1, было установлено, что уравнение БЭТ описывает их в интервале активностей воды не выше 0.5. Этот факт хорошо согласуется с результатами других авторов для сывороточного альбумина и других белков [14, 37, 38].

Полученные изотермы сорбции воды были описаны во всем изученном интервале активностей во-

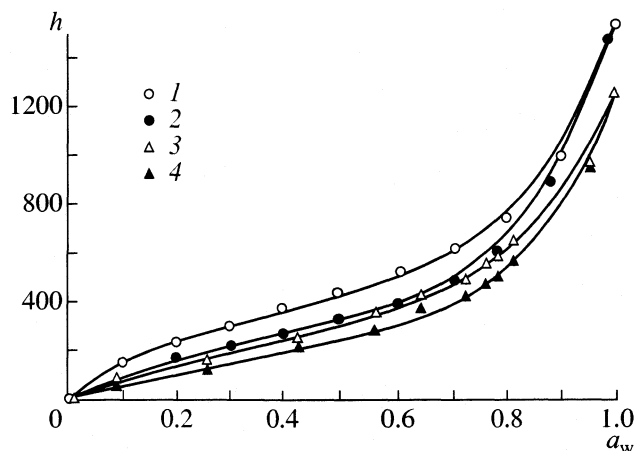


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды (h – влажность белка, моль воды/моль САЧ; a_w – активность воды) на сывороточном альбумине человека: в отсутствие (1, 2) в присутствии паров ацетонитрила (3, 4); (1, 3) – десорбционные, (2, 4) – сорбционные ветви. Сплошные линии проведены в соответствии с (4).

ды в рамках сорбционной модели, предложенной авторами [39] и подчиняющейся уравнению:

$$h = h_m [\alpha a_w / (1 - \alpha a_w) + \alpha \beta a_w / (1 + \alpha \beta a_w)], \quad (4)$$

где h – влажность белка, моль воды/моль белка, h_m – число молекул воды, адсорбированных в форме моногидратов, моль воды/моль белка. Эта сорбционная модель постулирует, что адсорбция паров воды твердым препаратом высокомолекулярного соединения контролируется двумя наборами равновесий:

1) образованием твердого раствора воды в высокомолекулярном веществе (константа равновесия α); 2) образованием моногидратов между водой и “эффективными” единицами макромолекулы (константа равновесия β).

Термодинамические параметры адсорбции воды на САЧ, рассчитанные по (4), приведены в табл. 1. Как следует из табл. 1, величины параметра β , характеризующего процесс образования моногидратов между водой и “эффективными” единицами макромолекулы, заметно меньше в присутствии паров АН. Эти результаты свидетельствуют о понижении способности белка связывать воду в присутствии паров данного органического соединения.

Присутствие АН практически не оказывает влияние на величину параметра α . С другой стороны, α немного выше для сорбционных ветвей. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что состояние воды в твердом растворе, образующемся при сорбции воды, ближе к ее состоянию в чистой жидкой воде, чем при ее десорбции. Возможно, это связано с большей подвижностью белка на десорбционной ветви и, соответственно, с не-

Таблица 1. Термодинамические параметры адсорбции паров воды на сывороточном альбумине в отсутствие и присутствии паров ацетонитрила, рассчитанные с использованием (4)

Тип сорбционной ветви	h_m	α	β	N	s_0
В отсутствие АН					
I	265.1 (14.7)	0.84 (0.01)	15.4 (7.4)	10	11.0
II	201.1 (4.1)	0.88 (0.01)	11.0 (2.2)	10	9.5
[37]	252.5 (5.3)	0.85 (0.01)	15.7 (2.3)	11	7.3
В присутствии АН					
I	231.8 (17.0)	0.83 (0.01)	3.4 (1.4)	12	20.8
II	182.3 (12.3)	0.87 (0.01)	3.0 (1.3)	12	25.8

Обозначения: h_m – число молекул воды, адсорбированных в форме моногидратов, моль воды/моль; s_0 – среднеквадратичное отклонение; N – число экспериментальных точек; I и II – десорбционная и сорбционная ветви изотермы соответственно. В скобках указаны значения доверительных интервалов параметров, рассчитанных с использованием (4). По данным [37] изменений сорбционно-десорбционного цикла не производилось.

сколько более глубоким проникновением молекул воды вглубь макромолекулы.

В табл. 1 для сравнения также представлены адсорбционные параметры, полученные при обработке нами литературных данных [37] по адсорбции паров чистой воды на сывороточном альбумине с использованием (4). Как можно ви-

деть, имеет место хорошее согласие между литературными данными и результатами нашей работы. Таким образом, использованная нами модель позволяет успешно описать адсорбцию паров воды с сывороточным альбумином, как в отсутствие, так и присутствии паров органического растворителя.

Сорбционный гистерезис. Для изотерм адсорбции паров воды на белках характерно явление гистерезиса, когда десорбционная ветвь лежит выше сорбционной [14, 38, 40]. Петля гистерезиса объясняется кинетическими причинами [14]. В процессе десорбции воды из высокоувлажненного состояния белок сохраняет высокий уровень подвижности вплоть до $h = 0.1-0.07$ г/г. Сильно осушенный белок, напротив, находится в кинетически заторможенном состоянии. Его структура искажена, характеризуется обширными межмолекулярными контактами и большей жесткостью [14, 41, 42], что затрудняет конформационные перестройки и снижает доступность сорбционных центров воде.

Как видно из рис. 1, при сорбции паров чистой воды гистерезис довольно значителен. Однако, в присутствии АН петля гистерезиса сужается. Этот факт, на наш взгляд, может быть интерпретирован в рамках следующих положений. Известно, что вода выступает в качестве пластификатора, увеличивая внутреннюю подвижность белковых макромолекул [43–45]. С другой стороны, имеются данные, что ацетонитрил увеличивает жесткость как сухого белка [41, 46], так и более гидратированного [47]. Поэтому сужение петли гистерезиса в присутствии паров ацетонитрила может быть следствием общего понижения конформационной подвижности как для сорбционного, так и десорбционного процессов. При повторных циклах сорбции-десорбции из смеси паров вода-ацетонитрил гистерезис по воде в наших экспериментах уменьшался до уровня погрешности измерений. И в этой связи интересно отметить, что ранее нами также не было обнаружено гистерезиса между сорбционной и десорбционной частями зависимости тепловых эффектов взаимодействия сывороточного альбумина со смесями вода-ацетонитрил от влажности органической среды [24, 25].

Адсорбция ацетонитрила. На рис. 2 представлены изотермы сорбции и десорбции паров АН. Сухой ацетонитрил способен сорбироваться на САЧ в заметных количествах (до 180 моль/моль белка). С ростом активности воды в широком интервале от 0 до 0.8 адсорбция АН плавно уменьшается от 180 до 90 моль АН/моль белка (рис. 2). Только при $a_w > 0.8$ его адсорбция быстро падает до нуля. В области низких активностей воды (0–0.4) АН накапливается на белке в количествах, сопоставимых с водой. Интересно отметить, что по

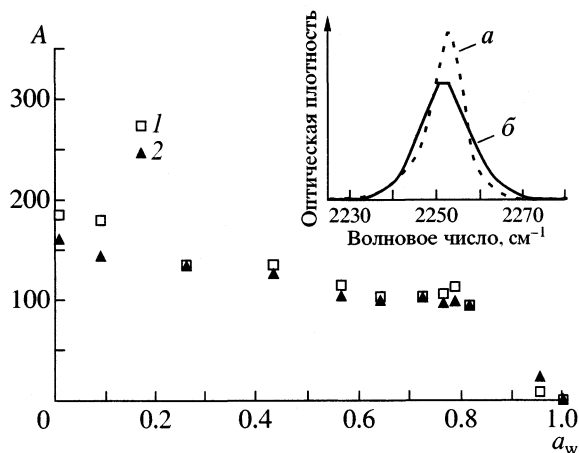


Рис. 2. Изотерма адсорбции (A , моль/моль белка) паров ацетонитрила на САЧ как функции активности воды: десорбционная (1) и сорбционная (2) ветви. На вставке: полоса поглощения ν_{CN} ацетонитрила в чистой жидкости (а) и сорбированного на белке (б).

АН гистерезис практически не проявляется как в первом, так и в последующих циклах сорбции.

Характеристика центров сорбции ацетонитрила. Определенные выводы относительно природы центров сорбции молекул АН на белке можно сделать на основе анализа полосы поглощения валентных колебаний нитрильной группы АН. Полоса ν_{CN} сорбированного АН представляет собой одинарный пик, но заметно более уширенный, по сравнению с пиком чистой жидкости (рис. 2, на вставке), что может свидетельствовать о неоднородности окружения АН в белке и(или) о широком распределении по силе связывания. Положение максимума полосы АН, сорбированного на сухом белке, отличается от положения в чистой жидкости и изменяется при увлажнении белка. В табл. 2 величины частотных сдвигов CN-группы АН, сорбированного на сухом ($a_w = 0.01$) и влажном альбумине ($a_w = 0.95$), сопоставлены с данными из [48] по частотным сдвигам CN-группы АН в растворителях, моделирующих различные боковые и пептидные группы белковой макромолекулы.

Из данных табл. 2 можно заключить, что частота ν_{CN} близка значению, наблюдающемуся при растворении АН в N-метилформамиде, низкомолекулярном аналоге полипептидного остова белка (сдвиг частоты $\Delta\nu = -1.5 \text{ см}^{-1}$ относительно чистого АН). Этот факт может рассматриваться, как свидетельство того, что в сухом альбумине АН сорбируется преимущественно на пептидных группах. Однако, по мере увеличения содержания воды на белке окружение АН изменяется, и при $a_w = 0.95$ он находится уже преимущественно в водной среде ($\Delta\nu = +6.0 \text{ см}^{-1}$). При этом, наблюдаемая частота максимума ($\nu_{\text{CN}}, \text{ см}^{-1}$) связана линейно с количеством воды на белке (h , моль воды/моль САЧ) вне зависимости от направления процесса:

$$\nu_{\text{CN}} = (2251.7 \pm 0.12) + (0.0063 \pm 0.00022) h, \quad (5a)$$

коэффициент корреляции $r = 0.994$, среднеквадратичное отклонение $s_0 = 0.27$, $N = 12$;

$$\nu_{\text{CN}} = (2251.5 \pm 0.15) + (0.0066 \pm 0.00023) h, \quad (5b)$$

коэффициент корреляции $r = 0.996$, $s_0 = 0.27$, $N = 12$; (5a) и (5b) – сорбционная и десорбционная ветви соответственно.

Наличие линейной зависимости между величинами ν_{CN} и h свидетельствует о том, что природа микроокружения сорбированных молекул ацетонитрила определяется только влиянием пептидных групп белка и молекул воды.

Влияние ацетонитрила на вторичную структуру белка. Влияние органического соединения и воды на состояние структуры САЧ при различных величинах активности воды охарактеризовано по изменению ИК-поглощения в области амид I (валентные колебания пептидных C=O-групп). Сорбция чистой воды сопровождается восстанов-

Таблица 2. Частотные сдвиги CN-группы ацетонитрила, растворенного в различных органических средах [48] и сорбированного на сывороточном альбумине человека

Растворитель	$\Delta\nu_{\text{CN}}, \text{ см}^{-1}$
Ацетонитрил	0.0
Гексан	2.5
Бензол	0.0
Метанол	5.5
Уксусная кислота	12.0
N-метилформамид	-1.5
Вода	6.0
Альбумин при $a_w = 0.01$	-1.6
Альбумин при $a_w = 0.95$	5.8

Примечание. Частота валентных колебаний CN-группы в чистом ацетонитриле $\nu_{\text{CN}} = 2253.5 \text{ см}^{-1}$ [48], при бесконечном растворении в воде $\nu_{\text{CN}} = 2259.5 \text{ см}^{-1}$ была оценена нами на основании экстраполяции данных по частотам ν_{CN} в смесях вода-АН в интервале активностей воды 0.7–0.9.

лением нативной спиральной структуры, что проявляется в росте оптической плотности на частоте 1653 см^{-1} (рис. 3), соответствующей поглощению спиральных структур в альбумине [49]. Как видно из рис. 4, зависимости 1 и 2 имеют форму кривой с насыщением. Процесс восстановления нативной

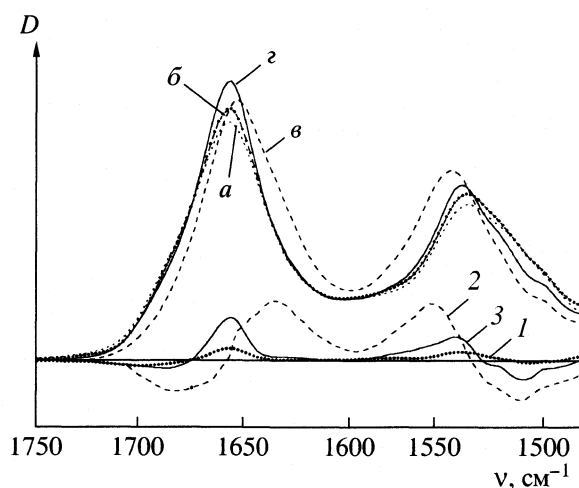


Рис. 3. ИК-спектры альбумина в области полос амид I и II: а – образец, осушенный в воздухе при $a_w \approx 0.01$, б – после помещения в сухой ацетонитрил, в – после увлажнения в парах чистой воды при относительной влажности 98% и г – вновь помещенный в сухой ацетонитрил. Внизу приведены разностные спектры: б-а (1), в-а (2), г-а (3); D – оптическая плотность, ν – волновое число.

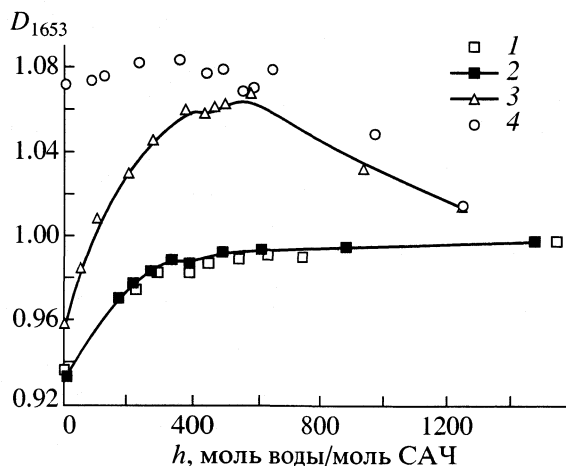


Рис. 4. Зависимости поглощения на частоте 1653 см^{-1} (D_{1653}) от содержания воды на белке (h): сорбционная (1 и 3), десорбционная (2 и 4) ветви в отсутствие и в присутствии паров ацетонитрила соответственно.

структуры близок к завершению выше $h = 600\text{--}800$ моль воды/моль САЧ (от 0.18 до 0.24 г воды/г белка). Аналогичного типа зависимость была получена в [50] для лизоцима.

Сорбция АН сопровождается дополнительным ростом поглощения на частоте 1653 см^{-1} практически во всем интервале влажностей, кроме самых высоких (рис. 3, 4). Одновременно с ростом интенсивности полосы амид I происходит ее сужение. Такое поведение свидетельствует о том, что АН благоприятствует повышению доли α -спиралей во вторичной структуре альбумина. Характерно, что рост интенсивности на частоте поглощения спиралей сопровождается уменьшением поглощения на высокочастотном краю полосы амид I, где располагаются спектральные компоненты менее упорядоченных структур [49] с ослабленными водородными связями. Аналогично интерпретируемые (с учетом деформационного характера колебаний) изменения контура наблюдаются и по полосе амид II (рис. 3). Отмеченные особенности спектральных изменений позволяют заключить, что дополнительная спирализация структуры САЧ происходит за счет исходно неупорядоченных участков полипептидной цепи сухого белка.

Избыточное поглощение на частоте 1653 см^{-1} (ΔD_{1653}) в присутствии АН сопоставлено на рис. 5 с влажностью белка (h), $\Delta D_{1653} = (0.13 \pm 0.01) - (8.8 \times 10^{-5} \pm 5.7 \times 10^{-6})h$, коэффициент корреляции $r = -0.98$, среднеквадратичное отклонение $s_0 = 0.007$, $N = 12$. На рис. 5 также приведена зависимость количества сорбированного АН (A) от величины h : $A_{\text{АН}} = (176.6 \pm 7.0) - (0.14 \pm 0.01)h$, коэффициент корреляции $r = -0.97$, среднеквадратичное отклонение $s_0 = 14.3$, $N = 12$. Как можно видеть, по мере десорбции воды обе величины линейно возраста-

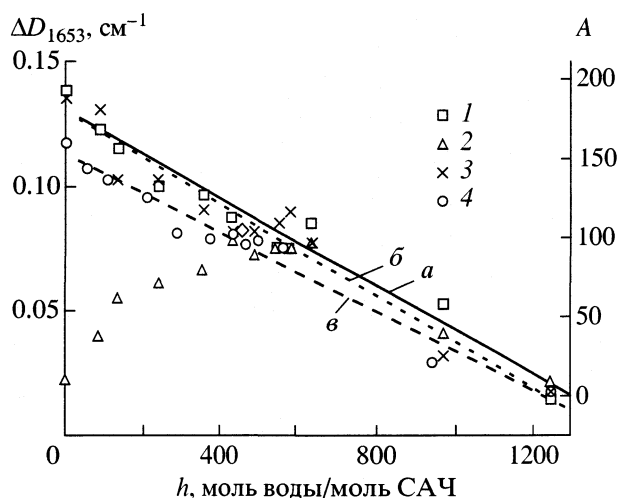


Рис. 5. Зависимости избыточной спиральности и сорбции ацетонитрила как функции влажности САЧ. Разница в поглощении на частоте 1653 см^{-1} в присутствии и в отсутствие паров ацетонитрила: между соответствующими десорбционными (1) и сорбционными (2) ветвями: а – корреляция между разницей в поглощении на частоте 1653 см^{-1} для десорбционных ветвей (ΔD_{1653}) и влажностью белка (h); А, моль/моль белка – количество ацетонитрила, сорбированного на белке: десорбционная (3) и сорбционная (4) ветви; б – линейная корреляция между десорбцией ацетонитрила на белке ($A_{\text{АН}}$) и влажностью белка (h); в – линейная корреляция между сорбцией ацетонитрила на белке ($A'_{\text{АН}}$) и влажностью белка (h).

ют, и избыточная спиральность определяется количеством ацетонитрила, связанного на САЧ. Однако, если АН сорбируется исходно сухим белком (A'), то спиральность отстает от сорбции органического компонента: $A'_{\text{АН}} = (151.2 \pm 4.1) - (0.12 \pm 0.01)h$, коэффициент корреляции $r = -0.98$, среднеквадратичное отклонение $s_0 = 8.9$, $N = 12$. В первом цикле при движении по сорбционной ветви имеет место экстремальная зависимость с максимумом спиральности при $h = 500$ моль воды/моль белка. Только выше этой влажности разница в спиральности белка достигает уровня, характерного для десорбционной ветви, и далее всюду совпадает с ней. По-видимому, только при этом уровне влажности конформационная подвижность белковых макромолекул достигает уровня, близкого величине подвижности САЧ, находящегося на десорбционной ветви.

При последующих циклах сорбции–десорбции, когда максимально сухое состояние белка достигается без удаления ацетонитрила, избыточная спиральность уже не зависит от направления процесса и определяется только количеством АН на белке. По-видимому, внедрение молекул ацетонитрила в структуру белкового сорбента и образование жестких дополнительных элементов вторич-

ной структуры (спиралей) препятствует дегидратационному нарушению конформации в области низких влажностей белка и развитию межбелковых агрегационных контактов, являющихся причиной сорбционного и структурного гистерезиса [14].

Таким образом, в настоящей работе установлено, что способность белка связывать воду существенно понижается в присутствии паров ацетонитрила. В присутствии органического соединения заметно понижается сорбционный гистерезис и возрастает спиральность белка. По-видимому, ацетонитрил препятствует развитию агрегационных межбелковых контактов, которые образуются при дегидратации белка в отсутствие паров органического компонента.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку программе “Университеты России” (код проекта № 015.05.01.106), конкурсному центру при Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете “ЛЭТИ” (код проекта № Э00-2.0-2), совместной программе CRDF и Министерства образования РФ “Фундаментальные исследования и высшее образование” (REC 007) гранту Академии наук Татарстана (код проекта № 03-3.10-131/2002(Ф)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Klibanov A. M. // TIBS. 1989. V.14. № 4. P. 141.
- Zaks A., Klibanov A. M. // J. Biol. Chem. 1988. V. 263. P. 3194.
- Partridge J., Halling P.J., Moore B.D. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 2000. P. 465.
- Battistel E., Bianchi D. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 5368.
- Volkin D.B., Staubli A., Langer A., Klibanov A.M. // Biotechnol. Bioeng. 1991. V. 37. P.843.
- Захарычев Д.В., Борисов М.Д., Соломонов Б.Н. // Журн. физ. химии. 1995. Т.69. № 1. С. 175.
- Dabulis K., Klibanov A.M. // Biotechnol. Bioeng. 1992. V. 39. P. 176.
- Slade C.J. // J. Mol. Catalysis B: Enzymatic. 2000. V. 9. P. 97.
- Gupta M.N. Methods in non-aqueous enzymology. / Ed. by M.N. Gupta Basel–Boston–Berlin: Birkhäuser Verlag, 2000. 218 с.
- Laane C. // Biocatalysis. 1987. V. 1. P. 17.
- Гладилин А.К., Левашов А.В. // Биохимия. 1998. Т. 63. С. 408.
- Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфит, К. Рочестер. М.: Мир, 1986. 488 с.
- Сузи Г. // Структура и стабильность биологических макромолекул. / Под ред. М.В. Волькенштейна М.: Мир, 1973. С. 481–584.
- Protein-solvent interaction. / Ed. by R.B. Gregory. N.Y.: Dekker, 1995. P. 191–264.
- Rupley J.A., Careri G. // Adv. Protein Chem. 1991. V. 41. P. 37.
- Finney J.L., Poole P.L. // Comments Mol. Cell. Biophys. 1984. V. 2. P. 129.
- Griebenow K., Klibanov A. M. // Biotechnol. Bioeng. 1997. V. 53. P. 351.
- Dong A., Meyer J. D., Kendrick B.S., et al. // Arch. Biochem. Biophys. 1996. V. 334. P. 406.
- Griebenow K., Klibanov A.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 11695.
- Sirotkin V.A, Zinatullin A.N, Solomonov B.N., et al. // Biochim. Biophys. Acta. 2001. V. 1547. Iss. 2. P. 359.
- Сироткин В.А., Зинатуллин А.Н., Соломонов Б.Н. и др. // Журн. физ. химии 2000. Т. 74. № 4. С. 743.
- Borisover M.D., Sirotkin V.A., Zakharychev D.V., Solomonov B.N. Methods in Biotechnology. Book №. 15. V. 2. Enzyme in non-aqueous media. / Ed. by E.N. Vulfson, P.J. Halling, 2001. P. 183.
- Sirotkin V.A., Borisover M.D., Solomonov B.N. // Biophys. Chem. 1997. V. 69. P. 239.
- Borisover M.D., Sirotkin V.A., Solomonov B.N. // Thermochim. Acta. 1995. V. 254. P. 47.
- Borisover M.D., Sirotkin V.A., Solomonov B.N. // Ibid. 1996. V. 284. P. 263.
- Борисов М.Д., Сироткин В.А., Соломонов Б.Н. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 882.
- Tomiuchi Y., Kijima T., Kise H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. V. 66. P. 1176.
- Partridge J., Hutcheon G.A., Moore B.D., Halling P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 12873.
- Slade C.J., Vulfson E.N. // Biotechnol. Bioeng. 1998. V. 57. P. 211.
- Fitzpatrick P.A., Klibanov A.M. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 3166.
- Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1980. 568 с.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
- Никольский Б.П. Справочник химика. Л.: Госхимиздат, 1963. Т. 1. 1072 с.
- Золотарев В.М., Демин А.В. // Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 43. С. 271.
- Коган В. Б., Фридман Б.Н., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. Кн. 1. М.: Наука, 1966. 640 с.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
- Bull H.B. // Ibid. 1944. V. 66. P. 1499.
- Хургин Ю.И., Росляков В.Я., Клячко-Гурвич А.Л., Бруева Т.Р. // Биохимия. 1972. Т. 37. С. 485.
- Hailwood A.J., Horrobin S. // Faraday Trans. Soc. 1946. V. 42B. P. 84.
- Luscher-Mattli M., Ruegg M. // Biopolymers. 1982. V. 21. P. 403.

41. Пожарский Э.В., Зенченко Т.А. // Биофизика. 1998. Т. 43. Вып. 1. С. 31.
42. Morozov V.N., Morozova T.Ya., Kachalova G.S., Myachin E.T. // J. Biol. Macromol. 1988. V. 10. P. 329.
43. Абатуров Л.В., Файзуллин Д.А., Носова Н.Г. // Докл. АН. 1997. Т. 355. № 1. С. 114.
44. Krushelnitsky A.G., Fedotov V.D., Spevacek J., Straka J. // J. Biomol. Struct. Dynam. 1996. V. 14. № 2. P. 211.
45. Krushelnitsky A.G., Reichert D., Hempel G., et al. // J. Magn. Resonance. 1999. V. 138. P. 244.
46. Fitzpatrick P.A., Ringe D., Klibanov A.M. // Biochem. Biophys. Res. Comm. 1994. V. 198. P. 675.
47. Partridge J., Dennison P.R., Moore B.D., Halling P.J. // Biochim. Biophys. Acta. 1998. V. 1386. P. 79.
48. Fawcett W.R., Liu G., Kessler T. // J. Phys. Chem. 1993. V. 93. P. 9293.
49. Fu F.-N., DeOliveira D.B., Trumble W.R., et al. // Applied Spectroscopy. 1994. V. 48. P. 1432.
50. Careri G., Giansanti A., Gratton E. // Biopolymers. 1979. V. 18. P. 1187.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.219.3

ДИФФУЗИЯ В СИСТЕМАХ С КООПЕРАТИВНЫМ ЭФФЕКТОМ ЯНА–ТЕЛЛЕРА

© 2002 г. В. Б. Выходец*, А. Я. Фишман**

Российская академия наук, Уральское отделение

**Институт физики металлов, Екатеринбург*

***Институт металлургии, Екатеринбург*

vykhod@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 10.01.2002 г..

Рассмотрена диффузия меченых атомов в системах с кооперативным эффектом Яна–Теллера (КЭЯТ). Показано, что наличие вырожденных состояний в системе может приводить к существенному изменению параметров потенциального барьера для диффундирующего атома, которое связано с деформацией решетки кристалла, обусловленной КЭЯТ, и, как следствие, изменением размера полости, через которую в седловой точке должен пройти диффундирующий атом. Отмечено, что при относительно малых несоответствиях размеров полости и атома диффузанта даже небольшие деформации решетки могут радикально отразиться на величинах коэффициентов диффузии и анизотропии коэффициентов диффузии.

Вопрос о специфике диффузионных процессов в конденсированных системах с многоямным потенциалом является общим для различных типов вырожденных систем. При этом кристаллические системы с орбитально вырожденными или янтеллеровскими (ЯТ) ионами могут быть выделены как наиболее удобные объекты для анализа благодаря хорошо изученному механизму формирования многоямного потенциала и возможности простого микроскопического описания межцентровых взаимодействий и фазовых превращений (см., например, [1, 2]). Очевидно, что в таких системах изменение характера расщепления вырожденных состояний с температурой или составом может существенно отразиться на величине коэффициентов диффузии. Кроме того огромное значение приобретает фактор, связанный с временами релаксации вырожденных центров.

Возможны две принципиально различные ситуации. Первая, когда за время диффузионного перескока на ближайших к диффузанту ЯТ-центрах успевает установиться равновесная заселенность вибронных уровней (минимумов адиабатического потенциала). Тогда можно считать, что акт диффузионной миграции совершается в термодинамически равновесной конфигурации решетки, а состояния ЯТ-ионов и смещения окружающих их анионов определяются соответствующим квантово-статистическим усреднением. Во второй предельной ситуации равновесное распределение по минимумам потенциальной энергии (вибронным уровням) за время перескока диффузанта не успевает установиться. В результате форма потенциального барьера (энергия актива-

ции для частот перескоков) становится зависящей от случайной конфигурации ЯТ-вибронных состояний, а значит и от соответствующих этим состояниям смещений ближайших к седловой точке анионов из симметричных позиций. Можно ожидать, что имеют место существенные качественные различия в поведении коэффициентов диффузии для двух указанных режимов ионной миграции в ЯТ-системах.

В настоящей работе мы ограничились анализом диффузии в ЯТ-системах с относительно высокими скоростями релаксации на вырожденных центрах, т.е. рассмотрели наиболее традиционную для диффузии ситуацию. Известно, что время релаксации многоуровневой системы уменьшается с ростом температуры и энергий расщепления вырожденных уровней [1]. В связи с этим в качестве объекта исследования выбраны кооперативные ЯТ-кристаллы с относительно высокой температурой структурного перехода, а значит и энергий расщепления вырожденных состояний в низкотемпературной фазе. Для таких систем с кооперативным эффектом Яна–Теллера (КЭЯТ), где ЯТ-взаимодействие между ионами приводит к структурному фазовому переходу типа смещения в фазу ферроэластика, рассмотрены особенности диффузии меченых атомов. Анализируется диффузия анионов в кристаллической решетке с кубической (шпинельной) симметрией в высокотемпературной фазе [3]. Основное внимание обращено на изменение параметров потенциального барьера для диффундирующего атома за счет ЯТ-деформаций в низкосимметричной кристаллической фазе. Кроме того показана возможность простого

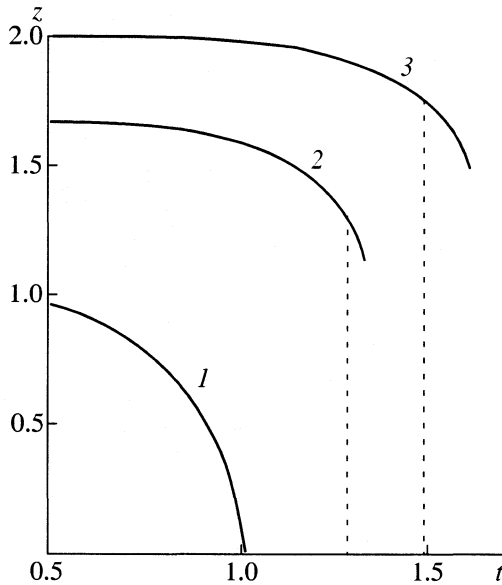


Рис. 1. Температурные зависимости тетрагональной ЯТ-деформации: $p = 0$ (1), 0.2 (2), 0.25 (3).

микроскопического описания поведения коэффициентов диффузии при нескольких типах фазовых превращений в кристалле (структурного [4], спин-переориентационного [5], распада [6]) в рамках ЯТ-механизма межчастичного взаимодействия. Как следствие, использование полученных результатов не ограничено ЯТ-проблематикой и дает способ качественного анализа экспериментальных данных по диффузии для различных конденсированных систем с указанными фазовыми превращениями.

Модель структурных фазовых переходов в кристаллах с кооперативным эффектом ЯТ

Наиболее простая модель описания структурных фазовых превращений в кооперативной ЯТ-системе была предложена Канамори [4]. В соответствии с [4] гамильтониан ян-теллеровской подсистемы кубического кристалла со структурным фазовым превращением “ферро”-типа (ферроэластика) может быть представлен в виде:

$$\hat{H} = \sum_s (Ve + p\Omega Ce^2) \hat{\sigma}_s^z, \quad \hat{\sigma}_s^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где $\hat{\sigma}_s^z$ – орбитальный (псевдоспиновый) оператор, заданный в пространстве функций основного дублета, V – константа взаимодействия ЯТ-ионов с однородной деформацией $e \equiv e_{JT}$, p – параметр ангармонического взаимодействия, Ω – объем кристалла, приходящийся на один орбитально вырожденный ион, C – затравочный модуль упругости, описывающий упругую энергию кристалла для деформации $e \equiv e_{JT}$ в отсутствие ЯТ-подсистемы,

суммирование ведется по всем вырожденным ионам с номерами s . Рассмотрен случай ЯТ-ионов с двукратно вырожденным основным состоянием. В случае низкотемпературной тетрагональной фазы ЯТ-деформации описываются выражением $e \equiv e_{JT} = e_{zz} - (e_{xx} + e_{yy})/2$, при этом роль модуля C играет следующая комбинация упругих констант кубического кристалла: $C = C_{11} - C_{12}$.

Энергия Гельмгольца рассматриваемой системы в расчете на один ЯТ-ион описывается следующим выражением в отсутствие эффектов замещения:

$$F_{JT} = \frac{1}{2} C \Omega e^2 + p_1 C \Omega e^3 - k_B T \ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{Ve + p\Omega Ce^2}{k_B T} \right), \quad (2)$$

где k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура, p_1 – параметр ангармонического взаимодействия с деформациями в кристалле в отсутствие орбитального вырождения.

Минимум энергии Гельмгольца (2) достигается при равновесном значении однородной деформации e_{eq} , определяемой уравнением:

$$z = \frac{1 + 2pz}{1 + 3p_1z} \operatorname{th} \left(\frac{z + pz^2}{t} \right), \quad (3)$$

Здесь введены величина относительной деформации $z = e_{eq}/e^0$ ($e^0 = V/(C\Omega)$ – деформация при $T \rightarrow 0$ К) и безразмерный температурный параметр $t = k_B T / Ve^0 = C\Omega k_B T / V^2$.

В отсутствие ангармонизма (при $p = p_1 = 0$) такая модель для ЯТ-ионов с двукратно вырожденным основным состоянием описывает структурный фазовый переход второго рода, т.е. превращение происходит без скачкообразного изменения энтропии ΔS (и энтальпии ΔH), а также тетрагональной ЯТ-деформации Δz (Δe). При $p \neq 0$ фазовый переход происходит по типу превращения первого рода, причем скачки указанных величин тем больше, чем больше абсолютная величина параметра ангармонизма. Характерной особенностью модели (см. рис. 1) является наличие достаточно большой области существования метастабильного “перегретого” тетрагонального состояния с $z \neq 0$ в области температур выше критической (температуры структурного перехода).

Обобщение модели Канамори на случай твердых растворов с ЯТ-ионами не вызывает трудностей. При этом важно отметить, что все эти системы с КЭЯТ характеризуются сильной тенденцией к распаду на фазы с высоким и низким содержанием ЯТ-ионов.

*КЭЯТ и потенциальный барьер
для диффундирующего атома*

Зависимость энергии диффундирующего атома в основной E^0 и перевальной E^a позициях от ЯТ-деформации $e \equiv e_{JT}$ может быть представлена в виде [7]

$$E^0(e_{JT}) = E^0 + V^0 e_{JT}; \quad E^a(e_{JT}) = E^a + V^a e_{JT}, \quad (4)$$

где V^0, a – константы взаимодействия диффузанта с деформациями в основном и активированном состояниях. Предполагается, что состояния диффузанта в основной и перевальной позициях являются невырожденными, а изменения объема при ЯТ-деформациях в кристалле можно пренебречь. Если в энергию активации диффузии входит энергия образования вакансии E^f , то появляется и соответствующий дополнительный вклад в деформационно зависящую часть энергии активации $Q(e_{ij}) = E^a(e_{ij}) + E^f(e_{ij}) - E^0(e_{ij})$,

$$E^f(e_{JT}) = E^{f0} + V^f e_{JT}. \quad (5)$$

Отметим, что в высокосимметричных позициях атомов диффузанта (в частности, позициях с октаэдрической или тетраэдрической координацией в основном состоянии) отсутствует линейное взаимодействие с ЯТ-деформациями e_{JT} . Соответствующий этим деформациям вклад в энергию активации диффузии может вносить лишь слагаемое $E^a(e_{ij})$, связанное с низкосимметричными активированными состояниями диффузанта. Характерные макроскопические деформации \bar{e}_{ij} (e_{JT}) кубического кристалла при ЯТ-структурных фазовых превращениях лежат в пределах от 10^{-2} до 10^{-1} . В результате, при стандартной оценке параметров $|V^a| \cong 10^5$ К ожидаемые изменения величины Q , обусловленные КЭЯТ, составляют вполне наблюдаемую экспериментально величину порядка одной десятой электрон-вольта.

В высокосимметричной кубической фазе ЯТ-систем, т.е. при температурах T , превышающих температуру структурного перехода T_D , тензор коэффициентов диффузии D_{ij} имеет изотропный вид $D_{ij} = D^0 \delta_{ij}$. В низкосимметричной фазе ($T < T_D$) должна появиться анизотропия коэффициентов диффузии, обусловленная ЯТ-деформациями. В случае тетрагонального искажения кристаллической решетки для компонент тензора коэффициентов диффузии имеем: $D_{zz} \neq D_{xx} = D_{yy}$. При этом теория случайных блужданий [8] дает следующие выражения для соответствующих величин D_{ii} :

$$D_{xx} = 1/2 \sum_k \Gamma_k x_k^2, \quad D_{yy} = 1/2 \sum_k \Gamma_k y_k^2, \quad (6)$$

$$D_{zz} = 1/2 \sum_k \Gamma_k z_k^2,$$

где x_k, y_k, z_k – проекции перемещений атома-диффузанта на координатные оси при скачке типа k , Γ_k – частота указанных перескоков.

Если взаимодействие с ЯТ-деформациями $V^a e_{JT}$ меньше по величине тепловой энергии $k_B T$ в интервале температур диффузионных отжигов, то указанный эффект анизотропии коэффициентов диффузии должен быть незначительным и пропорциональным величине ЯТ-деформации e_{JT} . В случае достаточно больших ЯТ-деформаций $|V^a e_{JT}| > k_B T$, эффект анизотропии коэффициентов диффузии экспоненциально зависит от величины ЯТ-деформации и может оказаться весьма значительным.

Оценим величину изменения коэффициентов диффузии в точке ЯТ-фазового превращения. Из теории фазовых переходов Ландау можно получить следующие выражения для T_D и ЯТ-деформации $e_{JT}(T_D)$ при значениях параметра $p \ll 1$:

$$T_D = T_D^0 (1 + 6p^2), \quad k_B T_D^0 = V e^0 = V^2 / C \Omega, \quad (7)$$

$$e_1(T_D) = 6p e^0, \quad e^0 = V / C \Omega,$$

где e^0 – ЯТ-деформация при $T \rightarrow 0$ К. Тогда для величины $V^a e_{JT}(T_D) / k_B T_D$ имеем:

$$V^a e_{JT}(T_D) / k_B T_D = 6p (1 + 6p^2)^{-1} V^a / V. \quad (8)$$

При характерных значениях параметра ангармонизма $|p| \geq 0.1$ искомая величина определяется главным образом отношением параметров взаимодействия с ЯТ-деформациями атома диффузанта в активированном состоянии и ЯТ-иона в основном состоянии. Можно ожидать, что $|V^a/V| \geq 1$, т.к. энергия активации диффузии (~ 1 эВ), как правило, на порядок превышает энергию ЯТ-стабилизации $k_B T_D \sim 0.1$ эВ. В результате в точке ЯТ-структурного фазового перехода первого рода должно иметь место заметное изменение, как коэффициентов диффузии, так и анизотропии коэффициентов диффузии. С ростом параметра ангармонизма, когда температурная зависимость ЯТ-деформации приближается по характеру к тэта-функции, должна существенно возрастать и величина исследуемых эффектов. Отметим при этом, что для целого ряда шпинельных систем с КЭЯТ характерна именно ступенчатая форма зависимости ЯТ-деформации от температуры [9].

*Упругая модель потенциальных барьеров
и коэффициенты диффузии анионов*

Проанализируем более детально перестройку диффузионных потенциальных барьеров при структурных фазовых превращениях ферро-типа в кристаллической решетке шпинели в системе с КЭ-ЯТ. Как известно [9], решетка шпинели образуется на основе плотной ГЦК-упаковки анионов и соответствующего размещения катионов в $1/8$ те-

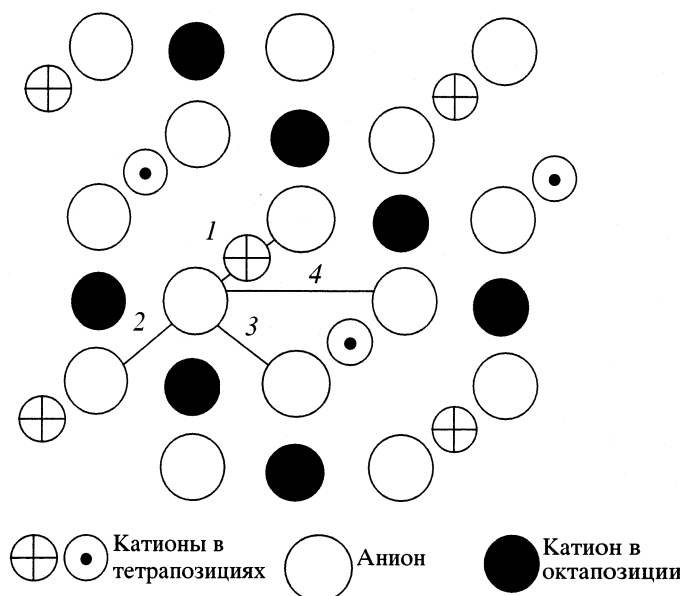


Рис. 2. Фрагмент базовой плоскости (001) в кристаллической решетке со структурой шпинели. Катионы в тетрапозициях находятся соответственно либо над рассматриваемой плоскостью, либо под ней на расстояниях $a/8$, где a – параметр решетки в высокосимметричной фазе.

трапор и 1/2 октапор. В такой решетке можно выделить три типа (в пренебрежении ЯТ-деформациями) перескоков анионов между ближайшими позициями, различающиеся по типу окружения седловой точки катионами (перескоки 1–3 на рис. 2). В результате выражение для коэффициента диффузии (6) приобретает в высокосимметричной фазе следующий вид

$$D_{xx} = D_{yy} = D_{zz} = (a/4)^2 (\Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_3). \quad (9)$$

где a – параметр решетки шпинели. Для каждой из частот перескоков Γ_k ($k = 1-3$) в системе с КЭ-ЯТ предполагается аррениусовская зависимость от температуры

$$\Gamma_k = \Gamma_k^0 \exp\{-\Delta E_k / (k_B T)\},$$

где Γ_k^0 – предэкспоненциальный фактор, а ΔE_k – величина потенциального барьера.

В низкосимметричной фазе при записи аналогичного выражения ограничимся учетом кооперативных ЯТ-деформаций лишь в энергиях ΔE_k для Γ_k и пренебрежем эффектами изменения длины диффузионных перескоков. При этом совпадавшие в случае высокосимметричной фазы частоты однотипных перескоков Γ_k в различных плоскостях (001) типа становятся неэквивалентными. В результате для коэффициентов диффузии $D_{\alpha\alpha}$, например, D_{xx} имеем:

$$D_{xx} = (a^2/8)(\Gamma_1^{xy} + \Gamma_1^{xz} + \Gamma_2^{xy} + \Gamma_2^{xz} + 2\Gamma_3^{xy} + 2\Gamma_3^{xz}), \quad (10)$$

$$\Gamma_k^{\alpha\beta} = \Gamma_k^0 \exp\{-\Delta E_k^{\alpha\beta} / k_B T\},$$

где индекс $\alpha\beta$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) у частоты $\Gamma_k^{\alpha\beta}$ означает, что соответствующий перескок совершается в плоскости $\alpha\beta$, Γ^0 и $\Delta E_k^{\alpha\beta}$ – предэкспоненциальный фактор и энергия активации для этого перескока соответственно.

Рассмотрим влияние деформаций, обусловленных КЭЯТ, на коэффициенты диффузии. Ограничимся для простоты упругой моделью формирования диффузионного потенциального барьера, т.е. будем считать, что энергия активации перескока определяется работой, связанной с деформированием среды (полости) и диффундирующего атома при прохождении им седловой точки. Тогда, вне зависимости от модели расчета энергии активации ([10–12] и др.) можно полагать ее пропорциональной квадрату разности размеров полости и диффундирующего атома:

$$\Delta E_k \sim (R_{\text{pol}}^k - R_{\text{anion}})^2, \quad (11)$$

$$\text{или } \Delta E_k \sim (R_{\text{pol}}^k - R_{\text{anion}})^2 / R_{\text{anion}}^2.$$

Пример локального окружения аниона в одной из седловых точек, отвечающих частотам перескоков Γ_k^{xy} , показан на рис. 3. Можно легко оценить размеры полостей, через которые должен пройти диффундирующий атом в процессе элементарного акта миграции. Пример рассчитанных с учетом этого зависимостей относительных величин энергий активации $\Delta E_k(e_{JT})/\Delta E_k(0)$ для частот перескоков Γ_k^{xy} в зависимости от ЯТ-деформации e_{JT} приведен на рис. 4. При этом были сделаны следующие допущения:

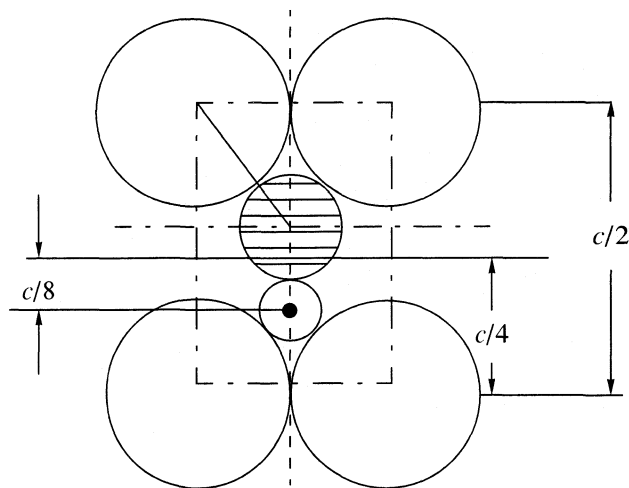


Рис. 3. Ближайшее окружение седловой точки первого типа. Заштрихована полость для атома-диффузанта.

$$\begin{aligned}
 a(e_{JT}) &= a(0)(1 - e_{JT}/3), \\
 c(e_{JT}) &= a(0)(1 + 2e_{JT}/3), \\
 R_{\text{анион}}(e_{JT}) &= \sqrt{2}a(e_{JT})/8, \\
 R_{\text{окта}}(e_{JT}) &= (\sqrt{2} - 1)R_{\text{анион}}(e_{JT}).
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

Ситуация с зависимостью частот перескоков $\Gamma_k^{xz}, \Gamma_k^{yz}$ в плоскостях xz и yz от ЯТ-деформаций заметно отличается от рассмотренной ранее для частот Γ_k^{xy} . Размер полости (прохода) в седловых точках для этих частот перескоков определяется сжатием решетки вдоль определяющей оси прохода (аналог вертикальной оси c на рис. 3). При этом, как диаметр прохода, так и радиус аниона, уменьшаются пропорционально $(1 - e_{JT}/3)$. Соответственно, в рамках принятой модели (11) и (12), для указанных частот перескоков Γ_k^{xz} отсутствует линейный вклад ЯТ-деформаций в энергию активации $\Delta E_k(e_{JT})$.

Таким образом, проведенный анализ дает возможность оценить изменение коэффициентов диффузии и анизотропии коэффициентов диффузии за счет КЭЯТ в рассматриваемых системах. Из рис. 4 видно, что ЯТ-деформации $e_{JT} \sim 0.1$ мо-

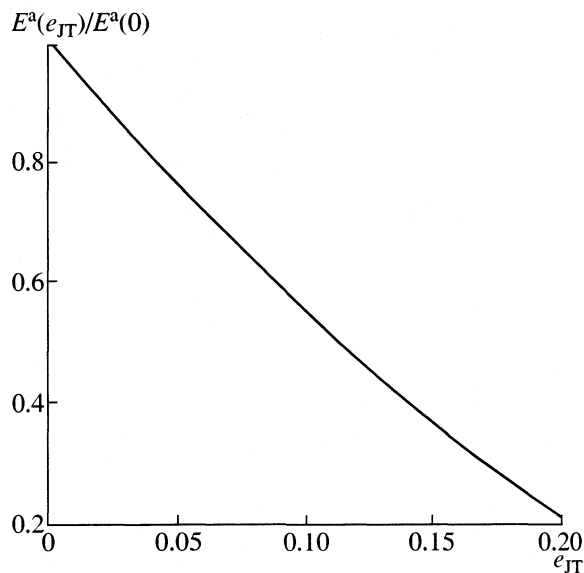


Рис. 4. Зависимость энергии активации для перескоков Γ_k^{xy} от ЯТ-деформации в случае седловых точек первого типа.

гут существенно изменять энергии активации перескоков, а значит и энергию активации диффузии. При этом наиболее заметный эффект (в рамках сделанных предположений) должен иметь место для коэффициентов диффузии D_{xx}, D_{yy} в базисной плоскости ($D_{xx} = D_{yy}$), а изменения величины D_{zz} ожидаются незначительными.

$$\begin{aligned}
 D_{xx}(e_{JT}) &= D_{yy}(e_{JT}) \cong (a^2/8)(\Gamma_1^{xy}(e_{JT}) + \Gamma_1^{xz}(e_{JT}) + 2\Gamma_3^{xy}(e_{JT}) + 2\Gamma_3^{xz}(e_{JT})) \cong \\
 &\cong (a^2/8)(\Gamma_1^{xy}(e_{JT}) + 2\Gamma_3^{xy}(e_{JT}) + \Gamma_1^{xz}(0) + 2\Gamma_3^{xz}(0)), \\
 D_{zz}(e_{JT}) &\cong \\
 &\cong (a^2/8)(\Gamma_1^{xz}(e_{JT}) + \Gamma_1^{yz}(e_{JT}) + 2\Gamma_3^{xz}(e_{JT}) + 2\Gamma_3^{yz}(e_{JT})) \cong \\
 &\cong (a^2/4)(\Gamma_1^{xz}(0) + 2\Gamma_3^{xz}(0)).
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

Если принять, что основной вклад в коэффициенты диффузии вносят перескоки одного типа (Γ_1 или Γ_3), то выражения для коэффициентов диффузии принимают вид

$$\begin{aligned}
 D_{\text{пол.}} &\cong (D_{xx}(e_{JT}) + D_{yy}(e_{JT}) + D_{zz}(e_{JT}))/3, \quad D_{zz}(e_{JT}) \cong D_{zz}(0), \quad D_{xx}(e_{JT}) = D_{yy}(e_{JT}), \\
 D_{xx}(e_{JT}) &= D_{zz}(0) \begin{cases} 1 + \Gamma_1^{xy}(e_{JT})/\Gamma_1^{xz}(0) = 1 + \exp\{-(\Delta E_1^{xy}(e_{JT}) - Q_0)/k_B T\}, & \Gamma_1/\Gamma_3 \gg 1, \\ 1 + \Gamma_3^{xy}(e_{JT})/\Gamma_3^{xz}(0) = 1 + \exp\{-(\Delta E_3^{xy}(e_{JT}) - Q_0)/k_B T\}, & \Gamma_1/\Gamma_3 \ll 1, \end{cases}
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

где $D_{\text{пол.}}$ – коэффициент диффузии в поликристаллическом образце, Q_0 – энергия активации диффу-

зии в высокосимметричной фазе: $Q_0 = \Delta E_1(0)$ при $\Gamma_1 \gg \Gamma_3$ или $Q_0 = \Delta E_3(0)$ при $\Gamma_1 \ll \Gamma_3$, $\Delta E_k^{\alpha\beta}(0) \cong \Delta E_k(0)$.

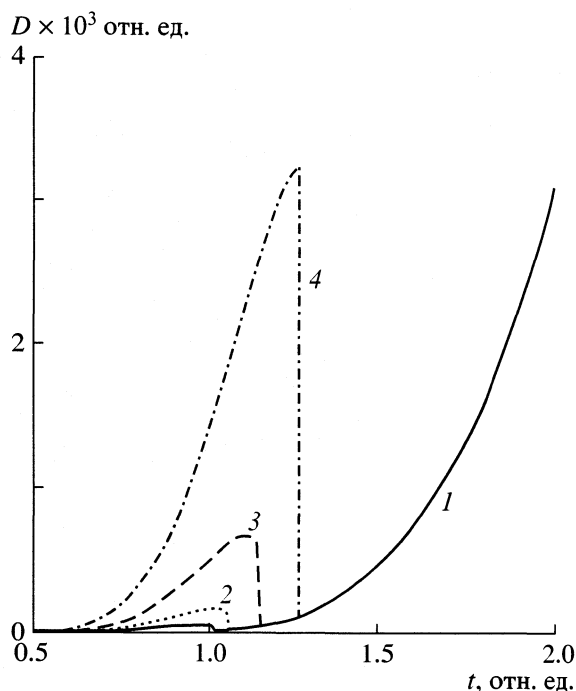


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента диффузии $D_{\text{дд}}$. Использованы значения параметра p , равные 0.05 (1), 0.1 (2), 0.15 (3), 0.2 (4).

Характерные температурные зависимости коэффициентов энергии активации и коэффициентов диффузии при различных параметрах кооперативного ЯТ-взаимодействия (деформации) представлены на рис. 5. Рассмотрен случай диффузии вдоль оси x . Асимптотическое высокотемпературное поведение кривых характеризует также и диффузию вдоль оси z в соответствии с (14). Видно, что влияние КЭЯТ как на коэффициенты диффузии, так и на анизотропию коэффициентов диффузии оказывается весьма заметным. Можно ожидать (14), что рассмотренный эффект изменения величины коэффициента диффузии сохранится и в случае поликристаллических образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное рассмотрение показало, что наличие вырожденных состояний в системе может приводить к сильному влиянию на потенциальный барьер диффундирующего атома и, как следствие, к существенному изменению коэффициента диффузии. Механизм этого влияния связан с деформацией решетки кристалла, обусловленной КЭЯТ на орбитально вырожденных ионах. Как следствие, изменяется размер полости, через которую в седловой точке должен пройти диффундирующий атом. Показано, что при относительно малых несоответствиях размеров полости и атома диффузанта даже небольшие деформации решетки могут существенно изме-

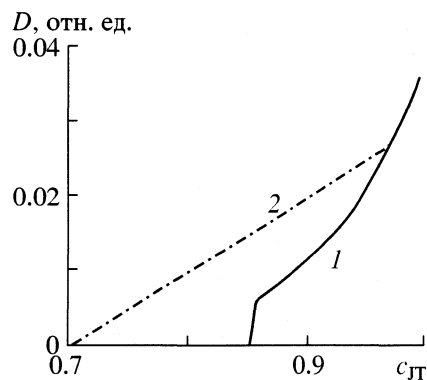


Рис. 6. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии $D_{\text{дд}}$: 1 – без учета процессов распада, 2 – с учетом этих процессов ($p = 0.3$), c_{JT} – концентрация ЯТ-ионов.

нить упругий вклад в энергию активации диффузии. При этом может оказаться, что при переходе кристалла от высокотемпературной фазы к низкотемпературной коэффициенты диффузии могут возрастать (более традиционен обратный эффект). Изменения коэффициентов диффузии по величине могут быть столь же значительными, как при фазовых превращениях со сменой типа кристаллической структуры (например, ГЦК–ОЦК, ГПУ–ОЦК), т.е. существует возможность экспериментальной проверки предполагаемого в работе эффекта.

Полученные результаты нетрудно обобщить на случай смешанных систем, где ЯТ-ионы заменяются на другие ЯТ-или орбитально невырожденные ионы. При этом имеется возможность рассмотреть эффекты, связанные с подавлением структурного фазового перехода и распадом системы на фазы с высокой и низкой концентрацией ЯТ-ионов (см. рис. 6). Аналогично, с использованием гамильтониана типа (1) можно исследовать поведение коэффициентов диффузии в ЯТ-системах с конкурирующей анизотропией [5], возникающей при различающихся знаках ЯТ-деформаций у двух типов смешиваемых ЯТ-ионов (т.е. при противоположных знаках параметров ангармонизма p в гамильтониане (1) этих ионов). Фазовая диаграмма подобных систем характеризуется наличием области с промежуточной или угловой фазой и соответственно фазовыми переходами спин-переориентационного типа [2, 5]. Таким образом, рассмотренная модель диффузии в системах с ЯТ-межчастичным взаимодействием позволяет описать изменения коэффициентов диффузии при различных фазовых превращениях. Подчеркнем, однако, что в настоящей работе проанализирована ситуация с КЭЯТ “ферро”-типа, когда искажения кристаллической решетки на всех ЯТ-ионах являются одинаковыми. Ситуация в системах с КЭЯТ при других типах орбитального упорядоче-

ния может оказаться отличной от рассмотренной выше. Этот вопрос требует дополнительного изучения.

Авторы признательны М.А.Иванову за интерес к работе и полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32362).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ham F.S.* // Electron paramagnetic resonance. N.Y.: Plenum Press. 1972. P. 1-119.
2. *Кугель К.И., Хомский Д.И.* // УФН. 1982. Т. 136. № 4. С. 621.
3. *Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г.* Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 398 с.
4. *Kanatori J.* // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 5. P. 14S.
5. *Kataoka M., Kanatori J.* // J. Phys. Soc. Japan. 1972. V. 32. № 1. P. 113.
6. *Иванов М.А., Ткачев Н.К., Фишман А.Я.* // Физика низких температур. 1999. Т. 25. № 6. С. 616.
7. *Выходец В.Б., Иванов М.А., Митрофанов В.Я., и др.* // Физика металлов и металловедение. 1994. Т. 77. № 3. С. 112.
8. *Манинг Дж.* Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. 278 с.
9. *Крупичка С.* Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 1. 356 с.
10. *Eshelby J.D.* // Solid State Physics. 1956. V. 3. P. 79.
11. *Bertin Y.A., Parisot J., Gacougnolle J.L.* // J. Less-Common Metals. 1980. V. 69. P. 121.
12. *Ferro A. J.* // J. Appl. Phys. 1957. V. 8. № 8. P. 895.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 546.212:54.022

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЛЬДА
ПРИ ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ТОКЕ

© 2002 г. А. В. Сколунов

ООО Научно-производственный центр “УВИКОМ”, г. Мытищи Московской области

E-mail: skolunov@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 25.01.2002 г.

Проведен анализ литературных и расчетных значений электропроводности льда при измерении на постоянном и переменном электрическом токе в интервале температур от 0 до -25°C . Показано, что при измерении на постоянном токе значение электропроводности льда определяется концентрацией ионов H^+ , на переменном – диэлектрической проницаемостью и частотой тока; при частоте переменного тока менее 100 Гц лед односторонне пропускает ток. Сделана попытка объяснения проводимости льда при сверхвысоком давлении.

Лед и вода занимают по значению электропроводности (σ) промежуточное положение между металлами (10^6 – $10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и диэлектриками ($<10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) [1]. Проводимость льда при данной температуре сильно зависит от примесей, кристаллической структуры, давления и т.д. Приводимые в [2–8] значения σ для льда расположены в интервале от 1×10^{-10} до $1.5 \times 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Широкий разброс экспериментальных значений σ , обусловленный, видимо, качеством льда, затрудняет интерпретацию и сравнение экспериментальных данных.

В данной работе рассмотрено влияние частоты переменного тока, концентрации ионов H^+ и OH^- и давления (вплоть до сверхвысокого), на значение σ и некоторые другие электродинамические параметры прозрачного льда. Приведены обоснования и вывод аналитических выражений для проводимости льда на постоянном и переменном электрическом токе; рассчитанные значения сопоставлены с литературными данными по электропроводности льда.

Концентрация примесей и дефектов во льду во многом зависит от скорости кристаллизации. Так, эффективность отторжения примесей в жидкую фазу максимальна при низкой скорости движения фазового фронта, которая составляет $\sim 8 \times 10^{-5} \text{ м/с}$ [3, с. 53] или менее 10^{-5} м/с [9]. В этом случае лед образуется прозрачный – признак его хорошего качества [3, с. 52]. До $t \approx -(6.4\text{--}6.6)^{\circ}\text{C}$ на поверхности льда сохраняется пленка воды [3, 4]. На рис. 1 приведены температурные зависимости толщины незамерзающей пленки воды и времени диэлектрической релаксации диполей воды. Кривая 1 построена согласно теории Флетчера [3, с. 132], согласно которой, “квазижидкий слой возникает мгновенно” при $t \approx -6^{\circ}\text{C}$ (1), и по данным, полученным методом измерения смещения мениска льда в

капилляре (1') [4, с. 115]. Кривая 2 построена по данным ЯМР при исследовании замерзания воды в капилляре [4, с. 104]. При экстраполяции в координатах $\ln(\ln h) - \ln|t|$ к $t \approx -23.8^{\circ}\text{C}$ толщина “водяной пленки” приближается к кристаллографическому расстоянию по оси $a = 452 \text{ пм}$ для льда (зависимость 1). Существование незамерзающего слоя воды на поверхности льда обнаружено и другими методами [4] и считается [3] надежно установленным фактом. В области низких температур в координатах $\ln \sigma - 1/T$ температурная зависимость электропроводности носит линейный характер, а при $t \geq -6^{\circ}\text{C}$ наблюдается очень быстрый рост электропроводности льда, что объясняется наличием пленки воды [3, с. 139]. Мини-

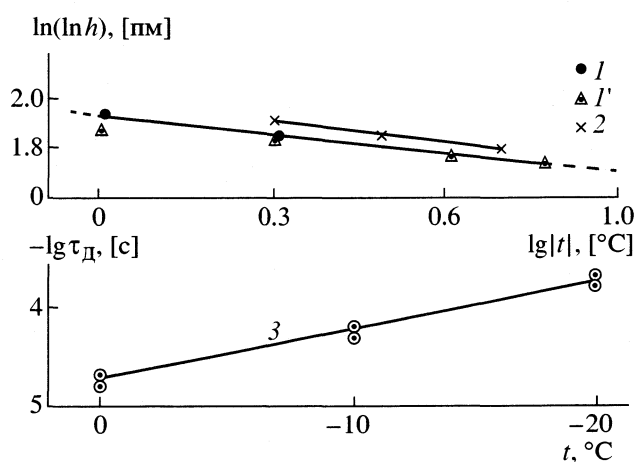


Рис. 1. Температурные зависимости толщины (h) незамерзающей прослойки воды по данным [3, 4]; 1 – из экспериментов по смещению мениска льда в капилляре, 1' – по теории Флетчера; 2 – по данным ЯМР [4]; 3 – температурная зависимость времени (τ_D) диэлектрической релаксации диполей воды льда 1h.

Таблица 1. Равновесная концентрация (n , см^{-3}), подвижность (μ , $\text{см}^2/(\text{В с})$), диффузия (D , $\text{см}^2/\text{с}$), электропроводность (σ , $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$) ионов H^+ и OH^- в воде и во льду

t , °C	$n \times 10^{-10}$	$\mu_{\text{H}^+} \times 10^3$	$\mu_{\text{OH}^-} \times 10^3$	$\sigma_{\text{H}^+} \times 10^{10}$	$\sigma_{\text{OH}^-} \times 10^{10}$	$D_{\text{H}^+} \times 10^3$	$D_{\text{OH}^-} \times 10^3$
0 (вода)	2100	2.3	1.1	79.3	37.1	0.055	0.026
0 (лед)	33	75	7.5–0.8	40	40	1.77	0.019–0.177
–10 (лед)	8.4	75	7.5–0.8	10.1	10.1	1.70	0.019–0.177
–23.4 (лед)	1.2	81	7.5–0.8	1.6	1.6	1.74	0.019–0.177

мальная толщина водяной пленки, при которой проявляется проводимость жидкой фазы, составляет 1150–1500 пм (рис. 1). Свежеприготовленный лед отличается от выдержанного повышенным значением σ , что, по-видимому, обусловлено неравновесной концентрацией дефектов [9].

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЛЬДА ПРИ ИЗМЕРЕНИИ НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ

В чистой воде перенос тока осуществляется ионами гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^- , концентрации которых выражаются через табулированные значения ионного произведения воды K_w . Пересчет на концентрацию n (см^{-3}) ионов каждого вида дается выражением

$$n_i = 10^{-3} N_A (K_w)^{1/2},$$

где N_A – число Авогадро. Подвижность иона μ_i в воде рассчитывали по уравнению $\mu_i = \lambda_i/F$, где λ_i – ионная проводимость i -го иона [10, с. 76], F – число Фарадея. Поток носителей заряда определяется их дрейфом и диффузией в электрическом поле. Плотность переносимого ионами заряда j со скоростью v и диффузией D равна $j = qn v + qD \text{grad} n$, где q – элементарный заряд. Простые преобразования с учетом уравнений $j = \sigma E$ и $v = \mu E$, где E – напряженность электрического поля, дают для зарядов одного знака $\sigma = qn\mu + qD \text{grad} n/E$. Коэффициенты диффузии ионов в воде и во льду, рассчитанные по соотношению Нернста–Эйнштейна $D_i = \mu_i kT/q$, где k – постоянная Больцмана, приведены в табл. 1. В воде при 0°C коэффициент молекулярной диффузии, равный $1.535 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, соизмерим с коэффициентом ионной диффузии $\approx (2.6\text{--}5.5) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Во льду эти коэффициенты равны соответственно 1.8×10^{-11} и $\approx (0.02\text{--}1.77) \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ (табл. 1). Это исключает коллективное перемещение зарядов по полю в виде ионов H_3O^+ и OH^- в кристалле льда “по каналам кристаллической структуры” [2, с. 85], но несущественно для перемещения протонов (с их высокой подвижностью “по сетке водородных связей” [3, с. 108]) и электронов. Далее,

даже при максимальном значении $|\text{grad} n| = n$ при единичном расстоянии концентрационного градиента, сонаправленного с вектором поля, при единичной напряженности поля имеем $q \gg kT/E$, и выражение для парциальной ионной проводимости стабилизированного льда упрощается до

$$\sigma_i = qn_i \mu_i. \quad (1)$$

Рассчитанные по уравнению (1) значения σ льда при 0, –10 и –23.4°C приведены в табл. 1. Для воды при 0°C и $K_w = 0.125 \times 10^{-14}$ (моль/л)² получим $\sigma_{\text{H}^+} = 7.93 \times 10^{-9}$, $\sigma_{\text{OH}^-} = 3.71 \times 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что составляет в сумме ~74% от полной проводимости воды ($1.58 \times 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [10, с. 441]).

На рис. 2 приведены температурные зависимости σ льда, воды и парциальной проводимости в воде ионов H^+ и OH^- в интервале от –25 до 30°C в полулогарифмических координатах. Эти прямые описываются уравнением

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp(\alpha \Delta T),$$

где σ_0 – электропроводность при $T_0 = 273.15 \text{ К}$, α – температурный коэффициент электропроводности

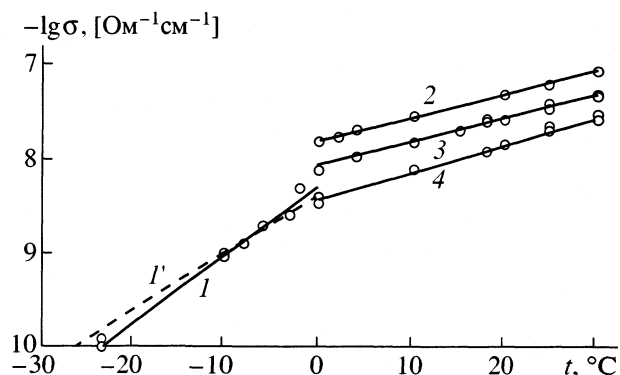


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности: 1, 1' – лед, 2 – вода, 3, 4 – парциальные проводимости ионов H^+ и OH^- в интервале от –25 до 30°C; 1' – расчет по (1).

Таблица 2. Электропроводность льда 1h при измерении на постоянном токе (в скобках – расчет по (1))

$t, ^\circ\text{C}$	$\mu(\text{H}^+), \text{см}^2/(\text{В с})$	Концентрация H^+		$\sigma \times 10^{10}, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$
		$c \times 10^{-10}, \text{М}$	$n \times 10^{-10}, \text{см}^{-3}$	
0	–	–	–	35 [3], (–)
0	0.075	–	33	40 [6], (40.0)
–10	0.08	1.5	9.2	10 [4], (11.8)
–10	0.075	1.3	8.0	10 [3], (9.6)
–10	0.075	1.4	8.4	10 [2], (10.1)
–10	0.0025	5.0	30.1	1.1 [2], (1.2)
–23.4	0.081	–	1.2	1.0 [4, 5], (1.6)

сти, $\Delta T = T - T_0$. Значения $\sigma_0, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$, и α, K^{-1} , приведены ниже:

Прямая	1	1'	2	3	4
$\sigma_0 \times 10^{10}$	56	37	158	79	37
$\alpha \times 10^2$	17.2	13.2	5.7	6.6	6.9

Близость значений σ льда и $\sigma(\text{OH}^-)$ в воде при 0°C (график 1') указывает на то, что рост σ при $t > -6.6^\circ\text{C}$ (график 1) происходит за счет привлечения переноса тока ионов H^+ жидкой фазы льда. Возможное участие в переносе отрицательного заряда гидратированными электронами, мигрирующими по полю по дефектам кристаллической решетки (скорость перемещения определяется изменением энергии электронов, которое возможно только в случае, если им есть куда переместиться по полю), остается дискуссионным. Холодная эмиссия электронов возможна в некоторых случаях электролиза водных растворов [11], подвижность и диффузия которых близки к соответствующим параметрам для H^+ в воде [12] (табл. 1), но свободные электроны в кристаллах льда не возникают, пока поглощаемая энергия не превысит 7.3 эВ [3, с. 106].

В табл. 2 приведены значения n, μ, σ , из [2–7] и рассчитанные по уравнению (1). Из сравнения величин σ можно заключить, что уравнение (1) адекватно описывает взаимосвязь n и μ в стабилизированном во времени прозрачном льде. При снижении значений σ от 4×10^{-9} при 0°C до $1 \times 10^{-10} \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ при -23.4°C выпадает значение $\sigma = 1.1 \times 10^{-10} \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ при -10°C (табл. 2) со значением $\mu(\text{H}^+)$ практически равным $\mu(\text{H}^+)$ в воде при 0°C (табл. 1).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЛЬДА ПРИ ИЗМЕРЕНИИ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

При пропускании переменного тока через образец льда проходят токи проводимости и смещения, описываемые уравнением Максвелла

$$\text{rot}\mathbf{H} = \mathbf{j} + \partial\mathbf{D}/\partial\tau.$$

Электромагнитное поле в образце льда в измерительной ячейке при сосредоточенных параметрах (однородность поля, минимизация утечек токов смещения) имеет приближенно потенциальный характер $\mathbf{E} = \text{grad}\phi$, при этом $\text{rot}\mathbf{H} = 0$. Вектор электрической индукции $\mathbf{D} = \epsilon_a\mathbf{E}$ и оператор производной по времени должен действовать на вектор $\epsilon_a = \epsilon_0\epsilon_r$, где ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость, т.е. $\partial\epsilon_a = \epsilon_0\partial\epsilon_r$. Из свойства смешанного произведения имеем $\partial[\epsilon\mathbf{E}] = [\partial\epsilon]\mathbf{E}$. Отсюда с учетом $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$ и уравнения (1) получим $\sigma = \epsilon_0\partial\epsilon_r/\partial\tau$. Полная производная по τ имеет вид

$$d\epsilon/d\tau = \partial\epsilon/\partial\tau + (\nabla\mathbf{v})\epsilon,$$

где \mathbf{v} – вектор скорости изменения ϵ , ∇ – оператор Гамильтона. Из векторного анализа известно [13], что скалярное произведение $(\nabla\epsilon) = \text{div}\epsilon$, векторное $-\nabla\epsilon = \text{rot}\epsilon$. Но в соленоидальном поле $\text{div}\epsilon = 0$, в потенциальном поле $\text{rot}\epsilon = 0$, т.е. получим

$$\sigma = \epsilon_0 d\epsilon_r/d\tau. \quad (2)$$

В дисперсной среде при данной температуре диэлектрическая проницаемость является функцией частоты ν и описывается комплексной величиной $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, где ϵ' определяет поляризацию, ϵ'' – гистерезис поляризации и другие формы потерь. Графически зависимость $\epsilon''(\epsilon')$ представляется в виде полукруга (диаграмма Коула–Коула), где правая низкочастотная часть диаграммы при $\nu \rightarrow 0$ значение $\epsilon' = \epsilon_s$ – статическая диэлектрическая проницаемость, левый край полукруга при $\nu \rightarrow \infty$: $\epsilon' = \epsilon_\infty$ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Для льда значение диэлектрической проницаемости меняется от максимального $\epsilon_s = \epsilon_r = 99$ при $\nu \leq 100$ Гц до минимального $\epsilon_\infty = 3.1-3.25$ при $\nu \geq 10^5$ Гц для интервала температуры от 0 до -10°C [2–7]. Для воды диапазон частот, в котором $\epsilon'' \approx 0$, $\epsilon' \approx \epsilon_s$ существенно шире. Так, например, при 0°C дисперсия практически отсутствует до 100 МГц. Далее, интегрируя (2) в дебаевском диапазоне частот, характеризуемом временем диэлектрической релаксации τ_D , получим

$$\sigma = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/\tau_D. \quad (3)$$

При частоте поля менее 100 Гц электропроводность льда описывается выражением

$$\sigma = \omega\epsilon_a \text{tg}\delta,$$

Таблица 3. Электропроводность льда 1h при измерении на переменном токе (в скобках – расчет по (3))

$t, ^\circ\text{C}$	ε_s	$\tau \times 10^5, \text{c}$	$\sigma \times 10^7, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$
0	99	2	4 [7, с. 603], (4.2)
-10	99	5.5	1.5 [2, с. 81], (1.5)
0	–	–	4.47 [5, с. 242], (–)
-10	–	–	≈ 1.5 [3, с. 110], (–)

где $\text{tg } \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ – тангенс угла диэлектрических потерь. С учетом $\varepsilon_s = \varepsilon_r$ можно записать

$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon'' \omega, \quad (4)$$

где $\omega = 2\pi\nu$ – круговая частота.

На рис. 1 (кривая 3) приведен график температурной зависимости τ_D , построенный по данным [2, 5, 7]. При 0°C разброс данных составляет $(1.8\text{--}2.24) \times 10^{-5}$ с, при -10°C – $(5\text{--}6) \times 10^{-5}$ с, при -23.4°C разброс увеличивается от 1.7×10^{-4} [5, с. 108] до 2.09×10^{-4} с при расчете по данным [5, с. 115]. Выпрямленный в полулогарифмических координатах $\ln \tau_D\text{--}T$ график 3 на рис. 1 описывается уравнением

$$\tau_D = \tau_0 \exp(\alpha \Delta T), \quad (5)$$

где $\alpha = -0.096 \text{ K}^{-1}$ – температурный коэффициент времени релаксации, $\tau_0 = 2 \times 10^{-5}$ с – среднее значение времени диэлектрической релаксации при 0°C . В табл. 3 приведены рассчитанные по (3) значения σ при 0 и -10°C , которые совпадают с данными [2, 7].

По данным диэлькометрии в диапазоне частот менее 100 кГц обнаружен аномальный рост диэлектрической проницаемости воды, заключающийся в увеличении ε' до ~ 820 единиц при $\nu \approx 2$ кГц и $\tau_D = 2.41 \times 10^{-5}$ [15], т.е. значение ε' не плавно увеличивается по дуге диаграммы зависимости $\varepsilon''(\varepsilon')$, приближаясь к значению ε_s при $\nu \rightarrow 0$, а асимптотически растет, и $\varepsilon'' \rightarrow 0$. Подобное явление можно объяснить накоплением ориентационных дефектов [8] и поляризацией диполей в слое воды, прилегающем к стенкам кварцевой ячейки,

что, по-видимому, приводит к увеличению его электрической емкости. Действительно, из (5) для $\tau_D = -2.41 \times 10^{-5}$ с получим $t \approx -2^\circ\text{C}$, в то время как вода в обычном состоянии при 0°C имеет $\tau_D = 1.78 \times 10^{-11}$ с [5]. Из этого следует, что при наложении переменного электромагнитного поля (2–100 кГц) без электрического контакта с бидистиллятом вода приобретает свойства, характерные для жидкого слоя воды, образующегося на поверхности льда при температуре выше -6.6°C , т.е. видимо, в электрическом поле конденсатора вода приобретает свойства, характерные для воды на границе фазового перехода во льду. Образуется квазижидкая структура с накоплением D- и L-дефектов [8], характеризующая двойным электрическим слоем [3], и похожая по ряду свойств на жидкие кристаллы [16].

В [2, с. 35; 3, с. 110] приведены экспериментальные данные по выпрямлению пластинкой льда толщиной 1 см синусоидального тока частотой от 0.1–2 до ~ 100 Гц, т.е. электрический переход металл (измерительные электроды)–вода (или квазивода)–лед обладает выпрямительным свойством в силу различных значений σ , что характерно для полупроводниковых приборов [1, с. 60]. Переход ведет себя подобно конденсатору с барьерной емкостью, зависящей от сопротивления твердой и жидкой фаз воды. Увеличение сопротивления, например, при понижении температуры, уменьшает частотный диапазон выпрямленных токов [1, с. 102].

Диапазон частот от ~ 100 Гц до 100 кГц является переходным для льда, в котором значения ε' , $\text{tg } \delta$, σ имеют значительные перепады [3, с. 110]. В табл. 4 приведены электродинамические параметры льда при -10°C , рассчитанные по уравнениям (3) и (4) соответственно для частоты 100 кГц и 100 Гц. Качество рассчитанных параметров проверено по показателю преломления n для данных частот. Значение n , рассчитанное через фазовую скорость распространения электромагнитного поля v_ϕ во льду из равенства $n_\nu = c/v_\phi$, где c – скорость света в вакууме, совпадает со значением

Таблица 4. Электродинамические параметры льда при -10°C

$\nu, \text{Гц}$	$\sigma \times 10^8, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	ε_ν	$\alpha \times 10^6, \text{рад/м}$	$\beta \times 10^4, \text{рад/м}$	$Z, \text{Ом}$	$v_\phi \times 10^{-7}, \text{м/с}$	n_ν	ε'	ε''
10^2	0.55	99	1.9	0.21	37.6	3	9.95	98.9	3.1
10^5	17.0	3.17	54.0	37.3	211.6	16.8	1.79	3.20	2.77

Обозначения:

$\alpha = \omega \{ (\mu_a \varepsilon_a / 2) [(1 + \sigma^2 / \omega^2 \varepsilon_a^2)^{1/2} - 1] \}^{1/2}$ – коэффициент затухания (поглощения), $\beta = \omega \{ (\mu_a \varepsilon_a / 2) [(1 + \sigma^2 / \omega^2 \varepsilon_a^2)^{1/2} + 1] \}^{1/2}$ – коэффициент фазы (волновое число), $Z = \omega \mu_a / (\alpha^2 + \beta^2)^{1/2}$ – модуль волнового сопротивления, $v_\phi = \omega / \beta$ – фазовая скорость распространения электромагнитного поля, $\varepsilon' = (\varepsilon_s + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2) / (1 + \omega^2 \tau^2)$ и $\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty \omega \tau) / (1 + \omega \tau)$ – действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости.

Таблица 5. Зависимость электропроводности ($\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$) льда от давления (ГПа)

-23.4°C, [5, с. 108]				[18]	
p	$\sigma \times 10^{10}$	p	$\sigma \times 10^{10}$	p	$\sigma \times 10^{10}$
0.0001	1.00	0.110	1.78	10	0.2
0.0270	1.31	0.16	2.40	12	1.2
0.0746	1.38	0.19	2.96	15–20	10
				130	150

n при расчете по уравнению $n = \epsilon_s^{1/2}$. Рассчитанные по (3), (4), значения σ (табл. 4) согласуются, совпадают с данными [2; 3, с. 110].

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЛЬДА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ОТ АТМОСФЕРНОГО ДО СВЕРХВЫСОКОГО

В [18] приведены экспериментальные данные по электропроводности воды при сверхвысоком давлении, которое получали “ударно-волновым нагружением”. В табл. 5 приведены значения σ из [5, с. 108], полученные при изотермическом сжатии (-23.4°C) при давлении до 0.19 ГПа, и из [18]. По данным [18] при 130 ГПа плотность воды составляет 3.2 г/см^3 , $\sigma = 150 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Столь высокую электропроводность воды в [18] объясняют ее полной диссоциацией при давлении свыше 30 ГПа. Представляется, однако, что причина высокого

значения σ воды при сверхвысоком давлении заключается не в разрушении всех молекул воды, а в более плотной их упаковке с уменьшением молекулярного радиуса. Рассмотрим это явление подробнее.

На рис. 3 приведены зависимости $\lg \sigma$ от p , построенные по данным табл. 5. Стрелками указаны значения давлений, при которых происходят фазовые переходы лед–лед соответствующих форм (римские цифры над графиком), граничащих на диаграмме состояния с жидкой фазой. Кривая I' показывает предполагаемый ход кривой I с учетом температуры переходов. Первый перегиб на кривой I наблюдается при $p \approx 1.24 \text{ ГПа}$ и температуре ниже тройной точки фазового перехода лед VI – лед VII (81.6°C) [5, с. 96]; при $p > 14 \text{ ГПа}$ наблюдается второй перегиб, который коррелирует с температурой сжимаемой воды (~314°C). При дальнейшем увеличении давления зависимость $\lg \sigma(p)$, по-видимому, линейна. По крайней мере, при давлении вплоть до 220 Мбар ($2.2 \times 10^{13} \text{ Па}$), при котором лед VII плавится при 442°C, не обнаружено других тройных точек [5, с. 96]. Экстраполяция верхнего линейного участка кривой I (штриховая линия) к атмосферному давлению дает $\sigma \approx 1.9 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что коррелирует с температурой плавления (~108°C)

При давлении свыше 14 ГПа (верхний линейный участок кривой I) происходит разрушение кластерной структуры воды [19], и все молекулы, видимо, имеют плотную гексагональную упаковку с плотностью упаковки $\pi/3\sqrt{2}$ и координационным числом 12 как наиболее простую с максимальным коэффициентом заполнения пространства. В этом случае радиус молекулы воды можно рассчитать по уравнению [19]

$$\rho = (M/4\sqrt{2}N_A d)^{1/3}, \quad (6)$$

где M – молекулярная масса воды. При плотности 3.2 г/см^3 и давлении 130 ГПа молярный объем составит $5.63 \text{ см}^3/\text{моль}$. При ковалентном радиусе атома кислорода 58.7 пм [20] по уравнению (6) получим $\rho = 118.2 \text{ пм}$, ковалентный радиус атома водорода $r(\text{H}) = 15.3 \text{ пм}$, расстояние $r(\text{O}-\text{H}) = 74.0 \text{ пм}$, валентный угол 82.9° [20, 21]. Коэффициент изотермического сжатия $\beta_r(V_0 - V_p)/V_p p$, где V_0 – молярный объем при атмосферном давлении. Отсюда при 130 ГПа получим $\beta_r \approx 5.3 \times 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$. Это значение β_r находится в интервале от 1.65×10^{-12} (ось a) до $3.3 \times 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ (ось c) для графита [8, с. 93]. Потеря оптической прозрачности воды при давлении свыше 30 ГПа (точка A на рис. 3), плотность массы и электропроводность, близкие к соответствующим параметрам природного кристалла графита [8, с. 441], указывают на то, что вода при ~130 ГПа приближается по свойствам к границе полупроводников с металлами с участием элек-

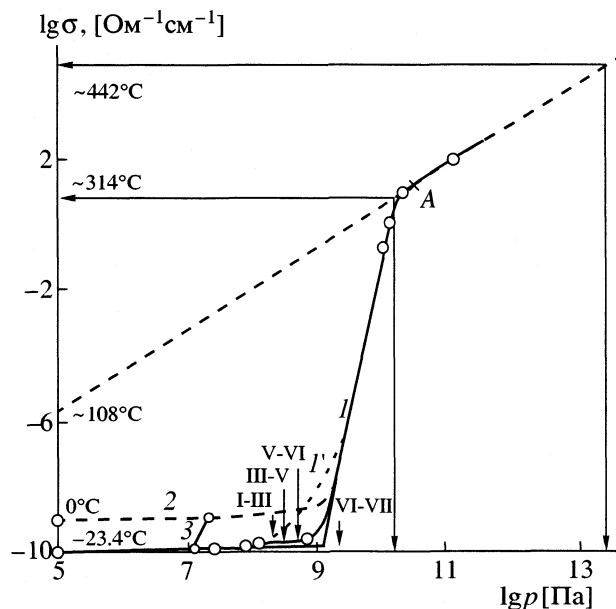


Рис. 3. Зависимости электропроводности льда от давления (I); I' – зависимость $\sigma(p)$ с учетом температуры фазовых переходов лед–лед, 2 – зависимость $\sigma(p)$ при 0°C, 3 – зависимость $\sigma(p)$ для льда в антарктическом ледовом панцире на станции Бёрд.

тронов в переносе тока. В физике твердого тела кривая типа графика *I* на рис. 3 демонстрирует наличие энергетической щели у полупроводников [21, с. 78], которая преодолевается носителями заряда при пороговых значениях напряжения электрического поля или, как в данном случае, внешнего сжатия.

На рис. 3 график *I* коррелирует с распределением температуры по глубине ледового панциря на антарктической станции Бёрд [3, с. 192]. От поверхности панциря до глубины, соответствующей давлению 1.2×10^7 Па, температура льда не меняется и равна среднегодовой температуре на поверхности (-28°C). На глубине 2164 м (толщина панциря) при $\approx 1.98 \times 10^7$ Па температура льда $\sim 0^\circ\text{C}$. В [3] плавное повышение температуры по глубине ледового панциря объясняют геотермальными процессами. Однако из данных рис. 3 следует, что при увеличении давления возможно существование жидкой фазы около 0°C вплоть до давления 6.3×10^8 Па, при котором происходит фазовый переход лед V–лед VI. Формирование прозрачного льда из снега с ростом давления происходит с выделением кристаллизационного тепла (фазовый переход I рода).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тугов Н.М., Глебов Б.А., Чарыков Н.А. Полупроводниковые приборы. М.: Энергоатомиздат, 1990.
2. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998.
3. Маэно Н. Наука о льде / Пер. с япон. М.: Мир, 1988.
4. Вода в дисперсных системах / Под ред. Б.В. Дерягина. М.: Химия, 1989. 288 с.
5. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоздат, 1975.
6. Богородский В.В., Гаврило В.П. Лед. Физические свойства. Современные методы гляциологии. Л.: Гидрометеоздат, 1980.
7. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1987.
8. Физические величины. Спр. / Под ред. И.С. Григорьева, У.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
9. Шавлов А.В. // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 3. С. 511.
10. Добош Д. Электрохимические константы / Спр. М.: Мир, 1980.
11. Сколунов А.В., Томилов А.П. // Электрохимия. 1992. Т. 27. № 6. С. 887.
12. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986.
13. Математический анализ в вопросах и задачах / В.Ф. Бутузов. М.: Высш. школа, 1988.
14. Сколунов А.В. // Хим. волокна. 1997. № 6. С. 25.
15. Демиденко Н.М. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1107.
16. Липсон А.Г., Кузнецов В.А. // Там же. 1996. Т. 70. № 9. С. 1718.
17. Красюк Н.П., Дымович Н.Д. Электродинамика и распространение радиоволн. М.: Высш. школа, 1974.
18. Якушев В.В., Постнов В.И., Фортвов В.Е., Якушева Т.М. // ЖЭТФ. 2000. Т. 117. № 4. С. 710.
19. Сколунов А.В. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 9. С. 74.
20. Сколунов А.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1598.
21. Каганов М.И., Лифшиц И.М. Квазичастицы. Идеи и принципы квантовой физики твердого тела. М.: Наука, 1989.

УДК 541.11

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДА
В СПЛАВАХ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И КИСЛОРОДА

© 2002 г. Р. Ф. Балабаева*, И. А. Васильева**

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

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

Поступила в редакцию 27.12.2001 г.

С использованием экспериментальных значений $\Delta H_{\text{O}}^{\text{изб}}$ и $\Delta S_{\text{O}}^{\text{изб}}$ для твердых растворов кислорода в металлах рассчитаны параметры взаимодействия кислорода с решетками титана и циркония ($\epsilon_{\text{O}}^{\text{M}}$), легированных малыми примесями переходных металлов М, коэффициенты активности кислорода $\gamma_{\text{O}}^{\text{M}}$, значения $\Delta \bar{H}_{\text{O}}$, $\Delta \bar{S}_{\text{O}}$, энтальпийные ($\eta_{\text{O}}^{\text{M}}$) и энтропийные ($\sigma_{\text{O}}^{\text{M}}$) параметры взаимодействия сплавов типа $\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_x$ и $\text{Zr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_x$ ($y = 0.01$ и 0.02 ; $x = 0.01$ и 0.02) в интервале 1100–1300 К.

Для создания новых сплавов, устойчивых к воздействию агрессивных сред и способных сохранять высокую механическую прочность в условиях повреждающего действия кислорода при высоких температурах, необходимо знать термодинамические функции процессов растворения в них кислорода. Активности кислорода могут быть определены экспериментально или с помощью различных модельных представлений. Поскольку экспериментальное термодинамическое исследование подобных систем является очень сложной задачей, представляет интерес определение этих величин с помощью различных модельных представлений и минимального числа экспериментальных данных.

Ранее [1] нами экспериментально были определены активности кислорода в чистом ванадии и его сплавах с другими металлами. Было найдено, что для сплавов, содержащих 1–5% кислорода и 1–2% легирующего металла, характер зависимости активности кислорода от состава хорошо описывается статистико-термодинамической моделью твердого раствора в квазихимическом приближении, предложенной Вагнером [2] и усовершенствованной в работе Люписа и Эллиота [3]. Ранее [4–8] нами была использована модель Вагнера для расчета парциальных термодинамических функций кислорода и водорода в сплавах V и Nb с малым содержанием переходных металлов и кислорода и в сплавах Nb, Zr, Ti, V и Hf с малым содержанием переходных металлов и водорода.

Цель данной работы – определение параметров взаимодействия кислорода $\epsilon_{\text{O}}^{\text{M}}$ для сплавов титан–переходный металл и оценка отсутствующих в литературе парциальных термодинамических функций реакций растворения кислорода в спла-

вах титана и циркония с переходными металлами в интервале 1100–1300 К. Пользуясь подходом, развитым в работах [2, 3], параметры взаимодействия кислорода в сплавах титан–переходный металл можно определить из соотношения

$$\epsilon_{\text{O}}^{\text{M}} = \ln \gamma_{\text{O}}^{\text{M}} - \ln \gamma_{\text{O}}^{\text{Ti}}. \quad (1)$$

За стандартное состояние газообразного кислорода принято $p = 1$ атм, а за стандартное состояние кислорода в растворенном металле – состояние бесконечно разбавленного раствора. Значения $\gamma_{\text{O}}^{\text{M}}$ и $\gamma_{\text{O}}^{\text{Ti}}$ рассчитаны с использованием данных [9].

Таким образом были определены значения $\epsilon_{\text{O}}^{\text{M}}$ для Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, γ -Fe, в интервале 1100–1300 К, приведенные в таблице. Для других металлов из-за отсутствия экспериментальных данных значения $\epsilon_{\text{O}}^{\text{M}}$ были определены с помощью корреляции подобно тому, как это было сделано в работе [4]. Затем с использованием соотношения (1) для этих металлов были рассчитаны $\ln \gamma_{\text{O}}^{\text{M}}$.

Для определения $\Delta G_{\text{O}}^{\text{изб}}$ реакций растворения кислорода в сплавах $\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_x$ использовали соотношение

$$\Delta G_{\text{O}}^{\text{изб}}/RT = \ln \gamma_{\text{O}}^{\text{сп}} = (1-y) \ln \gamma_{\text{O}}^{\text{Ti}} + y \ln \gamma_{\text{O}}^{\text{M}},$$

справедливое, как было показано с помощью экспериментальных данных в [1], в области малых значений y (1–2%) и соответствующее однородному распределению кислорода по междоузлиям кристаллической решетки сплава. Значения $\overline{\Delta G}_{\text{O}} = \Delta G^{\text{изб}} + RT \ln x$, ΔH и ΔS сплавов типа $\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_x$

Значения ϵ_0^M (1200 К), $\Delta\bar{H}_0$, $\Delta\bar{S}_0$, η_0^M и σ_0^M твердых растворов $Ti_{0.98}M_{0.02}O_{0.01}$ и $Zr_{0.98}M_{0.02}O_{0.01}$ в интервале 1100–1300 К

M	ϵ_0^M	$-\Delta\bar{H}_0$, кДж/г-ат	$-\Delta\bar{S}_0$, кДж/(г-ат К)	η_0^M , кДж/г-ат	σ_0^M , кДж/(г-ат К)
$Ti_{0.98}M_{0.02}O_{0.01}$					
Zr	-6.9	561.8	54.4	-58.9	8.2
Hf	-0.8	560.2	54.1	8.3	13.4
V	14.8	559.2	54.9	137.9	-8.3
Nb	17.9	557.1	54.6	174.2	-3.5
Ta	18.2	557.1	54.6	177.7	-2.9
Cr	30.7	553.5	53.8	338.2	26.7
γ -Fe	37.9	552.9	54.4	404.8	22.0
Mn	31.0	554.0	54.3	332.3	19.3
Y	-20.1	564.8	54.7	-183.7	14.1
Mo	28.8	554.6	54.4	277.1	-8.8
W	37.4	553.4	54.8	350.7	-18.9
$Zr_{0.98}M_{0.02}O_{0.01}$					
Ti	6.9	618.2	46.6	58.9	-8.2
Hf	6.1	618.3	46.4	52.0	-6.8
V	21.7	615.3	46.5	196.8	-16.5
Nb	24.8	614.7	46.6	233.1	-11.7
Ta	25.1	614.7	46.6	236.6	-11.1
Cr	37.6	611.7	46.2	397.1	18.6
γ -Fe	44.8	609.9	45.9	463.7	13.8
Mn	37.9	611.8	46.3	391.2	11.1
Y	-13.2	621.8	46.2	-124.3	6.6
Mo	35.7	612.3	46.4	336.5	-16.4
W	44.3	610.5	46.4	423.7	-16.0

Примечание. Для Mn, Y, Mo и W значения ϵ_0^M оценены с помощью корреляции.

были рассчитаны для мольной доли растворенного кислорода $x = 0.01$ и 0.02 и $y = 0.01$ и 0.02 в интервале 1100–1300 К. Полученные значения для $Ti_{0.98}M_{0.02}O_{0.01}$ приведены в таблице.

Парциальные избыточные энтальпия и энтропия растворенного вещества могут быть представлены в виде:

$$\Delta\bar{H}_2^{изб} = \Delta H_2^{изб\infty} + \eta_2^{(2)} x_2 + \dots,$$

$$\Delta\bar{S}_2^{изб} = \Delta S_2^{изб\infty} + \sigma_2^{(2)} x_2 + \dots,$$

где $\eta_2^{(2)}$ и $\sigma_2^{(2)}$ – энтальпийные и энтропийные параметры взаимодействия соответственно. Для сплавов типа $Ti_{1-y}M_yO_x$ эти параметры обозначаются η_0^M и σ_0^M . Взаимосвязь между ними задается уравнениями:

$$\epsilon_0^M = \eta_0^M/RT - \sigma_0^M/R. \quad (2)$$

С использованием соотношения (2) методом наименьших квадратов для пяти температур интервала 1100–1300 К были определены значения η_0^M и σ_0^M , также приведенные в таблице.

Аналогично были рассчитаны параметры взаимодействия ϵ_0^M , $\Delta\bar{G}_0$, $\Delta\bar{H}_0$, $\Delta\bar{S}_0$, η_0^M и σ_0^M сплавов $Zr_{1-y}M_yO_x$ (для $y = 0.01$ и 0.02 ; $x = 0.01$ и 0.02) в интервале 1100–1300 К. Подобные твердые растворы также экспериментально не исследовались. В таблице приведены полученные значения для $Zr_{0.98}M_{0.02}O_{0.01}$.

На основании полученных значений $\Delta\bar{G}_0$ для сплавов $Zr_{1-y}M_yO_x$ в интервале 1100–1300 К был сделан вывод о том, что легирование Fe, W, Mn, Cr, Mo, Nb, V, Ti и Hf вызывает увеличение значений $\Delta\bar{G}_0$ сплавов по сравнению с $\Delta\bar{G}_0$ для твердых растворов $Zr_{1-x}O_x$, т.е. улучшает противокоррозийные свойства материала. Добавление этих же металлов, за исключением Hf, также улучшает противокоррозийные свойства сплавов $Ti_{1-y}M_yO_x$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева И.А., Оценко А.П. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 1042.
2. Wagner C. Thermodynamics of alloys. N. Y.: Mass. Addison-Wesley, 1962.
3. Lupis C., Elliot J. // Acta Metal. 1966. V. 14. № 4. P. 529.
4. Балабаева Р.Ф., Васильева И.А., Оценко А.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 248.
5. Балабаева Р.Ф., Васильева И.А., Сухушина И.С. // Там же. 1992. Т. 66. № 3. С. 803.
6. Балабаева Р.Ф., Васильева И.А., Щербакова А.Н., Алексеев И.В. // Там же. 1994. Т. 68. № 9. С. 1550.
7. Балабаева Р.Ф., Васильева И.А., Грошева С.Б. // Там же. 1996. Т. 70. № 12. С. 2277.
8. Балабаева Р.Ф., Васильева И.А., Сухушина И.С., Алексеев И.В. // Там же. 1999. Т. 73. № 8. С. 1345.
9. Fromm E., Horz G. // Intern. Metals Rev. 1980. № 5/6. P. 276.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 66.097.3

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА АКТИВНОСТЬ
ГОПКАЛИТА В РАЗЛОЖЕНИИ ОЗОНА© 2002 г. А. В. Завадский**, С. Г. Киреев*, В. М. Мухин*, С. Н. Ткаченко***,
В. В. Чебыкин*, В. Н. Клушин**, Д. Э. Тепляков**

*ФГУП ЭНПО “Неорганика”, г. Электросталь Московской области

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

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

Поступила в редакцию 31.01.2002 г.

Исследовано влияние термообработки на активность гопкалита в разложении озона, а также его удельную поверхность и структурно-фазовый состав. Обнаружено симбатное уменьшение активности и удельной поверхности при увеличении температуры прокалики с 300 до 700°C. Показано, что фазовый переход $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ в гопкалите происходит при 500°C. Сделаны предположения о взаимосвязи изученных физико-химических свойств.

Гопкалит (70% MnO_2 , 15% CuO и 15% бентонитовой глины), зарекомендовавший себя как один из лучших катализаторов окисления оксида углерода в мягких условиях [1], нашел широкое применение в качестве деструктора озона [2]. Кинетика разложения озона на гопкалите изучена достаточно хорошо: показано, что реакция имеет первый порядок по субстрату [3], а ее скорость зависит от внешней поверхности катализатора [4]. Однако к настоящему времени все еще недостаточно экспериментальных данных для конкретных выводов о взаимосвязи активности катализатора со свойствами поверхности, изменения которых обусловлены воздействием высоких температур. Изучению влияния температуры термообработки на каталитическую активность гопкалита и посвящена настоящая работа.

В качестве объекта исследования использовали гопкалит ГФГ [5], предварительно прокаленный при температурах от 300 до 700°C в течение двух часов. Измерение каталитической активности образцов, которую характеризовали коэффициентом разложения озона γ , рассчитываемым по формуле Лунина–Поповича–Ткаченко [6], проводили по методике, подробно описанной в [7]. Удельную поверхность ($s_{\text{уд}}$) определяли методом тепловой десорбции азота. Рентгеновские исследования проводили при температуре ~20°C на дифрактометре ДРОН-3М в отфильтрованном медном излучении. Количественное определение дисперсности размеров области когерентного рассеяния (D) проводили методом, основанном на анализе интегральной ширины дифракционных линий. В качестве аналитических рефлексов выбраны наиболее сильные отражения с межплоскостными расстояниями $d = 2.42 \text{ \AA}$ для MnO_2 и 2.72 \AA для Mn_2O_3 . Результаты приведены в таблице.

Увеличение температуры прокалики с 300 до 400°C практически не влияет на каталитическую активность гопкалита в разложении озона; последняя начинает заметно снижаться после термообработки при 500°C (в 1.9 раз), а после прокалики при 700°C – уменьшается уже в 13 раз. Рассмотрение результатов рентгеновских измерений позволяет объяснить одинаковую активность образцов 1 и 2, а также ее снижение для образца 3. Дифрактограммы первых двух образцов характеризуются наличием четырех размытых дифракционных максимумов, отвечающих разупорядоченной фазе в MnO_2 . Кроме того, наблюдается узкий интенсивный рефлекс с $d = 3.33 \text{ \AA}$, соответствующий $\alpha\text{-SiO}_2$, который в количестве 40–72% входит в состав бентонитовой глины [8]. Для образцов 1 и 2 характерна высокая дисперсность и дефектность кристаллической структуры. Повышение температуры прокалики с 300 до 400°C приводит к некоторому упорядочению структуры MnO_2 , раз-

Влияние термообработки на каталитическую активность, удельную поверхность и структурно-фазовый состав гопкалита

№	$t, ^\circ\text{C}$	$\gamma \times 10^4$	$s_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$D_{\text{MnO}_2}, \text{ нм}$	$D_{\text{Mn}_2\text{O}_3}, \text{ нм}$
1	300	1.04	151	6	–
2	400	1.02	118	7.5	–
3	500	0.55	67.4	–	30
4	600	0.24	18	–	45
5	700	0.08	8.8	–	50

Примечание. В составе всех образцов $\alpha\text{-SiO}_2$ и рентгеноаморфная фаза; в образцах 1, 2 – MnO_2 , в остальных – Mn_2O_3 .

меры области когерентного рассеяния которой возрастают с 6 до 7.5 нм. Однако, это не сказывается на активности, а снижение удельной поверхности в 1.3 раза может служить подтверждением того факта, что разложение озона протекает, в основном, на внешней поверхности катализатора.

Повышение температуры прокалики до 500°C и выше приводит к существенному изменению фазового состава. На дифрактограммах отчетливо наблюдаются рефлексы фазы Mn_2O_3 . Также обнаружено присутствие дифракционных линий с очень слабой интенсивностью, принадлежащих неидентифицированным примесным фазам. Фазовый состав образцов 3–5 не изменяется, однако наблюдается изменение характеристик тонкой кристаллической структуры: уменьшается ее дефектность, о чем свидетельствует увеличение размеров области когерентного рассеяния с 30 до 50 нм. Снижение уровня фона говорит об уменьшении количества аморфной фазы. Также уменьшается количество α - SiO_2 .

Таким образом, одинаковую активность образцов 1 и 2 можно объяснить идентичностью их фазового состава. Снижение активности для образца 3 может быть обусловлено фазовым переходом $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$, поскольку полуторный оксид марганца менее активен в разложении озона [9], а диоксид марганца является основным компонентом гопкалита.

После прокаливания при температурах 500–700°C активность и удельная поверхность гопкалита симбатно уменьшаются. Поскольку разложение озона происходит, главным образом, на внешней поверхности катализатора, то уменьшение $s_{уд}$ не может быть причиной наблюдаемого снижения γ . Известно, что для гопкалитовых катализаторов кристаллизация $CuMn_2O_4$ шпинели является полной при 550°C и при этом температура максимума соответствующего экзотермического пика по данным дифференциального термического анализа составляет ~500°C [10]. Это также может служить причиной более низкой активности для образца 3. Ее дальнейшее уменьшение при повышении температуры термообработки вызвано прогрессирующим спеканием частиц катализатора, результатом которого является изменение не только структурных свойств катализатора ($s_{уд}$), но и поверхностных. К таковым можно отнести: поверхностный кислород, активный (доступный) кислород, поверхностные ОН-группы. Их значимость в каталитическом окислении оксида углерода на гопкалите неоднократно под-

черкивалась [11–13]. В свете полученных результатов можно предположить, что указанные поверхностные свойства играют заметную роль и в случае разложения озона на гопкалите.

Следует отметить, что согласно литературным данным температура фазового перехода $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ составляет 530–565°C [14]. Можно предположить, что снижение температуры фазового перехода для диоксида марганца в составе гопкалита обусловлено наличием оксида меди и бентонитовой глины.

Таким образом, повышение температуры термообработки гопкалита ГФГ с 300 до 700°C приводит к уменьшению его активности в разложении озона в результате превращения MnO_2 в Mn_2O_3 , а также изменения поверхностных свойств полуторного оксида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киреев С.Г., Мухин В.М. // Материалы IV Всероссийского симпозиума. М. 1998. С. 102.
2. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. С. 427.
3. Демидюк В.И., Ткаченко С.Н., Попович М.П., и др. // Журн. физ. химии, 1996. Т. 70. № 10. С. 1789.
4. Попович М.П., Смирнова Н.Н., Сабитова Л.В. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 2. С. 167.
5. Киреев С.Г., Мухин В.М. // Теоретические основы сорбционных процессов. Материалы III Национального симпозиума. М., 1997. С. 62.
6. Ткаченко С.Н., Голосман Е.З., Лунин В.В. // Катализ в промышленности. 2001. № 2. С. 52.
7. Попович М.П. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. № 5. С. 427.
8. Киреев С.Г., Мухин В.М., Чебыкин В.В. // Сб. материалов IX Международной конференции по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии "Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции". М., 2001. С. 225.
9. Ellis W.D., Tometz P.V. // Atmospheric Environment Pergamon Press. 1972. V. 6. P. 707.
10. Veprek S., Cocks D.L., Kehl S. et al. // J. Catal. 1986. № 100. P. 250.
11. Kobayashi M., Matsumoto H. // Ibid. 1972. № 27. P. 100.
12. Hasegawa S., Yasuda K., Mase T. et al. // Ibid. 1977. № 46. P. 125.
13. Kanungo S.B. // Ibid. 1979. № 58. P. 419.
14. Завадский А.В., Ткаченко С.Н., Киреев С.Г. и др. // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 6. С. 379.

УДК 541.11

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИОДИДА ТУЛИЯ (III)

© 2002 г. С. А. Лежава*, А. С. Монаенкова**, В. Ф. Горюшкин*

*Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк

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

Поступила в редакцию 01.02.2002 г.

Калориметрическим методом определена энтальпия растворения кристаллического $TmI_3(k)$ в воде и 0.001 н растворе хлороводородной кислоты. Рассчитана энтальпия образования: $\Delta_f H^\circ(TmI_3, k, 298.15 K) = -620.4 \pm 2.5$ кДж/моль.

Количество работ, в которых приводится значение энтальпии образования иодида тулия (III) или необходимые для ее расчета термодинамические данные, ограничено, а сами величины (в кДж/моль) противоречивы: -576.6 [1], -601.7 [2], -605 [3], -689.1 ± 21 [4]. Энтальпия образования $TmI_3(k)$ в [1] получена на базе калориметрических измерений энтальпий растворения металла и иодида в хлороводородной кислоте. При этом образец соли содержал лишь 80.0% основного вещества и значительное количество примесей трихлорида. Значения, принятые в [2, 3], получены из термодинамических циклов, расчеты по которым включают не только экспериментальные, но и оцененные величины. В [4] энтальпия образования TmI_3 оценивалась приближенным методом. Таким образом, прецизионное определение энтальпии образования TmI_3 с использованием высокочистых образцов является актуальным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Энтальпию образования TmI_3 рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(TmI_3, k, 298.15 K) = & \\ = \Delta_f H^\circ(Tm^{3+}, p-p, \infty H_2O, 298.15 K) + & \\ + 3\Delta_f H^\circ(I, p-p, \infty H_2O, 298.15 K) - & \\ - \Delta_{sol} H^\circ(TmI_3, k \rightarrow \infty H_2O, 298.15 K). & \end{aligned} \quad (1)$$

Величина (в кДж/моль) $\Delta_f H^\circ(Tm^{3+}, p-p, \infty H_2O, 298.15 K) = -713.6 \pm 1.2$ определена нами в [5], а $\Delta_f H^\circ(I, p-p, \infty H_2O, 298.15 K) = -56.78 \pm 0.05$ известна [6] с высокой точностью. Значение $\Delta_{sol} H^\circ(TmI_3, k \rightarrow \infty H_2O, 298.15 K)$ найдено по результатам экспериментов, выполненных в настоящей работе.

Опыты (11 измерений в двух сериях) проводили при 298.15 К на высокочувствительном герметичном качающемся калориметре с изотермичес-

кой оболочкой. В первой серии экспериментов вещество растворяли в воде (бидистиллат с удельной электропроводностью $6 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), а во второй – в подкисленном растворе (0.001 н HCl), в условиях предотвращения гидролиза. Устройство калориметра и принципы методики описаны в [7, 8].

Иодид тулия (III) синтезировали иодированием металла параами иода в двухсекционном кварцевом реакторе [9]. Использовали кристаллический иод “ос.ч.” и тулий ТуМ-1 (чистота по заводскому сертификату 99.82%), с целью дополнительной очистки возогнанный в вакуумированном кварцевом сосуде при 1400 К. Температуру секции с иодом поддерживали равной ≈ 490 К, а температуру секции с металлом повышали в течение 150 ч до 1100 К. Полученный иодид очищали вакуумной дистилляцией при 1370 К и 0.5 Па.

Синтезированный препарат анализировали на содержание тулия методом комплексонометрического титрования с трилоном Б и на содержание иода гравиметрией (весовая форма AgI). В результате анализов найдено (мас. %): Tm – 30.74 ± 0.08 (теоретич. 30.73), I – 69.23 ± 0.33 (теоретич. 69.27).

Все действия с TmI_3 осуществляли в сухом боксе. До времени опытов соль хранили в вакуумированной ампуле со светонепроницаемой оболочкой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты опытов по определению энтальпии растворения $TmI_3(k)$ в воде и растворах HCl представлены в таблице.

Составы растворов, образующихся в калориметрических опытах, были различными, однако, статистический корреляционный анализ данных таблицы показывает, что в пределах имеющихся концентраций растворов отсутствует статистически значимая (для вероятности $P = 0.95$) связь между энтальпией растворения и концентрацией. Данные по энтальпиям растворения, полученные в двух сериях опытов, составляют единую об-

Результаты измерений энтальпии растворения иодида тулия (III), кДж/моль (Q – тепловой эффект, измеренный в опыте)

№	$n(\text{TmI}_3) \times 10^4$, моль	$n(\text{H}_2\text{O})$, моль/моль TmI_3	Q , Дж	$-\Delta_{\text{sol}}H^0$ (TmI_3 , к)	$-\Delta H^0$ ($T \rightarrow 298.15 \text{ K}$)	$-\Delta H_{\text{д-х}}^0$	$-\Delta_{\text{sol}}H^0$ (TmI_3 , к $\rightarrow \infty$ H_2O , 298.15 K)
в воде							
1	4.4832	9905	118.38	264.06	0.31	1.85	266.22
2	3.7575	11818	97.25	258.81	0.31	1.76	260.88
3	3.2135	13815	85.48	265.92	0.25	1.67	267.84
4	2.2302	19912	58.11	260.56	0.24	1.38	262.18
5	2.1912	20656	56.64	258.47	0.23	1.38	260.08
6	2.0575	21594	52.95	257.49	0.22	1.36	259.07
7	1.2726	34893	33.36	262.13	0.20	1.15	263.48
в 0.001 н растворе HCl							
1	3.7864	11728	100.71	265.98	0.29	1.76	268.03
2	3.0470	14574	79.98	262.47	0.25	1.63	264.35
3	1.6059	27651	42.43	264.19	0.22	1.27	265.68
4	1.5599	28467	23.36	262.13	0.19	1.26	260.90

ласть рассеяния, что свидетельствует о незначительном влиянии процессов гидролиза на энтальпию разведения.

В таблице приведены также значения энтальпий растворения $\text{TmI}_3(\text{к})$ с образованием бесконечно разбавленного раствора при 298.15 К. Для их вычисления к измеренным в опытах значениям $\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{TmI}_3, \text{к})$ вводили поправки: $\Delta H_{\text{д-х}}^0$ – на переход к бесконечному разведению, рассчитываемые по уравнению Дебая–Хюккеля во втором приближении, вытекающему из электростатической теории растворов электролитов, и $\Delta H^0(T \rightarrow 298.15 \text{ K})$ – на отклонение температуры опытов от 298.15 К.

Суммарная погрешность полученного среднего значения $\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{TmI}_3, \text{к} \rightarrow \infty \text{ H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -263.52 \pm 2.12$ кДж/моль оценена нами с учетом воспроизводимости результатов опытов (± 2.11 кДж/моль для $P = 0.95$ и $f = 10$) и погрешности поправок $\Delta H_{\text{д-х}}^0$, которая согласно выполненным расчетам, не превышала ± 0.2 кДж/моль (10% отн.).

На основании измеренной величины $\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{TmI}_3, \text{к} \rightarrow \infty \text{ H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$ и при использовании приведенных выше значений $\Delta_f H^0(\text{Tm}^{3+}, \text{р-р}, \infty \text{ H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_f H^0(\text{I}^-, \text{р-р}, \infty \text{ H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$ по уравнению (1) рассчитывали стандартную энтальпию образования кристаллического иодида тулия (III): $\Delta_f H^0(\text{TmI}_3, \text{к}, 298.15 \text{ K}) = -620.4 \pm 2.5$ кДж/моль. Указанную погрешность вычисляли как корень

квадратный из суммы квадратов погрешностей всех величин, входящих в расчет.

Полученное нами с использованием высокочистых образцов $\text{TmI}_3(\text{к})$ и прецизионной калориметрической аппаратуры значение стандартной энтальпии образования мы рекомендуем использовать в термодимических расчетах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bommer H., Hohmann E. // Z. anorg. allgem. chem. 1941. В. 248. S. 373.
2. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al. // Natl. Bur. Std. U.S. 1973. Tech. Note 270–277.
3. Morss L.R. The Chemistry of the Actinide Elements / Ed. by J.J. Katz et al. N.Y. etc.: Chapman and Hall, 1986. P. 1278–1360.
4. Hirayama C., Castle P.M., Liebermann R.W. et al. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 2804.
5. Лежава С.А., Монаенкова А.С., Горюшкин В.Ф. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1999. № 8. С. 3.
6. CODATA Key Values for Thermodynamics. Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. Washington; L.: Hemisphere Publ. Co., 1989. 285 p.
7. Воробьев А.Ф., Бройер А.Ф., Скуратов С.М. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 4. С. 922.
8. Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Паилова Е.Б. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.
9. Горюшкин В.Ф., Пошевнева А.И., Винокурова Н.Г. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 4. С. 1536.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНОСИЛИКАТА КАЛИЯ

© 2002 г. Н. В. Карякин, Г. Н. Черноруков, А. С. Бондарева, В. Е. Кортиков

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

e-mail: egor@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 19.02.2002 г.

Методом реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования кристаллического $\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 298.15 К. С использованием метода адиабатической вакуумной калориметрии изучена температурная зависимость его теплоемкости в интервале от 6 до 300 К. По полученным результатам рассчитаны стандартные энтропия и функция Гиббса образования изученного соединения при 298.15 К.

Представители минеральной группы уранофана общей формулы $\text{M}^k[\text{HSiUO}_6]_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Pb}$) представляют научный и практический интерес с точки зрения использования их в качестве универсальных форм связывания урана природного и техногенного происхождения. Наиболее изученным из них является ураносиликат калия ($\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$). В [1–7] рассматриваются вопросы синтеза, строения, термической и химической устойчивости данного соединения. В то же время, публикации, посвященные термодинамическим свойствам $\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в литературе отсутствуют. Данная работа посвящена результатам определения стандартной энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) при 298.15 К кристаллического $\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также результатам изучения зависимости его изобарной теплоемкости (C_p) в интервале от 6 до 300 К.

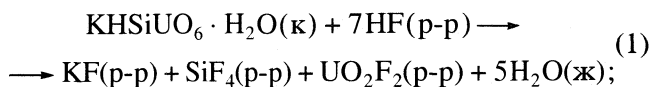
Синтез и исследование ураносиликата калия методами химического анализа, рентгенографии, ИК-спектроскопии и термографии подробно описаны в [7] (содержание основного вещества в исследуемом образце составляло не менее 98.8 мас. %). Энтальпии химических реакций определяли в адиабатическом калориметре конструкции С.М. Скуратова, принципы работы которого подробно изложены в [8]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего, объемом 5 см³, в который помещали навески исследуемых веществ, и внешнего, объемом 15 см³, с раствором фтористоводородной кислоты (13 см³). Смешивание реагентов осуществляли путем выбивания дна внутреннего сосуда при помощи бойка. Тефлоновую ампулу помещали в тонкостенный медный цилиндр, на внешней поверхности которого расположены нагреватель ($R = 40 \text{ Ом}$) и шесть спаев медьконстантановых термобатарей. Другие шесть спаев размещены на внутренней поверхности медного ста-

кана с крышкой, помещаемого в адиабатическую оболочку – сосуд, наполненный водой и снабженный нагревателем и мешалкой. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления и цифровым вольтметром Ш-1516, включенным в мостовую схему. Погрешность определения изменения температуры составляла $\pm 1 \times 10^{-3} \text{ К}$.

В каждом опыте находили энергетический эквивалент калориметра, используя стандартную схему измерения работы электрического тока. Время измеряли с точностью до 0.1 с, что составляло менее 0.02% от периода пропускания тока (600 с). Падение напряжения на нагревателе калориметрической ампулы и эталонной катушке сопротивления ($R = 10 \text{ Ом}$) определяли с погрешностью 0.055%. Ошибка определения массы вещества $< 0.01\%$.

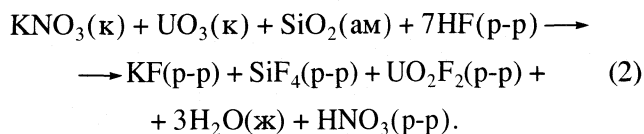
Для оценки случайной погрешности измерений определяли стандартную энтальпию растворения KCl (марки “ос.ч.”) в бидистиллированной воде при 298.15 К (0.278 моль KCl в 1000 г H₂O). Среднее значение из результатов 11 опытов составило $17.49 \pm 0.10 \text{ кДж/моль}$ (соответствующее литературное значение равно $17.58 \pm 0.34 \text{ кДж/моль}$ [9]). Суммарная относительная погрешность, зависящая от величины тепловыделения, а также чистоты и однородности исследуемых образцов, не превышала 1.5%. Погрешности приведенных в работе величин $\Delta_f H^\circ(298)$ выражены доверительным интервалом с вероятностью 95%. При расчетах учитывали также погрешности определения энергетического эквивалента калориметрической системы. Суммарную погрешность расчета стандартной энтальпии образования изученного соединения определяли с учетом закона сложения ошибок.

Для расчета стандартной энтальпии образования ураносиликата калия выбрана следующая термодимическая схема. При 298.15 К определяли энтальпию реакции кристаллического $\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с водным раствором фтористоводородной кислоты:



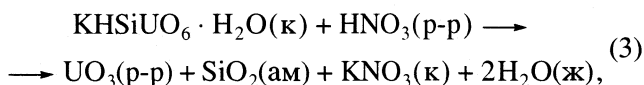
соотношение реагентов – 1 моль $\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /173 моль HF /533 моль H_2O . Средний результат из пяти параллельных измерений (–248.17, –251.01, –251.38, –250.84, –248.34 кДж/моль) составил $\Delta_r H_1^\circ(298) = -249.95 \pm 1.94$ кДж/моль.

При тех же условиях определяли энтальпию реакции стехиометрической смеси кристаллических нитрата калия, “ч.д.а.” оксида урана (VI) (“х.ч.”) и аморфного мелкодисперсного оксида кремния (“х.ч.”) с водным раствором фтористоводородной кислоты:



Средний результат из пяти параллельных измерений (–222.03, –225.38, –225.05, –222.36, –224.67 кДж/моль) составил $\Delta_r H_2^\circ(298) = -223.90 \pm 1.96$ кДж/моль.

Вычитание (2) из (1) приводит к схеме следующего процесса:



стандартная энтальпия которого по закону Гесса равна $\Delta_r H_3^\circ(298) = \Delta_r H_1^\circ(298) - \Delta_r H_2^\circ(298) = -26.05 \pm 2.76$ кДж/моль. По этой величине и известным стандартным энтальпиям образования кристаллических UO_3 (–1228.3 ± 3.0 кДж/моль [10]), KNO_3 (–494.6 ± 0.5 кДж/моль [9]), аморфного мелкодисперсного SiO_2 (–896.84 ± 1.51 кДж/моль [11]),

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости C_p кристаллического ураносиликата калия, Дж/(моль К)

T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p
5.88	0.1538	18.76	6.193	69.11	73.14	178.55	169.0
6.71	0.2225	19.22	6.746	71.51	76.09	184.32	172.9
7.55	0.3257	19.69	7.211	73.90	79.05	190.06	176.3
8.15	0.3961	20.13	7.689	76.30	81.84	195.79	179.8
8.72	0.5041	21.24	8.991	78.70	84.77	201.53	183.2
9.26	0.5842	23.34	11.46	81.09	87.25	207.26	186.5
9.78	0.7065	25.46	13.94	83.24	89.69	212.99	190.0
10.30	0.8079	27.63	16.77	85.21	91.79	218.71	193.4
10.81	0.9560	29.45	19.14	87.73	94.47	224.42	196.6
11.32	1.076	31.25	21.67	90.09	96.72	230.12	199.8
11.81	1.266	33.27	24.26	94.17	101.0	235.84	203.1
12.32	1.421	35.63	27.65	99.96	106.3	241.57	206.1
12.81	1.652	38.00	30.83	105.75	111.9	247.25	209.2
13.29	1.866	40.37	34.31	111.55	117.1	252.95	211.8
13.76	2.138	42.76	37.49	117.35	122.5	258.63	214.5
14.21	2.357	45.15	40.88	123.15	127.2	264.30	217.4
14.60	2.631	47.54	44.02	128.95	132.5	269.27	219.7
15.07	2.915	49.93	47.46	134.74	137.1	274.73	222.6
15.54	3.279	52.33	50.64	140.54	141.9	279.87	225.2
16.01	3.631	54.72	54.13	146.33	146.3	284.99	227.6
16.46	4.035	57.12	57.33	152.12	150.7	290.35	230.0
16.93	4.424	59.51	60.70	157.90	154.9	295.59	232.2
17.39	4.874	61.91	63.77	163.68	159.0	300.86	235.1
17.85	5.243	64.31	66.99	169.44	163.1		
18.30	5.729	66.71	70.09	172.78	165.4		

Таблица 2. Термодинамические функции кристаллического ураносиликата калия

T, K	$C_p,$ Дж/(моль К)	$H(T)-H(0),$ кДж/моль	$S(T),$ Дж/(моль К)	$-[G(T)-$ $-H(0)],$ кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.0929	0.0001	0.0310	0.000039
10	0.7435	0.0019	0.2484	0.0006
15	2.878	0.0100	0.8760	0.0032
20	7.508	0.0352	2.294	0.0107
25	13.44	0.0875	4.602	0.0276
30	19.99	0.1705	7.613	0.0579
35	26.78	0.2871	11.20	0.1047
40	33.81	0.4385	15.23	0.1706
45	40.58	0.6243	19.60	0.2575
50	47.45	0.8445	24.23	0.3670
55	54.42	1.099	29.07	0.4997
60	61.24	1.389	34.11	0.6581
65	67.88	1.711	39.26	0.8408
70	74.25	2.067	44.54	1.051
75	80.32	2.453	49.86	1.287
80	86.06	2.869	55.24	1.550
90	96.63	3.784	66.00	2.156
100	106.4	4.799	76.69	2.869
110	115.8	5.911	87.27	3.689
120	124.7	7.113	97.73	4.615
130	133.2	8.403	108.1	5.644
140	141.4	9.777	118.2	6.775
150	149.1	11.23	128.2	8.008
160	156.2	12.76	138.1	9.339
170	163.4	14.36	147.8	10.77
180	170.0	16.02	157.3	12.29
190	176.3	17.76	166.7	13.91
200	182.6	19.55	175.9	15.63
210	188.7	21.41	184.9	17.43
220	194.4	23.32	193.9	19.33
230	199.7	25.29	202.6	21.31
240	205.4	27.32	211.2	23.38
250	210.3	29.39	219.7	25.53
260	215.2	31.52	228.1	27.77
270	220.1	33.70	236.3	30.09
273	221.6	34.39	238.8	30.84
280	224.9	35.92	244.4	32.50
290	229.7	38.20	252.3	34.98
298.15	233.2	40.08	258.7	37.06
300	234.0	40.52	260.2	37.54

жидкой воды (-285.84 ± 0.04 кДж/моль [12]) и бесконечно разбавленного водного раствора HNO_3 (-207.40 ± 0.5 кДж/моль [13]) рассчитали стандартную энтальпию образования кристаллического ураносиликата калия при 298.15 К

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{к}) =$$

$$= -2958.0 \pm 4.5 \text{ кДж/моль.}$$

Теплоемкость кристаллического ураносиликата калия измеряли при помощи автоматизированной теплофизической установки БКТ-3 – адиабатического вакуумного калориметра с компьютерно-измерительной системой АК-6.25 производства ЗАО “Термис”, конструкция и методика работы с которым подробно описаны в [14]. Вещество помещали в калориметрическую ампулу – тонкостенный цилиндрический сосуд из нержавеющей стали объемом 1.5×10^{-6} м³. Температуру измеряли с точностью до 0.01 К железородиевым термометром сопротивления ($R = 100$ Ом), прокалброванными в соответствии с МТШ-90. Разность температур между ампулой и адиабатической оболочкой контролировали при помощи четырехспайной медь-железо-хромелевой термопары. Чувствительность термометрической схемы составляла 1×10^{-3} К. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости калориметрической ампулы, заполненной гелием до давления 10 кПа. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости эталонных бензойной кислоты и синтетического сапфира. Погрешность измерений C_p составляла 2% при $T < 15$ К, 0.5% при $T = 15-40$ К и 0.2% при $T = 40-300$ К.

Измеренная в 98 экспериментальных точках теплоемкость ураносиликата калия (табл. 1), во всем изученном интервале температур (6–300 К) монотонно возрастает, не проявляя видимых аномалий. Экстраполяцию кривой теплоемкости ураносиликата калия ниже интервала измерений проводили по уравнению $C_p = 7.433 \times 10^{-4} T^3$, в котором коэффициент и показатель степени были найдены обработкой прямой линии в координатах $C/T-T^2$ методом наименьших квадратов в области температур от 6 до 11 К. Полученное уравнение описывает экспериментальные значения C_p ураносиликата калия (при $T = 6-11$ К) с погрешностью менее 0.5%. Приняли, что при $T < 6$ К это уравнение описывает теплоемкость вещества с той же точностью.

Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычислили энтальпии нагревания и абсолютные энтропии ураносиликата калия. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры определили по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости ураносиликата калия приведены в табл. 2.

По абсолютным энтропиям кристаллического ураносиликата калия (табл. 2) и соответствующих простых веществ (64.69 ± 0.21 – К [9], 130.520 ± 0.021 – H_2 [15], 18.83 ± 0.08 – Si [11], 50.21 ± 0.17 – U [16], 205.037 ± 0.033 Дж/(моль К) – O_2 [15]) вычислили стандартную энтропию образования $KHSiUO_6 \cdot H_2O$:

$$\begin{aligned} \Delta_f S^\circ(298, KHSiUO_6 \cdot H_2O, \kappa) &= \\ &= -788.4 \pm 0.6 \text{ Дж/(моль К)}. \end{aligned}$$

По этой величине и стандартной энтальпии образования ураносиликата калия рассчитали его стандартную функцию Гиббса образования при 298.15 К:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(298, KHSiUO_6 \cdot H_2O, \kappa) &= \\ &= -2723.0 \pm 4.5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frondel C., Ito J. // Science. 1956. V. 124. P. 931.
2. Honea R.M. // Amer. Miner. 1961. V. 46. № 1.
3. Сидоренко Г.А., Мороз И.Х., Жильцова И.Г. // Записки всесоюзного минералогического общества. 1975. Вып. 5. Ч. CIV. С. 559.
4. Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 219 с.
5. Stohl F.V., Smith D.K. // American Mineralogist. 1981. V. 66. P. 610.
6. Vochten R., Blaton N., Peeters O. et al. // The Canadian Mineralogist. 1997. V. 35. P. 735.
7. Черноруков Н.Г., Кортиков В.Е. // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 5. С. 402.
8. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 2. 434 с.
9. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. 10. Ч. 2. 441 с.
10. Наумов Г.Б., Рыженко В.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
11. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1970. Вып. 4. Ч. 1. 509 с.
12. Codata Key Values // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 1. P. 4.
13. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1968. Вып. 3. 221 с.
14. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623–637.
15. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965. Вып. 1. 145 с.
16. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. 8. Ч. 1. 535 с.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГИДРАТАЦИИ ДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2002 г. В. С. Кузнецов*, Н. В. Усольцева*, В. В. Быкова*, В. П. Жердев*, Г. А. Ананьева*

*Ивановский государственный университет

**Ивановская государственная инженерно-строительная академия

Поступила в редакцию 26.02.2002 г.

На основании полученных ранее данных по парциальным мольным теплоемкостям децилсульфата натрия в истинных водных растворах рассчитаны теплоемкости гидратации этого ПАВ в стандартном состоянии в температурном интервале от 283 до 363 К. Результаты обсуждены с позиции изменения структуры раствора в процессе гидрофобной гидратации.

Представления о гидрофобном эффекте (ГЭ) и гидрофобной гидратации (ГГ), большое прикладное значение которых в технике и природе известно, связаны с реорганизацией раствора и образованием кластерных соединений [1]. В термодинамике гидратации теплоемкостные характеристики весьма информативны, в то время как энергия Гиббса может в значительной мере нивелироваться из-за компенсации энтальпийного и энтропийного факторов, а экспериментальных данных по энтропиям гидратации дифильных молекул очень мало [1].

Ранее нами с помощью дифференциального адиабатического сканирующего микрокалориметра DASM-4 были определены кажущиеся, парциальные и относительные парциальные мольные теплоемкости (соответственно КМТ, ПМТ, ОПМТ) компонентов истинного раствора децилсульфата натрия (DSNa) в воде в концентрационном диапазоне $2.4 \times 10^{-2} \geq m \geq 1.8 \times 10^{-3}$ кг/моль и в температурном интервале от 363 до 283 К [2]. Поскольку DSNa является анионным ПАВ и в водном растворе – сильным электролитом, его ПМТ в стандартном состоянии $\bar{C}_{p_2}^\circ$ находили экстраполяцией КМТ к нулевой ионной силе (в соответствии с правилом Россини) [2].

Используя эти результаты, в настоящей работе определены теплоемкости гидратации DSNa в стандартных состояниях:

$$\Delta_h C_p^\circ = \bar{C}_{p_2}^\circ - C_p^\circ, \quad (1)$$

где C_p° – идеальноегазовая теплоемкость DSNa. Значения C_p° при различных температурах рассчитаны по методу Рихани и Доресвейми; погрешность метода не превышает $\pm 2\%$ [3].

Хотя термодинамика не определяет структуру изучаемой системы, “структурно-термодинамический” подход к описанию процессов в растворе

предполагает взаимосвязь типа межмолекулярного взаимодействия с энергетическим и структурным вкладом в термодинамические функции процесса. В рассматриваемом процессе решающую роль играет ГГ децилсульфат-аниона, которая связана с образованием новых Н-связей с оптимизацией их топологии в растворе [1, 4].

Согласно уравнению Кирхгофа, $\Delta_h C_p^\circ$ является температурным коэффициентом энтальпии гидратации:

$$\Delta_h C_p^\circ = (\partial \Delta_h H^\circ / \partial T)_p. \quad (2)$$

Используя (2) и второе начало термодинамики, можно получить температурный коэффициент энтропии гидратации, который наиболее чутко реагирует на структурные изменения:

$$(\partial \Delta_h S^\circ / \partial T)_p = \Delta_h C_p^\circ / T. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) определяют тенденции изменения теплоемкости в структурно-энергетическом подходе к процессу гидратации. В таблице представлены значения $\bar{C}_{p_2}^\circ$ [2], C_p° , $\Delta_h C_p^\circ$ и $\Delta_h C_p^\circ / T$ при различных температурах, а на рисунке – температурная зависимость $\Delta_h C_p^\circ$.

Функция $\Delta_h C_p^\circ(T)$ носит нелинейный характер, испытывая резкий излом при 303 К, соответствующий минимуму теплоемкости H_2O [5] и ПМТ $\bar{C}_{p_2}^\circ$. Во всем исследуемом температурном интервале $\Delta_h C_p^\circ > 0$, следовательно, в соответствии с (2), энтальпия гидратации возрастает с температурой (экзотермичность убывает). Отметим, что в

случае гидрофильной гидратации неорганических электролитов в растворителях с сильными Н-связями температурный коэффициент энтальпии чаще всего отрицателен [4].

На кривой зависимости $\Delta_h C_p^\circ(T)$ четко выделяются три участка: 1) с резким убыванием $\Delta_h C_p^\circ(T)$ в диапазоне от 283 до 303 К; 2) с постоянным значением в пределах ошибок опыта $\Delta_h C_p^\circ(T) = 480.73 \pm 3.82$ Дж/(моль К) (303–343 К); 3) участок с плавным возрастанием $\Delta_h C_p^\circ(T)$ (343–363 К). На первом участке, при относительно низких температурах, когда структурные особенности воды выражены наиболее ярко, с увеличением T сильно возрастает интенсивность разрыва Н-связей в растворе при ГГ, снижается и ее экзотермичность. В результате производная $\partial \Delta_h C_p^\circ / \partial T$, которую естественно назвать температурным коэффициентом теплоемкости гидратации, $\partial \Delta_h C_p^\circ / \partial T = (\partial^2 \Delta_h H^\circ / \partial T^2)_p < 0$ и убывает с температурой от $\sim(-2)$ до $\sim(-15)$ Дж/(моль К²).

Одновременно, по нашим данным [6], стандартная энтальпия растворения $\Delta_s H^\circ$ (DSNa) возрастает от 21.16 до 22.70 кДж/моль при 290 К и 298 К соответственно. На этом участке, значительно убывает и температурный коэффициент энтропии гидратации $\Delta_h C_p^\circ / T$ (3). Имея в виду, что изменение энтропии при ГГ отрицательно [1], в том числе и для системы DSNa – H₂O [6], можно говорить о сильном влиянии температуры на увеличение гидрофобности системы.

На втором участке вклады указанных выше факторов, влияющих на сильное убывание $\Delta_h C_p^\circ$ ослабевают, но в то же время в значительной степени увеличивается число степеней свободы электролита, приводящее к возрастанию $\Delta \bar{C}_p^\circ$. Взаимная компенсация этих эффектов приводит к независимости $\Delta_h C_p^\circ$ от T ; при этом температурный коэффициент энтропии ГГ уменьшается с температурой в меньшей степени, чем на первом участке.

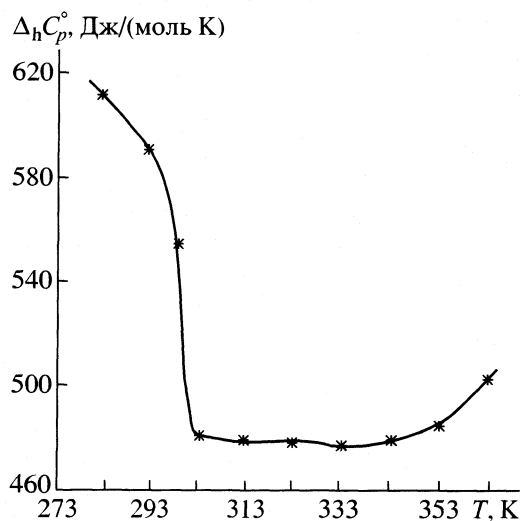
При $T > 343$ К (третий участок) превалируют деструктивные процессы в растворе; большинство Н-связей разрушается, сильно возрастает подвижность (и число степеней свободы) молекул воды и ионов, что приводит к сильному убыванию ГЭ. Следствием этого является увеличение \bar{C}_p° и $\Delta_h C_p^\circ$; температурный же коэффициент энтропии гидратации остается почти постоянным с температурой, изменяясь не более чем на $\pm 1.5\%$.

Таким образом, структурный вклад в теплоемкость гидратации DSNa является основным.

Температурная зависимость значений теплоемкости гидратации децилсульфата натрия в водных растворах

T, К	\bar{C}_p°	C_p°	$\Delta_h C_p^\circ$	$\Delta_h C_p^\circ / T$, Дж/(моль К ²)
	Дж/(моль К)			
283	925.40	313.52	611.88	2.162
293	913.51	321.69	591.82	2.020
298	879.84	325.67	554.17	1.860
303	811.12	329.70	481.42	1.589
313	818.35	337.90	480.45	1.535
323	831.20	345.94	485.26	1.502
333	831.73	353.94	477.79	1.435
343	841.11	361.89	479.22	1.397
353	856.00	369.80	486.20	1.377
363	881.92	377.68	504.24	1.389

При этом ГЭ, связанный с децилсульфат-анионом, возрастает с температурой при ее относительно низких значениях (283–303 К) и почти полностью исчезает при относительно высоких значениях (340–363 К).



Температурная зависимость теплоемкости гидратации децилсульфата натрия в стандартном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного Центра фундаментального естествознания при С.-Петербургском университете (код проекта № E00-5.0–9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 308 с.
2. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Быкова В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 6. С. 1067.
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
4. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. и др. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. 320 с.
5. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 280 с.
6. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Быкова В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1421.

ОПЕЧАТКА

В № 4 за 2002 г. на с. 749 на правых осях ординат рисунка должно быть Q , Дж/г, и вместо значений 2, 4, 6, 8 – 100, 200, 300, 400 соответственно.

Сдано в набор 21.06.2002 г.	Подписано к печати 14.10.2002 г.	Формат бумаги $60 \times 88\frac{1}{8}$
Офсетная печать	Усл. печ. л. 24.0	Усл. кр.-отг. 8.9 тыс.
	Тираж 366 экз.	Уч.-изд. л. 25.1
		Бум. л. 12.0
		Зак. 6774

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