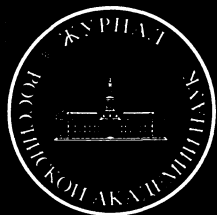


Том 77, Номер 3

ISSN 0044-4537

Март 2003



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 77 № 3 2003 Март

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
e-mail: belenkina@mtu-net.ru

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 77, номер 3, 2003

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Описание равновесия для гетерогенных реакций в конденсированных системах при повышенных давлениях
О. Ф. Шленский 391
- Расчет конод T - x - y -диаграмм по уравнениям изотерм на границах двухфазной области
В. И. Луцкий, А. Э. Зеленая 396
- Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции пентагидратов сульфатов уранила никеля и цинка
Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, С. А. Гаврилова, А. В. Князев 402
- Энтальпия, энтропия и теплоемкость $YBa_2Cu_3O_{6.90}$ в интервале 100–850 К – регулярные и аномальные вклады
В. Н. Наумов, Н. И. Мацкевич, В. В. Ногтева, Ю. Г. Стенин 406
- Фазовые равновесия в системе Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O при 25°C в области кристаллизации глауберита
Л. Солиев 413
- Электроиндуцированная стереоизомерия глициновых клатратов
Я. О. Шабловский 417
- Термодинамические характеристики уранофосфата и ураноарсената стронция и процессов их синтеза
Е. В. Сулейманов, Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, В. В. Веридусова 422
- Термодинамические характеристики взаимодействия цинк(II)тетрафенилпорфирина с линейными и циклическими эфирами, альдегидами, кетонами
Н. Ш. Лебедева, Н. А. Павлычева, А. И. Вьюгин 426
- Водородная связь в пластических кристаллах адамантанолов и термодинамические параметры их твердофазных переходов
М. Б. Черепенников, Г. Я. Кабо, А. В. Блохин, А. Г. Гусаков 430
- Адиабаты-изоэнтропы процесса паровой конверсии метана
М. С. Сафонов, Б. Н. Окунев, П. А. Жатиков 436
- Фазовые равновесия жидкость–пар втор-бутилового спирта в интервале температур 307.37–535.95 К
Г. В. Степанов, А. Р. Расулов, Л. М. Раджабова, К. А. Шахбанов 440

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Влияние модифицирующих добавок на каталитическую активность супрамолекулярных систем в реакциях гидролиза эфиров фосфоновых кислот в присутствии органических электролитов и полиэлектролитов
Д. Б. Кудрявцев, Л. Я. Захарова, Л. А. Кудрявцева 443
- Механизм воздействия аэрозолеобразующих огнетушащих составов на горение газов
В. В. Азатян, И. А. Болодян, Ю. Н. Шебеко, В. Ю. Навценя 449
- Диффузионная кинетика растворения монокристаллов иодида цезия в *n*-амиловом спирте
Е. Б. Лось, Б. А. Куликов, Н. В. Куликова 454

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Вязкое течение водных растворов NiSO₄ и NiCl₂
Н. Д. Соловьева, Ю. В. Клинаев, В. Н. Целуйкин 459

Способ оценки энергий Гиббса сольватации ароматических углеводов	463
<i>С. М. Лецев, А. В. Синькевич</i>	
Структурные и термодинамические характеристики ацетата целлюлозы в неводных средах	466
<i>О. В. Алексеева, О. В. Рожкова, А. Н. Прусов, С. В. Блохина</i>	

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Строение и силовые поля соединений $\text{CH}_3\text{-}_n\text{Cl}_n\text{SiH}_3$ ($n = 0\text{--}3$) по спектральным данным и результатам квантово-механических расчетов	469
<i>Г. М. Кураמיшина, Ю. А. Пентин, С. В. Синько</i>	
Расчет молекулярных постоянных для основных электронных состояний гетероядерных двухатомных молекул щелочных металлов	478
<i>А. Д. Смирнов</i>	
Аддитивные схемы расчета свойств хлоралканов с учетом внутреннего вращения	484
<i>Д. В. Соколов, Д. Ю. Нилов, В. М. Смоляков</i>	
Одноэлектронный перенос в ряду каликс[4]резорцинаренов и их аминотетраметиллированных производных в системе аот–декан–вода	491
<i>И. С. Рыжкина, В. В. Янилкин, В. И. Морозов, Л. А. Кудрявцева, А. И. Коновалов</i>	
Квантово-химический анализ моделей роста однослойных углеродных нанотрубок на полиеновых кольцах	496
<i>Н. Г. Лебедев, И. В. Запороцкова, Л. А. Чернозатонский</i>	

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Изменение электронной структуры палладия при адсорбции кислорода по данным фотоэлектронной спектроскопии	504
<i>В. П. Белаш, И. Н. Климова, Ю. С. Митрохин</i>	
Адсорбционные и текстурные характеристики пористых композитов, получаемых осаждением углерода на поверхности минеральной мезофазы типа SBA-15	510
<i>Е. А. Мельгунова, Ю. М. Балабина, А. Н. Шмаков, М. С. Мельгунов</i>	
Адсорбционные свойства углеродных волокон из гидратцеллюлозы	515
<i>И. А. Бардина, А. И. Бавер, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин</i>	
Автоадсорбция в однокомпонентной двухфазной системе жидкость–пар	520
<i>А. А. Лопаткин</i>	
ИК-спектроскопическое исследование адсорбции ацетона на поверхности SiO_2 при низких температурах	524
<i>Е. Н. Сторожева, А. А. Цыганенко</i>	
Описание изотерм адсорбции паров на микропористых адсорбентах на основе модели регулярного раствора	528
<i>М. И. Годовикова, И. А. Годовиков, А. М. Толмачев</i>	

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Инактивирующее действие ультразвуковой кавитации на уреазу	533
<i>Е. И. Тарун, И. Э. Адзерицо, Д. И. Метелица</i>	

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Диэлектрические свойства 2,5-гександиола	542
<i>Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, В. И. Журавлев, В. К. Матвеев</i>	
О динамике развития неустойчивости Марангони в процессах межфазного теплопереноса в системе жидкость–газ	548
<i>В. А. Каминский, В. В. Дильман</i>	
Свойства пространственно-временных распределений (“квантовых ковров”) в одномерных ангармонических системах	553
<i>В. В. Еремин, Н. А. Григоренко, Ю. Ю. Пахомова, Н. Е. Кузьменко</i>	

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Свойства адсорбата в кристаллических микропористых адсорбентах <i>Г. И. Березин, А. А. Прибылов</i>	560
Метод пропорционального отклика для отнесения π_1, π^* -полос поглощения ионизированных гидроксидантрахинонов <i>В. Я. Файн, Б. Е. Зайцев, М. А. Рябов</i>	563
Влияние модифицирования поверхности серебра палладием и хлором на состояние адсорбированного кислорода и его взаимодействия с водородом <i>Л. Ф. Павлова, М. Ретамосо Рохас, В. Е. Тарасова, В. Д. Ягодовский</i>	566
Влияние модифицирования поверхности серебра палладием и хлором на реакцию прочноадсорбированного кислорода с этиленом <i>Л. Ф. Павлова, М. Ретамосо Рохас, В. Е. Тарасова, В. Д. Ягодовский</i>	571

ХРОНИКА

К юбилею Натальи Александровны Смирновой	575
--	-----

Объявление

«Журнал физической химии» начинает публиковать рекламу научно-технического содержания на русском и английском языках.

Контактный адрес:

119991, Москва, Мароновский пер., д. 26.

e-mail: belenkina@mtu-net.ru

телефон 238-21-88

Contents

Vol. 77, No. 3, 2003

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

A Description of Equilibria in Heterogeneous Reactions
in Condensed Systems at Elevated Pressures

O. F. Shlenskii 391

Calculations of T - x - y Diagram Conodes by Isotherm Equations at Two-Phase Region Boundaries

V. I. Lutsyk and A. E. Zelenaya 396

The Low-Temperature Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Nickel
and Zinc Uranyl Sulfate Pentahydrates

N. V. Karyakin, N. G. Chernorukov, S. A. Gavrilova, and A. V. Knyazev 402

The Enthalpy, Entropy, and Heat Capacity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$
in the Temperature Range 100–850 K: Regular and Anomalous Contributions

V. N. Naumov, N. I. Matskevich, V. V. Nogteva, and Yu. G. Stenin 406

Phase Equilibria in the Na, K, Mg, $\text{Ca}||\text{SO}_4$, $\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ System at 25°C
in the Region of Glauberite Crystallization

L. Soliev 413

Electrically Induced Stereoisomerism in Glycine Clathrates

Ya. O. Shablovskii 417

The Thermodynamic Characteristics of Strontium Uranophosphate
and Uranoarsenate and of Their Synthesis Reactions

E. V. Suleimanov, N. V. Karyakin, N. G. Chernorukov, and V. V. Veridusova 422

The Thermodynamic Characteristics of Interactions between
Zinc(II)tetraphenylporphyrin and Linear and Cyclic Ethers, Aldehydes, and Ketones

N. Sh. Lebedeva, N. A. Pavlycheva, and A. I. V'yugin 426

H-Bonds in Adamantanol Plastic Crystals and the Thermodynamic Parameters
of Adamantanol Solid-State Transitions

M. B. Cherepennikov, G. Ya. Kabo, A. V. Blokhin, and A. G. Gusakov 430

Adiabatic-Isentropic Curves for Steam Conversion of Methane

M. S. Safonov, B. N. Okunev, and P. A. Zhatikov 436

sec-Butyl Alcohol Liquid–Vapor Phase Equilibrium in the Temperature Range 307.37–535.95 K

G. V. Stepanov, A. R. Rasulov, L. M. Radzhabova, and K. A. Shakhbanov 440

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Effect of Modifying Admixtures on the Catalytic Activity of Supramolecular Systems
in Hydrolysis of Phosphorous Acid Esters in the Presence
of Organic Electrolytes and Polyelectrolytes

D. B. Kudryavtsev, L. Ya. Zakharova, and L. A. Kudryavtseva 443

The Mechanism of the Action of Aerosol-Forming Fire-Extinguishers on the Combustion of Gases

V. V. Azatyan, I. A. Bolodyan, Yu. N. Shebeko, and V. Yu. Navtseyana 449

The Diffusion Kinetics of Solution of Cesium Iodide Single Crystals in *n*-Amyl Alcohol

E. B. Los', B. A. Kulikov, and N. V. Kulikova 454

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Viscous Flow of Aqueous Solutions of NiSO_4 and NiCl_2

N. D. Solov'eva, Yu. V. Klinaev, and V. N. Tseluikin 459

A Method for Estimating Solvation Gibbs Energies of Aromatic Hydrocarbons

S. M. Leshchev and A. V. Sin'kevich 463

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRYThe Structure and Force Fields of the $\text{CH}_3\text{-}_n\text{Cl}_n\text{SiH}_3$ ($n = 0\text{--}3$)

Compounds according to Spectral Data and Quantum-Mechanical Calculations

G. M. Kuramshina, Yu. A. Pentin, and S. V. Sin'ko

469

Calculations of Molecular Constants for Heteronuclear Alkali Metal Diatomic Molecules in the Ground Electronic States

A. D. Smirnov

478

Additive Schemes for Calculating the Properties of Chloroalkanes Taking into Account Internal Rotation

D. V. Sokolov, D. Yu. Nilov, and V. M. Smolyakov

484

One-Electron Transfer in the Series of Calix[4]resorcinolarenes and Their Aminomethylated Derivatives in the AOT–Decane–Water System

I. S. Ryzhkina, V. V. Yanilkin, V. I. Morozov, L. A. Kudryavtseva, and A. I. Konovalov

491

A Quantum-Chemical Analysis of Models of Growth of Single-Layer Carbon Nanotubes on Polyene Rings

N. G. Lebedev, I. V. Zaporotskova, and L. A. Chernozatonskii

496

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Photoelectron Study of the Effect of Oxygen Adsorption on the Electronic Structure of Palladium

V. P. Belash, I. N. Klimova, and Yu. S. Mitrokhin

504

Adsorption and Textural Properties of Porous Composites Obtained by Carbon Deposition at the Surface of an SBA-15 Mineral Mesophase

E. A. Mel'gunova, Yu. M. Balabina, A. N. Shmakov, and M. S. Mel'gunov

510

Adsorption Properties of Carbon Fibers Produced from Hydrated Cellulose

I. A. Bardina, A. I. Baver, N. V. Kovaleva, and Yu. S. Nikitin

515

Autoadsorption in a Liquid–Vapor Two-Phase One-Component System

A. A. Lopatkin

520

A Study of Adsorption of Acetone on the SiO_2 Surface at Low Temperatures by IR Spectroscopy*E. N. Storozheva and A. A. Tsyganenko*

524

Description of Vapor Adsorption Isotherms on Microporous Sorbents in Terms of the Regular Solution Model

M. I. Godovikova, I. A. Godovikov, and A. M. Tolmachev

528

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Inactivation of Urease under the Action of Ultrasonically Induced Cavitation

E. I. Tarun, I. E. Adzerikho, and D. I. Metelitsa

533

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Dielectric Properties of 2,5-Hexanediol

N. V. Lifanova, T. M. Usacheva, V. I. Zhuravlev, and V. K. Matveev

542

Dynamics of Development of the Marangoni Instability in Interfacial Heat Transfer Processes in a Liquid–Gas System

V. A. Kaminskii and V. V. Dil'man

548

Properties of the Space-Time Distributions (Quantum Carpets) in One-Dimensional Anharmonic Systems

V. V. Eremin, N. A. Grigorenko, Yu. Yu. Pakhomova, and N. E. Kuz'menko

553

SHORT COMMUNICATIONS

Properties of Adsorbate in Microporous Crystalline Adsorbents <i>G. I. Berezin and A. A. Pribylov</i>	560
Proportional Response Method for the Assignment of π_1, π^* Adsorption Bands of Ionized Hydroxyanthraquinones <i>V. Ya. Fain, B. E. Zaitsev, and M. A. Ryabov</i>	563
Modification of the Silver Surface with Palladium and Chlorine. The Effect on the State of Adsorbed Oxygen and Its Interaction with Hydrogen <i>L. F. Pavlova, M. Retamoso Rocas, V. E. Tarasova, and V. D. Yagodovskii</i>	566
Modification of the Silver Surface with Palladium and Chlorine and Its Effect on the Reaction of Firmly Adsorbed Oxygen with Ethene <i>L. F. Pavlova, M. Retamoso Rocas, V. E. Tarasova, and V. D. Yagodovskii</i>	571

CHRONICLE

Natalia Aleksandrovna Smirnova	575
--------------------------------	-----

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.7

**ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ**

© 2003 г. О. Ф. Шленский

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

Поступила в редакцию 14.09.2000 г.

Предложена модификация уравнения равновесия гетерогенных реакций с учетом отклонения свойств твердых и жидких веществ от свойств идеального газа. Для этой цели использована вспомогательная функция зависимости объема от температуры, аппроксимирующая уравнение состояния в небольшом ограниченном температурном интервале вблизи линии равновесия.

В основе вывода уравнения равновесия химических реакций лежит термодинамическое соотношение $(\partial G/\partial p)_T = V$, где G – энергия Гиббса, которое справедливо для любого агрегатного состояния вещества. Отсюда следует, что для одного моля вещества, для которого $G = \mu$, $d\mu = Vdp$, и тогда химический потенциал может быть выражен следующим образом:

$$\mu = c + \int V dp, \quad (1)$$

где c – постоянная интегрирования, V – объем одного моля чистого вещества. Наиболее просто выполнить операцию интегрирования в (1) для идеального газа, полагая $V = RT/p$. После подстановки этого значения в правую часть (1) и интегрирования получают выражение химического потенциала идеального газа:

$$\mu = \mu^* + RT \ln p, \quad (2)$$

где μ^* – постоянная интегрирования, связанная со стандартным химическим потенциалом. После преобразований (2) позволяет найти выражение температурной зависимости константы равновесия K_p для реакций, протекающих в газовых смесях (уравнение изобары Вант-Гоффа).

Уравнения состояния веществ в конденсированном состоянии значительно сложнее, чем для идеального газа. К сожалению, ни одно из уравнений состояния, используемых на практике, не позволяет выразить в явном аналитическом виде зависимость $V = V(T, p)$, которая бы позволяла осуществить интегрирование в правой части (1). В настоящей работе предложено для выполнения операции интегрирования (1) использовать простую вспомогательную функцию $V = V(T, p)$ для данного конденсированного вещества, которая в аналитической форме аппроксимирует зависимость объема от температуры и давления в небольшом интервале температур в соответствии с

его уравнением состояния или экспериментальными данными. Функция содержит в качестве параметра температуру фазового перехода T_1 и учитывает резкое увеличение объема при достижении границы фазового состояния.

**ВЫБОР АППРОКСИМИРУЮЩЕЙ
ФУНКЦИИ**

Определим, какой должна быть форма записи функции $V = V(T, p)$, которая бы позволяла выполнить интегрирование в правой части уравнения (1). Рассмотрим такие виды записи уравнений состояния, используемых на практике, в левую часть которых входит только первая степень объема:

запишем уравнение Ван-дер-Ваальса в виде $V = V_0 + RT/(p + a/V^2)$;

аналогично для уравнения Клаузиуса: $V = V_0 + RT/(p + a/T(V + c)^2)$;

для уравнения Бертло: $V = V_0 + RT/(p + a/TV^2)$,
и для уравнения Редлиха–Квонга: $V = V_0 + RT/(p + a/V(V_0 + V)T^{1/2})$,

где a, c – постоянные коэффициенты, $V_0 = V$ при $T = 0$ К.

Во всех вышеприведенных и многих других уравнениях состояния имеет место сходная структура: в правой части уравнения имеется сумма двух слагаемых, первое из них обусловлено действием сил отталкивания частиц вещества, представляемых в виде твердых сфер, и равно учетверенному объему, занимаемому собственно молекулами. Второе слагаемое содержит произведение RT , и при $a = 0$ и $V_0 = 0$ дает составляющую объема RT/p , соответствующую уравнению состояния идеального газа. Такое сходство структур многих уравнений состояния дает основание использовать их аппроксимацию с использованием степенного ряда и единичной функции $f(T)$, которая учи-

тывает ограничение на изменение объема с температурой:

$$V = V_0(1 - f(T)) + RTf(T)/p + V_0(\alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots)(1 - f(T)), \quad (3)$$

где $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ – коэффициенты, слабо зависящие от давления. Единичная функция $f(T)$ – разрывная функция, испытывающая скачок при фиксированном значении температуры. Она изменяется в пределах от 0 до 1 таким образом, что при $T < T_1$ величина $f = 0$, а при $T \geq T_1$ значения $f = 1$, где T_1 – температура фазового перехода [1]. Единичная функция описывает внезапное подключение какого-либо воздействия к системе (температуры, давления и т.п.) и имеет график в виде ступеньки. Учитывая, что $V_0 \ll RT/p$, уравнение (3) может быть записано в более простой форме

$$V = \tilde{V}_0(T) + RTf(T)/p, \quad (4)$$

где использовано обозначение: $\tilde{V}_0(T) = V_0(1 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots)$. При $T > T_1$ значение $V \approx RT/p$.

Первое слагаемое имеет простой физический смысл – оно описывает изменение объема конденсированного вещества при изобарическом нагреве. Если ограничиться одним членом ряда, то получим $\tilde{V}_0 = V_0(1 + \alpha T)$, где α представляет собой коэффициент объемного теплового расширения, определяемый, в частности, dilatометрическими методами, и приводимый в справочной литературе. Функция $f(T)$ наиболее просто определяется через функцию Дирака $\delta(x)$ [1]

$$e(x) = \int_{-\infty}^x \delta(x) dx,$$

где $x = T - T_1$. В частности, в качестве функции $f(T)$ для выполнения расчетов на ЭВМ можно выбрать функцию вида

$$f(T) = 1 - 1/(1 + T/T_1)^n, \quad (5)$$

а также функцию $f(T) = (1/\pi)m/(1 + (mx)^2)$ при больших значениях n и m , и другие простые соотношения, используемые для построения единичной функции x [1].

Температурный параметр T_1 в (5) соответствует температуре равновесного фазового перехода, если нагрев вещества осуществляется достаточно медленно. При быстром подведении тепла и отсутствии центров зародышеобразования вещество может быть перегрето свыше равновесной температуры фазового перехода, но не свыше температуры достижимого перегрева в метастабильном состоянии, в качестве которой в таком случае следует принять значение параметра T_1 . Замена функции $V(T)$, определяемой уравнением состояния, которое само по себе дает лишь при-

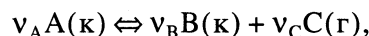
ближенное описание реальной зависимости $V(T)$, на предлагаемое соотношение (4) в узком диапазоне температур не должна привести к существенному снижению точности расчетов, поскольку погрешность всегда можно уменьшить путем удержания большего числа членов степенного ряда, а коэффициенты ряда определять не из уравнения состояния, а непосредственно из эксперимента. Вместе с тем (4) содержит дополнительную информацию о температуре фазового перехода, которую трудно извлечь из уравнения состояния или учесть, вводя понятие фугитивности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

Повторим далее выкладки вывода уравнения Вант-Гоффа, как это сделано, например, в [2], для системы в виде реального газа с использованием аппроксимирующей функции $V = V(T, p)$, не используя понятия фугитивности или активности. После подстановки соотношения (4) в (1) и последующего интегрирования получаем

$$\mu = \mu^* + \tilde{V}_0 p + f(T)RT \ln p. \quad (6)$$

Рассмотрим реакцию терморазложения конденсированного продукта А с образованием конденсированного продукта В и продукта С в газообразном состоянии, который будем считать идеальным газом, в диапазоне температур, включающем температуру фазового перехода продукта А (T_{1A}) и продукта В (T_{1B}):



где v_A, v_B, v_C – стехиометрические коэффициенты.

Тогда для рассматриваемой системы имеем:

$$\mu_A = \mu_A^* + \tilde{V}_{0A} p_A + f_A(T)RT \ln p_A,$$

$$\mu_B = \mu_B^* + \tilde{V}_{0B} p_B + f_B(T)RT \ln p_B,$$

$$\mu_C = \mu_C^* + RT \ln p_C.$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала Гиббса в этой реакции составит $\Delta G = v_B \mu_B + v_C \mu_C - v_A \mu_A$. Подставляя сюда значения параметров, получим

$$\begin{aligned} \Delta G = & -RT \ln K'_p + RT \sum v_j \ln p'_j + \\ & + v_B \tilde{V}_{0B}(T) p'_B - v_A \tilde{V}_{0A}(T) p'_A + \\ & + RT f_B(T) v_B \ln p'_B - RT f_A(T) v_A \ln p'_A, \end{aligned}$$

где введено обозначение $-RT \ln K'_p = \sum v_j \mu_j^* - v_A \mu_A$ и штрихами обозначены парциальные давления компонентов, относящиеся к произвольно заданному составу реакционной системы, индексы j относятся к конечным продуктам. Последнее уравнение является по существу уравнением изотер-

мы химической реакции, в котором, в отличие от традиционной его записи содержатся дополнительные слагаемые, учитывающие специфику данной гетерогенной системы. Энергия Гиббса ΔG в этом уравнении рассматривается в условиях постоянства состава заданной системы. Это означает, что после того, как прореагировало ν_i молей компонентов, равное стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, начальные парциальные давления p_i' остаются практически неизменными, для этого масса компонентов в системе должна быть достаточно велика [2]. Если химическая реакция достигла состояния равновесия, то $\Delta G = 0$, и при $p_i' = p_i$, где p_i – равновесные парциальные давления p_A, p_B, p_C отсюда следует:

$$\ln K_p' = (\nu_B \tilde{V}_{0B} p_B' - \nu_A \tilde{V}_{0A} p_A') / RT + f_B(T) \nu_B \ln p_B - f_A(T) \nu_A \ln p_A + \nu_C \ln p_C.$$

Обозначив сумму последних трех слагаемых через K_p , при $T < T_{1A} < T_{1B}$, получим:

$$\ln K_p' = \ln K_p + (\nu_B \tilde{V}_{0B} p_B' - \nu_A \tilde{V}_{0A} p_A') / RT, \quad (7)$$

или

$$K_p' = K_p \exp(\nu_B \tilde{V}_{0B} p_B' - \nu_A \tilde{V}_{0A} p_A') / RT. \quad (7')$$

ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ИЗОБАРЫ ВАНТ-ГОФФА

Для установления температурной зависимости константы равновесия используем термодинамическое соотношение Гиббса–Гельмгольца $\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T)_p$.

Вычислим далее производную $\partial \Delta G / \partial T$:

$$\begin{aligned} \partial \Delta G / \partial T = & -R \ln K_p' - RT \frac{\partial K_p'}{\partial T} + \\ & + \frac{\partial}{\partial T} [\nu_B \tilde{V}_{0B} p_B' - \nu_A \tilde{V}_{0A} p_A'] + \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & + [f_B'(T)T + f_B(T)] R \ln p_B'^{\nu_B} - \\ & - [f_A'(T)T + f_A(T)] R \ln p_A'^{\nu_A} + R \nu_C \ln p_C', \end{aligned}$$

где $f'(T) = \partial f(T) / \partial T$.

Рассмотрим случай, когда изменение объема с температурой можно описать, удерживая лишь два первых члена степенного ряда в (4), т.е. считая $\tilde{V}_0 = V_0(1 + \alpha T)$. После подстановки значений переменных в (7) и преобразований получим обобщенное уравнение изобары Вант-Гоффа рассматриваемой гетерогенной реакции:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln K_p'}{\partial T} = & \frac{\Delta H + \nu_B V_{0B} p_B' - \nu_A V_{0A} p_A'}{RT} + \\ & + f_B'(T) \ln(p_B') - f_A'(T) \ln(p_A'), \end{aligned} \quad (9)$$

из которого, в частности, при отсутствии сделанных допущений получается (3). После интегрирования (9) получим искомую температурную зависимость:

$$K_p' = BF \exp(-\Delta H / RT), \quad (10)$$

где

$$F = \exp \frac{\nu_A V_{0A} p_A' - \nu_B V_{0B} p_B' p_B'^{\nu_B f_B(T)}}{RT} \frac{p_B'^{\nu_B f_B(T)}}{p_A'^{\nu_A f_A(T)}},$$

B – постоянная интегрирования.

Отметим, что при удержании других членов степенного ряда в (4) его коэффициенты войдут в полученное уравнение, например, при удержании n -ого коэффициента вместо сомножителя V_0 соответственно появится сомножитель $V_0(1 + \alpha_n(n-1)T^n)$, что не внесет принципиальных изменений в полученный результат. Действительно, для выполнения операции интегрирования (9) с учетом всех членов степенного ряда в его правой части вместо постоянных V_{0B} и V_{0A} предварительно каждый член в числителе следует поделить на RT^2 . Тогда каждый указанный сомножитель будет содержать коэффициент $\alpha_n(n-1)T^{n-2}$. После операции интегрирования этот коэффициент станет равным $\alpha_n(n-1)T^{n-1}/(n-1) = \alpha_n T^{n-1}$, и далее после умножения и деления на T для приведения к общему знаменателю станет равным $\alpha_n T^n$, как и в исходном степенном ряду. Тогда вместо V_{0B} и V_{0A} в (10) следует ввести соответственно \tilde{V}_{0B} и \tilde{V}_{0A} . Таким образом, сделанный выбор аппроксимирующей функции в виде степенного ряда позволяет выполнить указанное интегрирование не только его первых двух членов, но и членов всего ряда. Тогда выражение функции F примет вид

$$F = \exp \frac{\nu_A \tilde{V}_{0A} p_A' - \nu_B \tilde{V}_{0B} p_B' p_B'^{\nu_B f_B(T)}}{RT} \frac{p_B'^{\nu_B f_B(T)}}{p_A'^{\nu_A f_A(T)}}. \quad (11)$$

Для условий равновесия ($p_i' = p_i$) правая часть (11) соответствует правой части (7'), что подтверждает правильность выполненных выкладок.

Используя запись в виде $K_p' = B \exp(-\Delta H / RT)$, уравнение (11) для условий равновесия можно представить как

$$K_p' = K_p F. \quad (12)$$

В частном случае, если $F = 1$ и $T > T_{1A} > T_{1B}$, после подстановки (7) в левую часть (12) получим традиционную форму записи константы равновесия:

$$K_p' = K_p = \frac{p_B'^{\nu_B f_B(T)} p_C'^{\nu_C}}{p_A'^{\nu_A f_A(T)}} = \frac{p_B'^{\nu_B} p_C'^{\nu_C}}{p_A'^{\nu_A}}. \quad (13)$$

Использование единичных функций $f_A(T)$, $f_B(T)$, $f_C(T)$ позволяет дать простую интерпретацию правилу записи константы равновесия для перехода от гетерогенной к гомогенной реакции в результате повышения температуры. Действительно, если $T_{1A} < T < T_{1B}$, тогда $f_B(T) = 0$, $f_A(T) = 1$, и из (13) следует

$$K_p = p_C^{v_C} / p_A^{v_A}. \quad (14)$$

При $T < T_{1A} < T_{1B}$ имеем $f_A(T) = 0$, $f_B(T) = 0$ и

$$K_p = p_C. \quad (15)$$

Если учесть, что $K_p = \text{Вexp}(-\Delta H/RT)$, имеем при $T < T_{1A} < T_{1B}$ и

$$K'_p = p_C^{v_C} = \text{Вexp}[-\Delta H - (v_B \tilde{V}_B p_B - v_A \tilde{V}_A p_A)]/RT. \quad (16)$$

Для нелетучих компонентов порядок записи уравнений сохраняется, и ввиду малости значения начального давления p'_A , стоящего в знаменателе (10), при достижении температуры T_{1A} согласно этому уравнению значение константы K'_p возрастает, и равновесие смещается в сторону продуктов разложения.

По физическому смыслу разность $v_B \tilde{V}_B p_B - v_A \tilde{V}_A p_A$ в (16) характеризует дополнительную энергию, вносимую в систему действием сил давления. Величина мольного объема исходного вещества А рассматриваемой реакции обычно больше V_B , поскольку часть атомов исходных молекул переходит из конденсированной фазы в молекулы газовой фазы. Тогда при равенстве $v_A = v_B$ и давлений p_A и p_B величина $v_B \tilde{V}_B p_B - v_A \tilde{V}_A p_A$ является положительной, и действие высокого давления вызывает существенное смещение равновесия в сторону продуктов термолитиза. Подтверждением такого вывода может служить установленное в свое время Бриджменом явление взрывного разложения ряда веществ, например, сахарной пудры при действии сверхвысоких давлений.

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

В качестве примера дадим оценку указанного члена уравнения (8) для реакции дегидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при высоком давлении. В [3] установлено, что при давлении $p = 750$ МПа в накопальне Бриджмена дегидратация этого соединения происходит с высокой скоростью подобно взрыву. По данным о давлении паров воды при двух температурах 15 и 35°C [4] находим, что для первой стадии этой реакции: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ значение теплового эффекта $\Delta H = 7.55 \times 10^3$ Дж/моль. Определение рав-

новесных давлений связано с решением сложной задачи о диффузии газов в твердом теле заданной формы с учетом зависимости газопроницаемости от плотности, формы тела и строения диффундирующих молекул. Учитывая малые размеры молекул воды, обеспечивающих их большую подвижность и удаление из объема, для рассматриваемой приближенной оценки сначала условно примем $p_A = p_B = p/2 = 750/2 = 375$ МПа, тогда разность $v_B \tilde{V}_B p_B - v_A \tilde{V}_A p_A = -\Delta V p/2$, где $\Delta V = v_B \tilde{V}_B - v_A \tilde{V}_A$. В рассматриваемой реакции это изменение объема конденсированной фазы, так как $v_A = v_B = 1$.

Для $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ плотность $\rho = 3.64$ г/см³ и $V_{0A} = 0.1087 \times 10^{-3}$ м³/моль, для продукта реакции $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ плотность $\rho = 2.83$ г/см и $V_{0B} = 0.077 \times 10^{-3}$ м³/моль. Тогда $\Delta V = 0.0317 \times 10^{-3}$ м³/моль и произведение $\Delta V(p/2) = 0.0317 \times 10^{-3} \times 350 \times 10^6 = 11.095 \times 10^3$ Дж/моль. Сопоставление этого значения с тепловым эффектом реакции ΔH показывает, что дополнительное слагаемое имеет обратный знак и превышает величину ΔH по абсолютной величине: $K'_p = \text{Вexp}(-\Delta H - \Delta V/2)/RT = \text{Вexp}(-7.55 + 11.075) \times 10^3/RT$. Таким образом, действие $p = 750$ МПа приводит к существенному смещению равновесия реакции в сторону продуктов дегидратации. Кроме того, следует учесть, что суммарный тепловой эффект реакции $\Delta H - \Delta V/2$ меняет знак в результате указанного повышения давления, и реакция терморазложения переходит в разряд экзотермических реакций, это приводит одновременно к повышению температуры и, следовательно, к ускорению процесса при давлении 750 МПа. Протекание реакции до полного разложения исходного компонента подтверждается опытным путем [3]. Такой же вывод получается и в другом крайнем случае, если считать, что молекулы воды остаются в реакционной зоне, и парциальные давления равны $p_A = p_B = p_C = p/3 = 250$ Мпа. Тогда имеем $(\Delta V)(p/3) = 0.317 \times 10^{-3} \times 250 \times 10^6 = 7.725 \times 10^3 > 7.55 \times 10^3$ Дж/моль.

Использование единичных функций оказывается весьма удобным при проведении компьютерных расчетов равновесного состава многокомпонентных систем, в которых конденсированные реагенты претерпевают при температурах T_{li} фазовые превращения в газовую фазу либо при температурах T_{li} происходит их полное превращение в продукты терморазложения как в результате равновесного перехода при небольших скоростях нагрева, так и в результате быстрого термораспада на границе фазового состояния. Необходимость введения поправки в таких расчетах отпадает, если проводить термодинамический расчет состава смеси с учетом зависимости ΔH от температуры. Однако такой расчет не всегда возможен по причине отсутствия экспериментальных дан-

ных по теплоемкости в области высоких температур близких к достижимым перегревам конденсированных веществ. При таких температурах времена терморазложения могут составлять доли секунды, и термоаналитическая аппаратура не позволяет выполнить необходимые измерения за такие малые времена. В то же время экстраполяция данных, полученных при умеренных температурах, в область высоких температур не всегда обоснована и может привести к существенному искажению результатов расчета. Для иллюстрации приведем пример, определения равновесного состава нефелиновых концентратов, подвергаемых термообработке при высоких температурах в плазмохимических реакторах без учета T_1 [5].

В состав смеси так называемых “хвостов” апатитовой флотации входят следующие соединения: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$, $\text{FeOH}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, P_2O_5 , H_2O , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})$, $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{26}\text{H}_2$, NaAlO_2 , KAlO_2 , NaFeO_2 , Fe_2O_3 . Термодинамический расчет равновесного состава этой смеси состоял в минимизации энергии Гиббса для задаваемых давлений и температуры и был выполнен традиционными методами без учета рассматриваемых поправок. Такой расчет, в частности, показал, что при нормальном давлении и температуре равной 800 К смесь должна содержать 40 мас. % NaNO_3 , а при температуре 900 К ~20 мас. % KNO_3 . Полученные результаты расчета вступают в противоречие с экспериментальными данными, которые показали, что уже при температуре 820 К в смеси практически не остается ни NaNO_3 , ни KNO_3 спустя 10^{-2} с. Аналогичные результаты получены и в других организациях (ВНИИХТ, ОУ “Глинозем-1” г. Апатиты). Такое расхождение можно объяснить с рассмотренных выше позиций. Температура равновесного терморазложения NaNO_3 равняется 581 К, поэтому при медленном нагреве свыше этой температуры в смеси не должно быть этого соединения. При быстром нагреве ввиду кинетических затруднений это вещество не успевает разложиться, и может частично остаться в смеси при $T > 581$ К. Но оно не может быть перегрето выше температуры достижимого перегрева этого вещества, которая по данным [6] составляет ~1.2–1.3 от температуры равновесного перехода. Принимая наибольшее значение этого коэффициента имеем $T_1 = 1.3 \times 581 = 775$ К < 800 К. Этот и объясняется отсутствие в смеси NaNO_3 при 800 К. Аналогично для KNO_3 равновесная температура разложения составляет 673 К, температура достижимого перегрева $1.3 \times 673 = 825$ К < 900 К. Следовательно, при 900 К это соединение должно полностью диссоциировать, что и подтверждается экспериментом.

Таким образом, проведенный анализ относится полностью к описанию равновесных условий протекания рассматриваемых гетерогенных реакций, и выполнен без привлечения понятия фу-

гитивности. Выбор степенного ряда и единичной функции при описании зависимости объема от температуры позволил выполнить операции интегрирования как при определении химического потенциала, так и температурной зависимости константы равновесия, и учесть конечный объем вещества при низких температурах. Полученное обобщенное уравнение Вант-Гоффа содержит дополнительное слагаемое в правой части. Отметим, что аналогичное дополнительное слагаемое возникает при использовании в расчетах фугитивностей [8], что свидетельствует о корреляции полученных выше и известных ранее решений. Применительно к рассматриваемой реакции в дифференциальной форме записи уравнения Вант-Гоффа этот член имеет вид $\partial(\ln[f_B^{V_B}/f_A^{V_A}])/dT$, и соответственно в интегральной форме $f_B^{V_B}/f_A^{V_A}$, где фугитивности f'_A и f'_B задаются начальными условиями. При их выборе руководствуются термодинамическими предпосылками, например, составом сырья и т.п., как отмечено в [8]. В полученном решении места фугитивностей соответственно занимают давления компонентов p'_A и p'_B , что позволяет упростить получаемый результат. Введение единичных функций дает возможность формализовать запись выражений констант равновесия при наличии фазовых переходов, происходящих в рассматриваемом диапазоне температур протекания реакции. Это позволяет избежать появления ошибок в решениях при составлении компьютерных программ расчета состава гетерогенных смесей по причине отсутствия справочных данных по теплоемкостям в области высоких температур, близких к температурам фазовых переходов и достижимых перегревов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1970. С. 720.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. школа, 1988. С. 496.
3. Ениколопов Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 228. № 3. С. 657.
4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. С.-Петербург: Специальная литература, 1999.
5. Зыричев Н.А. Автореф. дис. на соискание ученой степени д.т.н. “Научно-технические основы и разработка новых направлений использования плазмохимии для переработки минерального сырья”, М.: ГИАП, 1998.
6. Шленский О.Ф. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 211.
7. Шленский О.Ф. // Докл. АН. 2001. Т. 377. № 4. С. 472.
8. Никольский Б.П., Смирнова Н.А., Панов М.Ю. и др. Физическая химия. Л.: Химия, 1987. С. 374.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК (541.123.017+536.7):620.181

РАСЧЕТ КОНОД T - x - y -ДИАГРАММ ПО УРАВНЕНИЯМ ИЗОТЕРМ НА ГРАНИЦАХ ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ

© 2003 г. В. И. Луцк*, А. Э. Зеленая**

*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Бурятский научный центр,

Отдел физических проблем, Улан-Удэ

Поступила в редакцию 19.11.2001 г.

Предложен метод расчета сопряженных составов в двухфазных областях изобарных фазовых диаграмм тройных систем, основанный на делении изотерм поверхностей, ограничивающих двухфазную область, на участки равной длины. Апробация алгоритма проведена на T - x - y -диаграммах с непрерывными рядами твердых растворов и тройной эвтектической системы с твердофазной растворимостью. Полученные результаты сопоставлены с расчетом координат сопряженных точек методом минимизации энергии Гиббса.

Известны различные способы описания конод в двухфазных областях тройных и более сложных систем [1–4], а также методы их расчета. Более распространены термодинамические методы расчета, когда для некоторого заданного состава в двухфазной области рассчитываются такие сопряженные точки на изотермах ограничивающих ее поверхностей, которые приводят к минимуму энергии Гиббса [5–6]. При определении направления всех конод в двухфазных областях и получении уравнений линий ограниченной растворимости компонентов применяются и статистические методы [7]. Особое внимание уделяется описанию закономерностей поведения конод. В частности, согласно правилу секущих Хиллберта [4, с. 115], любая прямая, проведенная из вершины концентрационного треугольника, не может пересекать коноду или ее продолжение в пределах однофазной и двухфазной областей более чем в двух точках, что соответствует правилу Коновалова [3, с. 57]. Как показано Г.М. Кузнецовым [4, с. 115], на изотермическом сечении, находящемся, например, вблизи вершины А, продолжения конод могут пересекать ребро АС или АВ концентрационного треугольника АВС в зависимости от значений коэффициентов распределения (отношения концентраций компонента в твердой и жидкой фазе c^a/c^L). Если $c_B^a/c_B^L > c_C^a/c_C^L$, то продолжения конод пересекают ребро АВ, а при $c_B^a/c_B^L < c_C^a/c_C^L$ – ребро АС.

В связи с отсутствием или недостатком термодинамических и экспериментальных данных для описания многих физико-химических систем использование термодинамических или статистических методов ограничено. Поэтому актуален поиск таких приемов расчета конод, которые бы ограни-

чивались доступной экспериментальной информацией о кривизне границ двухфазных областей. В данной работе для нахождения сопряженных составов в двухфазных областях T - x - y -диаграмм используются математические модели поверхностей, разрешенные в явном виде относительно температуры. При этом предполагается, что концы конод проходят через точки, разбивающие изотермы поверхностей ликвидуса и солидуса на участки равной длины. При выполнении вычислительного эксперимента в качестве способа аппроксимации поверхностей выбраны часто используемые полиномиальные модели [7–9].

МЕТОД РАСЧЕТА СОПРЯЖЕННЫХ СОСТАВОВ В ДВУХФАЗНЫХ ОБЛАСТЯХ T - x - y -ДИАГРАММ

В общем случае для аппроксимации поверхностей удобно ввести локальные симплексы $x_j x_k$ в пределах глобального симплекса АВС с координатами $z_1(1, 0, 0)$, $z_2(0, 1, 0)$, $z_3(0, 0, 1)$. Пусть поверхность описывается относительно локального симплекса с вершинами x_1, x_2, x_3 уравнением второй степени в барицентрических координатах [8, 9]:

$$T_1 x_1 + T_2 x_2 + T_3 x_3 + 4\Delta_{12} x_1 x_2 + 4\Delta_{13} x_1 x_3 + 4\Delta_{23} x_2 x_3 = T, \quad (1)$$

где T_i – температуры плавления исходных компонентов в его вершинах, а Δ_{ij} – отклонение температуры от аддитивности на серединах сторон симплекса. После совместного решения (1) и уравнения изотермической плоскости $\sum_{i=1}^3 T_{\text{Sech}} x_i = T$

получаем уравнение линии одного уровня (проекции изотермы поверхности):

$$(T_1 - T_{\text{Sech}})x_1 + (T_2 - T_{\text{Sech}})x_2 + (T_3 - T_{\text{Sech}})x_3 + 4\Delta_{12}x_1x_2 + 4\Delta_{13}x_1x_3 + 4\Delta_{23}x_2x_3 = 0, \quad (2)$$

где T_{Sech} – температура изотермического сечения.

Для перевода (2) в координаты симплекса ABC (z_1, z_2, z_3) используется матрица перехода X , составленная из координат вершин локального симплекса:

$$\begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{1(1)} & x_{2(1)} & x_{3(1)} \\ x_{1(2)} & x_{2(2)} & x_{3(2)} \\ x_{1(3)} & x_{2(3)} & x_{3(3)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}.$$

Координаты x_1, x_2, x_3 выражаются через координаты z_1, z_2, z_3 после вычисления обратной матрицы $x = X^{-1}z$:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{m} \begin{pmatrix} m_{1(1)} & m_{2(1)} & m_{3(1)} \\ m_{1(2)} & m_{2(2)} & m_{3(2)} \\ m_{1(3)} & m_{2(3)} & m_{3(3)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где $m = -x_{1(1)}x_{2(2)}x_{3(3)} + x_{1(1)}x_{3(2)}x_{2(3)} + x_{1(2)}x_{2(1)}x_{3(3)} - x_{1(2)}x_{3(1)}x_{2(3)} - x_{1(3)}x_{2(1)}x_{3(2)} + x_{1(3)}x_{3(1)}x_{2(2)}$, $m_{1(1)} = -x_{2(2)}x_{3(3)} + x_{3(2)}x_{2(3)}$, $m_{1(2)} = x_{1(2)}x_{3(3)} - x_{3(2)}x_{1(3)}$, $m_{1(3)} = -x_{1(2)}x_{2(3)} + x_{2(2)}x_{1(3)}$, $m_{2(1)} = x_{2(1)}x_{3(3)} - x_{3(1)}x_{2(3)}$, $m_{2(2)} = -x_{1(1)}x_{3(3)} + x_{3(1)}x_{1(3)}$, $m_{2(3)} = x_{1(1)}x_{2(3)} - x_{2(1)}x_{1(3)}$, $m_{3(1)} = -x_{2(1)}x_{3(2)} + x_{3(1)}x_{2(2)}$, $m_{3(2)} = x_{1(1)}x_{3(2)} - x_{3(1)}x_{1(2)}$, $m_{3(3)} = -x_{1(1)}x_{2(2)} + x_{2(1)}x_{1(2)}$. После подстановки $x_1 = m_{1(1)}z_1 + m_{2(1)}z_2 + m_{3(1)}z_3$, $x_2 = m_{1(2)}z_1 + m_{2(2)}z_2 + m_{3(2)}z_3$ и $x_3 = m_{1(3)}z_1 + m_{2(3)}z_2 + m_{3(3)}z_3$ в (2) получим

$$A_1z_1 + A_2z_2 + A_3z_3 + A_4z_1^2 + A_5z_2^2 + A_6z_3^2 + A_7z_1z_2 + A_8z_1z_3 + A_9z_2z_3 = 0, \quad (4)$$

где $A_1 = D_1m_{1(1)} + D_2m_{1(2)} + D_3m_{1(3)}$, $A_2 = D_1m_{2(1)} + D_2m_{2(2)} + D_3m_{2(3)}$, $A_3 = D_1m_{3(1)} + D_2m_{3(2)} + D_3m_{3(3)}$, $A_4 = d_{12}m_{1(1)}m_{1(2)} + d_{13}m_{1(1)}m_{1(3)} + d_{23}m_{1(2)}m_{1(3)}$, $A_5 = d_{12}m_{2(1)}m_{2(2)} + d_{13}m_{2(1)}m_{2(3)} + d_{23}m_{2(2)}m_{2(3)}$, $A_6 = d_{12}m_{3(1)}m_{3(2)} + d_{13}m_{3(1)}m_{3(3)} + d_{23}m_{3(2)}m_{3(3)}$, $A_7 = d_{12}(m_{1(1)}m_{2(2)} + m_{2(1)}m_{1(2)}) + d_{13}(m_{1(1)}m_{2(3)} + m_{2(1)}m_{1(3)}) + d_{23}(m_{1(2)}m_{2(3)} + m_{2(2)}m_{1(3)})$, $A_8 = d_{12}(m_{1(1)}m_{3(2)} + m_{3(1)}m_{1(2)}) + d_{13}(m_{1(1)}m_{3(3)} + m_{3(1)}m_{1(3)}) + d_{23}(m_{1(2)}m_{3(3)} + m_{3(2)}m_{1(3)})$, $A_9 = d_{12}(m_{2(1)}m_{3(2)} + m_{3(1)}m_{2(2)}) + d_{13}(m_{2(1)}m_{3(3)} + m_{3(1)}m_{2(3)}) + d_{23}(m_{2(2)}m_{3(3)} + m_{3(2)}m_{2(3)})$, $D_i = T_i - T_{\text{Sech}}$, $d_{ij} = 4\Delta_{ij}$.

Для нахождения длин изотерм поверхностей уравнение (4) переводится в декартовы координаты через матрицу перехода, содержащую декар-

товы координаты концентрационного треугольника ABC:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ x_A & x_B & x_C \\ y_A & y_B & y_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{g} \begin{pmatrix} g_{1(1)} & g_{2(1)} & g_{3(1)} \\ g_{1(2)} & g_{2(2)} & g_{3(2)} \\ g_{1(3)} & g_{2(3)} & g_{3(3)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ x \\ y \end{pmatrix},$$

где (x_A, y_A) , (x_B, y_B) и (x_C, y_C) – декартовы координаты вершин концентрационного треугольника ABC, $g = x_By_C + x_Cy_B + x_Ay_C - x_Ay_B - y_Ax_C + y_Ax_B$, $g_{1(1)} = -x_By_C + x_Cy_B$, $g_{2(1)} = y_C - y_B$, $g_{3(1)} = x_C - x_B$, $g_{1(2)} = x_Ay_C - x_Ay_C$, $g_{2(2)} = -y_C + y_A$, $g_{3(2)} = x_C - x_A$, $g_{1(3)} = -x_Ay_B - y_Ax_B$, $g_{2(3)} = y_B - y_A$, $g_{3(3)} = -x_B + x_A$.

Подстановка $z_1 = g_{1(1)} + g_{2(1)}x + g_{3(1)}y$, $z_2 = g_{1(2)} + g_{2(2)}x + g_{3(2)}y$, $z_3 = g_{1(3)} + g_{2(3)}x + g_{3(3)}y$ в (4) дает уравнение изотермы поверхности в декартовых координатах:

$$a_2y^2 + a_1x^2 + a_3xy + a_4x + a_5y + a_6 = 0, \quad (5)$$

где $a_1 = A_4g_{2(1)}^2 + A_5g_{2(2)}^2 + A_6g_{2(3)}^2 + A_7g_{2(1)}g_{2(2)} + A_8g_{2(1)}g_{2(3)} + A_9g_{2(2)}g_{2(3)}$, $a_2 = A_4g_{3(1)}^2 + A_5g_{3(2)}^2 + A_6g_{3(3)}^2 + A_7g_{3(1)}g_{3(2)} + A_8g_{3(1)}g_{3(3)} + A_9g_{3(2)}g_{3(3)}$, $a_3 = 2A_4g_{2(1)}g_{3(1)} + 2A_5g_{2(2)}g_{3(2)} + 2A_6g_{2(3)}g_{3(3)} + A_7(g_{2(1)}g_{3(2)} + g_{2(2)}g_{3(1)} + g_{2(1)}g_{3(3)} + g_{3(1)}g_{2(3)}) + A_9(g_{2(2)}g_{3(3)} + g_{3(2)}g_{2(3)})$, $a_4 = A_1g_{2(1)} + A_2g_{2(2)} + A_3g_{2(3)} + 2A_4g_{1(1)}g_{2(1)} + 2A_5g_{1(2)}g_{2(2)} + 2A_6g_{1(3)}g_{2(3)} + A_7(g_{1(1)}g_{2(2)} + g_{1(2)}g_{2(1)}) + A_8(g_{1(1)}g_{2(3)} + g_{1(3)}g_{2(1)}) + A_9(g_{1(2)}g_{2(3)} + g_{2(2)}g_{1(3)})$, $a_5 = A_1g_{3(1)} + A_2g_{3(2)} + A_3g_{3(3)} + 2A_4g_{1(1)}g_{3(1)} + 2A_5g_{1(2)}g_{3(2)} + 2A_6g_{1(3)}g_{3(3)} + A_7(g_{1(1)}g_{3(2)} + g_{1(2)}g_{3(1)}) + A_8(g_{1(1)}g_{3(3)} + g_{1(3)}g_{3(1)}) + A_9(g_{1(2)}g_{3(3)} + g_{3(2)}g_{1(3)})$, $a_6 = A_1g_{1(1)} + A_2g_{1(2)} + A_3g_{1(3)} + A_4g_{1(1)}^2 + A_5g_{1(2)}^2 + A_6g_{1(3)}^2 + A_7g_{1(1)}g_{1(2)} + A_8g_{1(1)}g_{1(3)} + A_9g_{1(2)}g_{1(3)}$.

После преобразования в декартовы координаты уравнение изотермы (5) выражается в явном виде как функция двух переменных $y = f(x)$:

$$y = \{ -(a_3 + a_5x) \pm [(a_3 + a_5x)^2 - 4a_1(a_2x^2 + a_4x + a_6)]^{1/2} \} / 2a_1. \quad (6)$$

Применяя формулу расчета длины плоской кривой [10] к уравнению (6), получаем интеграл вида:

$$S = s(x_0, f(x_0), x_1, f(x_1)) = \int_{x_0}^{x_1} \left\{ 1 + \left[\frac{a_5}{2a_1} \pm \frac{a_3a_5 + a_5x - 2a_1(2a_2x + a_4)}{2a_1[(a_3 + a_5x)^2 - 4a_1(a_2x^2 + a_4x + a_6)]^{1/2}} \right]^2 \right\}^{1/2} dx$$

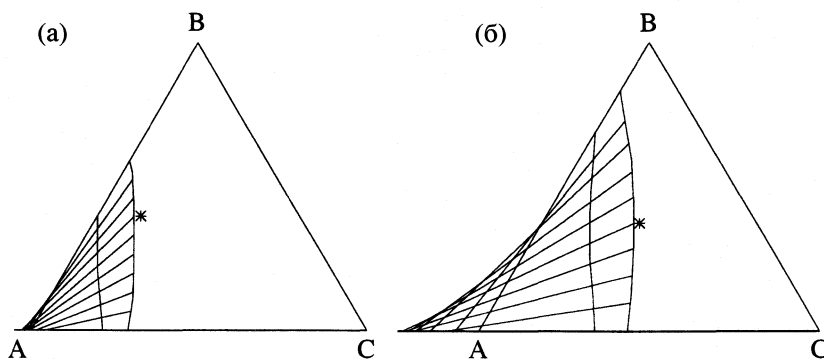


Рис. 1. Коноды тройной системы с непрерывными рядами твердых растворов при 900 (а) и 850°C (б).

и производим его интегрирование по координате x . Так как аналитическое вычисление такого интеграла весьма трудоемко и требует исследования подынтегральной функции на особые точки, то для расчета удобнее пользоваться численным методом, а при программной реализации алгоритма использовать метод Симпсона [11].

После расчета длин изотерм обеих поверхностей, ограничивающих двухфазную область, определяются координаты точек (x, y) , разбивающих изотермы на участки равной длины, решением

$$\text{системы уравнений: } \begin{cases} y = f(x), \\ s = s(x_0, y_0, x, y) = (S/N)i, \end{cases}$$

где N – число точек, делящих изотерму на равные фрагменты, i – текущий номер участка кривой, (x_0, y_0) – нижний предел интеграла, с которого начинается разбиение. Когда координаты первой точки (x, y) найдены, они становятся нижним пределом для следующей точки, и так далее, пока не будут найдены все точки, разбивающие кривую на N фрагментов. Полученные в результате разбиения обеих изотерм на одинаковое количество участков пары сопряженных точек соединяются конодами.

РАСЧЕТ КОНОД В T - x - y -ДИАГРАММЕ С НЕПРЕРЫВНЫМИ РЯДАМИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Поверхности ликвидуса и солидуса для рассматриваемой системы задаются относительно всего концентрационного треугольника ABC:

$$T^L = T_A z_1 + T_B z_2 + T_C z_3 + 4\Delta_{12}^L z_1 z_2 + 4\Delta_{13}^L z_1 z_3 + 4\Delta_{23}^L z_2 z_3,$$

$$T^S = T_A z_1 + T_B z_2 + T_C z_3 + 4\Delta_{12}^S z_1 z_2 + 4\Delta_{13}^S z_1 z_3 + 4\Delta_{23}^S z_2 z_3,$$

где Δ_{ij}^L и Δ_{ij}^S – отклонения от аддитивности поверхностей ликвидуса (L) и солидуса (S). Так как на диаграмме данного типа координаты локального и глобального симплексов совпадают и переход (3) не требуется, то после совместного решения уравнений поверхностей с уравнением изотермической плоскости производится переход в декартовы координаты. В качестве примера выбрана система с параметрами $T_A = 1000$, $T_B = 800$, $T_C = 600$, $\Delta_{ij}^L = 20$, $\Delta_{ij}^S = -20$, $N = 10$.

При значении T_{Sech} , близком к температуре плавления компонента А, продолжения всех конод сначала пересекают ребро AC внутри концентрационного треугольника, а затем – продолжение ребра AB. Для данных параметров системы это наблюдается в интервале температур от 999 до 934°C. При дальнейшем понижении температуры изотермического сечения продолжения конод, располагающихся вблизи стороны AC, продолжают пересекать ее внутри концентрационного треугольника ABC, а затем пересекают продолжение стороны AB. В отличие от них, коноды этого же изотермического разреза, примыкающие к стороне AB, сначала пересекают эту сторону, а затем – продолжение стороны AC (рис. 1а). По мере уменьшения температуры появляется больше конод, продолжения которых пересекают сначала сторону AB, а затем – продолжение ребра AC. Это происходит в интервале температур от 933 до 880°C. При дальнейшем уменьшении температуры изотермического сечения продолжения конод сначала пересекают ребро AB, а затем – продолжение стороны AC (рис. 1б). Это отмечается в интервале 880–801°C и при $T_{\text{Sech}} = T_B$, если $|\Delta_{ij}^L| > |\Delta_{ij}^S|$. При $T_{\text{Sech}} < T_B$ продолжения конод пересекают ребра BC и AC и их продолжения со стороны вершины С аналогичным образом, т.е. при T_{Sech} , близкой к T_B , продолжения конод сначала пересекают ребро BC, а затем продолжение

стороны AC. По мере понижения T_{Sech} появляются коноды (примыкающие к стороне AC), продолжения которых сначала пересекают ребро AC, а затем продолжение стороны BC, наряду с конодами (располагающимися вблизи ребра BC), которые сначала пересекают BC, а затем продолжение стороны AC.

В большинстве случаев коноды совершают “маятниковое движение”. Например, в интервале $T_A - T_B$ ($T_B - T_C$) их продолжение при пересечении продолжения ребра AC все более удаляется от вершины A (C) до некоторого предельного значения, после которого происходит такое же последовательное возвращение точки пересечения (с линией AC) к вершине A (или C) (на рис. 1 максимально удаленные коноды отмечены звездочкой). Такой характер поведения конод сохраняется и в случаях, когда одна из поверхностей системы представляет собой плоскость или когда обе поверхности выпуклы либо вверх, либо вниз.

Если T_{Sech} совпадает с температурой плавления компонента B, то все коноды параллельны противоположной стороне симплекса при одинаковых по модулю величинах отклонения ликвидуса и солидуса от аддитивности. Если же отклонения от аддитивности для обеих поверхностей имеют значения, различные по модулю, то параллельность конод не соблюдается. Например, при $|\Delta_{ij}^L| > |\Delta_{ij}^S|$ продолжения конод пересекают ребро AB и продолжение стороны AC, а при $|\Delta_{ij}^L| < |\Delta_{ij}^S|$ продолжение конод сначала пересекает ребро BC, а затем продолжение стороны AC.

Выявленные в результате вычислительного эксперимента закономерности в поведении конод хорошо согласуются с известными теоретическими положениями (правилами Коновалова, Кузнецова [3, с. 115]). В частности, при проверке соответствия полученных результатов правилу Коновалова, согласно которому отношение концентрации более тугоплавкого компонента к концентрации менее тугоплавкого больше для твердого раствора, чем для расплава [3, с. 59], было выбрано в качестве примера изотермическое сечение при 750°C. Результаты расчетов показали, что для любой коноды выполняются условия (рис. 2): $s_B C / s_B A > l_B C / l_B A$, $s_A C / s_A B > l_A C / l_A B$, $s_C B / s_C A > l_C B / l_C A$.

Полученные координаты сопряженных составов двухфазной области сопоставлялись с координатами, рассчитанными методом минимизации энергии Гиббса [12, 13]. Для корректности сравнения результатов параметры поверхностей ликвидуса и солидуса приняты такие же, как и в первой (математической) модели. В алгоритме, основанном на термодинамической модели, сначала на изотермическом сечении в пределах двухфаз-

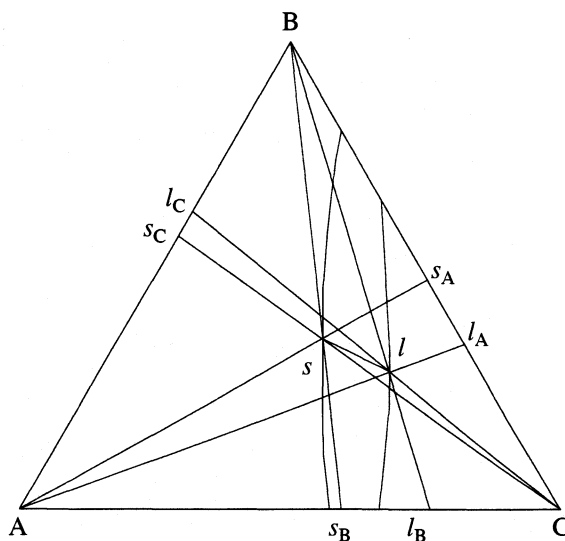


Рис. 2. Проверка на соответствие правилу Коновалова.

ной области проводится прямая $p_1 p_2$, а затем относительно заданных на ней точек рассчитываются сопряженные составы (таблица).

Продолжения конод для термодинамического метода, в отличие от математического алгоритма, при любом значении T_{Sech} и параметров системы сначала пересекают ребро AB (или BC), а затем продолжение ребра AC. По мере приближения T_{Sech} к температурам плавления компонентов A или C продолжения конод пересекают продолжение ребра AC ближе к вершинам A или C.

РАСЧЕТ КОНОД В ТРОЙНОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ С РАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Поведение рассчитанных по математическому методу конод в системах с разрывами растворимости в трех бинарных системах аналогично вышеописанному случаю, но на изотермическом сечении необходимо проанализировать возможность их появления в трех двухфазных областях с участием расплава L + I (рис. 3а) и трех твердофазных областях I + J (рис. 3б). В качестве входных данных используются: температуры плавления компонентов $T_A = 1000$, $T_B = 800$, $T_C = 600^\circ\text{C}$; координаты бинарных эвтектик (e_{ij}) $T_{eAB} = 650$ $e_{AB}(0.45; 0.55; 0.0)$, $T_{eAC} = 450$ $e_{AC}(0.40; 0.0; 0.60)$, $T_{eBC} = 450$ $e_{BC}(0.0; 0.45; 0.55)$; координаты точек бинарного солидуса при $a_{AB}(0.7; 0.3; 0.0)$, $b_{AB}(0.3; 0.7; 0.0)$, $a_{AC}(0.7; 0.0; 0.3)$, $c_{AC}(0.3; 0.0; 0.7)$, $b_{BC}(0.0; 0.7; 0.3)$, $c_{BC}(0.0; 0.3; 0.7)$; координаты точек бинарного сольвуса при $T_0 = 0$: $a_{AB}^0(0.8; 0.2; 0.0)$,

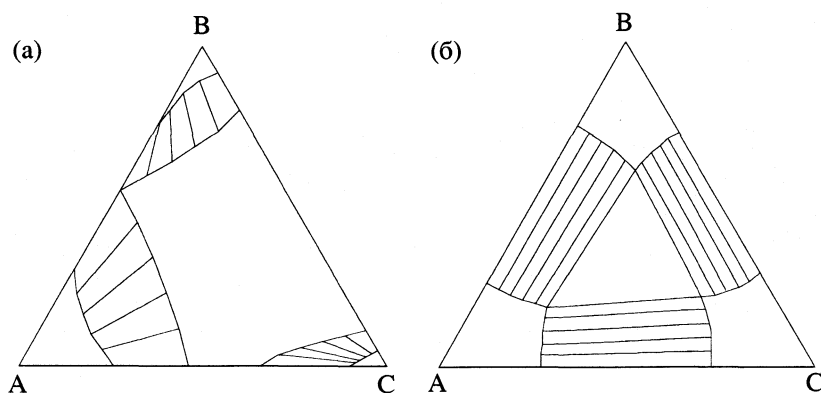


Рис. 3. Коноды двухфазных областей L + I при 650 (а) и I + J при 350°C (б) тройной эвтектической системы.

b_{AB}^0 (0.2; 0.8; 0.0), a_{AC}^0 (0.8; 0.0; 0.2), c_{AC}^0 (0.2; 0.0; 0.8), b_{BC}^0 (0.0; 0.8; 0.2), c_{BC}^0 (0.0; 0.2; 0.8). Кривизну поверхностей задают отклонения от аддитивности: для ликвидусов L и сольвусов V – на всех сторонах локальных симплексов, а для солидуса S – только на гранях глобального симплекса (т.е. без точек внутри концентрационного треугольника): $\Delta_{ij}^L = 20$, $\Delta_{ij}^S = -20$, $\Delta_{ij}^V = -5$.

Представленный алгоритм расчета сопряженных составов может применяться не только для тройной системы с непрерывными рядами твердых растворов и тройной эвтектической системы с растворимостью в твердой фазе, но и для T - x - y -диаграмм других топологических типов, а также для решения разных прикладных задач [14].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32906).

Сопряженные составы термодинамического и математического методов расчета при $T_{\text{Sech}} = 750^\circ\text{C}$

Термодинамический алгоритм						Математический алгоритм					
Изотерма ликвидуса			Изотерма солидуса			Изотерма ликвидуса			Изотерма солидуса		
z_1	z_2	z_3	z_1	z_2	z_3	z_1	z_2	z_3	z_1	z_2	z_3
0.3307	0.0000	0.6693	0.4238	0.0000	0.5762	0.3307	0.0000	0.6693	0.4238	0.0000	0.5762
0.2994	0.0534	0.6471	0.4009	0.0566	0.5425	0.2881	0.0732	0.6388	0.3869	0.0900	0.5231
0.2557	0.1304	0.6139	0.3653	0.1398	0.4949	0.2468	0.1465	0.6067	0.3472	0.1803	0.4725
0.2141	0.2066	0.5793	0.3267	0.2248	0.4484	0.2070	0.2199	0.5731	0.3050	0.2707	0.4243
0.1744	0.2823	0.5433	0.2850	0.3119	0.4032	0.1687	0.2934	0.5379	0.2603	0.3612	0.3786
0.1365	0.3575	0.5060	0.2396	0.4014	0.3591	0.1319	0.3669	0.5012	0.2130	0.4516	0.3354
0.1003	0.4324	0.4673	0.1900	0.4940	0.3160	0.0966	0.4404	0.4631	0.1633	0.5419	0.2948
0.0658	0.5073	0.4270	0.1353	0.5909	0.2738	0.0628	0.5138	0.4234	0.1112	0.6320	0.2568
0.0324	0.5829	0.3847	0.0738	0.6942	0.2320	0.0306	0.5871	0.3823	0.0567	0.7218	0.2214
0.0000	0.6603	0.3397	0.0000	0.8112	0.1888	0.0000	0.6603	0.3397	0.0000	0.8112	0.1888

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prince A.* Alloy Phase Equilibria. N.-Y.: Elsevier Publishing Company, 1966. 290 p.
2. *Аносов В.С., Озерова М.И., Фиалков Ю.С.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
3. *Петров Д.А.* Двойные и тройные системы. М.: Металлургия, 1986. 256 с.
4. *Захаров А.М.* Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1990. 240 с.
5. *Люпис К.* Химическая термодинамика материалов. М.: Металлургия, 1989. 503 с.
6. *Кауфман Л., Бернштейн Х.* Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972. 326 с.
7. Применение математических методов для исследования многокомпонентных систем / Под ред. И.Г. Зедгинидзе. М.: Металлургия, 1974. 176 с.
8. *Scheffe H.* // J. of Royal Statistical Soc. 1957. Series B. V. 20. № 2. P. 344.
9. *Новик Ф.С., Миц Р.С., Малков Ю.С.* // Заводск. лаб. 1967. № 7. С. 840.
10. *Дубровин Б.А., Новиков С.П., Фоменко А.Т.* Современная геометрия. Методы и приложения. М.: Наука, 1986. 760 с.
11. *Боглаев Ю.П.* Вычислительная математика и программирование. М.: Высш. школа, 1990. 544 с.
12. *Зелёная А.Э., Григорьев И.Г., Луцык В.И.* // Математика и методы ее преподавания. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2001. Вып. 2. С. 20.
13. *Григорьев И.Г., Зелёная А.Э., Луцык В.И.* // Там же. С. 17–20.
14. *Zelenaya A.E., Lutsyk V.I.* // Proceedings of the IV International Conf. "Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer". Obninsk, 24–28 September 2001. V. 4. P. 847.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11:548.76

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПЕНТАГИДРАТОВ
СУЛЬФАТОВ УРАНИЛА НИКЕЛЯ И ЦИНКА**

© 2003 г. Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, С. А. Гаврилова, А. В. Князев

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: knav@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 19.02.2002 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 5–300 К изучена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции кристаллических гидратов $\text{Ni}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Вычислены их стандартные энтропии образования при 298.15 К.

Класс сульфатов уранила включает большое число соединений с разнообразным строением и составом. С точки зрения фундаментальной химии для системного анализа наибольший интерес представляют соединения состава $A^k[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]_{k/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где в качестве A^k могут выступать одно- и двухвалентные металлы. С практической точки зрения системы $\text{UO}_2\text{SO}_4\text{--}A^k\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ представляют интерес при извлечении урана из руд серно-кислотным способом. В данной работе приведены результаты измерения теплоемкости кристаллических гидратов $\text{Ni}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В лабораторных условиях синтез соединений осуществляли путем изотермической (25°C) сокристаллизации сульфата уранила и сульфата соответствующего переходного 3d-металла. Образующиеся кристаллы центрифугировали и высушивали на воздухе или над безводным хлоридом кальция.

Элементный анализ на никель, уран и серу проводили с помощью электронного микроскопа Philips SEM-515 с энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 с погрешностью 2–5 ат. %. Количество кристаллизационной воды определяли с помощью статического метода термического анализа. По данным элементного и термического анализов, состав полученных соединений отвечал формульной единице $\text{Ni}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенофазовые исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0 (Co-K_α -излучение). По результатам рентгенофазового анализа, исследуемые соединения имеют слоистое строение. В соответствии со структурными данными [1], состав слоя может быть представлен формулой $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_n^{2n-}$. Координационным полиэдром атомов урана является пентаго-

нальная бипирамида, в экваториальной плоскости которой располагаются четыре атома кислорода из четырех сульфогрупп и одна молекула воды, а в аксиальных позициях находятся атомы кислорода уранильной группы. Ионы переходных 3d-металлов, имеющие октаэдрическую координацию, располагаются между слоями. В четырех вершинах искаженного октаэдра находятся молекулы воды, а две другие вершины заняты двумя атомами кислорода двух тетраэдров SO_4 из ближайших соседних слоев. Индицирование рентгенограмм соединений выполняли в ромбических осях. Параметры ромбических элементарных ячеек составили: $a = 6.372$ (6), $b = 11.32$ (1), $c = 8.308$ (5) Å ($\text{Ni}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и $a = 6.420$ (6), $b = 11.29$ (1), $c = 8.312$ (5) Å ($\text{Zn}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), что находится в соответствии с данными [2].

Теплоемкость измеряли с помощью универсальной теплофизической установки ТАУ–1 [3]. Вещество помещали в калориметрическую ампулу из нержавеющей стали, объемом $V = 1.5$ см³. Температуру измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Калибровку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной гелием до давления 8.5 кПа. Для проверки методики измерений изучали теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали с надежными значениями теплоемкости бензойной кислоты в пределах 1.0–3.0% в интервале 5–40 К; 0.5% в интервале 40–80 К и 0.2–0.3% в интервале 80–300 К. Таким же был разброс экспериментальных значений теплоемкости изученных веществ около усредняющей кривой. Измеренные в 90 и 93 экспериментальных точках изобарные теплоемкости (C_p) пентагидрата уранилсульфата никеля (табл. 1) и пентагидрата уранилсульфата цинка (табл. 2) монотонно возрастают в интервале

Таблица 1. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж/(моль К)) кристаллического $\text{Ni}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
6.99	4.875	27.83	37.97	125.08	283.7
7.76	5.091	30.58	45.16	130.90	294.0
8.40	5.373	32.56	50.49	136.72	304.6
8.99	5.734	34.93	56.91	142.53	315.2
9.56	6.295	37.30	63.47	148.33	325.8
10.11	6.686	39.69	70.11	154.13	336.4
10.64	7.113	42.09	76.60	159.93	346.7
11.17	7.534	44.49	83.02	165.71	357.2
11.69	7.974	46.90	89.64	171.49	367.5
12.20	8.428	49.31	96.45	177.25	379.8
12.69	9.091	51.72	103.0	182.99	389.7
13.18	9.624	54.12	109.9	188.74	399.2
13.66	10.15	56.54	116.7	194.49	407.2
14.14	10.68	58.95	123.1	200.23	415.3
14.54	11.21	61.36	130.0	205.97	423.5
15.02	11.84	63.78	136.7	211.70	431.8
15.50	12.52	66.19	143.8	217.43	439.7
15.98	13.20	68.61	150.5	223.16	448.2
16.45	13.94	71.03	157.0	228.85	456.5*
16.92	14.82	73.44	164.2	234.57	465.4
17.37	15.64	75.86	171.3	240.34	473.2*
17.84	16.46	78.28	178.3	246.04	480.0*
18.31	17.32	80.32	184.1	251.77	487.7*
18.79	18.40	84.41	195.4	257.54	495.4*
19.27	19.31	90.21	210.4	263.31	503.1*
19.74	20.26	96.01	224.1	269.08	510.8*
20.22	21.33	101.81	236.8	274.85	518.5*
21.37	23.25	107.63	249.5	280.62	526.2*
23.51	27.94	113.44	261.6	286.39	533.9*
25.64	32.33	119.26	272.8	292.16	541.6*

* Начало процесса дегидратации в условиях калориметра.

Таблица 2. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж/(моль К)) кристаллического $\text{Zn}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
6.77	1.023	28.10	30.76	129.49	246.9
7.66	1.274	29.54	33.61	135.31	256.0
8.30	1.605	31.51	37.73	141.12	264.6
8.90	1.989	33.87	42.87	146.91	273.0
9.46	2.418	36.24	48.18	152.70	281.6
10.00	3.000	38.63	53.28	158.50	289.7
10.51	3.420	41.02	58.45	164.30	297.6
11.03	3.845	43.43	63.57	170.09	305.5
11.53	4.328	45.83	68.74	175.86	311.2
12.03	4.776	48.24	74.04	181.63	319.7
12.50	5.404	50.65	79.34	187.40	326.2
12.97	5.895	53.06	84.68	193.16	334.3
13.45	6.394	55.47	89.89	198.91	339.7
13.93	6.939	57.88	95.29	204.66	346.5
14.39	7.438	60.28	100.7	210.41	353.4
14.76	7.900	62.68	106.0	216.16	360.3
15.23	8.509	65.10	111.3	221.90	367.8
15.71	9.142	67.52	117.7	227.65	374.7
16.18	9.808	71.03	127.9	233.39	381.3
16.65	10.50	73.44	135.3	239.14	387.9
17.12	11.21	75.86	143.1	244.87	392.0
17.60	11.94	78.28	149.0	250.62	397.2
18.07	12.72	80.32	154.3	256.34	403.0
18.55	13.56	84.41	165.1	262.07	409.5*
19.03	14.29	90.21	178.2	267.78	416.6*
19.50	15.29	94.61	186.3	273.48	424.2*
19.98	16.05	100.42	198.2	279.21	432.6*
20.47	16.90	106.23	208.7	284.92	441.5*
21.62	18.54	112.05	218.6	290.64	451.0*
23.75	22.31	117.86	228.3	296.36	461.2*
25.91	26.06	123.68	237.8	302.07	472.0*

* Начало процесса дегидратации в условиях калориметра.

5–300 К, не проявляя видимых аномалий до 240 К для $\text{Ni}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 260 К для $\text{Zn}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При этом теплоемкость соединений в интервале 130–240 К для $\text{Ni}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и в интервале 130–260 К для $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ описывается (в пределах погрешностей измерений) соответственно следующими уравнениями:

$$C_p = -0.0034T^2 + 2.9064T - 28.886,$$

$$C_p = -0.0160T^2 + 1.8600T + 34.664.$$

Далее наблюдалось аномальное увеличение изобарной теплоемкости, связанное с началом дегидратации в условиях калориметрического опыта.

Для расчета термодинамических функций изученных соединений их изобарную теплоемкость в интервале 240–300 К ($\text{Ni}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), в интервале 260–300 К ($\text{Zn}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) рассчитывали по приведенным уравнениям. Экстраполяцию кривых теплоемкости ниже интервала измерений проводили соответственно по уравнениям: $C_p = 1.97 \times 10^{-1}T^{1.53}$ и $C_p = 7.37 \times 10^{-3}T^{2.58}$. Численным интегрированием зависимостей

Таблица 3. Теплоемкость (C_p , Дж/(моль К)) и термодинамические функции кристаллического $\text{Ni}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

T , К	C_p	$H(T) - H(0)$, кДж/моль	$S(T)$, Дж/(моль К)	$-[G(T) - H(0)]$, кДж/моль
0	0	0	0	0
5	2.311	0.005139	1.237	0.001044
10	6.572	0.02683	4.126	0.01443
15	11.84	0.07188	7.710	0.04377
20	20.67	0.1519	12.24	0.09301
25	31.24	0.2812	17.97	0.1682
30	43.35	0.4668	24.71	0.2745
35	57.27	0.7181	32.43	0.4168
40	70.73	1.038	40.96	0.6001
45	84.51	1.426	50.08	0.8274
50	98.41	1.883	59.70	1.102
55	112.3	2.410	69.73	1.425
60	126.1	3.006	80.10	1.800
65	140.2	3.672	90.75	2.227
70	154.5	4.408	101.7	2.707
75	169.2	5.218	112.8	3.244
80	183.7	6.100	124.2	3.836
90	210.4	8.074	147.4	5.194
100	233.6	10.30	170.8	6.785
110	254.2	12.74	194.1	8.610
120	273.4	15.38	217.0	10.67
130	292.2	18.20	239.6	12.95
140	310.7	21.22	262.0	15.46
150	329.4	24.42	284.0	18.19
160	347.8	27.80	305.9	21.14
170	366.0	31.37	327.5	24.30
180	383.5	35.12	348.9	27.69
190	400.1	39.04	370.1	31.28
200	415.8	43.12	391.0	35.09
210	430.6	47.35	411.7	39.10
220	444.5	51.73	432.0	43.32
230	458.0	56.24	452.1	47.74
240	471.4	60.89	471.9	52.36
250	485.2	65.68	491.4	57.18
260	496.9	70.59	510.7	62.19
270	508.0	75.61	529.6	67.39
273.15	511.3	77.22	535.6	69.07
280	518.3	80.74	548.3	72.78
290	528.0	85.98	566.7	78.36
298.15	535.4	90.31	581.4	83.03
300	537.0	91.30	584.7	84.11

Таблица 4. Теплоемкость (C_p , Дж/(моль К)) и термодинамические функции кристаллического $\text{Zn}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

T , К	C_p	$H(T) - H(0)$, кДж/моль	$S(T)$, Дж/(моль К)	$-[G(T) - H(0)]$, кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.469	0.000717	0.205	0.000308
10	2.916	0.008074	1.127	0.003197
15	8.240	0.03477	3.22	0.01352
20	15.96	0.09455	6.605	0.03755
25	24.76	0.1961	11.10	0.08141
30	34.39	0.3433	16.44	0.150
35	45.57	0.5431	22.58	0.2471
40	56.07	0.7974	29.36	0.3768
45	66.93	1.105	36.58	0.5415
50	78.09	1.467	44.21	0.7433
55	89.05	1.885	52.17	0.9841
60	99.71	2.357	60.38	1.265
65	110.9	2.883	68.79	1.588
70	124.9	3.471	77.50	1.954
75	140.3	4.134	86.64	2.364
80	153.9	4.871	96.14	2.821
90	177.3	6.531	115.7	3.879
100	197.3	8.406	135.4	5.135
110	215.4	10.47	155.1	6.587
120	232.1	12.71	174.5	8.235
130	248.0	15.11	193.7	10.08
140	263.1	17.67	212.7	12.11
150	277.5	20.37	231.3	14.33
160	291.3	23.21	249.7	16.73
170	304.6	26.19	267.7	19.32
180	317.4	29.31	285.5	22.09
190	329.7	32.54	303.0	25.03
200	341.6	35.90	320.2	28.15
210	353.3	39.37	337.2	31.44
220	364.7	42.96	353.9	34.89
230	376.0	46.67	370.3	38.51
240	387.2	50.48	386.6	42.30
250	398.4	54.41	402.6	46.24
260	409.7	58.45	418.5	50.35
270	420.2	62.60	434.1	54.61
273.15	423.4	63.93	439.0	55.99
280	430.0	66.85	449.6	59.03
290	439.5	71.20	464.8	63.60
298.15	447.5	74.82	477.1	67.44
300	449.7	75.65	479.9	68.33

$C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычисляли энтальпии нагревания и абсолютные энтропии изученных соединений. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости веществ для ряда температур приведены в табл. 3 и 4.

По абсолютным энтропиям (Дж/(моль К)) гидратов $\text{Ni}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и соответствующих простых веществ: Ni (29.87 ± 0.08 [4]), Zn (41.63 ± 0.13 [4]), S (31.92 ± 0.21 [5]), U (50.21 ± 0.17 [6]), O_2 (205.037 ± 0.033 [6]), H_2 (130.570 ± 0.033 [6]) вычисляли стандартные энтропии образования при 298.15 К изученных соединений; равные -1753.1 и -1869.2 ± 2.1 Дж/(моль К) соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Табаченко В.В., Серезжин В.Н., Серезжина Л.Б., Ковба Л.М. // Коорд. химия. 1979. Т. 5. № 10. С. 1563.
2. Серезжин В.Н., Серезжина Л.Б. // Журн. неорганической химии. Т. 23. № 3. 1978. С. 751.
3. Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибанин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
4. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1970. Вып. VI. Ч. 1. 369 с.
5. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1966. Вып. II. 95 с.
6. *Codata Key Values* // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. № 1. P. 1–3.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.631+538.945+538.953

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ В ИНТЕРВАЛЕ 100–850 К – РЕГУЛЯРНЫЕ И АНОМАЛЬНЫЕ ВКЛАДЫ

© 2003 г. В. Н. Наумов, Н. И. Мацкевич, В. В. Ногтева, Ю. Г. Стенин

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

Поступила в редакцию 01.03.2002 г.

Приращения энтальпии $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ относительно значений при 298.15 К измерены методом калориметрии смешения от 328 до 882 К. Вычислены зависимость теплоемкости от температуры $C_p(T)$ и значения термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T) - S^\circ(298.15 \text{ К})$, $H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})$ в интервале 298–850 К. Из теплоемкости $C_p(T)$ вычислены второй и четвертый моменты спектра нормальных колебаний кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ и постоянная Зоммерфельда. Выделены регулярные и аномальные компоненты теплоемкости. На кривой $C_p(T)$ обнаружена аномалия с максимумом при $\sim 470 \text{ К}$, энтропия которой составляет 5.5 Дж/(моль К) и в пределах погрешности ее определения соответствует величине $R \ln 2$. На основании результатов анализа полученных и литературных данных предположено, что обнаруженная аномалия обусловлена фазовым переходом второго рода, при котором происходит спонтанное изменение симметрии расположения атомов кислорода в плоскости цепочек CuO_x .

Термодинамические свойства сверхпроводников системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO_x) при высоких температурах недостаточно исследованы, в то время как знание этих свойств необходимо при решении различных научных и прикладных задач, в частности, для оптимизации и прогнозирования условий синтеза этих сверхпроводящих соединений, при изучении их устойчивости по отношению к реакциям взаимодействия с внешними реагентами и реакциям распада на смеси отдельных фаз. Кроме того, экспериментальные данные о теплоемкости и энтальпии могут содержать ценную информацию о свойствах нормального состояния сверхпроводников системы YBCO_x .

В целом ряде работ, посвященных изучению структуры сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, сообщается о наблюдении суперструктур, возникновение которых связано с упорядочением кислорода в решетке [1–11]. В работе [3] в интервале 100–470°C методом электронной дифракции исследовались образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и было обнаружено при движении вверх по температуре стадийное перераспределение мобильного кислорода. Это перераспределение кислорода рассматривается авторами как процесс перехода в тетрагональную фазу. Отмечается возможность ступенчатого процесса упорядочения кислорода в орторомбической фазе.

Авторы, изучавшие упорядочение кислорода в YBCO_x в орторомбической фазе [5–12], используя дифракцию нейтронов и высокоэнергетичного синхротронного рентгеновского излучения, установили для ряда соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в интервале составов $0.35 \leq x \leq 0.82$ конкретный тип су-

перструктур, которые характеризуются определенным чередованием пустых и заполненных цепочек в базисной плоскости CuO_x . При исследовании структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в интервале от комнатной до более высоких температур прослеживается верхняя температурная граница стабильности наблюдаемых суперструктур [12–17]. Температура границы, когда состав $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ находится в окрестности $x \approx 0.5$, составляет 125 [12], 150°C [17]. Наблюдаемые на основе структурных данных температурные границы существования сверхструктур не отражают реальную термодинамическую фазовую диаграмму [16]. Это объясняется тем, что при изучении сверхструктуры не наблюдается дальнего порядка в расположении атомов кислорода, заполняющих позиции O1 в базисной плоскости CuO_x .

Можно предполагать, что переход через границу между высокотемпературной орторомбической фазой (O^H), где не наблюдается цепочечной структуры, и областью (O^L), где наблюдаются сверхструктуры, будет сопровождаться изменением энергетического состояния кристалла, которое должно отражаться в поведении термодинамических характеристик YBCO_x . При исследовании температурного поведения теплоемкости сверхпроводников (R) $\text{BaCu}_3\text{O}_{6+x}$ ($\text{R} = \text{Y, Eu, Ho, Tm, Nd}$) в интервале 5–320 К было обнаружено [18–22], что выше 200–250 К имеется аномальный вклад, который рассматривается авторами как низкотемпературная ветвь аномалии, связанной, предположительно, с упорядочением кислородной подсистемы. Возможно, переход границы между областями O^H и O^L отмечается аномалией

в теплоемкости, низкотемпературное крыло которой и наблюдается в интервале 250–320 К в указанных выше работах. Представляет интерес исследование этой аномалии при более высоких температурах.

В данной работе проведены измерения энтальпии сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{6.90}$ в интервале температур 298–882 К, вычислены значения теплоемкости $C_p(T)$ и энтропии $S(T)$. Сделан анализ температурной зависимости $C_p(T)$ в интервале 100–850 К. В результате обнаружена аномалия, указывающая на явление, связанное с фазовым переходом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллический образец $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ был приготовлен по стандартной технологии посредством твердофазной реакции из смеси порошков Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO , взятых в таких количествах, чтобы соблюдалось соотношение 1 : 2 : 3 для металлов. Исходные материалы перед использованием были высушены. Образец Y_2O_3 сушился при 1023 К в воздушной атмосфере в течение 10 ч; образец CuO – при 900 К в атмосфере кислорода в течение 15 ч; образец $BaCO_3$ – при 650 К в воздушной атмосфере в течение 4 ч. Образцы всех исходных веществ были маркированы как ОСЧ 16-5 (уровень примесей не превышает 10^{-5} мас. %).

Для идентификации синтезированного вещества были использованы методы рентгенофазового и химического анализов. Фазовый анализ проводился методом порошковой дифрактометрии. Погрешность методики составляет (2–3)% [23]. Согласно результатам анализа, полученный образец представлял собой индивидуальную фазу $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Химический анализ выполнялся методом атомно-адсорбционной спектроскопии (на содержание Y, Cu, Ba) и иодометрическим титрованием (на содержание кислорода). Методика анализов приведена в работах [24, 25]. По результатам химических анализов синтезированный образец имел состав $YBa_2Cu_3O_{6.90 \pm 0.03}$. Измерения магнитной восприимчивости образца, сделанные в интервале температур 10–300 К, показывают, что температура сверхпроводящего перехода ≈ 93.5 К.

Измерения приращений энтальпии образца $YBa_2Cu_3O_{6.90}$ в интервале температур 238–880 К проводились калориметрическим методом смешения. Исследуемый образец помещался в кварцевую ампулу диаметром 8 мм и длиной 40 мм. Ампула вакуумировалась и герметизировалась. Затем ампула подвешивалась на тонкой нихромовой нити (диаметром 0.2 мм) в вакуумной печи, расположенной над массивным калориметром.

Печь с ампулой нагревалась до нужной температуры и выдерживалась при этой температуре 30–40 мин для достижения теплового равновесия. Температура печи поддерживалась при заданном значении с точностью ~ 0.1 К.

Массивный калориметр представлял собой медный цилиндрический блок, окруженный латунной оболочкой. В центре калориметра имелось отверстие для приема ампулы с образцом. Пространство между калориметрическим блоком и оболочкой вакуумировалось до давления 10^{-5} мм рт. ст. Температура медного блока измерялась с помощью мостовой схемы и контролировалась во времени с чувствительностью 5×10^{-5} К. Температура оболочки поддерживалась постоянной (298.15 К) с точностью 2×10^{-3} К (использовалась схема, изготовленная на основе термистора ММТ-4 и регулятора ПИТ-3 [26]). Сброс ампулы в калориметр осуществлялся после того, как он вышел на регулярный тепловой режим. Подъем и сброс ампулы с веществом осуществлялись с помощью специальной электромеханической схемы. Количество тепла переданного от образца калориметру измерялось с использованием потенциометрической схемы [27].

Обработка результатов калориметрического опыта проводилась стандартным методом [27]. Среднее значение константы охлаждения составляло $2 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. Погрешность определения теплового значения калориметра не превышала 0.15%.

Для калибровки установки измерялись энтальпии аттестованного образца корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и образца ртути. Измерения энтальпии ртути проводились на образце массой 10.1366 г в интервале 361–515 К. Отклонение полученных экспериментальных данных от стандартных значений энтальпии ртути [28] не превышает 0.4%. В интервале температур 416–1333 К проведены измерения энтальпии двух навесок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [29] массой 3.0414 и 2.8201 г. Экспериментальные данные во всем температурном интервале отклоняются от значений энтальпии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, приведенных в свидетельстве на образец [29], не более, чем на 0.4%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменения приращений энтальпии $\Delta H(T)$ образца $YBa_2Cu_3O_{6.90}$ по мере увеличения его температуры выше 298.15 К приведены в табл. 1. На основе данных табл. 1 вычислена теплоемкость $C_p(T)$ в интервале 298–850 К. При этом близкие по температуре точки (5 и 6, 7 и 8, 10 и 11, 12 и 13, 14 и 15, 17 и 18) заменены одной усредненной (по T и ΔH) точкой. В результате этого получен массив $\Delta H(T)$ (с числом точек N), который использовал-

Таблица 1. Экспериментальные значения приращений энтальпии $\Delta H(T)$, Дж/моль, соединения $\text{YBaCu}_3\text{O}_{6.90}$ (масса моля 664.600 г, N – номер точки)

N	T, K	$\Delta H(T)$	N	T, K	$\Delta H(T)$
1	298.15	0	11	560.96	83138
2	328.45	9121	12	619.14	101757
3	369.18	21506	13	619.59	102217
4	399.53	30753	14	676.93	121674
5	433.89	41925	15	680.04	122845
6	434.70	42050	16	736.09	141757
7	479.16	56611	17	791.24	161088
8	485.80	58577	18	796.93	162259
9	529.80	73431	19	848.16	182008
10	560.00	82971	20	882.37	194770

ся для вычисления теплоемкости. Для расчета мы использовали формулы:

$$C_p(T_J) = \frac{\Delta H(T_I) - \Delta H(T_{I+k})}{T_I - T_{I+k}}, \quad (1)$$

$$T_J = (T_I - T_{I+k})/2,$$

где $k = 1, 2, 3, \dots$, а I изменяется от 1 до $N - k + 1$;

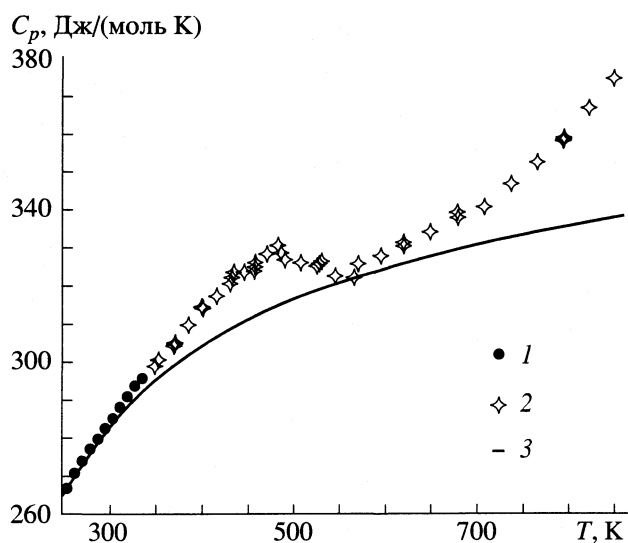


Рис. 1. Теплоемкость $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ в интервале 250–850 К; 1 – данные [30]; 2 – результаты, полученные на основе измерений энтальпии, 3 – регулярная электрическая и фонная компоненты ($C_V(T) + \gamma T$).

$$C_p(T_J) = \frac{\sum_{i=0}^{k-1} \Delta H(T_{I+i}) - \sum_{i=0}^{k-1} \Delta H(T_{I+k+i})}{\sum_{i=0}^{k-1} T_{I+i} - \sum_{i=0}^{k-1} T_{I+k+i}}, \quad (2)$$

$$T_J = \frac{1}{2k} \sum_{i=0}^{2k-1} T_{I+i},$$

здесь $k = 2, 3, \dots$, а I изменяется от 1 до $N - 2k + 1$;

$$C_p(T_n) = \frac{1}{k} \sum_{i=0}^{k-1} C_p(T_{J+i}), \quad T_n = \frac{1}{k} \sum_{i=0}^{k-1} T_{J+i}, \quad (3)$$

здесь $k = 2, 3, \dots$, а I изменяется от 1 до $N - k + 1$. Таким образом, формулы (1) и (2) используются для нахождения производной, а формула (3) – для усреднения полученных значений. В расчетах по формулам (1)–(3) мы не использовали значения $k > 3$, чтобы не сгладить особенности поведения $C_p(T)$.

Результаты расчета теплоемкости, полученные локальным поточечным дифференцированием $\Delta H(T)$ (см. выше), представлены на рис. 1. Там же представлены данные [30], полученные адиабатическим методом в интервале температур 5–343 К для образца такого же состава, что и исследуемый нами ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$). При усреднении с использованием формулы (3) к массиву $C_p(T_J)$ были добавлены две верхние по температуре экспериментальные точки из работы [30]. В области 300–350 К мы использовали более надежные данные [30]. Как видно из рис. 1, зависимость $C_p(T)$, полученная на основе $\Delta H(T)$, хорошо согласуется с экспериментальными данными [30]. В интервале температур 300 К–600 К наблюдается аномалия теплоемкости, которая имеет вид, характерный для фазового перехода.

Сглаженные значения теплоемкости $C_p^\circ(T)$ и вычисленные по ним значения энтропии $\Delta S^\circ(T) = S^\circ(T) - S^\circ(298.15 \text{ К})$ и разности энтальпий $\Delta H^\circ(T) = H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})$ представлены в табл. 2.

Сделана оценка возможных погрешностей в определении энтальпии и теплоемкости, связанных с термодесорбцией кислорода. Известно, что термодесорбция становится наблюдаемой выше 730 К [31]. Для оценки были использованы данные, полученные в результате термогравиметрических измерений для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ [31]. Результаты показали, что экспериментальные значения энтальпии выше 730 К вследствие термодесорбции кислорода могут быть завышены не более чем на 0.4%. Теплоемкость при учете десорбции уменьшается: при 848 К на ~1.5 Дж/(моль К), что составляет ~0.4% от ее абсолютной величины. Таким образом, в рассматриваемом интервале

температур (730–850 К) тепловая десорбция не приводит к существенным изменениям ни численных значений теплоемкости, ни вида температурной зависимости $C_p(T)$.

Для проведения анализа аномальной теплоемкости $\delta C(T)$ и расчета термодинамических характеристик аномалии необходимо выделить компоненту δC из полной теплоемкости $C_p(T)$. Для этого использовался расчетный метод, предложенный в работах [32, 33], позволяющий выделять компоненты различной природы (регулярные и аномальные) из теплоемкости, полученной в эксперименте. Описание процедуры расчета отдельных вкладов в теплоемкость применительно к высокотемпературным сверхпроводникам приведено в [18–22].

Регулярная составляющая решеточной компоненты теплоемкости $C_V(T)$ в гармоническом приближении для сверхпроводников в нормальном состоянии может быть описана аналитическим выражением:

$$C_V(T) = 3N_0k_B \left[1 - \frac{\Theta_2^2}{12T^2} - \frac{\Theta_4^4}{\Theta_*^4} + \frac{\Theta_4^4}{T^2\Theta_*^2} \left(\frac{1}{12} + \frac{1}{\varphi(z)} \right) \right],$$

$$\varphi(z) = e^z + e^{-z} - 2, \quad z = \Theta_*/T, \quad (4)$$

где N_0 – число атомов; k_B – постоянная Больцмана; Θ_2 , Θ_4 , Θ_* – параметры, имеющие размерность температуры. Величина Θ_2 характеризует среднеквадратичную частоту плотности фононных состояний кристалла $g(\omega)$; Θ_4 определяется четвертым моментом функции $g(\omega)$; Θ_* связана с граничной частотой спектра $g(\omega)$. Выражение (4) справедливо при $T > \Theta_*/2\pi$. Для высокотемпературных сверхпроводников YBCO_x-системы $\Theta_* \cong \cong 600$ К [18–22], поэтому область, где справедлива формула (4), лежит выше ≈ 90 К.

При низких температурах, когда нелинейная по температуре компонента ангармонической составляющей теплоемкости мала (сопоставима со случайной ошибкой результатов эксперимента 0.1–0.01%), теплоемкость, полученную в эксперименте, можно представить в виде

$$C_p(T) = C_V(T) + \gamma T. \quad (5)$$

Здесь $\gamma = \gamma_0 + \gamma_A$, где γ_0 – постоянная Зоммерфельда, а γ_A – коэффициент при линейном члене ангармонической компоненты теплоемкости. Интервал температур, в котором равенство (5) справедливо, рассматривался и оценивался для целого ряда веществ в работах [32–34], где для него указываются границы:

$$\Theta_*/2\pi < T < \Theta_*/2. \quad (6)$$

Описав экспериментальную теплоемкость в низкотемпературной области (6) уравнением (5) и определив тем самым параметры уравнения (4), мы

Таблица 2. Термодинамические функции $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ (C_p° и ΔS° , Дж/(моль К); ΔH° , Дж/моль)

T , К	$C_p^\circ(T)$	$\Delta S^\circ(T)$	$\Delta H^\circ(T)$
298.15	321.85	0	0
300	284.24	323.5	51514
350	300.39	368.4	66401
400	313.98	409.8	81984
450	324.55	447.4	98050
500	326.50	481.7	114372
550	325.61	512.7	130746
600	328.72	541.2	146632
650	334.44	567.7	163506
700	341.36	592.8	180547
750	349.72	616.7	197618
800	360.49	639.7	215320
850	375.43	662.1	233697

получаем возможность описать регулярную теплоемкость в виде (5) при любой температуре выше $\Theta_*/2\pi$ (пока остается неизменной кристаллическая структура вещества). При высоких температурах в теплоемкости, полученной в результате эксперимента, содержится аномальная компонента $\delta C(T)$ (рис. 1), поэтому для всего интервала температур в выражении (5) добавляется слагаемое $\delta C(T)$:

$$C_p(T) = C_V(T) + \gamma T + \delta C(T). \quad (7)$$

Таким образом, определив параметры, входящие в (5), мы можем определить слагаемое $\delta C(T)$ из выражения (7). Для расчета параметров электронных и фононных компонент теплоемкости выражение (4) с учетом (5) преобразуется в уравнение прямой [32]:

$$Y = \Theta_2^2 - \Theta_4^4 X, \quad (8)$$

где

$$X(\Theta_*, T) = \frac{1}{\Theta_*^2} \left[1 - \frac{12T^2}{\Theta_*^2} + \frac{12}{\varphi(\Theta_*/T)} \right], \quad (9)$$

$$Y(\gamma, T, C) = 12T^2 \left(1 - \frac{C_p(T) - \gamma T}{3N_0k_B} \right).$$

Свободный член в (8) есть второй момент функции $g(\omega)$, а коэффициент при X – четвертый момент $g(\omega)$. Как видно из выражения (9), в X входит неизвестный параметр Θ_* , а в Y – γ . Необходимо

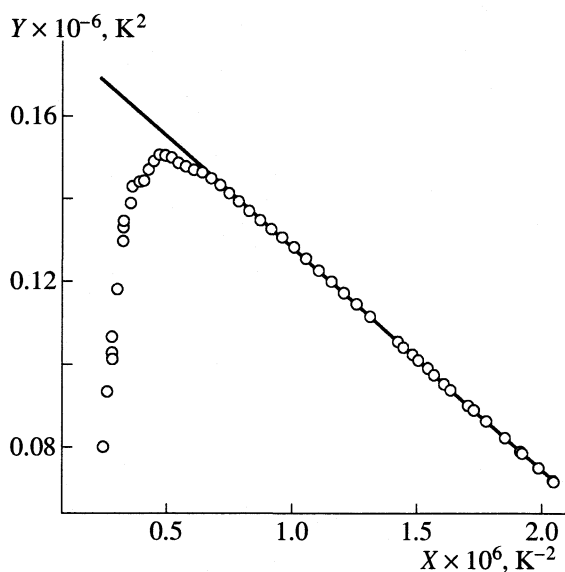


Рис. 2. Теплоемкость $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ (точки) в координатах X – Y (см. формулу (9)); прямая характеризует поведение регулярного хода теплоемкости ($C_p(T) - \gamma T$).

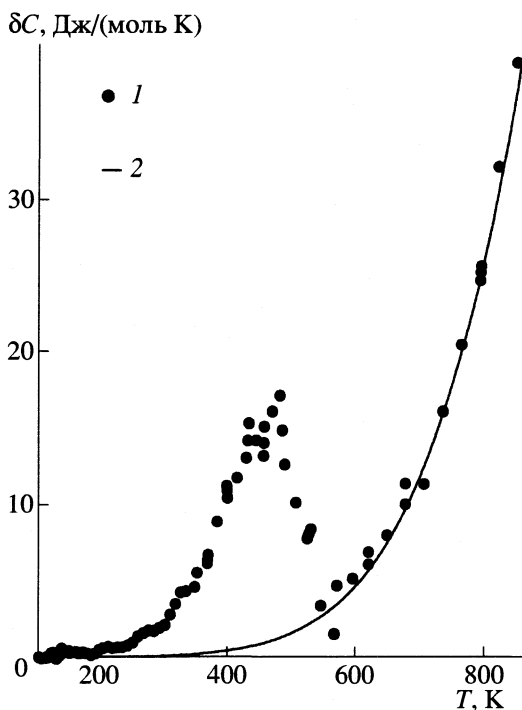


Рис. 3. Аномальная компонента теплоемкости $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$, полученная из экспериментальных данных об энтальпии (1); линия 2 характеризует аппроксимирующую кривую низкотемпературного крыла аномалии, связанной с ОТ-переходом.

выбрать значения Θ_* и γ (путем их вариации, используя метод наименьших квадратов) так, чтобы экспериментальные точки в интервале (6) наилучшим образом описывались уравнением пря-

мой (8). В данной работе параметры Θ_2 , Θ_4 , Θ_* и γ были определены по экспериментальным значениям теплоемкости образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ из работы [30] в интервале температур 100–200 К. На рис. 2 показаны экспериментальные точки в координатах (9). В интервале 100–200 К они лежат на прямой, а выше (при малых значениях X) отклоняются вниз, что обусловлено присутствием компоненты $\delta C(T)$. Получены следующие значения электронных и фононных характеристик:

$$\begin{aligned} \gamma &= 25.8 \pm 3 \text{ мДж}/(\text{моль К}^2), \quad \Theta_2 = 429 \pm 3 \text{ К}, \\ \Theta_4 &= 484 \pm 7 \text{ К}, \quad \Theta_* = 568 \pm 14 \text{ К}. \end{aligned}$$

Доверительный интервал указанных значений найден с использованием критерия Фишера на уровне доверительной вероятности 0.95 (см. [18–22]). В работе [21] для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ получено значение $\gamma_A \approx 1 \text{ мДж}/(\text{моль К}^2)$. В предположении, что γ_A для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ имеет такое же значение, постоянная Зоммерфельда γ_0 будет равна $24.8 \pm 3 \text{ мДж}/(\text{моль К}^2)$.

С использованием полученных параметров вычислена регулярная теплоемкость (5) в интервале температур 100–850 К. Она приведена на рис. 1 (сплошная линия). Вычитая ее из теплоемкости, полученной в эксперименте (5–350 К) [30] и вычисленной из данных об энтальпии (350–850 К), мы получили аномальную компоненту $\delta C(T)$. Зависимость $\delta C(T)$ в интервале 100–800 К приведена на рис. 3, из которого видно, что теплоемкость $\delta C(T)$ кроме четко выраженной аномалии с максимумом при $T \sim 470 \text{ К}$ содержит выше 600 К компоненту, резко возрастающую с температурой. Эта компонента является, как мы полагаем, низкотемпературным крылом аномалии, связанной с переходом образца из орторомбической в тетрагональную фазу (ОТ-переход). С понижением температуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ниже ОТ-перехода атомы кислорода уходят из позиций О5 в позиции О1 [35, 36]. При $T \sim 700 \text{ К}$ этот процесс практически завершается. Приблизительно при той же температуре стабилизируется ромбичность ячейки [35, 36]. С этим хорошо согласуется тот факт, что наблюдаемый нами хвост высокотемпературной аномалии быстро сводится на нет ниже 700 К (рис. 3). Для аппроксимации низкотемпературного крыла аномалии, связанной с ОТ-переходом, мы использовали функцию:

$$\delta C = RA(T/T_0 - 1)^\alpha, \quad (10)$$

где R – газовая постоянная; T_0 , A и α – параметры. Возможность использования функции (10) для такого описания рассматривалась в [22]. Параметры, входящие в (10) ($A = 1.737 \times 10^{-4}$, $T_0 = 100 \text{ К}$, $\alpha = 5.05$), находились с использованием метода наименьших квадратов для точек, лежащих в интервале 600–850 К (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Критическая температура аномалии с $T_c \approx 470$ К имеет интервал неопределенности от 460 до 495 К. Ее аномальные компоненты (энтропия ΔS_a и энтальпия (ΔH_a) по нашей оценке равны: $\Delta S_a = 5.5$ Дж/(моль К) и $\Delta H_a = 2280$ Дж/моль. (Погрешности определения ΔS_a и ΔH_a составляют 5–9%.) Полученное значение энтропии аномалии с учетом его неопределенности соответствует величине $R \ln 2$, что типично для фазовых переходов типа порядок–беспорядок.

На рис. 4 представлена аномальная компонента теплоемкости $\delta C(T)$ в координатах $(\delta C/R)^{1/3} - T$. Для интервала 350–800 К приведены только значения, усредненные по трем точкам. В этих координатах хорошо видны особенности поведения $\delta C(T)$ во всем температурном интервале, включая низкотемпературный. Видно, что ниже 200 К проявляется еще одна слабая аномалия с максимумом при ~ 170 К. Слабые эффекты обозначили себя вблизи 220 К и в интервале 280–290 К. Значения δC на левой ветви аномалий в координатах $(\delta C/R)^{1/3} - T$ укладываются на прямую, которая соответствует зависимости $\alpha(T - T_0)^3$. Функция $\alpha(T - T_0)^3$ с одним и тем же значением α хорошо описывает левые ветви всех трех наблюдаемых аномалий, причем, как видно из рис. 4, значения T_0 разные. Отношение величины T_0 для следующих друг за другом аномалий составляет ~ 2 . Мы не связываем функцию $\alpha(T - T_0)^3$ с какой-либо моделью, она используется для иллюстрации численных соотношений между характеристиками аномалий.

В работе [36] на образце $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ было обнаружено, что выше 250°C (523 К) происходит резкое изменение подвижности атомов кислорода в базисной плоскости цепочек CuO_x . На кривой температурной зависимости параметра $c(T)$ при 250°C наблюдается излом. Излом также наблюдается на кривой $b(T)$ при 200°C . Изменение подвижности кислорода и изломы на кривых $c(T)$ и $b(T)$ связаны, по мнению авторов [36], с фазовым переходом, который отмечает выше 250°C фазу с высокой подвижностью атомов кислорода. По нашему мнению, аномалия теплоемкости, обнаруженная нами в интервале температур 250–600 К, и наблюдавшиеся в [36] изменения свойств $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ внутри этого интервала имеют одну и ту же природу.

Прецизионные измерения температурной зависимости коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ для монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ сделаны в работе [37] вдоль трех орторомбических осей. Никаких особенностей не наблюдается в $\alpha(T)$ вдоль каждой из осей при температурах, где мы наблюдаем аномалию в теплоемкости. Это указывает на то, что обнаруженный нами фазовый переход ($T_c \sim 470$ К) относится ко второму роду.

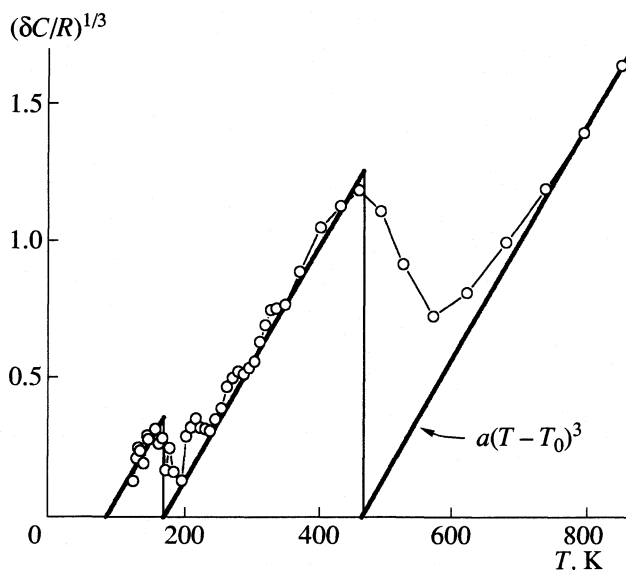


Рис. 4. Теплоемкость $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ в координатах $(\delta C/R)^{1/3} - T$; хорошо видна аномалия при ~ 170 К; видно также, что аномалии следуют друг за другом: когда заканчивается одна – начинается другая.

Энтропия перехода ΔS_a ($T_c \sim 470$ К) рассчитана на моль, который связан с одной элементарной ячейкой. Важно заметить, что в одной элементарной ячейке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ с вероятностью 90% располагается один атом кислорода в позициях O1, поэтому полученную величину энтропии ($R \ln 2$) можно связывать с фазовым переходом, при котором два равновероятных, но разных состояния атомов O1 переходят в другое состояние, когда они неразличимы. Такой переход реализуется обычно как фазовый переход второго рода.

Принимая во внимание изложенное выше, можно предположить, что наблюдаемая в данной работе аномалия теплоемкости с максимумом вблизи 470 К обусловлена фазовым переходом второго рода, который связан со спонтанным нарушением симметрии расположения атомов кислорода в позициях O1. Возможно, эти состояния образуются при смещении атомов вдоль одной из орторомбических осей.

Обнаруженный фазовый переход указывает на существование новой линии на фазовой диаграмме ($x - T$) соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Эта линия отмечает границу между O^{H} - и O^{L} -фазами. Мы полагаем, что в O^{L} -фазе у ионов кислорода в позициях O1 возникают два разных равновероятных состояния, а в O^{H} -фазе они находятся в одном состоянии.

Относительно слабой аномалии вблизи 170 К (рис. 4) можно было бы предположить, что она связана с какой-то следующей стадией упорядочения кислородной подсистемы. Однако для вы-

яснения природы этой аномалии необходимы дальнейшие исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zandbergen H.W., van Tendeloo G., Okabe T., Amelinckx S. // *Phys. Stat. Sol.* 1987. V. 103. P. 45.
- Werder D.J., Chen C.H., Cava R.J., Batlogg B. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. P. 5130.
- Reyes-Gasga J., Krekels T., van Tendeloo G. et al. // *Physica C.* 1989. V. 159. P. 831.
- Beyers R., Ahn B.T., Gorman G. et al. // *Nature.* 1989. V. 340. P. 619.
- Flemming R.M., Schneemeyer L.F., Gallagher P.K. et al. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 7920.
- Plakhty V., Startilov A., Chernenkov Yu. et al. // *Sol. State Comm.* 1992. V. 84. P. 639.
- Burlet P., Plakhty V.P., Marin C., Henry J.Y. // *Phys. Lett. A.* 1992. V. 167. P. 401.
- Zeiske Th., Sonntag R., Hohlwein D. et al. // *Nature.* 1991. V. 353. P. 542.
- Plakhty V., Kviatkovsky B., Stratilatov A. et al. // *Physica C.* 1994. V. 235–240. P. 867.
- Straube E., Hohlwein D., Kubanek F. // *Ibid.* 1998. V. 295. P. 1.
- Schweiss W., Reichardt W., Braden M. et al. // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 1387.
- Schleger P., Hadfield R., Cassalta H. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. P. 1446.
- Poulsen H.F., von Zimmermann M., Schneider J.R. et al. // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. P. 15335.
- Schleger P., Casalta H., Hadfield R. et al. // *Physica C.* 1995. V. 241. P. 103.
- von Zimmermann M., Frello T., Andersen N.H. et al. // *Cond-mat/9906251.* 1999.
- Andersen N.H., von Zimmermann M., Frello T. et al. // *Physica C.* 1999. V. 317–318. P. 259.
- Schwarz W., Blaschko O., Collin G., Marucco F. // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. № 9. P. 6513.
- Наумов В.Н., Суховой К.С. Электронная теплоемкость и моменты плотности фононных состояний ВТСП-керамик (R)Ba₂Cu₃O₇ (R = Y, Eu, Ho, Tm) / Препринт. РАН СО Институт неорганической химии; Новосибирск. 1991. № 91–10. 24 с.
- Naumov V.N., Frolova G.I., Amitin E.B. et al. // *Physica C.* 1996. V. 226. P. 143.
- Naumov V.N., Frolova G.I., Amitin E.B. // *Low. Temp. Phys.* 1996. V. 22. № 5. P. 432.
- Ногтева В.В., Наумов В.Н., Лавров А.Н. // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. № 10. С. 1798.
- Наумов В.Н., Фролова Г.И., Ногтева В.В. и др. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2000. Т. 8. С. 205.
- Лисойван В.И., Громилов С.А. Аспекты точности в дифрактометрии поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1988. 243 с.
- Шабурова В.П., Юделевич И.Г. // *Журн. аналит. химии.* 1988. Т. 43. № 4. С. 603.
- Захарчук Н.Ф., Федина Т.Н., Борисова Н.А. // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* 1991. С. 1391.
- Васильев Я.В., Неермолов А.Ф., Герасимов В.А., Кононова Т.В. Приборы и техника эксперимента. 1969. № 5. С. 187.
- Олейник Б.Н. Точная калориметрия. М.: Изд-во стандартов, 1973. С. 111–143.
- Вукалович М.П., Иванов А.И., Фокин Л.Р., Яковлев А.Т. Теплофизические свойства ртути. М.: Изд-во стандартов, 1971.
- Свидетельство на стандартный образец термодинамических свойств α -Al₂O₃ № 149-71 по Гос. реестру мер и измерительных приборов СССР (раздел "стандартные образцы"), 1973. 6 с.
- Shaviv R., Westrum E.F. (Jr.), Brown R.J.C. et al. // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. P. 6794.
- Prado F., Caneiro A., Serquis A. // *Physica C.* 1989. V. 295. P. 235.
- Naumov V.N. // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 13247.
- Naumov V.N., Frolova G.I., Atake T. // *Thermochimica Acta.* 1997. V. 299. P. 101.
- Наумов В.Н., Ногтева В.В., Пауков И.Е., Цагарейшвили Г.В. // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71. № 9. С. 1596.
- Jorgensen J.D., Beno M.A., Hinks D.G. et al. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. P. 3608.
- Гриднева Г.Г., Бунина О.А., Базаев О.Ф., Филиппев В.С. // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* 1991. Т. 4. № 9. С. 1734.
- Nagel P., Pasler V., Meingast C. et al. // *Cond-mat/0001287.* 2000 (submitted to *Phys. Rev. Lett.*).

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.123.7

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

© 2003 г. Л. Солиев

Таджикский государственный педагогический университет им. К. Джуроева, Душанбе

Поступила в редакцию 02.04.2002 г.

Методом трансляции исследованы фазовые равновесия в системе Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O при 25°C в области кристаллизации глауберита Na₂SO₄ · CaSO₄. Установлено, что глауберит как равновесная твердая фаза участвует в формировании четырех невариантных точек, 13 моновариантных кривых и 15 дивариантных полей. Построен фрагмент диаграммы фазовых равновесий системы в области кристаллизации глауберита.

Фазовые равновесия в системе Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O определяют условия кристаллизации и растворения соответствующих минералов при изотермическом испарении природных рассолов и технологических растворов галургического производства. Глауберит Na₂SO₄ · CaSO₄ является одной из равновесных твердых фаз исследуемой системы при 25°C и, поэтому, представляет как теоретический, так и прикладной интерес знание закономерностей фазовых равновесий в приведенной системе в области его кристаллизации.

Согласно [1] фазовые равновесия в исследуемой системе в области кристаллизации глауберита относительно хорошо изучены на уровнях трех- и четырехкомпонентного составов.

Результаты, полученные авторами работ [2, 3], относительно фазовых равновесий с участием глауберита в системе Na, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O противоречивы. В этих работах допускается парагенез мирабилита и гипса. Они являются составными частями равновесной фазы глауберита и, поэтому, не могут находиться в состоянии парагенеза. В [4] приведены результаты изучения парагенеза фаз в исследуемой системе методом минимизации энергии Гиббса. Однако, при этом авторы принимали гипс и ангидрит за одну фазу, что является не корректным.

В настоящей работе приведены результаты исследования фазовых равновесия с участием глауберита в областях пяти-, шестикомпонентного состава системы Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O методом трансляции [5], который вытекает из принципа совместимости элементов строения n и $n + 1$ компонентных систем в одной диаграмме. Условия применения метода трансляции для исследования фазовых равновесий в многокомпонентных водно-солевых системах рассмотрены в [6, 7].

В области пятикомпонентного состава исследуемой системы глауберит участвует в формиро-

вании следующих невариантных точек с равновесными твердыми фазами [8–11]:

система Na₂SO₄–K₂SO₄–MgSO₄–CaSO₄–H₂O: $E_7^5 =$
= Ac, Гб, Гз, Mb; $E_9^5 =$ Ac, Гб, Гп, Cн; $E_{13}^5 =$ Ac, Гз,
Гб, Cн;

система Na, K, Ca||SO₄, Cl–H₂O: $E_{48}^5 =$ Ga, Гб,
Гп, Cн; $E_{49}^5 =$ Гб, Гз, Mb, Te; $E_{52}^5 =$ Ga, Гб, Гз, Te;
 $E_{53}^5 =$ Ga, Гб, Гз, Cн;

система Na, Mg, Ca||SO₄, Cl–H₂O: $E_{56}^5 =$ Ac, Гб,
Mb, Te; $E_{58}^5 =$ Ac, Ga, Гб, Гп; $E_{63}^5 =$ Ac, Ga, Гб, Te.

Здесь и далее буквой E обозначена невариантная точка с верхним индексом, укзывающим на ее кратность, и нижним индексом, указывающим не ее порядковый номер. Порядковые номера невариантных точек для удобства изложения материала сохранены такими же как в [7, 11]. Приняты следующие сокращенные обозначения: Ac – астраханит Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O, Гб – глауберит Na₂SO₄ · CaSO₄, Гз – глазерит 3K₂SO₄ · Na₂SO₄, Mb – мирабилит Na₂SO₄ · 10H₂O, Гп – гипс CaSO₄ · 2H₂O, Cн – сингенит K₂SO₄ · CaSO₄ · H₂O, Пг – полигалит K₂SO₄ · MgSO₄ · 2CaSO₄ · 2H₂O, Те – тенардит Na₂SO₄, Га – галит NaCl.

Схематическая диаграмма фазовых равновесий исследуемой системы в области пятикомпонентного состава с участием глауберита, которая построена по методике, описанной в [12] приведена на рис. 1. На ней отражены все характерные элементы строения диаграммы фазовых равновесий (дивариантные поля, моновариантные кривые, невариантные точки) и их взаимное расположение. Фазовый состав дивариантных полей указан на диаграмме. Они образованы в результате трансляции моновариантных кривых области че-

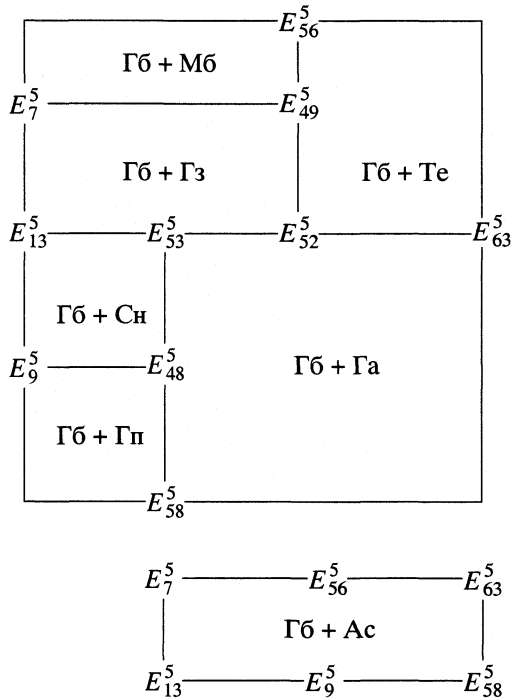


Рис. 1. Фрагмент схематической диаграммы фазовых равновесий изотерм 25°C системы Na, K, Mg, Ca|SO₄, Cl-H₂O в области кристаллизации глауберита на уровне пятикомпонентного состава.

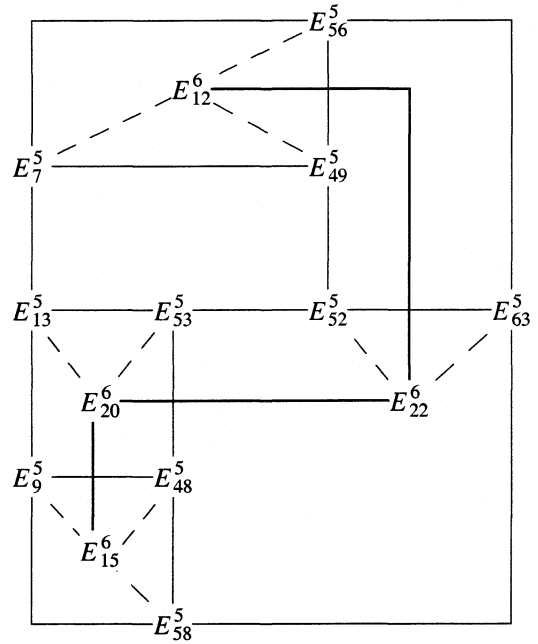
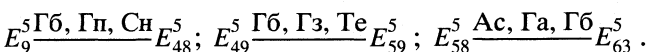
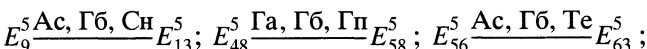
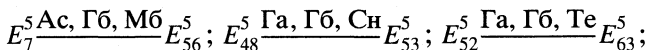
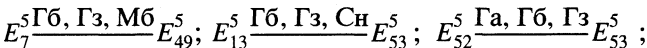
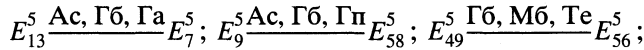


Рис. 2. Фрагмент схематической диаграммы фазовых равновесий изотермы 25°C системы Na, K, Mg, Ca|SO₄, Cl-H₂O в области кристаллизации глауберита на уровне шестикомпонентного состава.

тырехкомпонентного состава исследуемой системы в область пятикомпонентного состава.

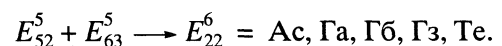
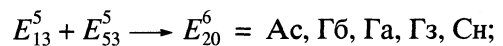
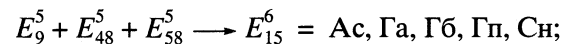
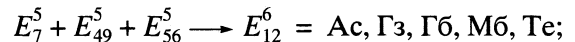
Фазовый состав пяттерных невариантных точек, содержащих в качестве одной из равновесных твердых фаз глауберит, приведен выше и они образованы в результате “сквозной” (E_7^5 , E_9^5 , E_{48}^5 , E_{49}^5 , E_{52}^5 , E_{56}^5 , E_{58}^5 , E_{63}^5) и “односторонней” (E_{13}^5 , E_{53}^5) трансляции [6, 7].

Фазовый состав моновариантных кривых, проходящих между пяттерными невариантными точками, таков:



Трансляция пяттерных невариантных точек в область шестикомпонентного состава системы да-

ет следующие шестерные невариантные точки с равновесными твердыми фазами:



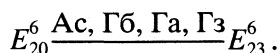
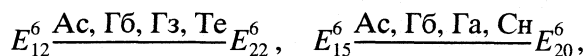
Все невариантные точки области шестикомпонентного состава исследуемой системы с участием глауберита образуются по типу “сквозной” трансляции [6, 7].

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

Равновесные твердые фазы (РТФ) и контуры дивариантных полей (КДП, рис. 2) на изотерме 25°C системы Na, K, Mg, Ca/SO₄, Cl-H₂O в области кристаллизации глауберита

РТФ	КДП	РТФ	КДП
1	2	3	4
Ас, Гб, Гз		Га, Гб, Гп	
Га, Гз, Мб		Гб, Гз, Те	
Ас, Гб, Мб		Гб, Мб, Те	
Ас, Гб, Сн		Га, Гб, Гз	
Гб, Гп, Сн		Га, Гб, Те	
Ас, Гб, Гп		Ас, Гб, Те	
Гб, Гз, Сн		Ас, Га, Гб	
Га, Гб, Сн			

характеризуются следующим фазовым составом осадков:



Исследуемая система в области кристаллизации глауберита характеризуется наличием 15 дивариантных полей, перечень и контуры которых приведены в таблице. Все они образованы в результате трансляции моновариантных кривых области пятикомпонентного состава в область шестикомпонентного состава.

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

Область	А	В
Нонвариантные точки	10	4
Моновариантные кривые	15	13
Дивариантные поля	7	15

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по растворимости солевых систем / Под ред. А.Д. Пельш. Л.: Химия, 1975. Т. 2. Кн. 1–2. 1062 с.
2. Колосов А.С. // Изв. СО АН СССР. 1959. № 3. С. 67.
3. Рыспаев О., Сагынбаев К. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 1. С. 39.
4. Harvie C.F., Eugster H.P., Weare J.H. // Geochim. at Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. № 9. P. 1603.
5. Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наук. думка, 1982. 264 с.
6. Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем. М. 1987. 28 с. – Деп. в ВИНТИ АН СССР. 20.12.87, № 8950 – В87.
7. Солиев Л. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе морского типа методом трансляции. Душанбе: ТГПУ им. К. Джураева, 2000. Кн. 1. 247 с.
8. Солиев Л., Горощенко Я.Г. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 1. С. 33.
9. Солиев Л. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 9. С. 928.
10. Солиев Л. // Там же. 1985. Т. 51. № 3. С. 251.
11. Солиев Л., Горощенко Я.Г. // Там же. 1987. Т. 53. № 5. С. 461.
12. Солиев Л. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 5. С. 1305.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.175

ЭЛЕКТРОИНДУЦИРОВАННАЯ СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ ГЛИЦИНОВЫХ КЛАТРАТОВ

© 2003 г. Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого

Поступила в редакцию 02.04.2002 г.

Предложена феноменологическая модель, позволившая выявить закономерности влияния электрического поля на стереоизомерию клатратных производных аминокислоты. Доказано, что индуцируемый электрическим полем переход клатрата из рацемата в энантиомер – фазовый переход из стандартного состояния в состояние предельной устойчивости.

Стереоизомерия молекулярных клатратов $(\text{Gl})_2 \cdot \text{HNO}_3$, $(\text{Gl})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $(\text{Gl})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4$ и $(\text{Gl})_3 \cdot \text{H}_2\text{BeF}_4$ ($\text{Gl} - \text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COO}^-$) имеет две уникальные особенности, нехарактерные для большинства соединений с хиральной структурой [1, 2]. Во-первых, при обычных условиях конфигурации перечисленных Gl-клатратов энантиомерны только при температуре $T < T_\lambda$ (см. таблицу). Во-вторых, электрическое поле E способно при $T < T_\lambda$ “переключить” стереоконфигурацию (правый энантиомер \rightleftharpoons левый энантиомер), а при $T \geq T_\lambda$ – трансформировать рацемическое состояние клатратов в энантиомерное (правое либо левое).

Названные особенности обусловлены малой длиной ($\sim 2 \text{ \AA}$) водородной связи между соседними биполярными глициновыми группами, допускающей переход протона H^+ от атома кислорода одной Gl-группы к другой [3]. При $T < T_\lambda$ эти смещения H^+ согласованы (упорядочены), а при $T > T_\lambda$ – стохастичны. Поэтому в обычных условиях (т.е. при $E = 0$) температура T_λ – точка рацемизации: разупорядочение смещений H^+ при $T \geq T_\lambda$ устраняет неравнозначность правых и левых энантиомеров. В данной работе рассматривается случай $E \neq 0$. Ниже показано, что при $E \neq 0$ спонтанная рацемизация в точке T_λ невозможна: молекулы Gl-клатратов, энантиомерные при $T < T_\lambda$ (естественная стереоизомерия), остаются энантиомерными при $T \geq T_\lambda$ (индуцированная стереоизомерия). Цель настоящей работы – исследование качественных и количественных закономерностей проявления электроиндуцированной стереоизомерии глициновых клатратов.

Упорядочение структуры молекулярной системы сопровождается понижением ее симметрии и потому может рассматриваться как искажение исходной высокосимметричной неупорядоченной конфигурации структурных единиц [4]. Исходя из этого, в [5] показано, что состояние упорядочива-

ющейся системы описывается термодинамическим потенциалом вида

$$\Phi = [\Phi] + \{\Phi\} - qQ, \quad (1)$$

где $[\Phi] \equiv \Phi|_{q=0}$ – регулярная составляющая потенциала Φ ; q – дополнительная обобщенная координата системы, появляющаяся при упорядочении; $\{\Phi\}$ – аномальная составляющая, обусловленная упорядочением ($\{\Phi\}|_{q=0} = 0$); Q – упорядочивающее внешнее поле. В нашем случае понижение симметрии системы – следствие согласованности смещений H^+ , поэтому дополнительной координатой q служит величина возникающего при этих смещениях электрического дипольного момента P , а поле $Q \equiv E$. Очевидно, что

$$P/[\chi]E < 1, \quad (2)$$

где $[\chi]$ – поляризуемость рацемической модификации. Благодаря этому $\{\Phi\}$ можно разложить в ряд:

$$\{\Phi\} = a^*P + A_\Phi P^2/2 + b^*P^3 + B_\Phi P^4/4 + \dots, \quad (3)$$

где, учитывая (2), мы пренебрегаем невыписанными слагаемыми высших порядков. Доказано [5], что, независимо от вида $\{\Phi\}$, при $Q = 0$ потенциал Φ должен быть инвариантен относительно замены $q \rightarrow -q$. Исходя из этого, при подстановке (3) в (1) полагаем $a^* \equiv 0$, $b^* \equiv 0$ и в итоге имеем:

$$\Phi = [\Phi] + A_\Phi P^2/2 + B_\Phi P^4/4 - PE. \quad (4)$$

Некоторые характеристики глициновых клатратов

Соединение	T_λ , К	$A'_\Phi \times 10^{-7}$, Н м/(Кл ² К)	$B_\Phi \times 10^{-11}$, В м ⁵ /Кл ³
$(\text{Gl})_2 \cdot \text{HNO}_3$	206.5	13.9	≈ 10.0
$(\text{Gl})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	322.5	3.7	5.5
$(\text{Gl})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4$	295.7	2.63	0.85 ± 0.45
$(\text{Gl})_3 \cdot \text{H}_2\text{BeF}_4$	344.8	–	–

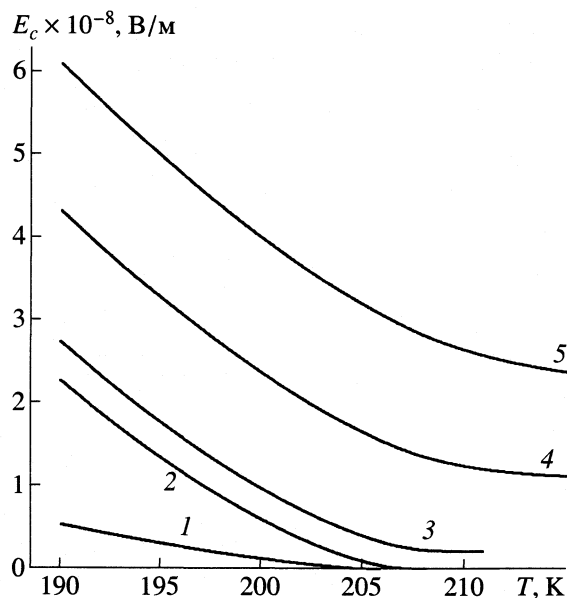


Рис. 1. Температурные зависимости критического поля энантиоморфного переключения $(GI)_2 \cdot HNO_3$, рассчитанные по формулам (6)–(8): $E = 0$ (1), 10^3 (2), 10^5 (3), 10^6 (4), 10^7 В/м (5).

Известно [6], что точка структурного превращения является точкой перегиба термодинамического потенциала. Поэтому в (4) следует принять $A_\phi = A'_\phi(T - T_\lambda)$. Значения констант A'_ϕ и B_ϕ , найденные путем количественного анализа калориметрических и диэлектрических измерений [7], даны в таблице.

Возможность внутримолекулярного упорядочения заряда компенсирует отсутствие в молекулах GI-клатратов стереогенных атомов. Суть этой компенсации в том, что при упорядочении заряда возникает выделенное (полярное) направление – направление согласованных смещений H^+ . Полярные системы допускают только хиральные конфигурации структурных единиц [8], что и обуславливает энантиоморфизм GI-клатратов. Мерой упорядочения заряда (и, соответственно, мерой полярности структуры клатрата) служит величина P , поэтому наиболее полную информацию об эволюции стереоконфигурации GI-клатратов при варьировании T и E даст знание зависимости $P(T, E)$.

Учитывая, что равновесное состояние системы соответствует минимуму ее термодинамического потенциала, из (4) находим, что $P(T, E)$ – корень уравнения

$$A'_\phi(T - T_\lambda)P + B_\phi P^3 - E = 0.$$

Точное решение этого уравнения громоздко и малопригодно для практических расчетов. При-

ближенное решение (погрешность приближения <4.5%) имеет вид

$$P \approx [B'_\phi(1 + \theta_E(1 - \theta_E)^{1/2})]^{1/3}, \quad \theta_E \leq 0, \quad (5)$$

$$P \approx (B'_\phi)^{1/3}[(\theta_E + \sqrt{3})^{-1} + 1 - \sqrt{3}/3], \quad \theta_E \geq 0,$$

где $\theta_E = \frac{A'_\phi(T - T_\lambda)}{(B_\phi E^2)^{1/3}}$, $B'_\phi = E/B_\phi$. Стереоконфигура-

ционное состояние будем характеризовать величиной критического поля энантиоморфного переключения E_c , необходимого для трансформации правого энантиомера в зеркально идентичный ему левый (или наоборот). При $E = 0$ в области значений $T > T_\lambda$ клатраты неполярны ($P = 0$, $E_c = 0$) и потому не имеют стереоизомеров. Температура их спонтанной рацемизации может быть однозначно идентифицирована на опыте как точка обращения в ноль поля E_c :

$$E_c = [A'_\phi(T_\lambda - T)]^{3/2}/2B_\phi^{1/2}, \quad T \leq T_\lambda. \quad (6)$$

При $E \neq 0$

$$E_c = E[\theta_E + 3f_{\pm}^2(\theta_E)]f_{\pm}(\theta_E), \quad (7)$$

где нижний индекс “–” соответствует $\theta_E < 0$, нижний индекс “+” соответствует $\theta_E > 0$;

$$f_{-}(\theta_E) = [1 - \theta_E(1 - \theta_E)^{1/2}]^{1/3}, \quad \theta_E \leq 0; \quad (8)$$

$$f_{+}(\theta_E) = [(\theta_E + \sqrt{3})^{-1} + 1 - \sqrt{3}/3], \quad \theta_E \geq 0.$$

Результаты расчетов по формулам (6)–(8) представлены на рис. 1. С ростом температуры величина E_c монотонно убывает, не обращаясь в ноль ни при каком значении T . Это означает, что при $E \neq 0$ рассматриваемые клатраты энантиоморфны при любых T (точнее, во всей области термической устойчивости), а их спонтанная рацемизация невозможна.

Еще одно интересное проявление влияния электрического поля на стереоконфигурационное состояние GI-клатратов можно наглядно проследить, проанализировав вытекающую из (4), (5) температурную зависимость теплоемкости при постоянном давлении:

$$C'_p = [C_p] + \{C_p\}, \quad (9)$$

где

$$\{C_p\} = T[A'_\phi f_{\pm}(\theta_E)]^2 [A_\phi + 3B_\phi f_{\pm}^2(\theta_E)]^{-1}. \quad (10)$$

В (9), а также далее в (12)–(14) и (18) штрих соответствует энантиомерной модификации, квадратные скобки – рацемической модификации; при этом, следуя [4], характеристики последней подразумеваем независимыми от T и E .

Эволюция температурной зависимости теплоемкости при варьировании E проиллюстрирована

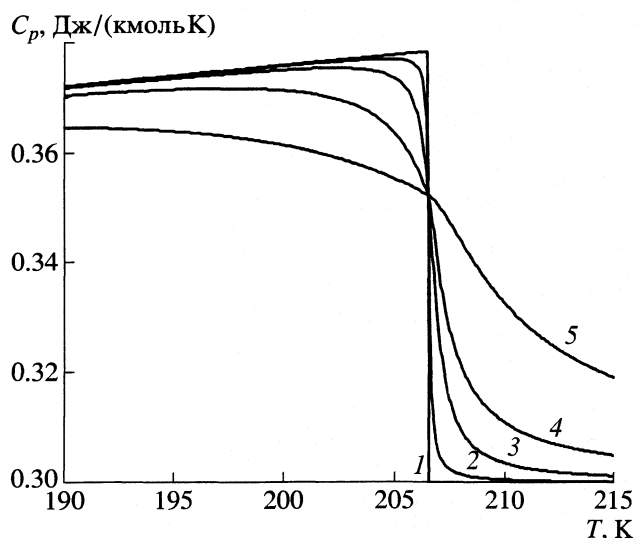


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости $(G1)_2 \cdot HNO_3$, рассчитанные по формулам (9), (10): $E = 0$ (1), 10^3 (2), 10^5 (3), 10^6 (4), 10^7 В/м (5).

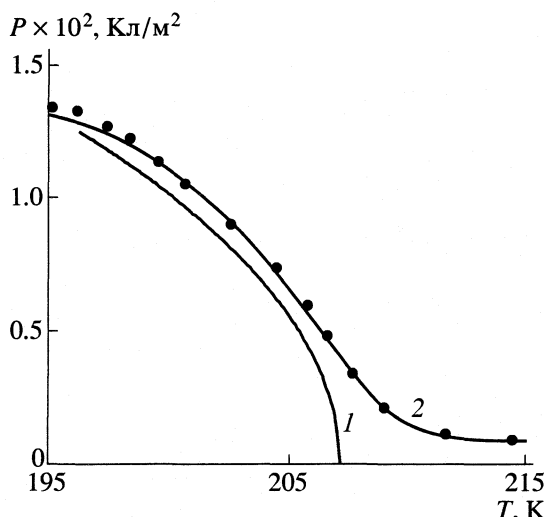


Рис. 3. Температурные зависимости электрического дипольного момента $(G1)_2 \cdot HNO_3$ при $E = 0$ (1), 8×10^5 В/м (2); сплошные линии – расчет по (5), точки – экспериментальные данные [23].

на рис. 2. При $E = 0$ теплоемкость испытывает в точке T_λ скачок

$$\Delta C_p = T_\lambda (A_\phi^2 / 2B_\phi).$$

При $E \neq 0$ варьирование температуры сопровождается плавным изменением C_p . С ростом E зависимость $C_p(T)$ становится все более пологой, так что при достаточно сильных полях изменение теплоемкости в окрестности точки T_λ пренебрежимо мало.

Хорошо известно [9, 10], что пороговые эффекты (скачок либо обращение в ноль какой-либо физико-химической характеристики соединения), наблюдаемые при определенной температуре $T = T_\lambda$ без изменения агрегатного состояния, свидетельствуют о структурном фазовом переходе в этой температурной точке. В нашем случае пороговыми эффектами служат наблюдаемые в точке рацемизации скачок теплоемкости и обращение в ноль поля энантиоморфного переключения (а также сопутствующее ему вырождение полярности структуры клатрата). При $E \neq 0$ названные эффекты размываются (рис. 1–3), что естественно интерпретировать как проявление размывания структурного фазового перехода (ФП) под действием электрического поля. Такая интерпретация находится в русле работ [11–13] и соответствует схеме опыта, при которой изучается смена стереоконфигурации на границе температурных областей $T < T_\lambda$ и $T > T_\lambda$, а электрическое поле выступает в роли дополнительного управляющего параметра и может вообще отсутствовать. Вместе с тем, возможна альтернативная постановка задачи: изучение перестройки стереоконфигурации G1-клатрата при переходе в состояние инду-

цированного упорядочения. Перейдем к выяснению природы такого перехода.

Установлено [14], что линия сосуществования (λ -линия) конфигурационных модификаций G1-клатратов имеет постоянный наклон:

$$\gamma \equiv dT_\lambda(p)/dp = \text{const}, \quad (11)$$

где p – давление. С учетом уравнения Клапейрона–Клаузиуса это означает, что

$$\gamma = (V' - [V]) / (S' - [S]) = \text{const}, \quad (12)$$

где V – удельный объем, S – энтропия. Из (11) и (12) следует, что коэффициент теплового расширения $\alpha = (\partial V / \partial T)_p$ и сжимаемость $\beta = (\partial V / \partial p)_T$ выражаются в виде

$$\alpha' - [\alpha] = \gamma \frac{C_p' - [C_p]}{T}, \quad \beta' - [\beta] = \gamma (\alpha' - [\alpha]). \quad (13)$$

С другой стороны, взаимосвязь характеристик рацемической модификации можно выразить в виде:

$$[\alpha] = -\frac{[C_p]}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S; \quad [\beta] = -[\alpha] \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V. \quad (14)$$

Если $T \neq T_\lambda(p)$, то величины $(\partial T / \partial p)_S$ и $(\partial T / \partial p)_V$ определяют характер согласованного изменения p и T при адиабатическом и изохорном процессах, которые здесь не представляют интереса. Проанализируем альтернативный случай: $T = T_\lambda(p)$, т.е. p и T принадлежат λ -линии.

Фазовое состояние соединения удобно рассматривать как точку поверхности $\phi = \phi(Y, T)$, где Y – обобщенная термодинамическая сила: при таком подходе производные $(\partial \phi / \partial Y)_T = y$ и $(\partial \phi / \partial T)_Y = S$ суть угловые коэффициенты касательной плос-

кости в точке (Y, T) , поэтому изменению состояния соединения при варьировании Y и T можно сопоставить эволюцию положения касательной плоскости, а λ -линия структурных модификаций является геометрическим местом точек соприкосновения их фазовых поверхностей:

$$\varphi^{(I)} = \varphi^{(II)}, \quad Y^{(I)} = Y^{(II)} = Y_\lambda, \quad T^{(I)} = T^{(II)} = T_\lambda, \quad (15)$$

где верхние индексы (I) и (II) различают характеристики граничащих фаз, (Y_λ, T_λ) – координаты точки ФП. В силу (15) значения Y_λ и T_λ взаимно однозначно скоррелированы (при этом, как и в (11), удобно считать $T_\lambda = T_\lambda(Y)$). Поэтому варьирование одной из этих величин, т.е. движение вдоль λ -линии, даст для каждой из двух граничащих фазовых поверхностей однопараметрическое семейство касательных плоскостей. Так как огибающая такого семейства – развертывающаяся поверхность, имеющая нулевую гауссову кривизну, на основании общих дифференциально-геометрических соотношений можно записать: $(\partial y/\partial T)_T(\partial S/\partial T)_Y = (\partial y/\partial T)_Y(\partial S/\partial Y)_T$. Преобразуя это равенство с помощью стандартных приемов химической термодинамики, с учетом (15) получаем: на λ -линии

$$\left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_{S^{(I)}} = \left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_{y^{(I)}} = \left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_{S^{(II)}} = \left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_{y^{(II)}} = \frac{dT_\lambda}{dY_\lambda}. \quad (16)$$

Для G1-клатратов соотношения (16) с учетом (11) можно записать в виде (полагаем $Y = -p$, $y = V$):

$$\gamma = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V. \quad (17)$$

Возвращаясь с учетом (17) к выражениям (14), получаем: при $T = T_\lambda(p)$

$$[\alpha] = -\gamma \frac{[C_p]}{T}; \quad [\beta] = -\gamma[\alpha]. \quad (18)$$

Любая смена конфигурации структурных единиц происходит тогда, когда исходное конфигурационное состояние становится менее устойчиво, нежели конечное. Однокомпонентная система теряет структурную устойчивость при достижении минимального значения детерминанта [15]

$$D \equiv \begin{vmatrix} T & \sigma_V^{-1} \\ C_V & \beta_S^{-1} \end{vmatrix} \geq 0, \quad (19)$$

где $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$, $\sigma_V = (\partial S/\partial p)_V$, $\beta_S = (\partial V/\partial p)_S$. При переходе G1-клатрата в состояние индуцированного упорядочения внешнее воздействие (электрическое поле) имеет, в терминах теории групп, те же трансформационные свойства, что и собственный механизм упорядочения (ориентированное смещение заряда). Опираясь на результаты [8], можно показать, что вследствие этого совпа-

дения трансформационных свойств λ -линия $T_\lambda(p)$ “размазывается” на всю область химической устойчивости клатрата. Это означает, что при $E \neq 0$ равенство (18) выполняется при любых p и T , так что вместо (13) с учетом (14) можем записать:

$$\alpha = -\gamma(C_p/T), \quad \beta = -\gamma\alpha.$$

Следовательно, при $E \neq 0$ компоненты строк опе-

редителя $D^+ = \begin{vmatrix} C_p/T & \alpha \\ \alpha & \beta \end{vmatrix}$ пропорциональны друг

другу, т.е. $D^+ = 0$. Основываясь на этом, с учетом соотношения $D = 1/D^+$ приходим к важному выводу: при $E \neq 0$

$$D = +\infty, \quad (20)$$

т.е. под действием электрического поля G1-клатраты переходят в состояние предельной устойчивости.

Из неотрицательности D следует, что химическое соединение имеет два порога устойчивости [15]: $D = 0$ и $D = +\infty$. Несмотря на это, в большинстве случаев (см., например, [16, 17]) критерий устойчивости (19) использовался только при анализе критических и околокритических состояний, т.е. при изучении ФП из стандартного состояния ($0 < D < +\infty$) в критическое состояние ($D = 0$). Возможность ФП противоположного типа (из состояния $0 < D < +\infty$ в состояние $D = +\infty$) в литературе почти не затрагивалась: такая возможность не оспаривается, но подразумевается не нашедшей опытного подтверждения. Единственной реальной альтернативой критического ФП принято считать переход между стандартными состояниями I и II, при котором $D^{(I)} \neq D^{(II)}$, т.е. ФП первого рода [18] (здесь не затрагиваются закритические превращения, не являющиеся фазовыми переходами в строгом смысле этого понятия [19, 20]). Между тем, проведенное исследование показало, что ФП из стандартного состояния в состояние предельной устойчивости не только принципиально возможен, но и вполне доступен прямому экспериментальному наблюдению. При этом G1-клатраты – не единственный класс соединений, допускающих такой ФП. Суммируя все высказанные выше соображения, приходим к итоговому выводу: ФП в состояние предельной устойчивости индуцируется электрическим полем в соединениях, у которых собственный механизм упорядочения структурных единиц – спонтанное возникновение электрического дипольного момента, а линия сосуществования структурных модификаций – прямая. В частности, сопоставляя это положение с экспериментальными данными [21, 22], можно прогнозировать надежно воспроизводимый ФП в состояние предельной устойчивости в германате свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта Х99М-070, финансируемого отделением химических наук Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волькенштейн М.В.* // Успехи химии. 1940. Т. 9. № 10. С. 1089.
2. *Prelog V.* // J. Mol. Catalysis. 1975/76. V. 1. № 1. P. 159.
3. *Гаврилова Н.Д., Павлов С.В.* // Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 3. С. 566.
4. *Slater J.C.* Introduction to chemical physics. N. Y.: Mc Graw-Hill, 1939.
5. *Широков В.Б.* // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 111.
6. *Miller D.J.* // Chem. Rev. 1960. V. 60. № 1. P. 15.
7. *Цах Р.* // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1991. Т. 55. № 3. С. 477.
8. *Cotton F.A.* Chemical applications of group theory, 2nd edition. N. Y.: John Wiley & Sons, 1990.
9. *Кравченко Э.А., Моргунов В.Г., Мухаметшина З.Б. и др.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 11. С. 2425.
10. *Красовский А.Н., Алексеев В.М., Бровцына Н.Б. и др.* // Там же. 1987. Т. 57. № 8. С. 1883.
11. *Громов В.В.* // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 11. С. 1064.
12. *Громов В.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 1789.
13. *Гиргель С.С., Шабловский Я.О.* // Там же. 1997. Т. 71. № 10. С. 1767.
14. *Stankovska J., Polovinko I.* // Ferroelectrics. 1978. V. 21. № 4. P. 529.
15. *Семенченко В.К.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1959. № 11. С. 2048.
16. *Баскакова В.Б., Баскаков В.Я.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3237.
17. *Шур В.А., Сергиевский В.В.* // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. № 2. С. 278.
18. *Баскакова В.Б.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2103.
19. *Шабловский Я.О.* // Там же. 2001. Т. 75. № 7. С. 1217.
20. *Шабловский Я.О.* // Там же. 2002. Т. 76. № 7. С. 1198.
21. *Исаев Г.П., Качалов Н.П., Поландов И.Н.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. хим. 1979. Т. 20. № 6. С. 564.
22. *Поландов И.Н., Исаев Г.П.* // Там же. 1984. Т. 25. № 6. С. 600.
23. *Игошин И.П.* // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 985.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:546.791.6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УРАНОФОСФАТА И УРАНОАРСЕНАТА СТРОНЦИЯ И ПРОЦЕССОВ ИХ СИНТЕЗА

© 2003 г. Е. В. Сулейманов, Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, В. В. Веридусова

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 03.04.2002 г.

Измерены зависимости изобарной теплоемкости соединений $\text{Sr}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ от температуры. Вычислены стандартные энтропии и функции Гиббса образования соединений, а также рассчитаны термодинамические характеристики процессов их синтеза.

Ранее [1, 2] нами были описаны условия синтеза, строение, термические и термохимические ($\Delta_f H^\circ$) свойства соединений $\text{Sr}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, которые представляют интерес как возможные минералоподобные формы связывания урана в окружающей среде. В данной работе представлены результаты определения термодинамических функций: абсолютной энтропии (S°), стандартной энтропии ($\Delta_f S^\circ$) и функции Гиббса ($\Delta_f G^\circ$) образования при 298.15 К указанных соединений, а также рассчитаны термодинамические характеристики процессов их синтеза.

Соединения $\text{Sr}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ синтезировали по методике [1]. Фазовую индивидуальность соединений устанавливали рентгенометрически с помощью дифрактометра ДРОН-3.0. Элементный состав определяли с использованием электронного микроскопа SEM 515 фирмы PHILIPS с энергодисперсионным анализатором EDAX 9900 (точность составляла 2–5 ат. %). Измерение теплоемкости соединений проводили с помощью адиабатического вакуумного калориметра ТАУ-1. Описание калориметра и методика эксперимента приведены в [3].

Измерение температурной зависимости изобарной теплоемкости уранофосфата и ураноарсената стронция проводили в интервалах 6–320 и 80–320 К соответственно (табл. 1). В изученном интервале температур теплоемкость соединений монотонно увеличивается, не проявляя видимых аномалий. Значения теплоемкости $\text{Sr}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ниже 5 К получали экстраполяцией экспериментальной кривой с помощью уравнения вида $C_p^\circ = aT^b$. Для этого по экспериментальным значениям теплоемкости в интервале 6–20 К методом наименьших квадратов определяли коэффициенты указанного уравнения ($a = 0.007088$, $b = 2.714$), ко-

торое в логарифмических координатах представляет собой линейную зависимость ($R^2 = 0.9996$).

Значения теплоемкости $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ниже 80 К получали экстраполяцией по уравнению вида:

$$C_p^\circ(\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) = a([C_p^\circ(\text{Sr}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})]^b).$$

Значения теплоемкости $\text{Sr}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ использовали в качестве “эталонных” ввиду полной структурной аналогии этого соединения ураноарсенату стронция [1]. Для определения коэффициентов в указанном выражении брали участки $f = C_p^\circ(T)$ “эталона” и исследуемого вещества в интервале 80–110 К. В логарифмических координатах корреляционная зависимость линейна ($a = 1.188034$, $b = 0.9808$, $R^2 = 0.9992$). Сглаженные значения теплоемкости соединений приведены в табл. 2, 3.

Методом численного интегрирования зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ вычисляли функции [$H^\circ(T) - H^\circ(0)$] и абсолютные энтропии соединений в интервале 0–300 К. Функции [$G^\circ(T) - H^\circ(0)$] рассчитывали по уравнению Гиббса–Гельмгольца (табл. 2, 3). Используя полученные значения абсолютных энтропий рассматриваемых соединений ($T = 298.15$ К) и соответствующих простых веществ (табл. 4), вычисляли стандартные энтропии образования: $\Delta_f S^\circ(298, \text{Sr}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}, \text{к}) = -2616 \pm 3$ Дж/(моль К) и $\Delta_f S^\circ(298, \text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}, \text{к}) = (-2564 \pm 3)$ Дж/(моль К). Используя эти значения и значения стандартных энтальпий образования $\Delta_f H^\circ(298, \text{Sr}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}, \text{к}) = -7485 \pm 8$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ(298, \text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}, \text{к}) = -6701 \pm 7$ кДж/моль [2], рассчитывали стандартные функции Гиббса образования веществ: $\Delta_f G^\circ(298, \text{Sr}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}, \text{к}) = -6705 \pm 9$ кДж/моль и $\Delta_f G^\circ(298, \text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}, \text{к}) = -5937 \pm 9$ кДж/моль.

На основании полученных результатов с использованием справочных данных (табл. 4) рассчитывали термодинамические характеристики и константы равновесия процессов (табл. 5),

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (C_p° , Дж/(г К)) соединений $\text{Sr}(\text{PuO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (к) и $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (к)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
$\text{Sr}(\text{PuO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		59.90	0.1710	223.88	0.5683	133.52	0.3691
Серия 1		62.36	0.1794	228.21	0.5781	134.87	0.3716
6.72	0.001280	65.30	0.1913	232.37	0.5896	138.18	0.3789
7.66	0.001864	67.50	0.2000	232.70	0.5903	139.00	0.3795
7.93	0.002027	69.67	0.2071	236.68	0.5984	143.66	0.3898
8.17	0.002230	72.12	0.2151	236.78	0.5988	148.31	0.3992
8.43	0.002385	74.58	0.2233	240.97	0.6067	152.95	0.4086
8.69	0.002621	77.02	0.2312	241.00	0.6068	157.59	0.4188
8.99	0.002844	79.48	0.2379	245.20	0.6146	162.23	0.4281
9.33	0.003145	81.92	0.2457	245.55	0.6152	166.86	0.4375
9.70	0.003507	84.36	0.2542	249.45	0.6234	171.47	0.4478
10.21	0.004095	Серия 2		250.08	0.6248	176.08	0.4560
10.71	0.004628	85.34	0.2580	253.65	0.6331	180.69	0.4651
11.26	0.005335	87.27	0.2637	254.60	0.6354	185.30	0.4741
11.78	0.005952	94.96	0.2870	259.12	0.6465	189.90	0.4835
12.50	0.006387	98.46	0.2955	263.63	0.6571	194.50	0.4917
13.32	0.007950	102.53	0.3057	268.13	0.6657	199.09	0.4992
14.11	0.009683	107.17	0.3176	272.62	0.6754	203.67	0.5078
14.90	0.011264	116.40	0.3391	277.10	0.6852	208.25	0.5163
15.67	0.01307	121.01	0.3500	281.56	0.6953	212.83	0.5245
16.43	0.01486	125.60	0.3606	286.01	0.7058	217.40	0.5332
17.19	0.01672	130.20	0.3712	290.45	0.7157	221.97	0.5412
17.94	0.01857	134.78	0.3818	294.87	0.7274	226.53	0.5510
18.69	0.02087	139.35	0.3919	299.27	0.7392	235.62	0.5657
19.44	0.02325	143.91	0.4019	303.55	0.7512	240.17	0.5735
20.19	0.02531	148.46	0.4118	307.90	0.7644	244.70	0.5810
21.92	0.02948	152.99	0.4216	312.20	0.7786	249.23	0.5892
24.29	0.03765	157.53	0.4315	$\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		253.74	0.5969
26.64	0.04665	161.99	0.4412	79.11	0.2373	258.24	0.6046
28.99	0.05611	166.49	0.4505	82.24	0.2435	262.73	0.6130
31.38	0.06489	170.99	0.4604	85.78	0.2529	267.21	0.6219
33.48	0.07274	175.47	0.4698	89.31	0.2632	271.68	0.6297
35.50	0.08083	179.93	0.4789	92.84	0.2724	276.14	0.6399
37.90	0.09139	184.39	0.4879	94.31	0.2779	280.51	0.6484
40.77	0.1000	188.83	0.4968	96.37	0.2821	284.94	0.6578
42.84	0.1090	193.26	0.5061	97.85	0.2866	289.34	0.6671
45.26	0.1176	197.67	0.5154	101.38	0.2950	293.72	0.6767
47.70	0.1249	202.08	0.5236	110.17	0.3158	298.07	0.6862
50.13	0.1369	206.45	0.5321	114.85	0.3267	302.41	0.6970
52.57	0.1470	210.80	0.5416	119.52	0.3377	306.72	0.7074
55.01	0.1565	215.17	0.5503	124.19	0.3482	311.00	0.7188
57.46	0.1649	219.53	0.5595	128.85	0.3587	315.27	0.7278

 Примечание. Измерения в серии 1 проведены в жидком гелии, а в серии 2 и для $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – в жидком азоте.

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции соединения $\text{Sr}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (к)

T, K	C_p° , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.5592	0.000753	0.2064	0.000279
10	3.669	0.009869	1.351	0.003644
20	23.76	0.1287	8.795	0.04716
30	57.16	0.5243	24.38	0.2071
40	94.21	1.285	46.01	0.5554
50	131.5	2.409	70.94	1.138
60	165.3	3.905	98.12	1.982
70	200.7	5.732	126.2	3.103
80	231.6	7.893	155.0	4.509
90	261.9	10.36	184.1	6.204
100	288.5	13.12	213.1	8.190
110	312.0	16.12	241.7	10.46
120	334.2	19.35	269.8	13.02
130	356.2	22.80	297.4	15.86
140	378.1	26.48	324.6	18.97
150	399.6	30.36	351.4	22.35
160	420.5	34.47	377.9	26.00
170	440.7	38.77	404.0	29.91
180	460.5	43.28	429.7	34.07
190	480.0	47.98	455.2	38.50
200	499.6	52.88	480.3	43.18
210	519.4	57.97	505.1	48.10
220	539.7	63.27	529.8	53.28
230	560.3	68.77	554.2	58.70
240	581.2	74.47	578.5	64.36
250	602.1	80.39	602.6	70.27
260	623.0	86.52	626.7	76.41
270	643.9	92.85	650.6	82.80
273.15	650.6	94.89	658.1	84.86
280	665.3	99.40	674.4	89.42
290	687.8	106.2	698.1	96.29
298.15	707.8	111.8	717.4	102.1
300	712.6	113.2	721.8	103.4

Таблица 3. Теплоемкость и термодинамические функции соединения $\text{Sr}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (к)

T, K	C_p° , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.6717	0.000917	0.2528	0.000347
10	4.251	0.01160	1.597	0.004367
20	26.56	0.1459	10.02	0.05453
30	62.83	0.5836	27.28	0.2347
40	102.6	1.415	50.93	0.6219
50	142.3	2.635	77.98	1.264
60	178.1	4.249	107.3	2.189
70	215.4	6.212	137.5	3.412
80	249.2	8.529	168.4	4.941
90	278.0	11.17	199.5	6.781
100	306.1	14.09	230.2	8.930
110	332.0	17.28	260.6	11.38
120	355.9	20.72	290.5	14.14
130	378.7	24.40	319.9	17.19
140	401.0	28.30	348.8	20.54
150	423.0	32.42	377.2	24.17
160	444.7	36.76	405.2	28.08
170	466.0	41.31	432.8	32.27
180	486.9	46.08	460.1	36.74
190	507.1	51.05	486.9	41.47
200	526.8	56.22	513.5	46.47
210	545.8	61.58	539.6	51.74
220	564.4	67.13	565.4	57.27
230	582.8	72.87	590.9	63.05
240	601.1	78.79	616.1	69.08
250	619.6	84.89	641.0	75.37
260	638.7	91.18	665.7	81.90
270	658.5	97.66	690.2	88.68
273.15	665.0	99.75	697.9	90.87
280	679.4	104.4	714.5	95.71
290	701.7	111.3	738.7	103.0
298.15	720.9	117.1	758.4	109.1
300	725.4	118.4	762.9	110.5

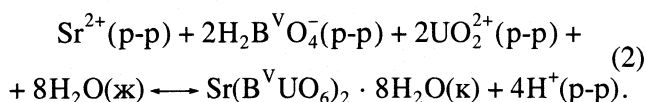
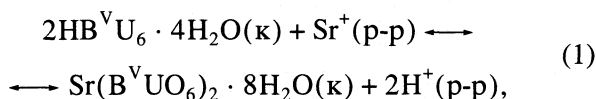
Таблица 4. Термодинамические характеристики некоторых веществ и ионов (раствор в H₂O), при 298.15 К

Формула, состояние	S°(298), Дж/(моль К)	Формула, состояние	-Δ _f H°(298), кДж/моль	-Δ _f G°(298), кДж/моль
Sr (к) [4]	55.69 ± 0.21	H ₂ O (ж) [4]	285.83 ± 0.04	237.25 ± 0.05
P (к) [4]	41.09 ± 0.08	HPUO ₆ · 4H ₂ O (к) [5]	3473 ± 8	3062 ± 9
As (к) [4]	35.61 ± 0.04	HAsUO ₆ · 4H ₂ O (к) [5]	3086 ± 7	2682 ± 8
U (к) [4]	50.21 ± 0.17	Sr ²⁺ (p-p) [4]	551.49 ± 0.59	563.95 ± 1.05
H ₂ (г) [4]	130.57 ± 0.03	UO ₂ ²⁺ (p-p) [4]	1018.4 ± 2.5	951.6 ± 2.7
O ₂ (г) [4]	205.04 ± 0.03	H ₂ PO ₄ ⁻ (p-p) [6]	1296.3 ± 2.1	1130
		H ₂ AsO ₄ ⁻ (p-p) [6]	913.8 ± 2.3	757.5

Таблица 5. Стандартные энтальпии (Δ_fH°, кДж/моль), функции Гиббса (Δ_fG°, кДж/моль) и константы равновесия (K_a) реакций синтеза соединений Sr(B^VUO₆)₂ · 8H₂O при 298.15К

Соединение	Реакция (1)			Реакция (2)		
	Δ _f H°(298)	Δ _f G°(298)	K _a	Δ _f H°(298)	Δ _f G°(298)	K _a
Sr(PUO ₆) ₂ · 8H ₂ O	12	-29	971	-17	-79	7 × 10 ¹³
Sr(AsUO ₆) ₂ · 8H ₂ O	22	-9	40	2	-56	9 × 10 ⁹

применяемых для получения соединений Sr(B^VUO₆)₂ · 8H₂O (B^V – P, As):



Реакция (1) – метод ионного обмена, реакция (2) – синтез осаждением из раствора [1]. В последнем случае подразумевается, что в качестве исходных реагентов используются водорастворимые соли стронция и уранила, а также ортофосфорная и ортомышьяковая кислоты, которые при рН раствора ~2 находятся преимущественно в ионной форме H₂B^VO₄⁻.

Как видно из табл. 5, ионы стронция замещают ионы водорода в структуре HB^VUO₆ · 4H₂O с поглощением энергии, т.е. для смещения равновесия (1) вправо целесообразно нагревание реакционной смеси. В случае синтеза из раствора в этом практически нет необходимости.

Сопоставление стандартных функций Гиббса и констант равновесия реакций (1) и (2) показывает, что при одинаковых начальных условиях равновесия с участием уранофосфата стронция в существенно большей степени смещены вправо, чем с участием ураноарсената, что вполне согласуется с нашими экспериментальными наблюде-

ниями [1]. Кроме того, в обоих случаях имеет смысл связывать образующиеся ионы водорода, например, добавлением раствора гидроксида стронция, что повысит экзотермичность реакций и будет способствовать увеличению выхода целевого продукта.

Таким образом, сравнение характеристик рассмотренных методов синтеза дает основание считать, что по степени выхода целевого продукта более предпочтителен метод, основанный на реакции (2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-32532 и № 02-03-33055).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черноруков Н.Г., Карякин Н.В., Сулейманов Е.В., Белова Ю.С. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 5. С. 729.
2. Карякин Н.В., Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 10. С. 1672.
3. Карякин Н.В., Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 581.
4. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. Вып. I–X. М.: Наука, 1965–1981.
5. Мочалов Л.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Н.Новгород, 1998. 20 с.
6. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.572.5:547.979.733

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИНК(II)ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА С ЛИНЕЙНЫМИ И ЦИКЛИЧЕСКИМИ ЭФИРАМИ, АЛЬДЕГИДАМИ, КЕТОНАМИ

© 2003 г. Н. Ш. Лебедева, Н. А. Павлычева, А. И. Вьюгин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: nsl@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 03.04.2002 г.

Проведено калориметрическое исследование термодинамики процессов координации кислородсодержащих лигандов цинк(II)тетрафенилпорфирином в среде бензола и четыреххлористого углерода при 298.15 К. Проанализирована зависимость термодинамической устойчивости образующихся комплексов от природы кислородсодержащего лиганда. Выявлены факторы, приводящие к увеличению термодинамической устойчивости образующихся комплексов.

В настоящее время становится все более очевидным фундаментальное значение донорно-акцепторных взаимодействий металлопорфиринов с разнообразными по природе лигандами в осуществлении органических и биохимических реакций. Поэтому вопросы образования, устойчивости и строения молекулярных комплексов являются одной из актуальнейших проблем современной координационной химии. Об этом свидетельствует, в частности, появление в последнее время ряда обзоров и монографий [1, 2]. Анализ этих работ показывает, что основное внимание исследователей сосредоточено на изучении донорно-акцепторных взаимодействий металлопорфиринов с азотсодержащими лигандами, в то время как проблемы координации кислородсодержащих молекул практически не изучены.

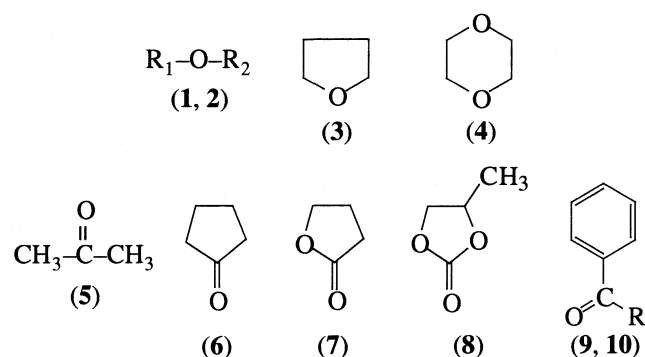
Имеется ряд работ, посвященных исследованию взаимодействий металлопорфиринов (МП) с газообразными молекулами (O_2 , CO) [3], пероксидными соединениями [4], спиртами [5], но эти данные носят отрывочный, не систематический характер. Цель настоящей работы – исследование координационных свойств цинк(II)тетрафенилпорфирина (ZnТФП) по отношению к кислородсодержащим молекулярным лигандам (линейным и циклическим моно- и диэфирам, альдегидам, кетонам). Процесс межмолекулярного взаимодействия ZnТФП с указанными лигандами изучался в растворах в бензоле и четыреххлористом углероде методом калориметрического титрования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ZnТФП синтезировали по известным методикам [2] и подвергали хроматографической очистке на оксиде алюминия II степени активности по Брокману (элюент – C_6H_6), выкристаллизовывали гекса-

ном и сушили в вакууме при 343–353 К до постоянной массы с целью удаления молекул растворителя. Чистоту ZnТФП контролировали по электронным спектрам поглощения, показавшим хорошее соответствие с литературными данными [2].

Молекулярные лиганды: дипропиловый эфир (1), 1,2-диметоксиэтан (2) тетрагидрофуран (3), 1,4-диоксан (4), ацетон (5), циклопентанон (6), γ -бутиролактон (7), пропиленкарбонат (8), бензальдегид (9), ацетофенон (10):



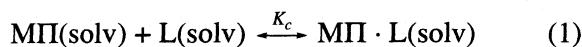
(1: $R_1 = R_2 = CH_2-CH_2-CH_3$; 2: $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_2-CH_2-O-CH_3$; 9: $R = H$, 10: $R = CH_3$)

очищали по традиционным методикам [6], включающим в себя удаление пероксидных соединений методом колоночной хроматографии на активированном оксиде алюминия (в случае эфиров), осушку (хроматографированием, молекулярными ситами 4 Å), ректификационную перегонку. Наличие пероксидов контролировали по реакции с тиоцианатом железа(II). Содержание воды в реактивах определяли по методу Фишера, для всех лигандов оно не превышало 0.01%. В связи с тем, что альдегиды и кетоны взаимодействуют с метанолом, входящим в реактив Фишера, с выделением воды для определения содержания H_2O в дан-

ных растворителей применяли реактив Фишера, в котором метанол заменен на метилцеллозольв. Используемые в работе растворители: бензол, четыреххлористый углерод марки "ос.ч." подвергали очистке, осушая молекулярными ситами 4 Å, с последующей перегонкой. Чистоту растворителей определяли хроматографически, она составила 99.97% для C₆H₆ и CCl₄.

Исследования проводили на автоматическом дифференциальном калориметре титрования [7]. Первичная обработка экспериментальных кривых калориметрического титрования заключалась в определении единичных тепловых эффектов, соответствующих отклику системы при введении отдельных доз, как произведение площади соответствующего пика на константу ячейки α. Полученные значения единичных тепловых эффектов корректировали с учетом результатов "холостого" опыта на каждом шаге титрования. Проведение "холостого" опыта – титрование раствором титранта чистого растворителя – позволило учесть тепловые эффекты, связанные с вводом и разбавлением раствора титранта.

Расчет термодинамических характеристик изучаемых процессов проводили при помощи компьютерной программы типа "KALORY". В основу данной компьютерной программы заложены методики [8]. Для процесса образования монолигандного комплекса



константа равновесия (K_c) выражается следующим образом:

$$K_c = \frac{[\text{МП} \cdot \text{L}]_n}{[\text{МП}]_n[\text{L}]_n} \quad \text{или} \quad (I)$$

$$K_c = \frac{[\text{МП} \cdot \text{L}]_n}{([\text{МП}]_n^0 - [\text{МП} \cdot \text{L}]_n)([\text{L}]_n^0 - [\text{МП} \cdot \text{L}]_n)}$$

$$K_c = \frac{[\text{МП} \cdot \text{L}]_n}{[\text{МП}]_n[\text{L}]_n} = \frac{[\text{МП} \cdot \text{L}]_n}{([\text{МП}]_n^0 - [\text{МП} \cdot \text{L}]_n - [\text{МП} \cdot 2\text{L}]_n)([\text{L}]_n^0 - [\text{МП}]_n - 2[\text{МП} \cdot 2\text{L}]_n)}, \quad (IV)$$

$$K'_c = \frac{[\text{МП} \cdot 2\text{L}]_n}{[\text{МП} \cdot \text{L}]_n[\text{L}]_n} = \frac{[\text{МП} \cdot 2\text{L}]_n}{[\text{МП} \cdot \text{L}]_n([\text{L}]_n^0 - [\text{МП} \cdot \text{L}]_n - 2[\text{МП} \cdot 2\text{L}]_n)}, \quad (V)$$

где $[\text{МП} \cdot \text{L}]_n$, $[\text{МП} \cdot 2\text{L}]_n$, $[\text{МП}]_n$ и $[\text{L}]_n$ – равновесные концентрации молекулярных комплексов, металлопорфирина и пиридина соответственно; $[\text{МП}]_n^0$, $[\text{L}]_n^0$ – начальные концентрации металлопорфирина и пиридина после добавления n -й дозы титранта. Количество теплоты Q_n , выделяющееся при добавлении n -й дозы титранта, рассчитывали как

где $[\text{МП} \cdot \text{L}]_n$, $[\text{МП}]_n$ и $[\text{L}]_n$ – равновесные концентрации молекулярного комплекса, металлопорфирина и пиридина соответственно; $[\text{МП}]_n^0$, $[\text{L}]_n^0$ – начальные концентрации МП и пиридина, после добавления n -й дозы титранта; n – шаг титрования.

Количество теплоты Q_n , выделяющейся при добавлении n -й дозы, рассчитывается как

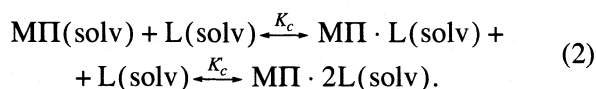
$$Q_n = \Delta H V_n [\text{МП} \cdot \text{L}]_n, \quad (II)$$

где V_n – объем реакционной смеси.

Совместное решение уравнений (I) и (II) позволяет получить выражение, содержащее два неизвестных параметра (K_c и ΔH):

$$\frac{1}{K_c} = \frac{[\text{МП}]_n^0[\text{L}]_n^0 \Delta H V_n}{Q_n} - [\text{МП}]_n^0 - [\text{L}]_n^0 + \frac{Q_n}{\Delta H V_n}. \quad (III)$$

В программу заложен стандартный графический метод, позволяющий варьированием величин K_c и ΔH и минимизированием суммы квадратичных отклонений $\sum (Q_n(\text{exp}) - Q_n(\text{cal}))^2$ определить численные значения K_c и ΔH , при которых функция $Q_n(\text{cal})$ максимально совпадала с экспериментальной кривой. Совпадение экспериментальной и рассчитанной кривых, а также наличие точек перегиба, приходящихся на состав 1 : 1, свидетельствовало о правильности выбранной модели – образования комплекса 1 : 2. В том случае, если функция $Q_n(\text{cal})$ неудовлетворительно описывала экспериментальную зависимость $Q_n(\text{exp})$ и точка перегиба приходилась на состав 1 : 2, расчет термодинамических параметров проводили для процесса образования билигандного комплекса:



Равновесные константы первой и второй стадии процесса выражаются следующим образом:

$$Q_n = \Delta H_1 V_n [\text{МП} \cdot \text{L}]_n + \Delta H_2 V_n [\text{МП} \cdot 2\text{L}]_n, \quad (VI)$$

где ΔH_1 и ΔH_2 – изменение энтальпии по первой и второй стадии реакции соответственно. Решая систему уравнений (IV) и (V) при каждой итерации определяли значения равновесных концентраций $[\text{МП} \cdot \text{L}]_n$ и $[\text{МП} \cdot 2\text{L}]_n$. При этом, как следует из уравнения (VI), численные значения ΔH_1 и ΔH_2 рассчитывались из простой линейной регрессии.

Процесс оптимизации прекращается при нахождении минимума функции $\sum (Q_n(\text{exp}) - Q_n(\text{cal}))^2$. С целью исключения наличия возможных локальных минимумов функции $\sum (Q_n(\text{exp}) - Q_n(\text{cal}))^2$ для каждой исследуемой системы был построен и проанализирован профиль этой функции. При образовании молекулярного комплекса состава 1 : 1 указанная функция представляет собой трехмерную поверхность относительно координат ΔH , K_c . В случае образования билигандного комплекса она является многомерной поверхностью относительно координат ΔH_1 , ΔH_2 , K_c и K'_c . Для всех изученных систем исследуемая функция имела единственный минимум, что подтверждалось видом профиля соответствующей функции (профиль получен при варьировании только одного из искомого параметров). При этом минимум дисперсии характеризовал наибольшее соответствие вычисленных и экспериментальных единичных тепловых эффектов. Наличие одного минимума свидетельствует о его глобальном характере и подтверждает достоверность определенных по программе термодинамических характеристик процесса. Изменения энтропии изучаемого процесса (ΔS°) и энергии Гиббса (ΔG°) рассчитывали по традиционным уравнениям:

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T, \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_c,$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Для всех изученных систем не обнаружено зависимости термодинамических параметров процесса аксиальной координации от концентрации растворов. Расчет погрешностей определения термодинамических характеристик проводили в соответствии с рекомендациями [9]. Все полученные термодинамические характеристики изучаемых

процессов являются стандартными. Все данные получены для разбавленных растворов в среде органических растворителей при 298.15 К и в исследуемых концентрационных интервалах не зависят от концентрации металлопорфирина и лиганда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные термодинамические характеристики процессов взаимодействия молекулярных лигандов с цинк(II)тетрафенилпорфирином представлены в таблице. Взаимодействие ZnТФП с тетрагидрофураном и 1,4-диоксаном в бензоле и четыреххлористом углероде приводит к образованию молекулярных комплексов состава 1 : 2. В условиях эксперимента установлено, что цинк(II)тетрафенилпорфирин специфически не взаимодействует с дипропиловым эфиром, γ -бутиролактоном, пропиленкарбонатом. Остальные исследованные кислородсодержащие лиганды образуют с ZnТФП комплексы состава 1 : 1. Для всех изученных систем процесс координации кислородсодержащих лигандов на ZnТФП протекает экзотермично. Процессы координации лигандов 5, 6, 9 и 10 сопровождаются незначительным изменением энтальпии (таблица). Изменение энтропии исследуемого процесса положительно, что характерно для процессов комплексообразования. Наиболее отрицательные изменения энтальпии изучаемого процесса получены для систем, образующих более термодинамически устойчивые комплексы.

Данный факт позволяет предположить, что процесс комплексообразования энтальпийно управляем. Энергия донорно-акцепторного взаимодействия ZnТФП с молекулярными лигандами будет зависеть от донорной и акцепторной способности взаимодействующих веществ. Донорную

Термодинамические характеристики процессов взаимодействия цинк(II)тетрафенилпорфирина с кислородсодержащими лигандами в бензоле и четыреххлористом углероде

Лиганд	Состав	C ₆ H ₆			CCl ₄		
		$-\Delta H^\circ$	K_c	ΔS°	$-\Delta H^\circ$	K_c	ΔS°
1,2-Диметоксиэтан ТГФ	1 : 1	1.488 ± 0.016	70 ± 9	30 ± 7	1.340 ± 0.042	402 ± 13	45 ± 8
	1 : 1	8.219 ± 0.026	453 ± 23	23 ± 5	3.550 ± 0.005	504 ± 10	40 ± 7
1,4-Диоксан	1 : 2	1.881 ± 0.006	37 ± 5	24 ± 4	2.157 ± 0.001	216 ± 5	37 ± 3
	1 : 1	3.568 ± 0.001	1172 ± 106	47 ± 8	3.045 ± 0.007	1270 ± 102	49 ± 10
Ацетон	1 : 2	3.206 ± 0.001	365 ± 12	38 ± 6	1.086 ± 0.004	602 ± 75	50 ± 11
	1 : 1	1.548 ± 0.006	124 ± 14	35 ± 6	2.894 ± 0.005	66 ± 17	25 ± 6
Циклопентанон	1 : 1	0.819 ± 0.059	47 ± 6	29 ± 4	0.666 ± 0.023	131 ± 13	38 ± 5
Бензальдегид	1 : 1	0.507 ± 0.004	91 ± 14	36 ± 5	0.281 ± 0.007	138 ± 38	40 ± 9
Ацетофенон	1 : 1	0.821 ± 0.025	102 ± 13	36 ± 7	0.427 ± 0.008	110 ± 20	38 ± 11

Примечание. Комплекс с дипропиловым эфиром, γ -бутиролактоном и пропиленкарбонатом не образуется. Величина ΔH° выражается в кДж/моль, ΔS° – в Дж/(моль К).

способность органических оснований традиционно оценивают по различным характеристикам кислотно-основного взаимодействия. Наиболее часто для оценки основности органических веществ применяют донорные числа Гутмана (DN) [10]. Установленное в работе отсутствие линейной корреляционной зависимости изменения энтальпии в процессе комплексообразования (ΔH°) и термодинамической устойчивости образующихся комплексов (K_c) от DN позволяет предположить, что кроме донорной способности лиганда большое влияние оказывают другие характеристики лиганда.

Очевидно, что образованию устойчивых молекулярных комплексов ZnТФП с кислородсодержащими лигандами способствует циклическое строение молекулы (таблица). Данный факт позволяет предположить, что в образовании соответствующих комплексов важную роль играют поляризационные взаимодействия. Увеличение поляризации С–О–С-связей в 1,4-диоксане, тетрагидрофуране по сравнению с простым эфиром обусловлено усилением σ, π -поляризации между σ -электронами углерода и неподеленной парой электронов кислорода [11], чему, безусловно, содействует циклическое строение молекулы.

Процесс комплексообразования оказывается весьма чувствительным к введению в состав лиганда второго атома кислорода (таблица), причем в том случае, если между гетероатомами имеется углеводородная цепочка (лиганды 2, 4), то наличие второго атома кислорода способствует образованию более прочных и устойчивых комплексов. Если углеводородной цепочки нет, т.е. атомы кислорода являются соседними (лиганды 7, 8), то комплекс с ZnТФП не образуется. Следует отметить, что из всех изученных эфиров наиболее устойчивые комплексы ZnТФП образует с 1,4-диоксаном. Возможно, в случае 1,4-диоксана конформационная подвижность молекулы позволяет ей взаимодействовать с ZnТФП двумя атомами кислорода, что и приводит к наблюдаемым достаточно высоким значениям K_c .

Как отмечалось выше, комплексообразование ZnТФП с линейными эфирами, так же как и с циклическими, оказывается чувствительным к введению в состав лиганда второго атома кислорода. Замена алкильного заместителя $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ на $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ -группу при переходе от лиганда 1 к лиганду 2 приводит к образованию комплекса ZnТФП $\cdot 2L$, в то время как с лигандом 1 цинк(II)тетрафенилпорфирин специфически не взаимодействует. Возможной причиной является образование внутримолекулярной водородной связи в лиганде 2, приводящее к увеличению донорной способности второго атома кислорода. Дру-

гой возможной причиной образования молекулярного комплекса 1 : 2, так же, как и в случае системы, содержащей 1,4-диоксан, является взаимодействие ZnТФП с двумя атомами кислорода лиганда 2.

В отличие от эфиров (лиганды 1 и 3) термодинамические характеристики процессов координации циклических и линейных молекул кетонов (лиганды 5 и 6) отличаются незначительно, что обусловлено строением молекулы кетона, в которой электронная плотность на атоме кислорода будет в основном определяться индуктивными эффектами заместителей и в меньшей степени поляризационным взаимодействием [11]. Наличие в составе лиганда бензольного кольца (лиганды 9 и 10) существенно не влияет на устойчивость комплексов ZnТФП $\cdot L$ и энергетические характеристики взаимодействия ZnТФП–L.

Таким образом, проведенный выше анализ свидетельствует о сложной, многопараметрической зависимости термодинамической устойчивости образующихся комплексов от свойств координируемых лигандов и позволяет сделать вывод о существенном влиянии поляризационных взаимодействий в процессах комплексообразования, протекающих с участием металлопорфиринов. Полученные результаты могут быть полезны при изучении влияния органических веществ на биохимическую активность природных порфириносодержащих биосистем (гемоглобина, цитохромов, пероксидаз).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Izaat R.M., Bradshaw S.S., Pawlak P. // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 1261.
2. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
3. Jewsbury P., Yamamoto S., Minato T. et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 99. P. 12677.
4. Selke M., Sisemore M.F., Valentine J.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 2008.
5. Sheidt W.R., Geiger D.K., Lee Y.J. et al. // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 2660.
6. Вайсберг А. Органические растворители. М.: Мир, 1976. 447 с.
7. Лебедева Н.Ш., Михайловский К.В., Вьюгин А.И. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1147.
8. Ai-tong Chen., Wadso I. // J. Biochem. Biophys. Meth. 1982. V. 6. P. 307.
9. Румишинский Л.З. Математическая обработка материалов эксперимента. М.: Наука, 1971. 192 с.
10. Marcess Y. // J. Sol. Chem. 1984. V. 13. № 9. P. 599.
11. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии: учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1979. 520 с.

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В ПЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ АДАМАНТАНОЛОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИХ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПЕРЕХОДОВ

© 2003 г. М. Б. Черепенников, Г. Я. Кабо, А. В. Блохин, А. Г. Гусаков

Белорусский государственный университет, Минск

E-mail: kabo@bsu.by

Поступила в редакцию 25.04.2002 г.

С целью проведения исследований структурных изменений кристаллов адамантанолов при фазовых переходах и влияния водородной связи на параметры фазовых переходов в работе выполнен рентгеноструктурный анализ высокотемпературных и низкотемпературных кристаллических фаз 1-адамантанола, 2-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола, получены ИК-спектры жестких и пластических кристаллов адамантанолов, а также их растворов в CCl_4 . Вычислены типы и параметры кристаллических решеток. По смещению полос O–H валентных колебаний в ИК-спектрах веществ определены энергетические параметры водородной связи. Установлено, что кр1 исследуемых соединений является пластическим кристаллом. На основании изменения энтропии и скачка теплоемкости при переходе “жесткий кристалл \rightarrow пластический кристалл” оценены числа неэквивалентных ориентаций и разница в энергиях между “основной” и пластическими ориентациями молекул адамантанолов. При этом учтены вклады в изменение энтропии и теплоемкости за счет возможного образования в кристаллах димеров вследствие наличия водородной связи.

Сравнительный анализ термодинамических параметров твердофазных переходов и плавления показывает, что термическое поведение 1-, 2-, 2-метил-2-адамантанолов, исследованных нами [1–4], существенно отличается от адамантана [5, 6], который также как и адамантанолы образует пластические кристаллы. Скачки теплоемкости при переходе “жесткий кристалл (ж. кр.) \rightarrow пластический кристалл (п. кр.)” для 1-адамантанола, 2-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола, равные 80.3, 77.5 и 100.3 Дж/(моль К), соответственно, значительно превышают соответствующую величину для адамантана (8.9 Дж/(моль К) [5, 6]); сумма энтропий твердофазных переходов и плавления для адамантанолов (56 ± 8 Дж/(моль К)) выше соответствующей величины для адамантана (41.6 Дж/(моль К)). Вероятными причинами такого термического поведения гидроксидадмантанов могут быть:

1) реализация существенно большего числа неэквивалентных ориентаций молекул адамантанолов в пластических кристаллах вследствие значительно более низкой симметрии общего вращения их молекул (группа симметрии C_1) по сравнению с молекулами адамантана (группа симметрии T_d);

2) образование за счет водородной связи димеров и установление равновесия между мономерами (M) и димерами (D) в пластических кристаллах адамантанолов (равновесие $D = 2M$), что приводит к появлению дополнительного вклада в теплоем-

кость, обусловленного изменением равновесной доли мономерных молекул с температурой и увеличением числа различных по геометрии и энергии ориентаций, доступных димерам и мономерам.

Целью данной работы является проведение исследований структурных изменений кристаллов адамантанолов при фазовых переходах и влияния водородной связи на параметры фазовых переходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческие образцы 1-адамантанола, 2-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола были дополнительно очищены сублимацией при давлении 0.4 кПа и 320 К. Чистота образцов определена методом газовой хроматографии (хроматограф Цвет-800) с использованием пламенно-ионизационного детектора и составила: 99.98 (1-адамантанол), 99.97 (2-адамантанол) и 99.94 мас. % (2-метил-2-адамантанол).

Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических образцов адамантанолов осуществлялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1.5 с использованием кобальтового антикатада в качестве источника рентгеновского излучения и самописцем в качестве регистрирующего устройства. При этом точность определения угла 2θ составляла не менее 0.1 град. Для получения рентгенограмм высокотемпературных кристаллических

фаз адамантанолов использовалась высокотемпературная камера ГПВТ-1500 с точностью поддержания температуры ± 0.5 К.

Регистрация ИК-спектров кристаллических 1-адамантанола, 2-адамантанола, 2-метил-2-адамантанола и их растворов в CCl_4 в диапазоне от 4000 до 3000 см^{-1} проводилась на IR-75 спектрометре фирмы "Karl Zeiss". При исследовании кристаллов использовались таблетки, полученные спрессовыванием кристаллических образцов с KBr (массовая доля вещества в таблетке составляла $\sim 0.5\%$). ИК-спектры растворов регистрировались в тонких пленках жидкости между пластинами KBr. Спектры высокотемпературных кристаллических фаз получены с использованием термостатируемой кюветы "Karl Zeiss", температура которой определялась встроенной железо-константановой термопарой, при этом точность поддержания температуры составляла ± 2 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодинамические параметры твердофазных переходов и плавления адамантанолов приведены в табл. 1. На рис. 1 представлена температурная зависимость теплоемкости 2-адамантанола.

Таблица 1. Термодинамические параметры твердофазных переходов и плавления адамантанолов

Переход	T, К	$\Delta_{\text{trs}} H_m^\circ$, кДж/моль	$\Delta_{\text{trs}} S_m^\circ$	
			Дж/(моль К)	
1-адамантанол $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OH}$				
крII \rightarrow крI	357.1	11.29	31.6	80.3
крI \rightarrow ж	552.9	12.36	22.4	10.0
2-адамантанол $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OH}$				
крIV \rightarrow крIII	238.4	0.16	0.7	0.0
крIII \rightarrow крII	322.3	2.30	7.2	18.1
крII \rightarrow крI	389.3	7.98	20.5	11.7
крI \rightarrow ж	567.3	11.94	21.1	4.2
2-метил-2-адамантанол $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{CH}_3\text{OH}$				
крII \rightarrow крI	367.5	18.66	50.8	100.3
крI \rightarrow ж	488.8	7.38	15.1	17.1

Большое число твердофазных переходов для 2-адамантанола, а также малые температурные интервалы существования крIII и крII не позволяют однозначно определить величины $\Delta_{\text{ж.кр.}}^{п.кр.} C_s$ и $\Delta_{\text{ж.кр.}}^{п.кр.} S$ из экспериментальных данных теплоем-

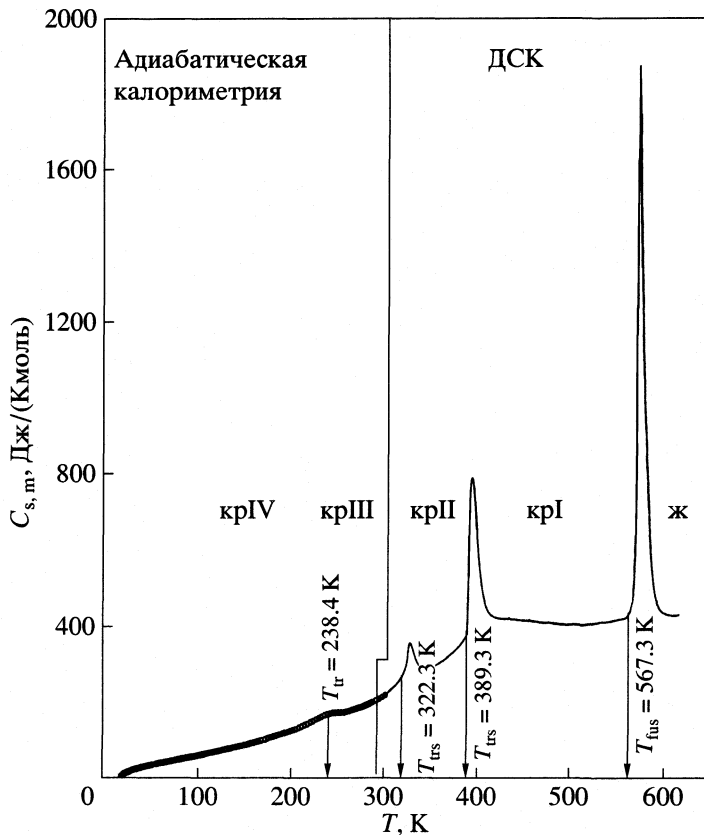


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости 2-адамантанола.

Таблица 2. Типы и параметры кристаллических решеток низко- и высокотемпературных кристаллических фаз адамантанолов (D – расчетная плотность)

Фаза	T , К	Тип решетки	Параметры решетки	D , г/см ³
1-адамтанол				
крII	294	$P\bar{4}_2$	$a = 11.25 \text{ \AA}, c = 6.90 \text{ \AA}, z = 4, V_0 = 873.30 \text{ \AA}^3$	1.16
крI	423	$F\bar{4}3c$	$a = 9.91 \text{ \AA}, z = 4, V_0 = 973.24 \text{ \AA}^3$	1.04
2-адамтанол				
крIII	289	–		–
крII	371	–		–
крI	429	$F\bar{4}3m$	$a = 9.72 \text{ \AA}, V_0 = 919.75 \text{ \AA}^3, z = 4$	1.09
2-метил-2-адамтанол				
крII	296	$Pcc2$	$a = 9.47 \text{ \AA}, b = 10.70 \text{ \AA}, c = 9.25 \text{ \AA}, V_0 = 937.29 \text{ \AA}^3, z = 4$	1.14
крI	423	$F\bar{4}3c$	$a = 10.28 \text{ \AA}, z = 4, V_0 = 1086.37 \text{ \AA}^3$	1.02

кости. Поэтому, расчет изменения теплоемкости и энтропии при переходе в состояние пластического кристалла 2-адамтананола проводился следующим образом. Теплоемкость жесткого кристалла экстраполировалась на $T_{\text{trs}} = 389.3$ К. Для этого она была представлена в виде суммы решеточного и внутримолекулярного вкладов, а также поправки $C_p - C_v = AC_v^2 T$, связанной с упругими свойствами кристаллов [7]. Решеточный вклад равен сумме дебаевского и эйнштейновского вкладов. Внутримолекулярный вклад был рассчитан как эффективная сумма соответствующих эйнштейновских вкладов

$$C_p = \sum C_v(E)_{\text{вн.мол.}} + \sum C_v(D) + \sum C_v(E)_{\text{крст.}} + \{C_p - C_v\}, \quad (1)$$

где $\sum C_v(E)_{\text{вн.мол.}}$ – вклад в теплоемкость внутримолекулярных колебаний; $\sum C_v(D) + \sum C_v(E)_{\text{крст.}}$ – вклад в теплоемкость колебаний Дебая (D) и Эйнштейна (E) кристаллической решетки.

Соответствующие характеристические температуры и параметр A были найдены методом наименьших квадратов на основании экспериментальных значений в интервале от 7 до 280 К за исключением области фазового перехода крIV – крIII. Скачки теплоемкости и энтропии при переходе в состояние пластического кристалла были найдены как соответствующие разности экспериментальных значений теплоемкости и энтропии крI при 389.3 К и экстраполированной теплоем-

кости и энтропии крII, полученной из расчетной кривой теплоемкости.

Критериями существования веществ в состоянии пластического кристалла также могут быть: соотношение энтропий твердофазного перехода и плавления $\Delta_{\text{trs}}S/\Delta_{\text{fus}}S \geq 1$ [8], значительное уменьшение плотности при переходе “жесткий кристалл → пластический кристалл” и существование пластической фазы в одном из подвидов кубической решетки [4].

Результаты выполненного нами рентгеноструктурного анализа низкотемпературных и высокотемпературных кристаллических фаз 1-адамтананола, 2-адамтананола и 2-метил-2-адамтананола представлены в табл. 2. Для 2-адамтананола аналогичные результаты представлены в графической форме на рис. 2. Из данных табл. 2 следует, что переходы “жесткий кристалл → пластический кристалл” 1-адамтананола и 2-метил-2-адамтананола сопровождаются сменой типа кристаллической решетки на кубическую гранецентрированную, а рентгеновские плотности жесткого и пластического кристаллов отличаются более чем на 10%, что подтверждает отнесение высокотемпературных кристаллических фаз этих веществ к пластическим кристаллам.

Для выяснения наличия водородной связи в кристаллических фазах адамантанолов были исследованы ИК-спектры их жестких и пластических кристаллов, а также 0.1 М растворов веществ в CCl_4 , в диапазоне от 4000 до 3000 см^{-1} . На рис. 3 приведены ИК-спектры 2-адамтананола. Как следует из сопоставления спектров жестких кристаллов и растворов адамантанолов, в крII (а также крIII для 2-адамтананола) существует только димерная форма молекул веществ. В растворе

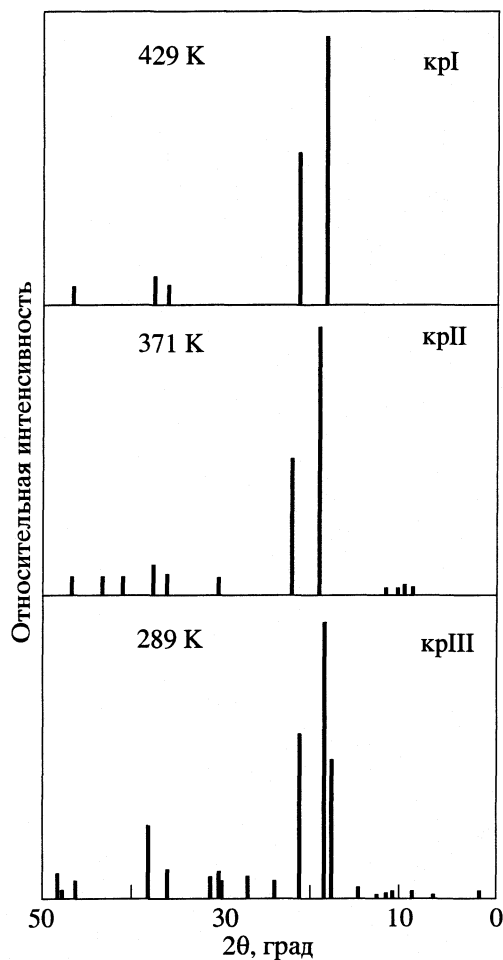


Рис. 2. Рентгенограммы кристаллических фаз 2-адамантола.

спирты частично димеризованы, что проявляется в виде двух хорошо разрешенных полос O–H валентных колебаний: узкой для мономера и широкой для димера (рис. 3).

В пластических кристаллах веществ (кр I, рис. 3): происходит смещение полосы валентного колебания “связанной” OH-группы в область более высоких значений волновых чисел, что позволяет сделать вывод о существенном ослаблении энергии водородной связи при переходе из жесткого в пластический кристалл; появляется слабый сигнал узкой полосы, соответствующий валентному колебанию “свободной” гидроксильной группы, что свидетельствует о наличии в этих кристаллических фазах мономерных молекул.

Таким образом, можно предположить, что в пластических кристаллах адамантанолов устанавливается динамическое равновесие между димерной и мономерной формами молекул. Следо-

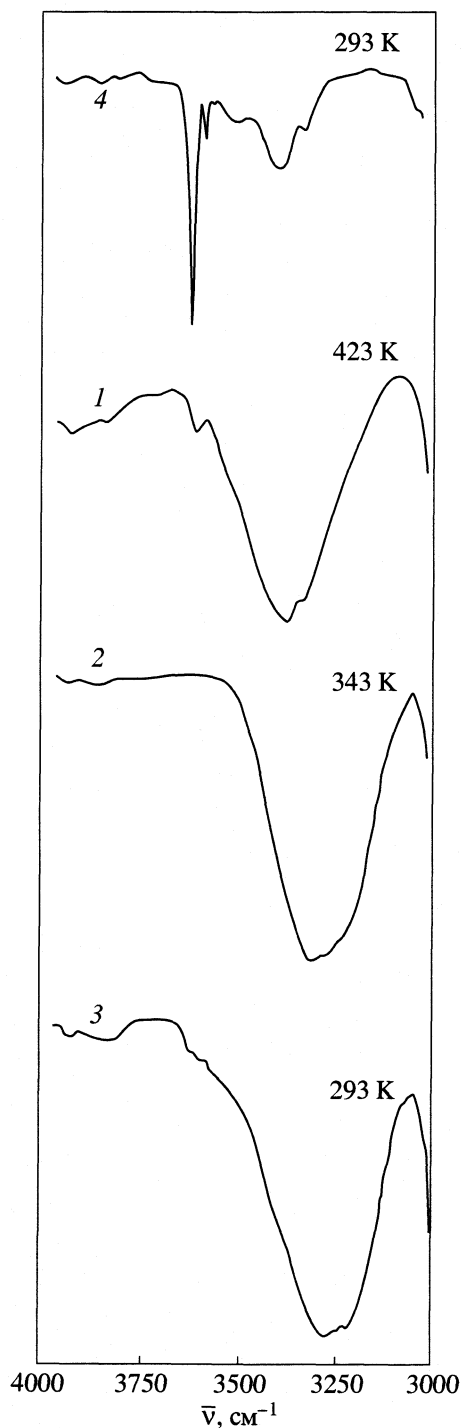


Рис. 3. ИК-спектры различных кристаллических фаз 2-адамантола (крI–крIII – кривые 1–3 соответственно) и 0.1M раствора в CCl_4 (4).

вательно, при интерпретации энергетических состояний молекул в этих кристаллах необходимо учитывать вклады в теплоемкость и энтропию ($\Delta_{\text{дис.}} C_s$ и $\Delta_{\text{дис.}} S$) за счет этого равновесия.

Значения $\Delta_r H$ (кДж/моль) для адамантанолов определены по данным ИК-спектроскопии на ос-

Таблица 3. Энтальпии (кДж/моль) водородной связи в кристаллических фазах адамантанолов

Фаза	T, К	$\Delta\nu$, см ⁻¹	$\Delta_r H$ (2)	$\Delta_r H$ (3)	$\Delta_r H^*$
1-адамантанол					
крII	291	325	24.7	23.3	24.0 ± 0.7
крI	373	200	19.4	17.5	18.5 ± 0.9
2-адамантанол					
крIII	293	367	26.3	25.0	26.7 ± 0.7
крII	343	242	21.3	19.6	20.5 ± 0.9
крI	423	250	21.7	20.0	20.9 ± 0.9
2-метил-2-адамантанол					
крII	293	217	20.2	18.4	19.3 ± 0.9
крI	423	117	14.8	12.1	13.5 ± 1.3

* Среднее значение.

новании эмпирических правил Иогансена [9, 10]:

$$\Delta_r H = 4.184(\Delta\nu - 9.3)^{0.5}, \quad (2)$$

$$\Delta_r H = 4.184 \times 0.33(\Delta\nu - 40)^{0.5}, \quad (3)$$

где $\Delta\nu$ (см⁻¹) – разность волновых чисел “свободной” и “связанной” гидроксильных групп. Результаты расчета энтальпии водородной связи в жестком и пластическом кристаллах веществ приведены в табл. 3, из которой следует, что в пластических кристаллах 1-адамантанола, 2-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола энтальпии водородной связи равны соответственно: 18.5 ± 1.0, 20.9 ± 0.9 и 13.5 ± 1.3 кДж/моль.

С учетом возможного существования динамического равновесия между димерной и мономерной формами молекул в пластических кристаллах адамантанолов, а также внутреннего вращения параметры переходов “жесткий кристалл → → пластический кристалл” могут быть представлены в виде следующих сумм [4]:

$$\Delta_{\text{ж.кр.}}^{\text{п.кр.}} C_s = \Delta\nu C_s + \Delta_{\text{конф.}} C_s + \Delta_{\text{дис.}} C_s + \Delta_{\text{ориент.}} C_s, \quad (4)$$

$$\Delta_{\text{ж.кр.}}^{\text{п.кр.}} S = \Delta\nu S + \Delta_{\text{конф.}} S + \Delta_{\text{дис.}} S + \Delta_{\text{ориент.}} S, \quad (5)$$

где $\Delta\nu C_s$, $\Delta\nu S$ – вклады в теплоемкость и энтропию, обусловленные увеличением объема (уменьшением плотности) вещества при указанном переходе; $\Delta_{\text{конф.}} C_s$, $\Delta_{\text{конф.}} S$ – конформационные вклады в теплоемкость и энтропию пластического кристалла; $\Delta_{\text{дис.}} C_s$, $\Delta_{\text{дис.}} S$ – вклады за счет равновесия между мономерными и димерными формами молекул; $\Delta_{\text{ориент.}} C_s$, $\Delta_{\text{ориент.}} S$ – вклады, обусловленные общим заторможенным вращением

ем (переориентациями) молекул в пластическом кристалле.

Определение величин $\Delta\nu C_s$, $\Delta\nu S$, $\Delta_{\text{дис.}} C_s$, $\Delta_{\text{дис.}} S$ и $\Delta_{\text{конф.}} C_s$ выполнено по процедурам подробно описанным в [4, 6, 8]. При расчете вклада конформационных превращений молекул в энтропию пластического кристалла учитывалось только смешение конформеров, образующихся при вращении гидроксильного волчка в мономере, так как разница энергий конформеров в димере по нашей оценке достаточно велика, и конформационным вкладом димера можно пренебречь. Выполненные нами методами молекулярной механики (силовое поле MM3) расчеты показывают, что для поворотных изомеров мономерного 1-адамантанола разница энергий конформеров близка к нулю, тогда $\Delta_{\text{конф.}} S$ рассчитывается по уравнению:

$$\Delta_{\text{конф.}} S = -R n_M \ln(x_M/3), \quad (6)$$

где n_M – число моль мономера в равновесии $D \rightleftharpoons 2M$, x_M – мольная доля мономера в указанном равновесии (расчет n_M и x_M выполнен аналогично [4]).

В [4, 6, 8] показано, что для одновременной интерпретации численных значений $\Delta_{\text{ориент.}} S$ и $\Delta_{\text{ориент.}} C_s$ в пластических кристаллах плодотворна модель, согласно которой в пластическом кристалле существует базовая ориентация с энергией $H_{\text{осн.}}$, близкой к энергии ориентации молекул в жестком кристалле, и большое число пластических ориентаций, средняя энергия которых существенно превышает значение $H_{\text{осн.}}$.

Вклады в энтропию и теплоемкость пластического кристалла за счет ориентационной неупорядоченности молекул могут быть вычислены из соотношений:

$$\Delta_{\text{ориент.}} S = -R [x_{\text{осн.}} \ln x_{\text{осн.}} + (n_{\text{ориент.}} - 1)x_{\text{пласт.}} \ln x_{\text{пласт.}}], \quad (7)$$

$$\Delta_{\text{ориент.}} C_s = \frac{1}{RT^2} (n_{\text{ориент.}} - 1)x_{\text{осн.}} x_{\text{пласт.}} (\Delta_{\text{ориент.}} H)^2, \quad (8)$$

где $\Delta_{\text{ориент.}} H = (H_{\text{пласт.}})_{\text{средн.}} - H_{\text{осн.}}$ – средняя разность между энергиями пластических и базовой ориентаций молекул; $n_{\text{ориент.}}$ – число неэквивалентных ориентаций молекул в пластическом кристалле; $x_{\text{пласт.}}$ – мольная доля молекул, находящихся в одной из $(n_{\text{ориент.}} - 1)$ -пластических ориентаций; $x_{\text{осн.}}$ – мольная доля молекул, находящихся в базовой ориентации. Процедуры определения этих вкладов подробно описаны в [4, 6, 8].

Значения вкладов различных составляющих в изменения теплоемкости и энтропии при переходах адамантанолов в состояние пластического кристалла и параметров ориентационной неупорядоченности молекул в пластических кристаллах – $n_{\text{ориент.}}$ и $\Delta_{\text{ориент.}} H$ приведены в табл. 4. Боль-

Таблица 4. Вклады различных составляющих в изменения теплоемкости и энтропии (Дж/моль К) при переходах 1-(А), 2-(В), 2-метил-2-(С) адамантанолов в состояние пластического кристалла и параметры ориентационной неупорядоченности молекул в этих кристаллах ($\Delta_{\text{ориент.}}H$, кДж/моль)

Параметры	А	В	С
$T_{\text{тгс}}, \text{К}$	357.1	389.3	367.5
$\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{п.кр}} C_s$	80.3	77.5	100.3
$\Delta_{\text{конф.}} C_s$	0	0	0
$\Delta_{\text{дис.}} C_s$	4.9	4.2	13.4
$\Delta_{\text{ориент.}} C_s$	75.4	73.3	86.9
$\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{п.кр}} S$	31.6	35.5	50.8
$\Delta_{\text{в}} S$	12.6	14.2	20.3
$\Delta_{\text{конф.}} S$	1.7	1.4	5.4
$\Delta_{\text{дис.}} S$	0.5	0.4	6.6
$\Delta_{\text{ориент.}} S$	16.8	19.5	18.5
$n_{\text{ориент.}}$	352	277	558
$\Delta_{\text{ориент.}} H$	20.7	20.8	22.5

шие величины чисел неэквивалентных ориентаций и разностей в энергиях пластических и основной ориентаций для гидроксипроизводных адамантана обусловлены более низкой симметрией их молекул по сравнению с адамантаном и образованием в их пластических кристаллах различных ансамблей мономерных и димерных ориентаций.

Таким образом, определены термодинамические параметры водородной связи в пластических кристаллах адамантанолов, оценены вклады, обусловленные наличием водородной связи, в теплоемкость и энтропию при переходе в состояние пластического кристалла. Вычислены параметры ориентационной неупорядоченности молекул в пластических кристаллах адамантанолов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diky V., Blokhin A., Cherepennikov M., Kabo A. // 16th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics. Abstracts and Reports. Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada. August 6–11. 2000. P. 24.
2. Blokhin A., Charapennikau M., Kabo G., Diky V. // 14. Ulm-Freiburger Kalorimetrietage. 21 bis 23 März. Freiberg. 2001. P. 76.
3. Черепенников М.Б., Блохин А.В., Кабо А.Г., Гусаков А.Г. // Вестн. НАН РБ. Сер. хим. 2001. № 2. С. 43.
4. Charapennikau M.B., Blokhin A.V., Kabo G.J. et al. // Thermochim. Acta. 2002. V. 382. P. 109.
5. Chang S.-S., Westrum E.F. // J. Phys. Chem. 1960. V. 94. P. 1547.
6. Kabo G.J., Blokhin A.V., Charapennikau M.B. et al. // Thermochim. Acta. 2000. V. 345. P. 125.
7. Matsuo T., Kinami N., Suga H. // Thermochim. Acta. 1995. V. 267. P. 421.
8. Kabo G.J., Kozyro A.A., Frenkel M., Blokhin A.V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 326. С. 333.
9. Иогансен А.В. // Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 113.
10. Иогансен А.В., Рассадин Б.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1969. Т. 11. С. 829.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31/34;661.961.621/622:621.31

АДИАБАТЫ-ИЗОЭНТРОПЫ ПРОЦЕССА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

© 2003 г. М. С. Сафонов, Б. Н. Окунев, П. А. Жатиков

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

Поступила в редакцию 14.05.2002 г.

Рассчитаны семейства адиабат-изоэнтроп (адиабатических равновесных траекторий) процесса паровой конверсии метана, характеризующегося двумя независимыми химическими реакциями. Для реализации подобной траектории требуется непрерывное сжатие реакционной смеси, сопровождаемое повышением температуры. Показано, что адиабатно-изоэнтропный процесс можно рассматривать как предельный по отношению к ступенчатому, состоящему из чередующихся стадий адиабатного сжатия и химического превращения смеси в адиабатическом реакторе.

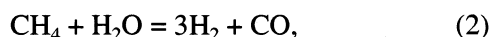
В [1] показана содержательность представления об адиабате-изоэнтропе химического процесса – идеальной траектории в пространстве переменных p – T – ξ (давление – температура – степень завершенности химической реакции), которой соответствует непрерывный переход от одного равновесного состояния реакционной смеси к другому при отсутствии теплообмена с внешней средой. При фиксированном начальном равновесном состоянии системы, характеризующем определенным значением энтропии, единственно возможную адиабатно-изоэнтропную траекторию процесса $p(\xi)$, $T(\xi)$ неявным образом определяют термодинамические условия

$$A(p, T, \xi) = 0, \quad S(p, T, \xi) = \text{const}, \quad (1)$$

где A – химическое сродство реакции, S – энтропия. Знание адиабатно-изоэнтропной траектории химического процесса дает точный ориентир для разработки технически осуществимых вариантов приближения к этой идеальной траектории, обеспечивающих минимальное производство энтропии (и следовательно, минимальные потери химической эксергии).

В [1] даны также дифференциальные уравнения адиабаты-изоэнтропы для системы с единственной химической реакцией. В настоящей статье рассматривается система с двумя независимыми химическими реакциями на примере паровой конверсии метана. Этот процесс сохраняет свое базовое значение в технологии переработки природного газа [2].

Изменение состава реакционной смеси в ходе паровой конверсии метана можно представить как результат параллельного протекания двух независимых реакций



Соответственно текущий состав смеси характеризуется значениями двух безразмерных переменных

$$\xi \equiv (n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4})/n_{\text{CH}_4}^0, \quad \chi \equiv n_{\text{CO}_2}/n_{\text{CH}_4}^0, \quad (4)$$

где n_{B} – число молей компонента В в индивидуальном объеме конвертируемой смеси, n_{B}^0 – число молей компонента В в исходной смеси. Переменная ξ показывает суммарную степень конверсии CH_4 в CO и CO_2 ; переменная χ характеризует относительное количество метана, окисленного до CO_2 ; очевидно, $\chi < \xi < 1$. Суммарное число молей H_2 и CO , образовавшееся из 1 моля метана, равно, очевидно, 4ξ ; из них число молей H_2 составит $n_{\text{H}_2}/n_{\text{CH}_4}^0 = 3\xi + \chi$. Исходный состав смеси удобно характеризовать соотношением пар : метан $\beta \equiv n_{\text{H}_2\text{O}}^0/n_{\text{CH}_4}^0$.

В рассматриваемой системе условия, определяющие адиабатно-изоэнтропную траекторию процесса, примут вид

$$A_2(p, T, \xi, \chi) = 0, \quad A_3(p, T, \xi, \chi) = 0, \quad (5)$$

$$S(p, T, \xi, \chi) = \text{const},$$

где A_2 и A_3 – химическое сродство реакций (2) и (3) соответственно.

Численный расчет семейства адиабат-изоэнтроп

Как и в случае с одной химической реакцией, термодинамические условия (5) оставляют при заданном начальном (равновесном) состоянии системы единственную степень свободы в изменении состояния системы. Решение совокупности уравнений (5) изображается кривой в простран-

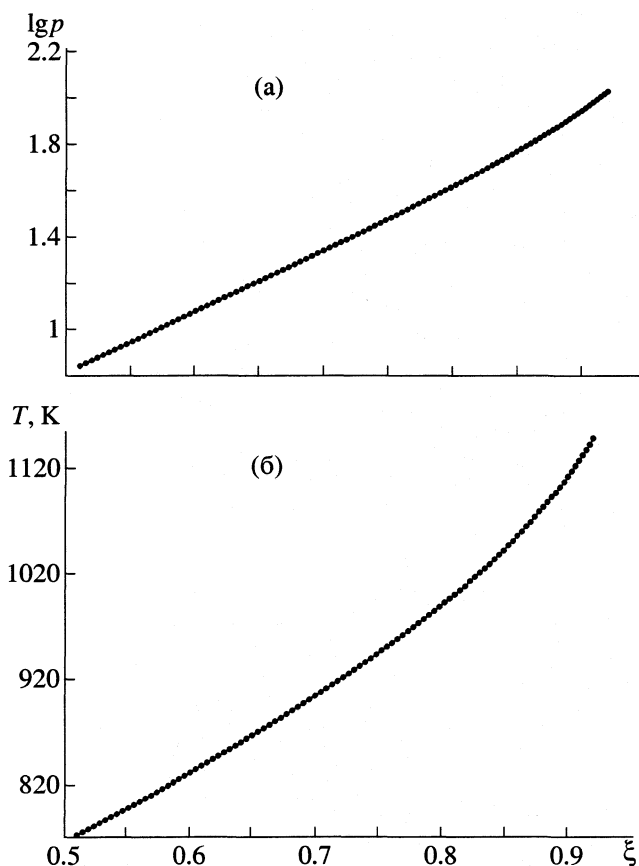


Рис. 1. Параметризованное представление адиабат-изоэнтропы относительно степени конверсии метана ξ ($\beta = 11$).

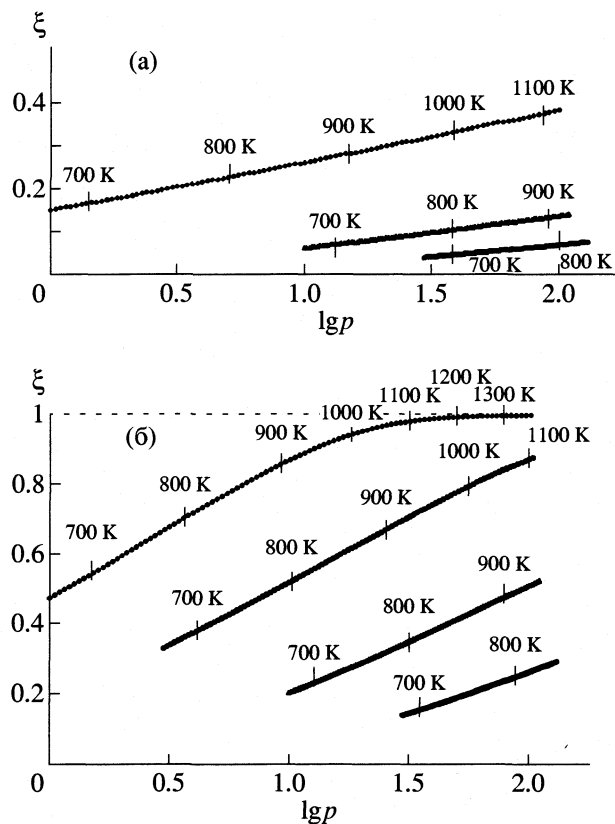


Рис. 2. Участки адиабат-изоэнтроп процесса паровой конверсии метана в заданном интервале изменения температуры $670 \text{ K} < T < 1400 \text{ K}$ и давления $1 \text{ бар} < p < 130 \text{ бар}$: а – $\beta = 2$; б – $\beta = 11$.

ве переменных p – T – ξ – χ , которую можно представить в параметризованной, например, относительно переменной ξ форме. Тогда искомая траектория задается тремя уравнениями:

$$p = p(\xi), \quad T = T(\xi), \quad \chi = \chi(\xi). \quad (6)$$

На рис. 1а, б представлен характерный вид зависимостей $p(\xi)$ (в логарифмической шкале) и $T(\xi)$ для конкретного начального равновесного состояния исследуемой системы, которое определяется заданием исходного состава смеси $\beta = 11$ и начальных значений $p = 7 \text{ бар}$, $T = 773 \text{ K}$ (при этом $\xi = 0.511$).

Численное решение (5) проводили методом Ньютона. При расчете текущих значений энтропии смеси и химического сродства реакций (2) и (3) система рассматривалась как смесь идеальных газов. Температурные зависимости термодинамических переменных вычисляли из аппроксимационных формул для приведенных энергий Гиббса и стандартных энтальпий образования веществ, взятых из справочника [3].

На рис. 2а, б изображены серии адиабат-изоэнтроп, соответствующие малому и значительному избытку пара в системе ($\beta = 2$ и $\beta = 11$), в ином параметрическом представлении – относительно переменного давления. Участки адиабат-изоэнтроп рассчитаны для реалистичных интервалов изменения управляющих параметров p и T ; наличие нижней границы исследованной температурной области обусловлено падением активности стандартных катализаторов реакции конверсии с понижением температуры.

Общий вывод, вытекающий из представленных результатов, состоит в том, что для проведения процесса конверсии в адиабатно-изоэнтропном режиме требуется постепенное сжатие смеси, сопровождаемое повышением температуры. Как показано в [1], тип адиабаты-изоэнтропы реакции (направление требуемого изменения p и T) определяется знаком как энтальпии, так и объемного эффекта реакции. В исследуемом случае преобладающее значение имеет сильная эндотермичность процесса.

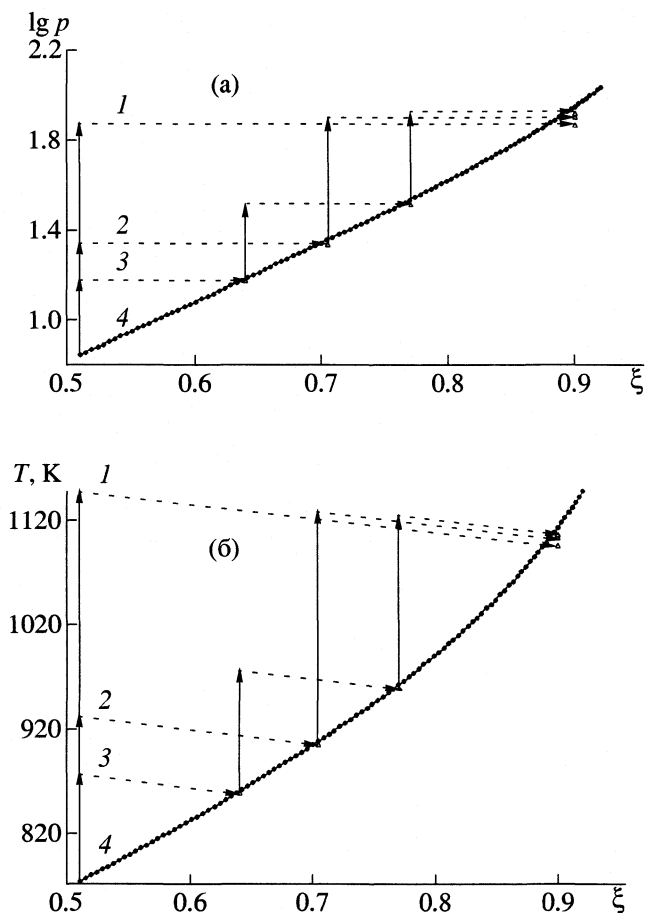


Рис. 3. Ход изменения давления (а) и температуры (б) в одноступенчатом (1), двухступенчатом (2) и трехступенчатом (3) процессе конверсии метана ($\beta = 11$); 4 – предельная адиабатно-изоэнтروпная траектория. Сплошные прямые – стадии адиабатного сжатия, пунктирные прямые – стадии химического превращения в адиабатическом реакторе.

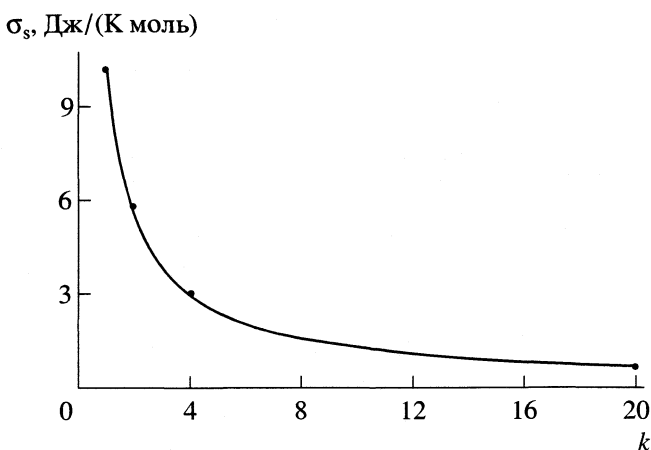


Рис. 4. Производство энтропии в расчете на 1 моль CH_4 в ступенчатом процессе в зависимости от числа ступеней k (фиксированные параметры системы указаны на рис. 3).

Результаты расчета показывают, что на начальном этапе конверсии (малые ξ) квазиравновесные условия протекания процесса достигаются за счет использования близких к стехиометрическому количеству водяного пара, в то время как квазиравновесное завершение реакции (близкие к единице значения ξ) осуществляется при использовании большого избытка водяного пара. Таким образом, термодинамически оптимальной была бы постадийная организация процесса конверсии с увеличением избытка водяного пара по мере повышения полноты конверсии. Частично полученные результаты были использованы при синтезе технологической схемы паровой конверсии метана без использования печи первичного реформинга [4].

Ступенчатое приближение к адиабатно-изоэнтропной траектории

Адиабатно-изоэнтропный химический процесс можно рассматривать как предельный по отношению к ступенчатому процессу, состоящему из чередующихся стадий адиабатного сжатия смеси реагентов (без контакта с катализатором, т.е. с заторможенными химическими реакциями) и химического превращения смеси в изобарном режиме в адиабатическом реакторе. Чтобы продемонстрировать это, введем следующие упрощающие предположения: 1) пренебрежем диссипацией механической энергии при компрессии смеси; 2) примем, что состав реагирующей смеси на выходе каждого из реакторов близок к равновесному. Тогда источником производства энтропии в системе будут неравновесные условия протекания химической реакции в ходе изменения состава смеси от некоторого исходного на входе в реактор до равновесного на выходе. Очевидно, что с увеличением числа ступеней в каскаде компрессоров и реакторов интервал изменения химического состава смеси в каждом отдельном реакторе сужается, и режим прохождения реакции становится квазиравновесным. Соответственно суммарное производство энтропии в системе будет стремиться к нулю.

Рис. 3 и 4 иллюстрируют соответствующий предельный переход к адиабатно-изоэнтропной траектории процесса для случая $\beta = 11$. Ступенчатые траектории рассчитывали для одного и того же начального состояния системы и заданного интервала изменения степени конверсии метана. Пунктирные линии для реакторов на рис. 3 проведены условно, поскольку рассчитывали только параметры смеси на входе и выходе реактора. Следует отметить расположение точек, отвечаю-

щих составу смеси на выходе реакторов, ниже адиабаты-изоэнтропы, что соответствует направлению увеличения энтропии системы. Рис. 4 характеризует быстрое приближение термодинамических показателей ступенчатого процесса к адиабатно-изоэнтропному по мере увеличения числа ступеней каскада.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-17028).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафонов М.С., Пожарский С.Б. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 607.
2. Proc. of 6th Natural Gas Conversion Symposium. Girdwood, Alaska. June 17–22. 2001.
3. Л.В. Гуревич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Т. 1. Кн. 1.
4. Сафонов М.С., Окунев Б.Н., Жатиков П.А. // Катализ в промышленности. 2002. № 1. С. 24.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР *втор*-БУТИЛОВОГО
СПИРТА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 307.37–535.95 К

© 2003 г. Г. В. Степанов, А. Р. Расулов, Л. М. Раджабова, К. А. Шахбанов

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт физики, Махачкала

Поступила в редакцию 18.06.2001 г.

В интервале температур 307.37–535.95 К и плотностей жидкой фазы 795.0–276.4 кг/м³ на линии кипения и в интервале температур 505.22–535.95 К и плотностей пара 76.4–276.4 кг/м³ на линии конденсации определена кривая сосуществования фаз *втор*-бутилового спирта. Эксперимент проведен на высокотемпературном адиабатическом калориметре методом термограмм (измерения охватывают широкую область параметров состояния, включая критическую область). Полученные данные описаны расширенным масштабным уравнением для кривой сосуществования.

втор-Бутиловый спирт широко применяется в химической промышленности, энергетике, нефтехимии и пр. Тем не менее, в литературе [1–4] имеется ограниченная информация о кривой сосуществования жидкость–пар *втор*-бутилового спирта, особенно в окрестности критической точки. В [1] обобщены данные различных авторов о плотности в области жидкой фазы *втор*-бутанола вдали от критической точки, и данные при атмосферном давлении. В работах [2, 3] исследования также ограничены лишь жидкой фазой. Только в [4] имеются данные и для жидкой и для газовой фаз, однако, опять-таки вдали от критической точки.

В настоящей работе исследована плотность ρ *втор*-бутанола на линии фазового равновесия жидкость – пар в широкой области параметров состояния, включая окрестность критической точки. Эксперимент проведен в интервале температур 307.37–535.95 К и плотностей жидкой фазы 795.0–276.4 кг/м³ на линии кипения и в интервале температур 505.22–535.95 К и плотностей пара 76.4–276.4 кг/м³ на линии конденсации *втор*-бутилового спирта. Исследования проведены методом термограмм с использованием высокотемпературного адиабатического калориметра [5].

Измерения термических и калорических свойств на линии кипения и конденсации сопряжены со значительными трудностями, особенно при приближении к критической точке. При построении уравнений состояния в качестве опорных обычно используют значения термических величин на линии насыщения. Почти все существующие уравнения состояния описывают термодинамические свойства в критической области со значительными погрешностями. Более всего это касается калорических свойств. Таким образом, к экспериментальным данным на линии насыщения, в частности, к зависимости плотности насыщения

жидкости и пара ρ_s от температуры T , предъявляются повышенные требования.

Одним из наиболее надежных методов получения подобных данных является метод квазистатических термограмм [6, 7]. Идея метода заключается в фиксировании процесса скачкообразного изменения изохорной теплоемкости C_V при прохождении системы через температуру фазового перехода. Поскольку термограмма представляет собой температурную зависимость состояния калориметрической системы от времени, в точке фазового перехода термограмма терпит излом. В реальном эксперименте скачок размывается на некотором температурном интервале в зависимости от скорости изменения температуры и величины скачка теплоемкости C_V . Для устранения влияния указанных и прочих неблагоприятных факторов, искажающих фазовый переход, используется перемешивание исследуемой жидкости с частотой 1 Гц. Кроме того, перемешивание снимает неоднородность плотности и температуры за счет интенсивного турбулентного перетекания исследуемой жидкости через отверстия перфорированной перегородки внутри калориметра.

Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления ПТС-10 с точностью 0.01 К. Плотность исследуемого образца определяли взвешиванием на лабораторных весах ВЛТ-1000 и на аналитических весах WA-33, точность отсчета которых составляет соответственно 0.005 и 0.00005 г. Массу исследуемого вещества вычисляли по разности результатов взвешиваний в специальном медном сосуде до и после заправки калориметра. Объем калориметра также определяли взвешиванием. В качестве эталонной жидкости использовали дважды дистиллированную деаэрированную воду. С учетом ошибок отнесения (т.е. ошибок, связанных с отнесением полученных значений C_V к определенным значениям ρ и T из-за измене-

ния объема калориметра и температуры в ходе эксперимента [8]), погрешность определения ортобарической плотности составляла 0.12–0.15%. Для исследования использовали втор-бутанол марки “х.ч.” с концентрацией основного вещества 99.93 мас. %. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Экспериментальные значения плотности ρ , соответствующие температуре T перехода через левую и правую пограничные кривые, могут быть описаны уравнением, которое учитывает все основные положения теории скейлинга [9, 10]

$$\rho(T) = \rho_c(1 + B_0|\tau|^\beta + B_1|\tau|^{\beta+\Delta} + B_2|\tau|^{1-\alpha} + B_3\tau), \quad (1)$$

где β , α , Δ – критические индексы, причем α и Δ фиксированы ($\alpha = 0.11$, $\Delta = 0.50$); B_0 , B_1 , B_2 и B_3 – критические амплитуды; $\tau = (T_c - T)/T_c$ – приведенная температура; ρ_c и T_c – критическая плотность и температура соответственно. В уравнении (1) первый член характеризует асимптотическое поведение системы [11], второй член учитывает следующее приближение масштабной теории [11], третий и четвертый характеризуют отличие реальной жидкости от симметричной модели решеточного газа [11, 12]. По нашим данным, $\rho_c = (276.4 \pm 0.4)$ кг/м³, $T_c = (535.95 \pm 0.01)$ К.

Полученные нами значения критических параметров втор-бутанола (в отличие от *n*-бутанола [13]) достаточно хорошо согласуются с данными других авторов: $T_c = 536.10$ К и $\rho_c = 276.0$ кг/м³ [1]; $T_c = 535.95$ К и $\rho_c = 275.5$ кг/м³ [4]. В работе [14] получено значение $T_c = 536.10$ К. Единственное значительное расхождение наблюдается с работой [15]: $T_c = 538.40$ К. Однако в [16] отмечается, что [15], полученные в 1906 г. имеют повышенную погрешность.

Значения β , B_0 , B_1 , B_2 , B_3 и интервал аппроксимации $\tau_{\min} - \tau_{\max}$ (τ_{\min} и τ_{\max} – значения τ , соответствующие максимальной и минимальной температуре) при обработке по уравнению (1) приведены в табл. 2. С этими параметрами уравнение (1) описывает наши экспериментальные данные со средней погрешностью 0.31% (со стороны жидкой фазы) и 0.09% (со стороны паровой фазы). Максимальная погрешность не превышает 1.08% (жидкая фаза) и 0.28% (паровая фаза).

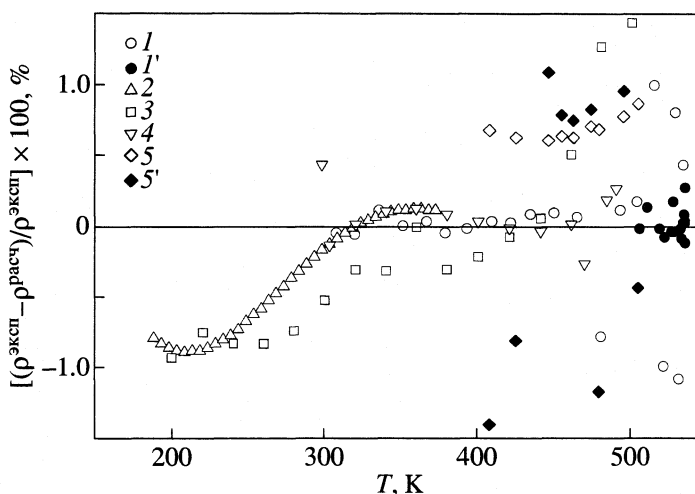
На рисунке представлено отклонение всех имеющих в литературе экспериментальных данных от рассчитанных по уравнению (1). Расхождение с данными [1] по плотности со стороны жидкой фазы составляет в среднем 0.42% (максимальное – 0.89%). Явно выраженная закономерность хода погрешностей с результатами работы [1] связана

Таблица 1. Экспериментальные значения плотности (ρ , кг/м³) в зависимости от температуры T на линии фазового равновесия втор-бутанола

Жидкость		Насыщенный пар	
T , К	ρ	T , К	ρ
307.37	795.00	505.22	76.40
319.29	783.58	510.47	86.47
335.35	769.00	518.65	106.46
350.89	751.98	522.15	117.50
366.55	735.00	526.82	136.45
378.71	720.39	527.93	142.30
392.73	702.98	528.75	146.45
408.51	683.53	531.69	166.44
420.55	666.87	532.78	176.44
433.32	648.53	533.55	184.90
448.59	624.31	534.46	198.20
463.90	597.20	535.29	216.42
479.97	560.47	535.57	226.42
492.61	536.50	535.76	236.41
503.56	507.59	535.87	245.70
515.05	474.07	535.93	256.41
521.81	437.30	535.95	276.40
529.25	403.50		
532.05	373.46		
534.58	347.06		
535.94	286.60		
535.95	276.40		

Таблица 2. Значения критического показателя β , критических амплитуд B_0 , B_1 , B_2 , B_3 и интервал аппроксимации $\tau_{\min} - \tau_{\max}$ при обработке по уравнению (1) для кривых фазового равновесия втор-бутанола

Параметр	Жидкость	Насыщенный пар
β	0.326 ± 0.008	0.324 ± 0.007
B_0	1.638 ± 0.039	-1.895 ± 0.150
B_1	2.265 ± 0.085	1.480 ± 0.097
B_2	1.440 ± 0.201	-5.390 ± 1.436
B_3	-2.711 ± 1.060	5.400 ± 2.002
$\tau_{\min} - \tau_{\max}$	$2.6 \times 10^{-3} - 4.3 \times 10^{-1}$	$3.7 \times 10^{-5} - 5.7 \times 10^{-2}$



Относительное отклонение плотности на кривой фазового равновесия *втор*-бутанола по данным разных авторов от значений, рассчитанных по уравнению (1); 1 – наши результаты, 2 – [1], 3 – [2], 4 – [3], 5 – [4]; 1' и 5' – значения отклонений плотности в паровой фазе, 1–5 – в жидкой фазе.

с тем, что они получены аппроксимацией с помощью функции в виде полинома по степеням $T/10^3$:

$$\rho^{-1} = \sum_{i=0}^4 a_i (T/10^3)^i, \quad (2)$$

где a_i – коэффициенты.

Данные [2] отличаются от рассчитанных по уравнению (1) в среднем на 0.57%, и только в предельной точке эксперимента (при $T = 520$ К) отклонение составляет 3.30% (на рисунке не указано). Сопоставление значений плотности с данными [3] показывает, что имеет место хорошее согласие с расчетом: среднее отклонение составляет 0.13%, максимальное – 0.44%. Считаящиеся наиболее надежными результаты [4] со стороны жидкой фазы расходятся от рассчитанных по (1) в среднем на 0.69% (максимальное отклонение – 0.87%). Со стороны паровой фазы отклонение существенно больше: среднее расхождение – 0.91%, максимальное – 1.40%.

Анализ значений критического показателя β и их близость к величине $\beta = 0.325$ подтверждают предположение о том, что все жидкости вблизи критической точки жидкость–пар относятся к классу универсальности трехмерных изинговских систем [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хасанишин Т.С. Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении. Минск: Навука і тэхніка, 1992. С. 214.
- Dahnhauser W., Bahe L.W. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 10. P. 3058.
- Hales J.L., Ellender J.H. // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 8. № 12. P. 1181.
- Ambrose D., Townsend R. // J. Chem. Soc. 1963. № 7. P. 3614.
- Амирханов Х.И., Алибеков Б.Г., Вихров Д.И. и др. // ТВТ. 1973. Т. 11. № 1. С. 70.
- Воронель А.В., Смирнов В.А., Чашкин Ю.Р. // Письма в ЖЭТФ. 1969. Т. 9. № 7. С. 387.
- Чашкин Ю.Р., Смирнов В.А., Воронель А.В. // Теплофизические свойства веществ и материалов. 1970. Вып. 2. С. 139.
- Анисимов М.А., Бекетов В.Г., Воронов В.П. и др. // Там же. 1982. Вып. 16. С. 48.
- Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. С. 108.
- Шиманский Ю.И., Шиманская Е.Т. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 3. С. 443.
- Анисимов М.А., Берестов А.Т., Воронов В.П. и др. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 5. С. 1661.
- Фомичев С.В., Хохлачев С.Б. // Там же. 1974. Т. 66. № 3. С. 983.
- Степанов Г.В., Шахбанов К.А., Расулов А.Р. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2263.
- Rosenthal D.J., Teja A.S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1989. V. 28. № 11. P. 1693.
- Brown J.C. // J. Chem. Soc. 1906. V. 89. P. 311.
- Wilhoit R.C., Zwolinski B.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1973. V. 2. Suppl. 1. P. 66.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.8

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОЛИЗА ЭФИРОВ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2003 г. Д. Б. Кудрявцев*, **, Л. Я. Захарова*, Л. А. Кудрявцева*

*Российская академия наук, Казанский научный центр

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань

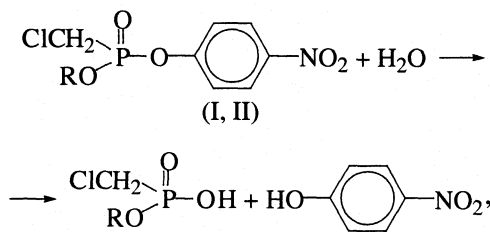
**Казанский государственный технологический университет

E-mail: vos@iopc.kcn.ru

Поступила в редакцию 29.04.2002 г.

При исследовании кинетики гидролиза *O*-алкил-*O*-*n*-нитрофенилхлорметилфосфонатов в смешанных мицеллярных системах на основе цетилтриметиламмоний бромид и дециламина показано, что природа и концентрация модифицирующих добавок (органических солей и полиамина) оказывают значительное влияние на каталитический эффект путем изменения поверхностного потенциала мицелл, структурных перестроек агрегатов в результате образования смешанных ассоциатов и формирования функциональных мицелл.

Перспективным направлением в развитии катализа является создание поликомпонентных систем на основе амфифильных соединений, позволяющих сочетать основные принципы мицеллярного и гомогенного катализа. В данной работе исследована кинетика гидролиза *O*-алкил-*O*-*n*-нитрофенилхлорметилфосфонатов (alkyl = Et (I), Bu^{*n*} (II)) в системах цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) – салицилат натрия (NaSal)–вода, дециламин (ДА)–оксибензойные кислоты–вода и ЦТАБ–полиэтиленимин (ПЭИ)–вода:

где R = C₂H₅ (I), *n*-C₄H₉ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения *O*-*n*-нитрофенил-*O*-этилхлорметилфосфонат (I) и *O*-*n*-нитрофенил-*O*-бутилхлорметилфосфонат (II) синтезированы по методике [1]. Использованы ЦТАБ (Sigma) и ПЭИ разветвленной структуры (молекулярная масса 30000) (Aldrich). Кинетику гидролиза изучали спектрофотометрически на приборе Specord M-400 в условиях псевдопервого порядка реакции по изменению поглощения *n*-нитрофенолят-аниона. Наблюдаемые константы скорости (*k*_н) рассчитывали с ис-

пользованием метода взвешенных наименьших квадратов. Электропроводность измеряли на кондуктометре CDM-2-d (Дания). Поверхностное натяжение определяли методом отрыва кольца с помощью тензиометра Дю-Нуи при 20°C.

Анализ кинетических данных проводили в рамках псевдофазной модели по уравнениям [2, 3]:

$$k'_n = \frac{k_{2,в} + (k_{2,м}/V)K_S K_{Nu}c}{(1 + K_{Sc})(1 + K_{Nuc})}, \quad (1)$$

$$k_n = \frac{k_b + k_m K_{Sc}}{1 + K_{Sc}}, \quad (2)$$

где *k*'_н, л моль⁻¹ с⁻¹, – константа скорости второго порядка, полученная при делении *k*_н на общую концентрацию нуклеофила; *k*_{2,в} и *k*_{2,м}, л моль⁻¹ с⁻¹, – константы скорости второго порядка в водной и мицеллярной фазах соответственно; *k*_м, с⁻¹, – константа скорости псевдопервого порядка в мицеллярной псевдофазе; *K*_S и *K*_{Nu}, л/моль, – константы связывания субстрата и нуклеофила; *V* – мольный объем ПАВ; *c* – концентрация ПАВ за вычетом критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система ЦТАБ–NaSal–вода. Методом измерения поверхностного натяжения и электропроводности растворов были определены величины ККМ ЦТАБ при различных концентрациях NaSal. В присутствии Sal-анионов наблюдается гораздо

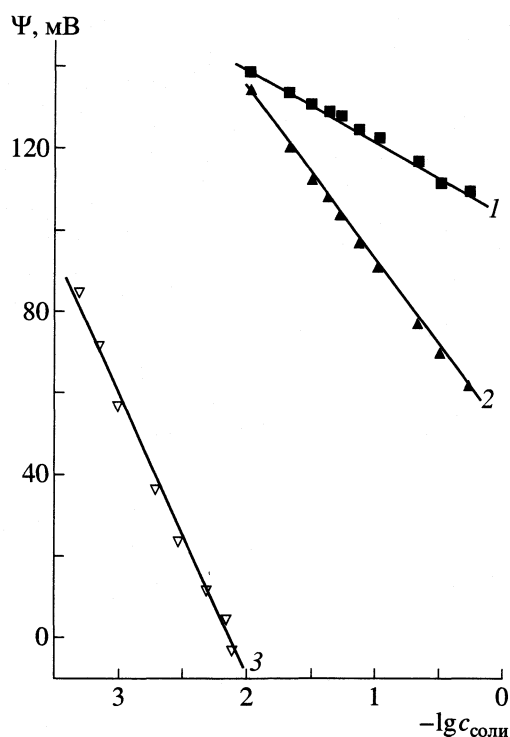


Рис. 1. Зависимости поверхностного потенциала мицелл ЦТАБ от концентрации NaCl (1), NaBr (2), NaSal (3).

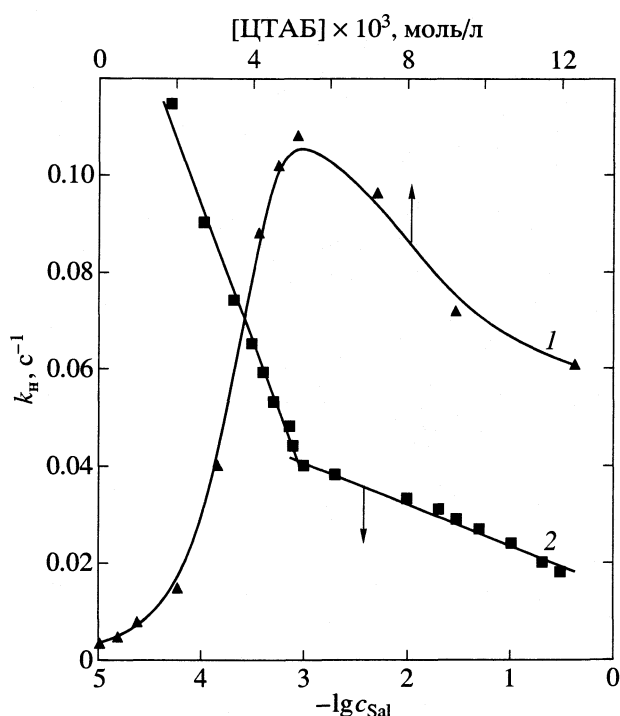


Рис. 2. Зависимости наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза I в мицеллярном растворе ЦТАБ от концентрации ПАВ (1) и от логарифма концентрации NaSal (2); 0.001 моль/л NaOH, 25°C.

более резкое снижение ККМ ПАВ, чем в случае неорганических противоионов. В соответствии с [4], нами выведена эмпирическая формула зависимости ККМ от концентрации NaSal:

$$\ln \text{ККМ} = -0.13 \ln c_{\text{NaSal}} - 7.32.$$

На основании полученных данных были рассчитаны значения поверхностного потенциала мицелл ЦТАБ при различных концентрациях противоионов, аналогично работам [5, 6]. На рис. 1 приведены зависимости потенциала Ψ от концентрации NaSal и для сравнения показаны данные для KCl и KBr. Возрастание концентрации ионов Sal^- вызывает резкое снижение поверхностного потенциала, так что при концентрации выше 0.008 моль/л происходит инверсия заряда агрегатов ЦТАБ. Эти расчетные данные хорошо согласуются с литературными значениями концентрации NaSal (0.01 моль/л), при которых также наблюдали смену потенциалопределяющих ионов в системе ЦТАБ – NaSal [7]. Как следует из данных рис. 1, эффект неорганических противоионов значительно слабее. Подобное различие в поведении органических и неорганических электролитов отмечено ранее для мицелл цетилпиридиний бромид (ЦПБ), додецилпиридиний бромид и децилпиридиний хлорида [5, 6].

На рис. 2 приведены кинетические данные для реакции щелочного гидролиза субстрата I в ми-

целлярных растворах ЦТАБ. В исследуемой системе наблюдается ускорение процесса. Количественный анализ кинетических данных с использованием уравнения (1) показал, что основной вклад в каталитический эффект вносит концентрирование реагентов. Рассчитанные константы связывания субстрата и нуклеофила могли бы обеспечить ускорение реакции более чем на два порядка, однако, неблагоприятное влияние мицеллярного микроокружения ($k_{2, \text{м}}/k_{2, \text{в}} = 0.16$) снижает эффект, вследствие чего наблюдается 20-кратное ускорение гидролиза (таблица). В присутствии электролитов происходит ингибирование реакции вплоть до полного подавления мицеллярного эффекта, что обусловлено снижением поверхностного потенциала катионных мицелл, обеспечивающего притяжение гидроксид-ионов к мицеллярной поверхности. Кроме того, электролиты могут оказывать опосредованное влияние на скорость реакций в мицеллярных растворах. В присутствии электролитов наблюдается снижение ККМ, увеличение числа агрегации и степени связывания противоионов, изменение формы агрегатов. Мицеллярный переход сфера-цилиндр аналитически обнаруживается по излому на графике в координатах свойство–логарифм концентрации соли [8]. Изменение перечисленных структурных характеристик может оказы-

Результаты количественного анализа кинетических данных (рис. 2–4) с использованием уравнений (1) и (2)

[ПЭИ], М	$(k_H/k_B)_{\max}$	K_S, M^{-1}	K_{Nu}, M^{-1}	$k_{2,м}, M^{-1} c^{-1}$	Кислота	$(k_H/k_B)_{\max}$	K_S, M^{-1}	k_m, c^{-1}
I – ЦТАБ					II – ДА			
$(10^{-3}M NaOH)$	20.3	593	69	0.62	бензойная	285	70	0.0095
0.01	12.5	422	100	0.0025	салициловая	140	50	0.005
0.015	14.2	1670	95	0.0018	<i>n</i> -оксибензойная	1340	35	0.043
0.02	21	1922	251	0.0011	<i>m</i> -оксибензойная	1430	25	0.054
					2,4-диоксибензойная	170	55	0.0055
					2,5-диоксибензойная	630	30	0.021

Примечание. Значение $k_{2,в} = 4.0$ и 3.5 л моль⁻¹ с⁻¹ для гидролиза I и II соответственно.

вать влияние на реакционную способность соединений в мицеллах.

Анализ кинетических данных в полулогарифмических координатах (рис. 2) выявил критическую концентрацию салицилат-иона ($c_{кр} = 0.0015$ моль/л), соответствующую излому на графиках в координатах $k_H - \lg c_{Sal}$. Эти данные хорошо согласуются с величиной $c_{кр}$, найденной нами в работе [6] при изучении кинетики гидролиза I в растворе ЦПБ. Значение $c_{кр}$ для NaSal значительно ниже полученных ранее для неорганических солей в мицеллярных растворах ЦТАБ и ЦПБ (0.1 моль/л [6, 9] для хлорид-ионов, 0.02 [6] и 0.04 моль/л [9] для бромид-ионов), а также ниже, чем величина $c_{кр} = 0.0044$ моль/л для органического тозилат-иона [9]. Подобное поведение NaSal согласуется с нашими и литературными данными [6, 7, 10, 11], из которых следует, что салицилат-ионы оказывают уникальное влияние на свойства мицеллярных растворов, вызывая резкое изменение многих структурных характеристик агрегатов. Ранее [5, 6, 9] нами показано, что величина $c_{кр}$, полученная в ходе кинетического эксперимента, совпадает с концентрацией электролитов, при которой индуцируется мицеллярный переход сфера-цилиндр. Таким образом, отмеченное резкое изменение реакционной способности связано со структурной перестройкой мицелл, что может являться одним из факторов, определяющих каталитический эффект мицеллярных систем.

Система дециламин-органическая кислота. К исследованной выше системе близка по свойствам система мицеллообразующего длинноцепного алифатического амина, модифицированного добавками производных оксибензойной кислоты. В рамках данной работы нами измерена кинетика гидролиза субстрата II в присутствии дециламина (ДА), протонированного органической кислотой. Степень протонирования $\alpha = [\text{кислота}]/[\text{ДА}]$ (концентрация в моль/л) поддерживалась равной 0.4. Были использованы бензойная, салициловая, *m*-оксибензойная, *n*-оксибензойная, 2,4-диоксибензойная, 2,5-диоксибензойная кислоты. ДА в

водных растворах самоассоциируется при концентрации выше 0.01 моль/л [12]. В присутствии кислот при $\alpha = 0.4$ дециламин частично протонирован, в этом случае в растворе образуются смешанные мицеллярные агрегаты, неполярное ядро которых состоит из гидрофобных фрагментов ДА, а полярный внешний слой содержит нейтральные аминогруппы и заряженные аммонийные группы, часть из которых связана с противоионами.

В отсутствие кислот в водном растворе ДА при pH 10.0–10.5 большая часть аминогрупп находится в нейтральном состоянии, а незначительная часть аммонийных групп генерирует слабый положительный потенциал мицелл. В качестве противоионов в этом случае выступают гидроксид-ионы. В присутствии органических кислот противоионами являются их анионы. Известно [13], что степень связывания органических противоионов с мицеллами гораздо выше, чем неорганических, поэтому высокогидрофильные гидроксид-ионы не могут конкурировать на мицеллярной поверхности с анионами производных оксибензойных кислот. Таким образом, формирующиеся агрегаты представляют собой функциональные мицеллы, в которых наряду с факторами мицеллярного катализа реализуется гомогенно-каталитический механизм регулирования скорости реакций, осуществляемый незаряженными аминогруппами по общему основному механизму.

Как видно из данных рис. 3 и таблицы, в смешанных мицеллах наблюдается рост константы скорости более, чем на три порядка. Отмечена зависимость каталитического эффекта от положения гидроксильной группы в ароматическом ядре кислоты: наблюдаемая константа скорости увеличивается в ряду салициловая \approx 2,4-диоксибензойная < бензойная < 2,5-диоксибензойная < *n*-оксибензойная < *m*-оксибензойная в интервале 140–1430 л моль⁻¹ с⁻¹. Количественный анализ кинетических данных с использованием уравнения (2) (таблица) показывает, что образующиеся смешанные мицеллы обладают сравнительно слабой солубилизирующей способностью по отноше-

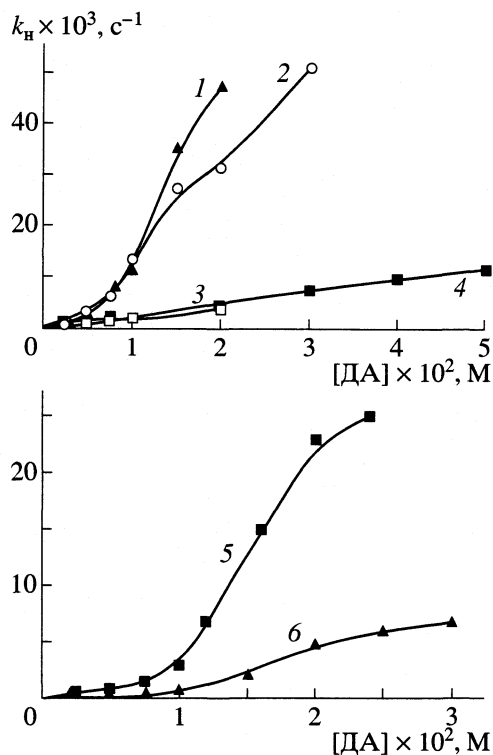


Рис. 3. Зависимости наблюдаемой константы скорости гидролиза II от концентрации ДА в присутствии *n*-оксибензойной (1), *m*-оксибензойной (2), салициловой (3), бензойной (4), 2,5-диоксибензойной (5), 2,4-оксибензойной (6) кислот при $\alpha = 0.4$, 25°C.

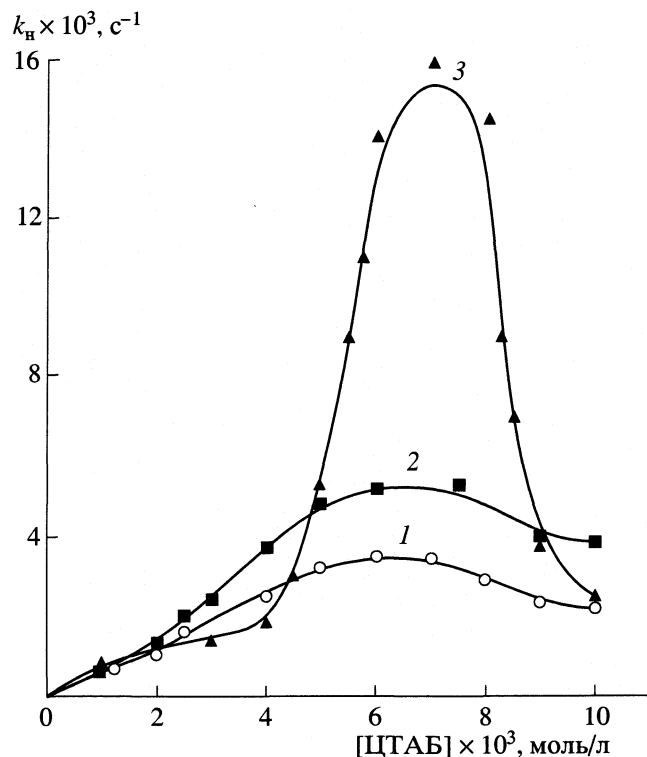


Рис. 4. Зависимости наблюдаемой константы скорости гидролиза I в системе ЦТАБ–ПЭИ–вода от концентрации ПАВ при 25°C и различных концентрациях ПЭИ: 1 – 0.01, 2 – 0.015, 3 – 0.02 М.

нию к субстрату, причем природа кислоты оказывает лишь незначительное влияние на величину K_S . Можно предположить, что в указанных системах каталитический эффект обусловлен сменой микроокружения реагентов при их солюбилизации мицеллами.

В данной системе имеет место наложение многих факторов, определяющих каталитический эффект, главные среди которых степень связывания реагентов мицеллами, влияние мицеллярного микроокружения, количество аминогрупп с неподеленной электронной парой. Как было показано выше для системы ЦТАБ–NaSal–вода, механизм влияния электролитов в реакции щелочного гидролиза связан с нейтрализацией заряда мицелл при увеличении концентрации противоионов. При общесловном катализе введение органических кислот должно приводить к протонированию аминогрупп и уменьшению эффективности катализа. В этом случае следовало бы ожидать снижения каталитического эффекта с увеличением силы органических кислот, однако, этого не происходит. В случае оксибензойных кислот может реализоваться дополнительное направление процесса с участием фенольного гидроксильного, активированного аминогруппой, что, вероятно, является причиной высокой реакционной способ-

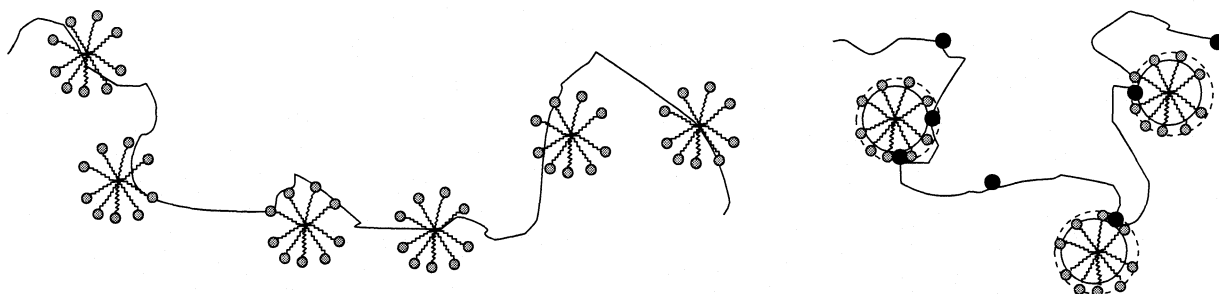
ности субстрата II в системах ДА с добавками 2,5-диоксибензойной, *n*-оксибензойной и *m*-оксибензойной кислот (рис. 3). Однако в системах, содержащих кислоты с салициловым фрагментом, наблюдается резкое снижение каталитической активности.

Система ЦТАБ–ПЭИ–вода по ряду существенных признаков совпадает с описанными выше системами. Подобно салицилату натрия и производным оксибензойных кислот, ПЭИ является ионогенным соединением и относится к слабым электролитам. Кроме того, ранее было показано [14], что ПЭИ, так же как дециламин, способен катализировать реакции гидролиза эфиров кислот фосфора по общесловному механизму. В водных растворах ПЭИ частично протонируется. Катализ реакции гидролиза осуществляется незаряженными аминогруппами, которые участвуют в активации молекулы воды. Однако, несмотря на отмеченное сходство, композиция ЦТАБ–ПЭИ–вода относится к более сложным супрамолекулярным системам, в которых реализуются различные по природе межмолекулярные взаимодействия и формируются различные структуры.

Смешанные системы на основе ПАВ и полимеров широко изучаются как в фундаментальном, так и в прикладном аспекте [15, 16], причем

главным объектом исследования до последнего времени являлись системы, содержащие противоположно заряженные ионные детергенты и полиэлектролиты, в которых формирование совместных структур происходит в основном за счет электростатических взаимодействий, эффективно реализующихся как до области ККМ ПАВ, так и в концентрационном интервале выше ККМ. В системе ЦТАБ–ПЭИ–вода ионные головные группы ПАВ и протонированные аминогруппы полимера одноименно заряжены, поэтому следует предположить, что основной вклад в образование совместных ассоциатов будет вносить ван-дер-ваальсовы взаимодействия и гидрофобный эффект. Согласно существующим представлениям [15], в

подобных системах образуется ряд морфологических структур, причем совместное агрегирование начинается только выше ККМ ПАВ. Кондуктометрическое исследование, проведенное нами [14], показало наличие двух переломов на графике электропроводность–[ПАВ], первый из которых, по-видимому, соответствует образованию мицеллярных агрегатов ПАВ подобно индивидуальным растворам детергентов, а второй – насыщению полимерных цепей мицеллярными агрегатами. Современные модели [15, 16] допускают встраивание аминогрупп ПЭИ в полярный слой мицеллярных агрегатов наряду с аммонийными головными группами ПАВ:



Кинетические данные для I в смешанных системах ЦТАБ–ПЭИ–вода представлены на рис. 4. Соотношение ЦТАБ/ПЭИ оказывает значительное влияние на реакционную способность субстратов. При концентрации ПЭИ 0.02 моль/л происходит увеличение наблюдаемой константы скорости реакции. По-видимому, это связано с образованием смешанных агрегатов ЦТАБ–ПЭИ, в которых создаются наиболее благоприятные условия для реакции. Подтверждение структурных изменений в исследуемой системе при концентрации ПЭИ 0.02 моль/л было получено при измерении электропроводности системы [14].

В таблице представлены результаты количественного анализа кинетических данных с использованием уравнения (1), из которых можно сделать вывод, что в системе ЦТАБ–ПЭИ–вода катализ реакции осуществляется за счет концентрирования реагентов в образующихся смешанных ассоциатах ПАВ–полимер (константы связывания изменяются в интервале 420–1920 и 95–250 л/моль для субстрата и нуклеофила соответственно), а микроокружение реагентов оказывает негативное влияние на реакционную способность, снижая скорость реакции в 12–20 раз по сравнению со скоростью реакции в воде. Совместное действие этих факторов обуславливает результирующее ускорение реакции до 20 раз (таблица). Как следует из данных таблицы, наблюдается компенсационное изменение константы

связывания реагентов и константы скорости в мицеллярной фазе.

Таким образом, при исследовании поликомпонентных самоорганизующихся систем, обладающих каталитическим эффектом в реакции гидролиза эфиров фосфоновых кислот показано, что подобные системы обеспечивают сочетание факторов мицеллярного катализа с гомогенно-каталитическим механизмом путем введения модифицирующих добавок, способных формировать совместные ассоциаты с функциональной активностью, изменять поверхностный потенциал мицелл, индуцировать структурные перестройки агрегатов, формировать совместные ассоциаты.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 01-03-33222 и № 01-03-33224) и фирмы “Хальдор-Топсе А/О”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельский В.Е., Кудрявцева Л.А., Ильина О.М., Иванов Б.Е. // Журн. общ. химии. 1970. Т. 49. № 11. С. 2470.
2. Martinek K., Yatsimirsky A.K., Levashov A.V., Beresin I.V. // Micellization, solubilization, and microemulsions / Ed. by K.L. Mittal. N.Y.; L.: Plenum Press, 1977. V. 2. P. 489–507.
3. Menger F.M., Portnoy C.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 4698.

4. *Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т.* Коллоидные поверхностно-активные вещества. М.: Мир, 1966. 319 с.
5. *Zakharova L.Y., Kudryavtsev D.B., Kudryavtseva L.A. et al.* // *Mendeleev commun.* 1999. V. 9. № 6. P. 245.
6. *Захарова Л.Я., Кудрявцева Л.А., Коновалов А.И.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1998. № 10. С. 1922.
7. *Imae T., Koshaka T.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 10030.
8. *Ikeda S.* // *Surfactants in Solution* / Ed. by K.L. Mittal. N.Y.; L.: Plenum Press, 1984. V. 3. P. 825–840.
9. *Захарова Л.Я., Федоров С.Б., Кудрявцева Л.А. и др.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1993. № 8. С. 1396.
10. *Cassidi M.A., Warr G.G.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 3237.
11. *Magid L.J., Han Z., Warr G.G. et al.* // *J. Phys. Chem. B,* 1997. V. 101. V. 7919.
12. *Миргородская А.Б., Кудрявцева Л.А., Иванов Б.Е.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1996. № 2. С. 336.
13. *Underwood A.L., Anacker E.W.* // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. № 1. P. 113.
14. *Kudryavtsev D.B., Bakeeva R.F., Kudryavtseva L.A. et al.* // *Mendeleev commun.* 2000. V. 10. № 5. P. 202.
15. *Brackman J.C., Engberts J.B.F.N.* // *Chem. Soc. Rev.* 1993. V. 22. P. 85.
16. *Kosmella S., Kotz J., Liu J.* // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. № 34. P. 6459.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.1;614.841;1

МЕХАНИЗМ ВОЗДЕЙСТВИЯ АЭРОЗОЛЕОБРАЗУЮЩИХ
ОГНЕТУШАЩИХ СОСТАВОВ НА ГОРЕНИЕ ГАЗОВ

© 2003 г. В. В. Азатян*, И. А. Болодян**, Ю. Н. Шебеко**, В. Ю. Навценя**

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Москва

**Министерство по чрезвычайным ситуациям России,

Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны, Москва

Поступила в редакцию 14.05.2002 г.

Выявлен основной фактор, определяющий огнетушащее действие широко используемых в пожаротушении аэрозолеобразующих составов (АОС). Наряду с расчетами, показывающими неспособность тепловода частицами аэрозоля прекратить горение, проведены эксперименты по воздействию АОС марки Е-1 на два принципиально разных типа процессов горения, один из которых (горение паров натрия) протекает не по цепному механизму, а второй (горение керосина) – по разветвленно-цепному механизму. Показано, что использованный АОС не влияет на горение паров натрия и эффективно тушит горение керосина. Установлено, что действие АОС обусловлено именно обрывом реакционных цепей.

В пожаротушении для подавления развивающихся процессов горения широко используются специальные составы, горение которых сопровождается образованием тонкодисперсного аэрозоля (см. например, [1–3]). Относительные огнетушащие эффективности многих из таких составов приведены в [1–4]. Обсуждаются также различные аспекты механизма огнетушащего действия (например, [2–4]), приписываемого твердому продукту – частицам аэрозоля. Отсюда и название: аэрозолеобразующий огнетушащий состав (АОС). Большинство авторов, особенно в относительно ранних публикациях, объясняют огнетушащее действие АОС охлаждением горючей смеси в зоне горения, обусловленным отводом тепла частицами аэрозоля. В этих работах горение традиционно рассматривается лишь как результат обратной связи саморазогрева реакционной системы со скоростью реакции. В ряде других работ влияние аэрозоля связывают с гетерогенной гибелью активных промежуточных продуктов – атомов и радикалов, на поверхности твердых частиц (например, [5–7]). Очевидно, что такая интерпретация исходит из признания существенной роли разветвленно-цепного механизма в горении.

Доказательством определяющей роли гетерогенного обрыва цепей на частицах аэрозоля была бы корреляция между огнетушащей способностью и кинетическим коэффициентом гибели активных промежуточных продуктов на поверхности твердых частиц, образующихся при горении АОС, т.е. вероятностью захвата поверхностью при одном столкновении. Однако, поскольку химический состав твердых продуктов горения АОС является весьма сложным, то поиск такой корреляции

нереален. Заметим, что даже в тех исследованиях, в которых в зону горения вводились не АОС, а индивидуальные порошковые соединения известного химического состава, обнаружить такую корреляцию фактически не удавалось. Это послужило поводом для ряда авторов усомниться в сколько-нибудь заметной роли цепного механизма горения в тушащем действии порошковых составов и АОС.

Между тем, отсутствие указанной корреляции само по себе не является показателем незначительной роли цепного механизма в процессах горения. Действительно, как показывает проведенный нами анализ, в этих работах не обеспечивались условия, в которых скорость гетерогенной гибели активных промежуточных частиц определяется именно химическими свойствами частиц аэрозоля и их поверхности, т.е. лимитируется кинетикой гетерогенной реакции носителей цепей, а не их диффузией к поверхности. Кроме того, известно, что химический состав, свойства твердых поверхностей, контактирующих с реагирующим газом, претерпевают существенные изменения под воздействием реакционной среды и, в первую очередь, активных промежуточных частиц. По ходу горения изменяются также характер гетерогенных реакций и их роль в газофазном горении [8–10]. Поэтому величины коэффициентов гетерогенной гибели атомов и радикалов на данном материале, определенные в условиях, отличных от условий горения, могут существенно отличаться от тех величин, которые соответствуют данному процессу горения.

Ряд АОС содержат в своем составе ионы хлора и калия или просто хлорид калия. В этой связи в

литературе рассматривается также возможность определяющей роли гомогенных реакций с участием паров KCl в гашении пламени [4, 11]. Эти утверждения о важной роли гомогенных реакций KCl исходят в основном из результатов решения системы кинетических уравнений и теплового баланса реакционной системы, базирующихся на гипотетических реакционных схемах горения, включающих очень большое число реакций свободных атомов и радикалов в присутствии хлорида калия. Результаты такого расчета в ряде случаев сопоставляются с экспериментальными данными, относящимися к отдельно взятым характеристикам горения. Однако, как и в других работах этого типа, большое количество расчетных параметров (констант скоростей и термических констант) при неизбежной неточности их величин исключает достоверность выводов об адекватности принятого механизма, как и вообще модели, реально протекающему процессу. Обратим также внимание на то, что включение в механизм большого числа всевозможных реакций само по себе не означает, что учтены все необходимые стадии. В данном случае не учитываются обнаруженные в [12] реакции прямого вытеснения щелочного атома из твердой соли атомарным реагентом, изменяющие состав твердой фазы, гетерогенное развитие реакционных цепей [8–10], хемиионизация атомов щелочного металла и ее последствия. В подавляющем большинстве случаев не учитывается также изменение теплового эффекта с температурой.

Выяснение основных факторов, определяющих эффективность огнетушащего действия АОС представляет большой интерес как для целенаправленного поиска эффективных средств для подавления горения, так и для теории гетерофазных процессов горения. В настоящей работе рассматриваются относительная роль “чисто” теплового фактора-теплоотвода из реакционной среды частицами аэрозоля, и вклад обрыва реакционных цепей в подавление горения с помощью АОС.

Оценим сначала максимальное количество тепловой энергии, которое может отводиться твердыми частицами АОС в результате их прогрева до температуры горения. Поскольку при данной оценке рассматривается максимально возможный вклад теплоотвода аэрозолем, то специально не учитывается то обстоятельство, что аэрозоль появляется в реакционной среде уже нагретым в результате горения АОС. Для определенности с точки зрения теплового баланса отождествим аэрозольный состав с солью, например, с KCl. Известно, что типичная средняя концентрация АОС для тушения не превышает 100 г на 1 м³ реагирующего газа [1, 2]. Это значит, что на моль газа (22.4 л) приходится 2.24 г соли или в данном случае 0.03 моля KCl. Поскольку молярная теплоемкость этой соли в рассматриваемой области температур рав-

на 50.2 Дж/(моль К), то внесенное количество (2.24 г) соли при прогреве всего газа на 1000 К, т.е. до температуры 1300 К, потребует лишь 1.5 Дж (0.3 кал). Между тем, при сгорании газа в этом объеме даже при превращении всего на 20% исходного горючего выделяется в сотни раз больше энергии. Поэтому поглощение энергии на нагревание соли практически никак не может сказаться на температуре горючей смеси. Обратим внимание на то, что поглощенное аэрозолем тепло практически не может заметно сказаться на температуре нагретого газа, даже если бы экзотермическая реакция горения вовсе не протекала. Действительно, количество газа (по массе) более, чем в 30 раз превышает количество аэрозоля и, кроме того, молярная теплоемкость газа больше, чем у кристаллических частиц. Таким образом, объяснить огнетушащее действие соли только отбором тепла невозможно.

Рассмотрим теперь энергию, необходимую для плавления частиц аэрозоля. Оценим для этого сначала время прогрева этих частиц до температуры плавления, считая ее близкой к температуре пламени. С этой целью используем приближенное уравнение теплового баланса [13]

$$C_p \frac{dT}{dt} = \alpha \frac{S}{V} (T - T_0), \quad (1)$$

где C_p , ρ и T – теплоемкость, плотность и температура частицы соответственно, t – время, S – площадь поверхности частицы, V – ее объем; α – коэффициент теплоотдачи от газа твердой частице; T_0 – температура нагретого газа.

Размер частиц $\sim 5 \times 10^{-4}$ см, теплоемкость составляет ~ 50 Дж/(моль К). Поскольку частицы очень малы, то вблизи их поверхности в газе фактически не создается градиента температуры. Поэтому число Нуссельта по порядку величины близко к единице, и $\alpha \cong \lambda/d$, где λ – коэффициент теплопроводности газа, который составляет ~ 0.07 Вт/(моль К) [13], d – характерный размер частицы. Принимая, что твердая частица является шарообразной, получаем: $S/V = 6/d = 1.2 \times 10^{-4}$ см⁻¹. Подставив значения всех указанных выше параметров в (1) и проинтегрировав его, получаем время прогрева частицы до температуры 1300 К ($\sim 10^{-4}$ с). Таким образом, прогрев частицы до температуры пламени завершается раньше, чем за первые десятые доли миллисекунды после внесения соли в реактор.

Оценим теперь энергию, необходимую на испарение внесенной соли. Даже если отождествить теплоту испарения с энергией химической связи в молекуле KCl, то на испарение внесенных 0.03 моль потребуется лишь 12.7 кДж (3 ккал). Это в десятки раз меньше количества тепла, выделившегося даже при превращении лишь небольшой части (например, 20%) исходного горючего. Причем,

как было показано выше, прогрев и испарение произойдут в первые десятые доли миллисекунд после появления аэрозоля в зону реакции, и дальнейшее поглощение тепла по каналам прогрева и испарения прекратятся.

Таким образом, ни прогрев соли, ни ее испарение сами по себе не могут быть причиной тушащего действия АОС. Поэтому наблюдаемое подавление горения обычно используемыми количествами АОС имеет химическую природу. Об этом свидетельствует также значительная зависимость эффективности действия от химической природы и соотношения количеств компонентов АОС. Но эффективное тушащее воздействие малых количеств веществ на процессы горения, обусловленное именно химическими факторами, возможно только при участии этих веществ в обрыве реакционных цепей. Эти реакции обрыва, в зависимости от характера добавки, могут протекать как гомогенно, так и гетерогенно.

Независимым и непосредственным показателем определяющей роли цепного (не теплового) механизма в огнетушащем действии АОС являются приведенные ниже результаты экспериментального изучения влияния одного и того же аэрозольного состава на два принципиально разных по своей природе процесса горения. Один из этих процессов – горение паров натрия, протекает не по цепному механизму и обусловлен только лавинообразным ускорением саморазогрева. Другой же из выбранных нами процессов – горение керосина, представляющего собой, как известно, смесь углеводородов.

До недавнего времени считалось, что в процессах газофазного горения разветвленно-цепной механизм играет существенную роль только при давлениях, которые в сотни раз ниже атмосферного давления (см. например, [14–17]). При рассмотрении закономерностей горения химический процесс представляли в виде простой одностадийной, и очень редко – двухстадийной реакции. Температурной же зависимости скорости процесса приписывали аррениусовскую функцию. Критическими давлениями цепного воспламенения считали только два нижних предела, лежащих на два порядка ниже атмосферного давления, и при графическом изображении области цепного воспламенения указывали только узкую область между этими пределами (например, [18–20]). Одной из наиболее часто встречающихся форм отрицания роли цепной лавины в газофазном горении при сколько-нибудь заметных давлениях, в том числе близких к атмосферному давлению, является утверждение о хорошем согласии тех или иных отдельно рассматриваемых характеристиках горения, рассчитанных без учета цепного механизма, с результатами эксперимента. Действительно, утверждение о хорошем описании эксперименталь-

ных данных без учета того или иного фактора равносильно отрицанию роли этого не учитываемого фактора. Заметим, что при таком сопоставлении ограничиваются рассмотрением лишь отдельных закономерностей, причем в узких интервалах начальных условий.

Отрицание роли цепной лавины в горении при высоких давлениях (выше десятков Торр и, значит, в условиях значительного саморазогрева) мотивируется, например, в [14, 16] тем, что скорость процесса зависит от температуры экспоненциально, в то время как от концентраций реагентов – лишь в виде степенной функции (по закону действующих масс). Эта мотивировка повторяется также в некоторых более поздних работах. Между тем, в [21] обращено внимание на то, что один из реагентов, концентрация которого (n) пропорциональна скорости цепного процесса, является активным промежуточным продуктом, “размножающимся” во времени, причем скорость “размножения” этих частиц находится в положительной обратной связи с их концентрацией

$$dn/dt = \omega_0 + (f - g)n, \quad (2)$$

где f и g – скорости разветвления и обрыва реакционных цепей соответственно при единичной n , t – время, ω_0 – скорость зарождения цепей в реакциях только исходных молекул [15].

В [21] показано, что в силу положительной обратной связи между n и dn/dt в условиях горения, т.е. при $f > g$, а также экспоненциальной зависимости f от температуры, с повышением температуры и концентрации активных промежуточных частиц-носителей цепей, скорость процесса (W) с повышением температуры возрастает по закону “двойной экспоненты”

$$W/[B]_0 = \\ = k_p n_0 \left\{ \exp \int_{t_0}^t [2k_p^0 [B] \exp(-E_p/RT) - g] dt \right\}. \quad (3)$$

В этом выражении $[B]_0$ и $[B]$ – начальная и текущая концентрации исходного реагента соответственно, k_p^0 – предэкспоненциальный множитель эффективной константы скорости разветвления цепей, E_p – энергия активации разветвления, T – температура, R – газовая постоянная, t – время, n_0 – концентрация активных промежуточных частиц в начальный момент времени t_0 , после которого можно пренебречь реакцией исходных молекулярных компонентов между собой в виду ее малой величины, g – эффективная константа скорости обрыва цепей.

Из (3), подтвержденного экспериментально в [22], видно, что с повышением температуры относительная роль цепной лавины вовсе не уменьша-

Результаты изучения влияния АОС на горение керосина и паров натрия

Горючее	c , г/м ³	Результат
I	44	–
	52	–
	53	+
	60	+
II	60	–
	125	–
	250	–
	500	–
III	625	–
	52	–
	55	+
	60	+

Обозначения: I – керосин; II – пары натрия; III – керосин, испаряющийся с поверхности натрия; c – средняя массовая концентрация АОС.

ется, и закономерности горения определяются в первую очередь разветвленно-цепным характером процесса, скорость которого зависит от конкуренции размножения и гибели активных промежуточных частиц.

В серии исследований (см. например, [21, 23, 24]) установлено, что разветвленно-цепной механизм, конкуренция размножения и гибели активных промежуточных частиц являются определяющим фактором в горении почти всех горючих газов не только при очень низких давлениях, но также в области атмосферного и более высоких давлений. Это указывает на актуальность поиска новых химических способов управления горением с учетом особенностей одновременного действия цепной лавины и саморазогрева.

Очевидно, что если огнетушащее действие аэрозольного состава обусловлено практически только вызванным им обрывом реакционных цепей, то он не может влиять на нецепные процессы, например, на горение паров натрия. Если же действие АОС на горение вызвано изменением соотношения скоростей разветвления и обрыва цепей, то его влияние должно наблюдаться в процессах цепного горения, каким является, например, горение керосина.

В настоящей работе в качестве огнетушащей смеси был использован состав Е-1 производства АО “Гранит Саламандра”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В камере объемом 0.5 м³ диаметрально противоположно размещали модельный очаг горения и генератор огнетушащего аэрозоля (ГОА). Для

предупреждения прямого воздействия струи аэрозоля на изучаемое пламя между модельным очагом горения и ГОА размещали экран размером 0.5 × 0.7 м². В качестве горючих веществ использовали керосин, натрий. В отдельном опыте поверхность натрия предварительно смачивали керосином; использовали АОС марки Е-1.

Для обеспечения одинаковой скорости горения АОС во всех опытах на боковую поверхность заряда наносили бронирующее покрытие. Горение ГОА инициировали зажиганием бумаги, пропитанной селитрой. Определяли массовую концентрацию огнетушащего состава и наличие (или отсутствие) гашения модельного очага горения. Тушение регистрировали по показаниям хромель-алюмелевой термопары, записываемых с использованием потенциометра.

Как известно [25], температура кипения натрия составляет 1116 К, поэтому горение этого металла обеспечивает интенсивное его испарение. Эксперимент проводили в следующей последовательности. В опытах, в которых проводилось испытание действия ГОА, его запуск производили после инициирования горения очага, подлежащего тушению. Регистрировался момент тушения. В контрольных опытах определялась продолжительность горения очага без АОС (200–300 с). В опытах с натрием следили за горением его паров как в объеме, так и непосредственно у самой поверхности металла по характерному желтому пламени.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты ряда опытов в качестве примеров приведены в таблице. Наличие или отсутствие эффекта тушения в третьем столбце приведенной ниже таблицы отмечены знаками “+” или “–” соответственно.

Как видно из таблицы, при средней массовой концентрации ГОА, превышающей 52 г/м³, он тушит горение керосина. При этом массовая концентрация АОС, необходимая для тушения пламени, не зависит от формы подачи этого горючего. В то же время даже при двенадцатикратном увеличении количества АОС по сравнению с опытами с парами керосина тушить пламя паров натрия не удается.

Таким образом, результаты экспериментов показывают, что АОС подавляет такой процесс горения, который протекает по ценному механизму и не влияет на процесс горения, протекающий без реакционных цепей. Эти данные в согласии с проведенными выше результатами расчета максимально возможного количества отводимой энергии частицами аэрозоля показывают, что огнегасящее действие АОС обусловлено именно обрывом реакционных цепей. Приведенные эксперимен-

тальные данные вместе с тем являются еще одним проявлением ведущей роли цепной лавины в горении углеводородов при атмосферном давлении.

В заключение заметим, что не следует априори исключать роль газофазных продуктов горения АОС в тушении пламени. В состав АОС входят как неорганические, так и органические соединения [26]. Газофазные продукты неполного окисления этих компонентов могут выступить в качестве ингибиторов, как это показывают результаты многочисленных исследований (например, [27–29]).

Заметим, что в работе [30] утверждается, будто разрушение детонационной волны в смесях H_2 с воздухом малыми добавками олефина (РН) [31] обусловлено не ингибированием горения, а недостатком O_2 при введении РН. Это противоречит самому факту торможения горения. Очевидно, что при сколько-нибудь заметном расходовании O_2 при добавлении РН изучаемый процесс должен был не тормозиться, как следует из эксперимента, а наоборот ускоряться. Известно также [14, 16], что реакция горения РН в десятки раз медленнее реакции горения H_2 . Поэтому в пламени водорода РН окисляется лишь в той мере, в какой реагирует с активными промежуточными частицами окисления H_2 , приводя к замене их на малоактивные радикалы, менее способные развивать реакционные цепи. Этим и вызвано ингибирование горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32993) и фонда по программе Президиума РАН “Фундаментальные основы энергохимических реакций”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агафонов В.В., Желваков А.Ф., Копылов Н.П. и др. // Матер. XII Всерос. науч.-практич. конф. М.: ВНИИПО, 1993. С. 159.
2. Логинов С.В., Корольченко Д.А. // Пожаровзрывобезопасность. 1995. Т. 4. № 4. С. 79.
3. Копылов Н.П., Андреев В.А., Емельянов В.Н., Сидоров А.И. // Там же. 1995. Т. 4. № 4. С. 72.
4. Корольченко А.Я., Горшков В.И., Шебеко Ю.Н., Шамонин В.Г. // Там же. 1996. Т. 5. № 1. С. 57.
5. Petviashvily D.N., Dzotsenidze Z.G., Azatyany V.V. et al. // X Symp. Sur la Combustion. Orleans. 1975. V. 1. P. 135.
6. Баратов А.Н., Вогман Л.П., Кобзарь В.Н. // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12. № 1. С. 72.
7. Безаришвили Г.С., Баратов А.Н., Азатян В.В., Дзоценидзе З.Г. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 3. С. 589.
8. Азатян В.В., Семенов Н.Н. // Там же. 1972. Т. 13. № 1. С. 13.
9. Азатян В.В. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 1. С. 33.
10. Азатян В.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 391.
11. Шамонин В.Г. Дис....канд. физ.-мат. наук. М.: ВНИИПО, 1992. 173 с.
12. Рубцов Н.М., Азатян В.В., Бородулин Р.Р. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 12. С. 1789.
13. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
14. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 1987. М.: Наука, 491 с.
15. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
16. Lewis G., Von Elbe G. Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.–London: Acad. Press, 1987. 739 p.
17. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1984. Т. 1. С. 594.
18. Химическая энциклопедия. М.: Российская энциклопедия, 1998. Т. 5. С. 345.
19. Физический энциклопедический словарь. 1984. С. 73.
20. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Остов А.И. Курс химической кинетики. М.: Изд-во МГУ. С. 995.
21. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 2. С. 282.
22. Азатян В.В., Шавард А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 2460.
23. Азатян В.В., Андреева Н.В., Эльнатов А.И. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 6. С. 821.
24. Азатян В.В. // Пожаровзрывобезопасность. 1994. Т. 3. № 4. С. 13.
25. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. Т. 3. С. 347.
26. Агафонов В.В., Копылов Н.П. Установки аэрозольного пожаротушения. М.: Изд. ВНИИПО, 1999. 232 с.
27. Baldwin R.R., Walker R.W. // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. P. 1236.
28. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. М.: Изд-во РАН, 1997.
29. Azatyany V.V., Sdhebeko Yu.N., Navtsenya V.Yu. et al. // Proc. The Third Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology. Singapore. 1998. P. 131.
30. Гельфанд Б.Е. // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 38. № 5. С. 101.
31. Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гвоздева Л.Г. и др. // Докл. РАН. 2001. Т. 378. № 1. С. 55.

ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ
ИОДИДА ЦЕЗИЯ В *n*-АМИЛОВОМ СПИРТЕ

© 2003 г. Е. Б. Лось, Б. А. Куликов, Н. В. Куликова

Восточноукраинский национальный университет, Рубежанский филиал, Луганск

Поступила в редакцию 16.05.2002 г.

Кондуктометрическим и потенциометрическим методами изучена кинетика растворения монокристаллов иодида цезия в *n*-амиловом спирте при естественной конвекции раствора и температурах 20, 40, 60, 80°C; а также в гидродинамических условиях вращающегося диска при 20°C и скоростях вращения диска 108, 228, 468 и 588 об./мин. Сделан вывод о диффузионном механизме процесса, кинетическими моделями которого могут служить уравнения конвективной диффузии В.Г. Левича.

Кристаллы иодида цезия выращивали методом направленной кристаллизации расплава в вакуумированных кварцевых ампулах [1]. Исходным сырьем служил препарат квалификации "ос.ч.". Очистку *n*-амилового спирта марки "ч.д.а." проводили двойной перегонкой в кварцевом дистилляторе. Температура кипения, плотность, динамическая вязкость и показатель преломления очищенного спирта соответствовали справочным данным [2, 3].

Для растворения в условиях естественной конвекции образец иодида цезия прямоугольной формы крепили в тефлоновом держателе так, что растворяемая грань (100) была ориентирована в растворителе вертикально. Высота образцов находилась в пределах от 1.15 до 1.20 см. Для растворения вращающегося диска цилиндрический образец жестко крепили в нижней торцовой части тефлонового вала, установленного в растворителе вертикально и присоединенного сверху к электромотору. Растворению подвергалась только нижняя поверхность образца в форме диска диаметром 0.65 см, ориентированная горизонтально и вращающаяся с определенной скоростью. Способы крепления образцов для различных условий растворения приведены в [4, 5]. Процесс растворения проводили в термостатируемой ячейке, в 50 мл растворителя при температурах 20, 40, 60 и 80°C. Концентрацию раствора в ходе опыта измеряли кондуктометрическим и потенциометрическим методами анализа. Методика измерения скорости растворения описана в работах [1, 4].

По начальным прямолинейным участкам кинетических кривых (рис. 1) определены значения удельной скорости растворения v_0 и константы скорости растворения k_d . Относительная погрешность результатов измерения v_0 и k_d не превышает 5%. Растворимость (c_n) кристаллов иодида це-

зия в *n*-амиловом спирте при 20, 40, 60 и 80°C определена методом, изложенным в [6].

Наряду с кинетическими исследованиями, проведены измерения электрической проводимости, плотности и вязкости растворов иодида цезия в *n*-амиловом спирте в диапазоне концентраций от 10^{-5} моль/дм³ до концентраций насыщенных растворов. Применяемые приборы и точность измерения указанных свойств приведены в [6]. Величины v_0 , k_d , c_n , плотности ρ_n и кинематической вязкости ν_n насыщенных растворов CsI представлены в табл. 1. Кондуктометрические данные использованы для исследования ассоциации ионов и

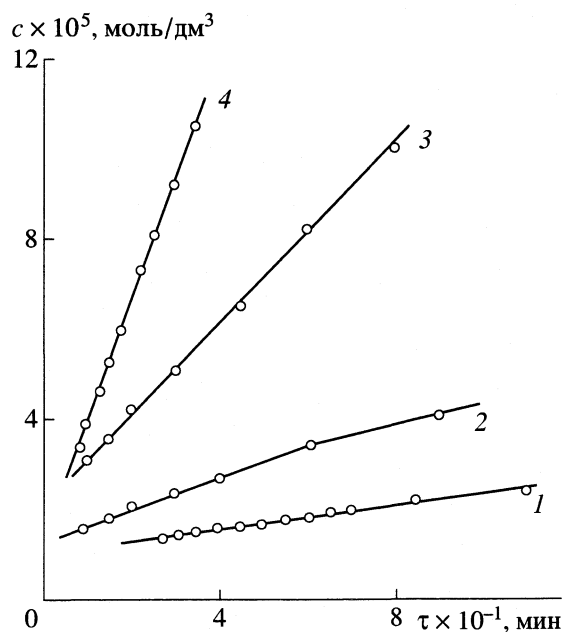


Рис. 1. Кинетические кривые растворения поверхности (100) монокристалла иодида цезия в *n*-амиловом спирте при естественной конвекции раствора: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 80°C.

расчета коэффициентов диффузии иодида цезия в спиртовых растворах.

Анализ изотермических зависимостей эквивалентной электрической проводимости λ растворов CsI в *n*-амиловом спирте от $c^{1/2}$ в интервале концентраций от 10^{-5} до 10^{-3} моль/дм³ показал, что уравнение Онсагера [7], полученное для сильных электролитов, в данном случае не выполняется. Зависимости λ от $c^{1/2}$ криволинейны (рис. 2), а величины экспериментальной эквивалентной электрической проводимости λ значительно ниже теоретически рассчитанных λ_T (табл. 2). Расчет λ_T провели для 20°C по уравнению $\lambda_T = \lambda^\circ - S_T c^{1/2}$, где $S_T = B_1 \lambda^\circ + B_2 = 50.8$. Параметры λ° , B_1 и B_2 приняты равными соответственно 7.78 См см²/моль, $B_1 = 2.56$, $B_2 = 30.9$. Способы их определения указаны ниже. Вместе с тем наблюдается линейная зависимость $1/\lambda$ от λc , характерная для ассоциированных электролитов в соответствии с уравнением Крауса–Брея [7] (рис. 3). Можно сделать вывод, что в исследованном интервале концентраций и температур растворов CsI в *n*-амиловом спирте происходит ассоциация ионов Cs⁺ и I⁻. Как видно из табл. 2, с ростом концентрации раствора иодида цезия от 1.6×10^{-5} моль/дм³ до 7.9×10^{-4} моль/дм³ различие λ_T и λ возрастает от 11 до 78 отн. %, что указывает на увеличение ассоциации ионов.

Оценку величин предельной эквивалентной электрической проводимости λ° растворов CsI в *n*-амиловом спирте и константы диссоциации ионных пар K_d провели по линейным графикам $1/\lambda$ от λc методом Крауса и Брея [7]. Величины λ° и K_d при 20, 40, 60 и 80°C равны соответственно: 7.40, 12.7, 16.7, 17.7 См см²/моль и 3.37×10^{-4} , 1.61×10^{-4} , 1.11×10^{-4} , 9.05×10^{-5} моль/дм³. По величинам λ° , используя уравнение Нернста [7], можно рассчитать значения коэффициента диффузии иодида цезия в *n*-амиловом спирте (D°) при бесконечном разбавлении раствора и полной диссоциации электролита.

Учитывая, что заряды и радиусы ионов Cs⁺ и I⁻ близки между собой [8], такой расчет провели, принимая величины предельных эквивалентных электрических проводимостей ионов Cs⁺ ($\lambda_{Cs^+}^\circ$) и I⁻ ($\lambda_{I^-}^\circ$) равными половине значений λ° при данной температуре: $\lambda_{Cs^+}^\circ = \lambda_{I^-}^\circ = \lambda^\circ/2$. Полученные значения D° приведены в табл. 1. Их можно использовать для установления лимитирующей стадии процесса растворения кристаллов иодида цезия в *n*-амиловом спирте и определения кинетической модели этого процесса. С этой целью нужно рассчитать удельную скорость конвективной диффузии (плотность диффузионного потока, j_0) продуктов растворения в диффузионном пограничном слое растворяемого кристалла CsI и сравнить ее с экспериментальной удельной скоростью растворения (v_0) при определенных условиях.

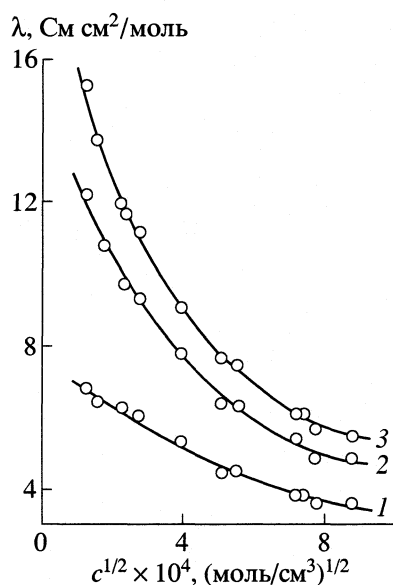


Рис. 2. Зависимости λ от $c^{1/2}$ для растворов иодида цезия в *n*-амиловом спирте: обозначения см. рис. 1.

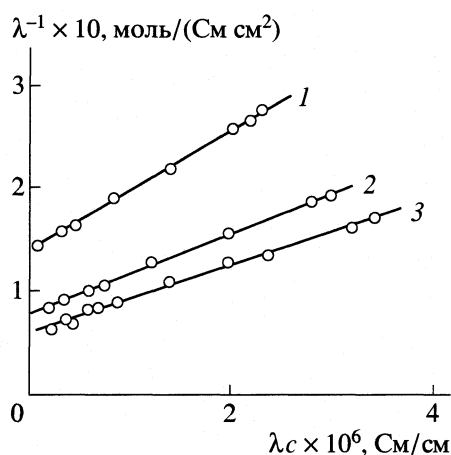


Рис. 3. Зависимости λ^{-1} от λc для растворов иодида цезия в *n*-амиловом спирте. Обозначения см. рис. 1.

Для условий естественной конвекции при вертикальной ориентации поверхности растворения плотность диффузионного потока определяется уравнением В.Г. Левича [9]:

$$j_0 = 0.92 c_n D_n \left[\frac{g c_n (\partial \rho / \partial c)_{c=c_n}}{4 \nu_n \rho_n D_n h} \right]^{1/4}, \quad (1)$$

где c_n , ν_n , ρ_n – концентрация, кинематическая вязкость и плотность насыщенного раствора CsI; D_n – коэффициент диффузии продуктов растворения в диффузионном слое; g – ускорение силы тяжести; h – высота поверхности растворения; $(\partial \rho / \partial c)_{c=c_n}$ – градиент плотности по concentra-

Таблица 1. Кинетические характеристики процесса растворения кристаллов иодида цезия в *n*-амиловом спирте в условиях естественной конвекции

$t, ^\circ\text{C}$	$c_n \times 10^6$, моль/см ³	ρ_n , г/см ³	$v_n \times 10^2$, см ² /с	$D^\circ \times 10^6$, см ² /с	$v_0 \times 10^{11}$, моль/(см ² с)	$j_0 \times 10^{11}$, моль/(см ² с)	$k_d \times 10^4$, см/с
20	0.634	0.8147	5.20	0.968	5.75	3.03	0.907
40	1.12	0.8006	2.905	1.78	21.2	11.3	1.89
60	1.825	0.7864	1.86	2.48	64.6	30.3	3.54
80	3.01	0.7723	1.255	2.79	174	68.4	5.78

ции при концентрациях раствора, близких к равновесной. По нашим данным для растворов CsI в *n*-амиловом спирте $(\partial\rho/\partial c)_{c=c_n} = 2.59 \times 10^3$ и не зависит от температуры [4]. Уравнение (1) определяет максимальную удельную скорость конвективной диффузии при условии, что на границе с кристаллом устанавливается концентрация насыщенного раствора, а на внешней границе диффузионного слоя концентрация раствора равна нулю.

В [4, 10, 11] показано, что для диффузионных процессов растворения различие экспериментальных v_0 и расчетных j_0 величин удельной скорости растворения находится в пределах относительной погрешности эксперимента (2–5%). Близкими являются также величины энергии активации E_v и E_j , определенные по температурным зависимостям v_0 и j_0 . В табл. 1 сопоставлены значения v_0 и j_0 , рассчитанные по (1) с использованием в качестве коэффициента диффузии D_n величин D° . Здесь же приведены параметры растворов иодида цезия, входящие в уравнение (1).

Из табл. 1 видно, что расчетные значения j_0 значительно меньше экспериментальных величин v_0 . С ростом температуры это различие возрастает и при 80°C достигает 61 отн. %. Суще-

ственно отличаются и величины энергии активации, определенные по температурным зависимостям v_0 и j_0 (47.9 и 36.2 кДж/моль соответственно).

Поскольку величины $v_0 > j_0$, можно полагать, что процесс растворения кристаллов CsI в *n*-амиловом спирте в данных условиях имеет диффузионный характер. Вместе с тем очевидно, что оценка j_0 по D° является приближенной. Для получения точного результата необходимо учесть при расчете D_n ассоциацию ионов и коэффициенты активности иодида цезия в пограничном диффузионном слое.

В справочной литературе не удалось найти величины диэлектрической проницаемости *n*-амилового спирта при $t > 20^\circ\text{C}$, которые необходимы для точного определения $\lambda_{\text{CsI}}^\circ$ по методу Шидловского [12]. Такое определение коэффициента диффузии иодида цезия в диффузионном пограничном слое растворяемого кристалла проведено лишь для 20°C. Величины $\lambda_{\text{CsI}}^\circ$ и K_d при 20°C, определенные методом последовательных приближений Шидловского, равны 7.78 См см²/моль и 1.50×10^{-4} моль/дм³ соответственно.

Коэффициенты активности (f) растворов иодида цезия в *n*-амиловом спирте рассчитали по уравнению Дебая–Хюккеля [7]. Значение коэффициента активности CsI в насыщенном при 20°C растворе $f_n = 0.667$. По графической зависимости $\ln f$ от $\ln c$ при концентрациях растворов иодида цезия, близких к равновесной, определили величину производной $(\partial \ln f / \partial \ln c)_{c=c_n} = -0.193$ при 20°C. Входящие в уравнения Онсагера и Дебая–Хюккеля параметры B_1 , B_2 , A и B рассчитаны по известным формулам [7] и при 20°C соответственно равны: 2.56, 30.9, 5.68 и 7.34×10^7 . При их расчете использовали справочные значения диэлектрической проницаемости ϵ_0 и динамической вязкости растворителя, равные при 20°C 16.0 и 3.90 сП соответственно [2, 13].

Учитывая значения K_d , концентрации (c_n) и коэффициента активности (f_n) при 20°C, рассчитали по уравнению константы диссоциации [7] величину степени диссоциации α_n ионных пар CsI в пограничном диффузионном слое при растворении кристалла иодида цезия в *n*-амиловом спирте, ко-

Таблица 2. Теоретические λ_T (См см²/моль) и экспериментальные λ (См см²/моль) величины эквивалентной электрической проводимости растворов иодида цезия в *n*-амиловом спирте при 20°C

$c \times 10^4$	λ	λ_T	$-\Delta\lambda, \%$
0.158	6.84	7.58	10.8
0.564	6.28	7.40	17.8
0.607	6.19	7.38	19.2
0.790	6.06	7.33	20.95
1.58	5.27	7.14	35.5
3.16	4.53	6.88	51.9
5.26	3.88	6.615	70.5
7.90	3.57	6.35	77.9

Обозначения: $\Delta\lambda = \frac{\lambda - \lambda_T}{\lambda} \times 100$; размерность c – моль/дм³.

торая равна 0.510. Таким образом, в процессе конвективной диффузии растворенного вещества участвуют одновременно ионные пары CsI (49%) и ионы Cs^+ и I^- (51%). Поэтому расчет эффективного коэффициента диффузии иодида цезия в насыщенном растворе диффузионного пограничного слоя при 20°C провели по уравнению для частично ассоциированного электролита [7]:

$$D_\alpha = [\alpha_n D^\circ + 2(1 - \alpha_n) D_{ин}^\circ] \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c} \right), \quad (2)$$

где $D_{ин}^\circ$ – коэффициент диффузии ионных пар CsI в идеальном растворе. Остальные обозначения приведены в тексте. Величина $D_{ин}^\circ$ рассчитана для 20°C по уравнению Стокса [14], в котором приняли параметр $n = 4$ и $r = 0.387$ нм [8]. Полученное значение $D_{ин}^\circ = 2.11 \times 10^{-6}$ см²/с; рассчитанная по (2) при 20°C величина $D_\alpha = 2.09 \times 10^{-6}$ см²/с.

С учетом полученного значения D_α рассчитали по (1) плотность диффузионного потока растворенного вещества при 20°C. Рассчитанное значение $j_0 = 5.40 \times 10^{-11}$ моль/(см² с), отличается от экспериментальной величины удельной скорости растворения ($v_0 = 5.75 \times 10^{-11}$ моль/(см² с)) на 6.1 отн. %, что выше случайной относительной погрешности измерения скорости растворения. Поэтому было проведено прямое определение эффективного коэффициента диффузии иодида цезия при растворении кристалла в условиях вращающегося диска [9].

С этой целью измерена удельная скорость растворения вращающегося диска из кристалла CsI при 20°C и различных скоростях вращения W . Кинетические кривые растворения вращающегося диска представлены на рис. 4. Наблюдается прямая пропорциональность v_0 от $W^{1/2}$ (рис. 5), характерная для диффузионных процессов. Величины v_0 , определенные по начальным участкам кинетических кривых при W , равных 108, 228, 468, 588 об./мин, соответственно равны: 3.50×10^{-10} , 5.25×10^{-10} , 7.40×10^{-10} , 8.29×10^{-10} моль/(см² с). Полученные значения v_0 точно соответствуют величинам плотности диффузионного потока j_0 , рассчитанным по уравнению Левича для вращающегося диска при $D_n = 2.145 \times 10^{-6}$ см²/с [5]:

$$j_0 = 0.198 D_n^{2/3} v_n^{-1/6} W^{1/2} c_n. \quad (3)$$

Коэффициент диффузии (D_n) иодида цезия в диффузионном пограничном слое при 20°C определен по тангенсу угла наклона линейной зависимости v_0 от $W^{1/2}$. Расчет плотности диффузионного потока растворенного вещества от вертикально ориентированной в растворителе поверхности кристалла в условиях естественной конвекции по (1) с использованием полученного значения D_n дает величину 5.5×10^{-11} моль/(см² с), отличие кото-

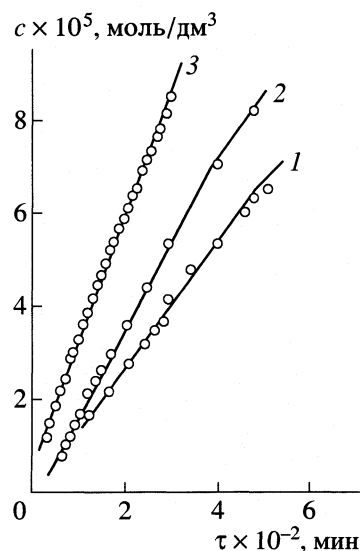


Рис. 4. Кинетические кривые растворения вращающегося диска из монокристалла иодида цезия в *n*-амиловом спирте при 20°C и различных скоростях вращения: 1 – 108, 2 – 228, 3 – 588 об./мин.

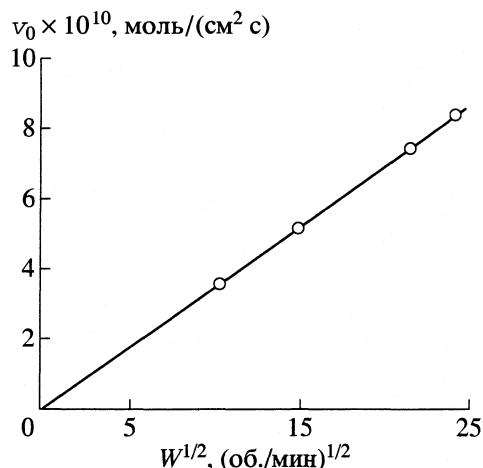


Рис. 5. Зависимость v_0 от $W^{1/2}$ при растворении вращающегося диска иодида цезия в *n*-амиловом спирте при 20°C.

рой от экспериментального значения v_0 находится в пределах погрешности измерения скорости растворения.

Можно сделать вывод, что при 20°C растворение кристаллов CsI в *n*-амиловом спирте как в условиях естественной конвекции, так и при вращении образцов протекает по диффузионному механизму. Удельная скорость растворения может быть рассчитана по уравнениям (1) или (3).

С повышением температуры вероятность перехода рассматриваемого процесса растворения в диффузионную область возрастает, так как энергия активации межфазного процесса (47.9 кДж/моль) вы-

ше энергии активации диффузии (24.7 кДж/моль), поэтому скорость межфазного процесса растет с температурой быстрее скорости диффузии. Таким образом, вывод, сделанный для 20°C, справедлив и для более высоких температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куликова Н.В., Нагорная Л.Л., Куликов Б.А., Строилова Т.Л. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 8. С. 2166.
2. Справочник химика. В 6 т. / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 1.2-е изд. перераб. и доп. М.: Гос. науч.-техн. изд. хим. лит., 1963. 1071 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. М.: Химия, 1967. 182 с.
4. Куликов Б.А., Сабо Н.В. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 5. С. 1185.
5. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.
6. Куликов Б.А. Кинетика и механизм растворения ионно-ковалентных кристаллов в полярных растворителях: Дис. ... докт. хим. наук. Львов: Гос. ун-т "Львовская политехника", 1995. 809 с.
7. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
8. Дж. Хьюи. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. С.67.
9. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. 2-е изд. доп. и перераб. М.: Физматгиз, 1959. С. 140.
10. Куликов Б.А., Лось Е.Б., Куликова Н.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 267.
11. Лось Е.Б., Куликова Н.В., Куликов Б.А., Суворин В.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1591.
12. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. 3-е изд., испр. М.: Химия, 1976. 488 с.
13. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Изд. АН УССР, 1962. 659 с.
14. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. С. 188.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135:621.355

ВЯЗКОЕ ТЕЧЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ NiSO₄ И NiCl₂

© 2003 г. Н. Д. Соловьева, Ю. В. Клинаев, В. Н. Целуйкин

Саратовский государственный технический университет,
Технологический институт, Энгельс

E-mail: tep@techn.renet.ru

Поступила в редакцию 10.01.2002 г.

На основании экспериментальных данных проведен расчет динамической вязкости и энергии Гиббса активации вязкого течения концентрированных водных растворов NiSO₄ и NiCl₂. С точки зрения структурных превращений проанализированы концентрационные зависимости динамической вязкости и энергии Гиббса активации для указанных электролитов. С помощью системы MATLAB-5.3 выполнена полиномиальная аппроксимация концентрационных зависимостей динамической вязкости изучаемых растворов. В качестве адекватной математической модели принят полином 7-го порядка.

Структура водных растворов, определяемая совокупностью взаимодействий между компонентами, зависит от природы и концентрации растворенного вещества. По своему действию на молекулы воды в растворе ионы делятся на две группы [1–3]. Для ионов первой группы (крупные однозарядные ионы: K⁺, Cs⁺, Br⁻, I⁻, Cl⁻ и др.) преобладающими являются эффекты разупорядочения структуры воды. Поведение ионов первой группы характеризуется отрицательной гидратацией, т.е. подвижность молекул воды вокруг данных ионов возрастает по сравнению с их подвижностью в чистой воде. Вторая группа включает многозарядные и небольшие однозарядные ионы (Li⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, SO₄²⁻, PO₄³⁻ и др.), которые оказывают на структуру воды упорядочивающее действие, уменьшая подвижность ближайших к ним молекул воды (положительная гидратация).

Учитывая неоднозначное воздействие растворенного вещества, содержащего в своем составе различные ионы, на структуру воды, представляет интерес изучить влияние природы аниона на динамическую вязкость раствора. Эта величина, характеризующая внутреннее трение жидкости, отражает превращения, которые происходят в структуре раствора при изменении концентрации и температуры. Однако сделать достаточно строгие выводы о структурных изменениях в жидкостях, на основании только данных о вязкости, затруднительно. Поэтому в настоящей работе проведено сравнение экспериментальных результатов с рассчитанными значениями энергии Гиббса активации вязкого течения. В качестве объекта исследования выбраны растворы солей NiSO₄ и NiCl₂, являющиеся основными компонентами электролитов осаждения никеля и сплавов на его основе.

Для расчета динамической вязкости (η , сПз) использовали соотношение:

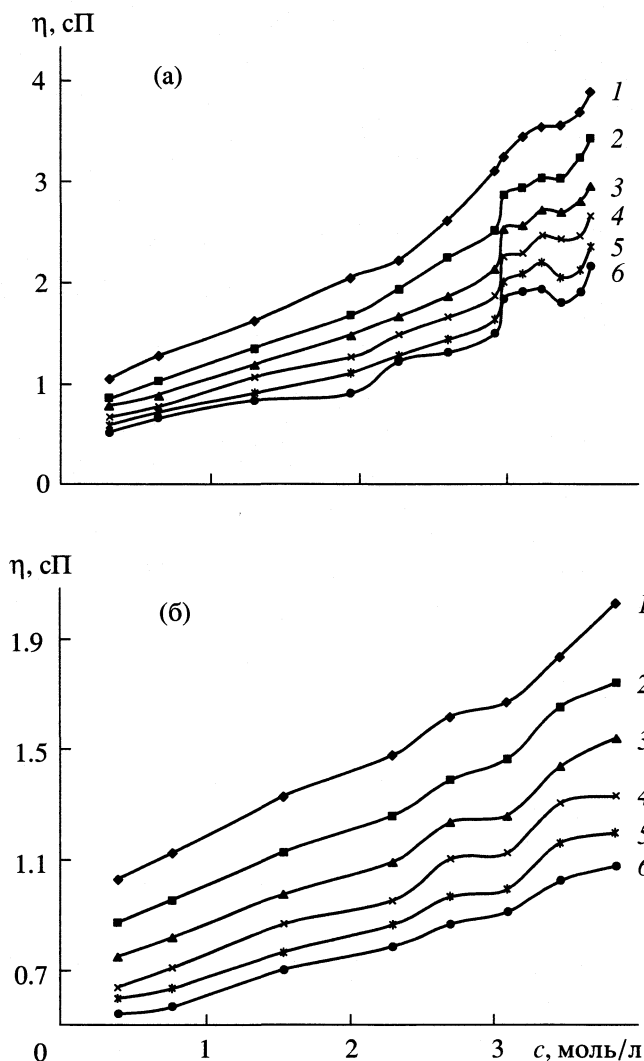
$$\eta = \nu \rho,$$

где ν – кинематическая вязкость, сСт; ρ – плотность, г/см³.

Кинематическую вязкость определяли с помощью вискозиметра ВПЖ-4 с диаметром капилляра 0.56 мм (ГОСТ 10028-81); плотность – пикнометрическим методом. Погрешность измерений составила 0.2–0.4%. Расчет критерия Кохрена [4] показал, что результаты воспроизводимы.

Наличие неспаренных *d*-электронов у никеля приводит к его взаимодействию с диполями воды, к ослаблению, а при увеличении концентрации и к разрушению водородных связей в структуре растворителя. При этом происходит образование гидратированного иона никеля [Ni(H₂O)_{*n*}]²⁺. Конкурирующее действие разрушающих и стабилизирующих факторов должно отразиться на концентрационной зависимости вязкости растворов. Однако динамическая вязкость растворов NiSO₄ в интервале концентраций от 0.32 до 2.91 моль/л возрастает равномерно независимо от температуры (рисунок а), что обусловлено, вероятно, дополнительным упорядочивающим действием сульфат-ионов на структуру растворителя. Анионы SO₄²⁻ могут располагаться в полостях без заметного искажения структуры воды, при этом две молекулы воды в решетке замещаются двумя атомами кислорода тетраэдра аниона, а два его других атома кислорода занимают две примыкающие полости.

Будучи сильно гидратирующимися, сульфат-ионы образуют с молекулами воды короткие водородные связи и в растворах их содержащих воз-



Концентрационные зависимости динамической вязкости для раствора NiSO_4 (а) и NiCl_2 (б) при 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5), 70°C (6).

можно появление ассоциатов $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ с переходом молекулы воды в полость [5]. Увеличение концентрации NiSO_4 до 2.97 моль/л приводит к резкому возрастанию динамической вязкости. Очевидно, это связано с новым структурированием в растворе, когда все молекулы воды переходят в ближнее окружение ионов, т.е. достигается граница полной гидратации. Незначительное изменение вязкости при дальнейшем увеличении концентрации электролита до 3.23 моль/л свидетельствует об упорядочивании структуры раствора. Некоторый спад вязкости при последующем росте концентрации, проявляющийся с увеличением температуры может быть обусловлен перераспределением молекул воды между катионами и анионами. Координационные числа ионов Ni^{2+} и SO_4^{2-} равны шести [6], однако гидратация катио-

нов энергетически более выгодна. Рост вязкости раствора при увеличении содержания NiSO_4 более 3.40 моль/л, видимо, связан с формированием новой структуры, элементами которой выступают гидратированные ионы.

Хлорид-ионы оказывают разупорядочивающее действие на структуру растворителя: молекулы воды вблизи анионов Cl^- ориентированы слабее, чем в объеме жидкости. Это происходит за счет того, что напряженность электрического поля хлорид-ионов слишком мала, чтобы упорядочить молекулы воды посредством подавления их теплового движения. Координационное число ионов Cl^- равно четырем [6]. На основании рентгеноструктурных данных установлено [7], что окружение галогенид-ионов в растворах 2–1-электролитов представляет собой октаэдр из шести молекул воды. Удаление молекул воды из ближней координационной области идет в две ступени, причем четыре молекулы оказываются наиболее прочно связанными с анионом. Предполагается [8], что данные молекулы воды образуют тетраэдрическую конфигурацию. Разрушающим действием ионов Cl^- можно объяснить меньшую динамическую вязкость растворов NiCl_2 при равной концентрации с NiSO_4 . Конкурирующее воздействие на структуру воды со стороны катионов и анионов приводит к появлению перегибов на кривых динамической вязкости – концентрация NiCl_2 (рисунок б). Стабилизация структуры растворов NiCl_2 достигается при меньшем содержании соли по сравнению с NiSO_4 . Это, вероятно, обусловлено скорейшим разрушением первоначальной структуры растворителя.

Концентрационная зависимость динамической вязкости должна соотноситься с изменением энергетических затрат процесса вязкого течения [9]. Поэтому представляет интерес сравнить влияние концентрации изучаемых растворов на динамическую вязкость и энергию Гиббса активации вязкого течения изучаемых растворов. Расчет энергии Гиббса активации вязкого течения проводился в рамках теории Эйринга [10] по соотношению:

$$\Delta G_{\eta}^* = RT \ln(v\bar{M}/hN_A),$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, \bar{M} – средний молекулярный вес ($\bar{M} = \sum M_i N_i$, M_i и N_i – молекулярные массы и весовые мольные доли компонентов раствора), h – постоянная Планка, N_A – число Авогадро.

Значения энергии Гиббса активации вязкого течения водных растворов NiSO_4 и NiCl_2 приведены в табл. 1, 2. Очевидно, изменение энергии Гиббса активации вязкого течения обусловлено превращениями, происходящими в растворе: дестабилизация структуры сопровождается снижением величины ΔG_{η}^* , структурирование – ее

Таблица 1. Энергия активации вязкого течения (ΔG_{η}^* , кДж/моль) водных растворов NiSO₄

t, °C	c _{NiSO₄} , моль/л												
	0.32	0.65	1.29	1.94	2.26	2.59	2.91	2.97	3.10	3.23	3.36	3.49	3.56
20	26.3	26.7	27.4	28.1	28.3	28.7	29.2	29.3	29.5	29.6	29.6	29.8	29.9
30	26.7	27.2	27.9	28.5	28.9	29.3	29.7	30.0	30.1	30.2	30.2	30.5	30.6
40	27.3	27.7	28.4	29.2	29.5	29.8	30.2	30.7	30.8	30.9	30.9	31.1	31.3
50	27.8	28.2	29.1	29.7	30.2	30.5	30.8	31.4	31.5	31.7	31.6	31.7	32.0
60	28.3	28.9	29.5	30.3	30.7	31.0	31.4	32.0	32.2	32.3	32.2	32.3	32.6
70	28.8	29.5	30.2	30.6	31.5	31.7	32.1	32.8	32.9	33.0	32.8	33.0	33.4

возрастанием. Для растворов хлорида никеля характерны меньшие значения энергии Гиббса активации вязкого течения (табл. 2), что также свидетельствует о большей разупорядоченности электролита. Формирование полиионной структуры сопровождается возрастанием и стабилизацией ΔG_{η}^* .

Как известно [2], наиболее простым способом математического описания концентрационной зависимости динамической вязкости является ее представление в виде степенного многочлена. С помощью функций polyfit (x, y, n) и polyval (x, y) системы MATLAB-5.3 [11] была выполнена полиномиальная аппроксимация экспериментальных данных в области концентраций 0.3–4 моль/л. При аппроксимации использовался критерий минимизации суммы среднеквадратических отклонений, известный как метод наименьших квадратов [12]. Исследовались полиномиальные зависимости вязкости от концентрации при варьировании температуры растворов от 20 до 70°C. Аппроксимирующий полином имеет вид:

$$\eta = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i c^i,$$

где a – коэффициент, c – концентрация электролита, моль/л.

Анализ концентрационных зависимостей динамической вязкости проведен для аппроксимирующих многочленов степени $n = 3-7$. Повышение степени многочлена незначительно влияет на качественный характер зависимостей кроме области достаточно резкого изменения первой производной. Поэтому в качестве адекватной математической модели был принят полином 7-го порядка, обеспечивающий в узловых точках наименьшую среднеквадратичную погрешность аппроксимации.

Концентрационные зависимости динамической вязкости растворов NiSO₄ и NiCl₂ представлены многочленом 7-ой степени вида $\eta = A + Bc + Cc^2 + Dc^3 + Fc^4 + Hc^5 + Kc^6 + Lc^7$ (табл. 3).

Таким образом, характер изменения динамической вязкости и энергии Гиббса активации вязкого течения растворов NiSO₄ и NiCl₂ с увеличением концентрации и температуры свидетельствует о сложных структурных превращениях в изучаемых растворах, сопровождающихся разрушением структуры растворителя, гидратацией ионов, формированием новой полиионной структуры в концентрированных растворах, близких к насыщению.

Превращения в никельсодержащих растворах зависят от природы аниона.

Таблица 2. Энергия активации вязкого течения (ΔG_{η}^* , кДж/моль) водных растворов NiCl₂

t, °C	c _{NiCl₂} , моль/л							
	0.39	0.77	1.54	2.30	2.70	3.10	3.47	3.86
20	26.2	26.5	27.0	27.4	27.6	27.8	28.1	28.4
30	26.7	27.0	27.5	27.9	28.2	28.4	28.8	29.0
40	27.2	27.5	28.0	28.5	28.8	29.0	29.4	29.6
50	27.7	28.0	28.6	29.0	29.4	29.6	30.0	30.2
60	28.3	28.6	29.2	29.6	30.0	30.2	30.6	30.8
70	28.9	29.1	29.8	30.3	30.6	30.8	31.2	31.5

Таблица 3. Коэффициенты зависимости динамической вязкости водных растворов NiSO₄ и NiCl₂ от концентрации при различных температурах: $\eta = A + Bc + Cc^2 + Dc^3 + Fc^4 + Hc^5 + Kc^6 + Lc^7$

<i>t</i> , °C	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>
NiSO ₄								
20	-3.1346	27.9518	-67.2582	79.6816	-50.6309	17.6403	-3.1702	0.2296
30	-1.5238	15.8223	-38.0940	45.7957	-29.5830	10.4861	-1.9166	0.1411
40	-2.1279	19.7505	-48.3864	57.7960	-36.7149	12.7147	-2.2628	0.1619
50	-1.0064	11.3060	-27.7803	33.8061	-21.8389	7.6614	-1.3750	0.0988
60	-3.2029	25.4838	-61.5750	72.5318	-45.7551	15.8091	-2.8163	0.2022
70	-1.7333	14.9965	-36.1350	43.3775	-28.1566	10.0537	-1.8522	0.1374
NiCl ₂								
20	4.8938	-22.9610	49.4506	-51.1282	28.5615	-8.8192	1.4164	-0.0923
30	4.2691	-20.0074	42.9864	-44.5138	24.9670	-7.7557	1.2553	-0.0826
40	5.9935	-30.7430	65.7986	-68.1350	38.1773	-11.8332	1.9088	-0.1251
50	6.5721	-34.6859	74.0006	-76.4131	42.7012	-13.2070	2.1274	-0.1393
60	4.7362	-24.1812	51.6408	-53.5398	30.1149	-9.3874	1.5248	-0.1007
70	3.0052	-14.2930	30.2007	-30.9070	17.1879	-5.3057	0.8547	-0.0560

Полученные полиномиальные модели динамической вязкости растворов сульфата и хлорида никеля позволяют произвести расчет указанной характеристики в диапазоне концентраций от 0.3 до 4 моль/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
2. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 596 с.
3. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
4. *Тюрин Ю.Н., Макаров А.А.* Статистический анализ данных на компьютере. М.: Инфра-М, 1998. 528 с.
5. *Лященко А.К., Иванов А.А.* // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 5. С. 69.
6. *Лященко А.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 167.
7. *Дорош А.К.* Структура конденсированных систем. Киев: Вища школа, 1981. 176 с.
8. *Ионная сольватация* / Под. ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1987. 320 с.
9. *Гринева О.В., Кораблева Е.Ю.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 657.
10. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
11. *Дьяконов В.П.* MATLAB: учебный курс. С.-Пб.: Питер, 2001. 560 с.
12. *Худсон Д.* Статистика для физиков. М.: Мир, 1967. 242 с.

СПОСОБ ОЦЕНКИ ЭНЕРГИЙ ГИББСА СОЛЬВАТАЦИИ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2003 г. С. М. Лещев, А. В. Синькевич

Белорусский государственный университет, Минск

Поступила в редакцию 05.04.2002 г.

Предложен способ оценки энергий Гиббса сольватации ароматических углеводородов растворителями различной природы и полярности. Установлено, что зависимость энергий Гиббса сольватации углеводородов *n*-октаном от мольного объема углеводорода имеет линейный характер; это дает возможность расчета энергий Гиббса неспецифической сольватации октаном ароматических углеводородов практически любой молекулярной массы и строения. На основе энергий Гиббса сольватации октаном рассчитаны энергии Гиббса сольватации углеводородов растворителями различной природы.

Ароматические углеводороды, в том числе полициклические (ПАУ) являются ценным сырьем для химической промышленности. С другой стороны ПАУ высокотоксичны и являются опасными загрязнителями окружающей среды. Известно, что для выделения ароматических углеводородов из различных объектов и их разделения используются процессы жидкостной экстракции и кристаллизации с участием растворителей различной природы [1, 2]. Вместе с тем, данные по экстракции и растворимости ПАУ все еще недостаточно полны, мало систематизированы и обобщены. В частности данные по энергиям Гиббса сольватации ПАУ различными растворителями в литературе весьма немногочисленны [3].

Целью настоящей работы является разработка простого способа оценки энергий Гиббса сольватации ароматических углеводородов практически любой молекулярной массы и строения растворителями различной природы.

Метод основан на экспериментальном определении свободных энергий распределения в системе *n*-октан–полярный растворитель, а также на использовании литературных данных по давлениям насыщенных паров ароматических углеводородов и экспериментальных данных по их растворимостям в *n*-октане и растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие ароматические углеводороды: бензол, бифенил, флуорен, нафталин, антрацен, фенантрен, пирен, хризен, тетрацен, перилен, 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен (рубрен), и органические растворители: *n*-октан, диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), ацетонитрил, нитрометан, этиленгликоль, бензол, хлороформ, хлористый метилен,

n-пропанол марки “ч.”. Твердые ПАУ очищали перекристаллизацией.

Методики изучения распределения ароматических углеводородов в системах *n*-октан–полярные жидкости описаны в [4]. Растворимости твердых ПАУ в различных растворителях определяли с использованием метода УФ-спектрофотометрии; для летучих ароматических углеводородов использовали метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Все опыты по изучению распределения и растворимости проводили при $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Для расчета энергий Гиббса сольватации ароматических углеводородов использовали следующие подходы. Экспериментально определяли растворимости твердых ограниченно растворимых в *n*-октане ПАУ и из литературы брали давления насыщенных паров ПАУ [5], которые приводили к 20°C . Энергии Гиббса сольватации (ккал/моль) рассчитывали согласно [6] из соотношения молярных концентраций ПАУ в насыщенном растворе и насыщенном паре ($t = 20^\circ\text{C}$, $p = 1$ атм)

$$\Delta G_{\text{окт.}}^{\circ} = -2.3RT \lg(c_{\text{р-р}}/c_{\text{пар}}). \quad (1)$$

Низкие давления паров ПАУ и невысокие, в большинстве случаев, величины их растворимостей позволяют сделать предположение о близких к идеальности газовой и октановой фаз. Аналогично из данных по растворимости ароматических углеводородов в воде [7] рассчитывали их энергии Гиббса гидратации ($\Delta G_{\text{гидр.}}^{\circ}$). Подобный подход успешно использован в [8].

Энергии Гиббса сольватации октаном ароматических углеводородов, для которых в системе октан–вода оказалось возможным экспериментально

Таблица 1. Давления насыщенного пара ароматических углеводородов (p , мм рт. ст., приведены к 20°C), их растворимости в октане и воде (S , моль), и энергии Гиббса сольватации (ккал/моль)

Углеводороды	p [5]	S_{H_2O} [7]	$-\Delta G_{гидр}^{\circ}$	$S_{окт}$	$-\Delta G_{окт}^{\circ}$	$-\Delta G_{распр}^{\circ}$	$-\Delta G_{окт}^{\circ}$ (2)	$-\Delta G_{окт}^{\circ}$, среднее
Бензол	76		0.88	∞	–	3.06	3.94	–
Нафталин	0.054	1.85×10^{-4}	2.40	0.84	7.32	4.74	7.14	7.23
Дифенил	7.1×10^{-3}	4.5×10^{-5}	2.77	1.7	8.90	6.00	8.77	8.83
Флуорен	4.9×10^{-4}	1.0×10^{-5}	3.44	0.25	9.36	6.03	9.47	9.41
Фенантрен	1.1×10^{-4}	7.2×10^{-6}	4.13	0.22	10.14	5.94	10.07	10.10
Антрацен	4.9×10^{-6}	4.9×10^{-7}	4.02	0.0092	10.13	6.24	10.26	10.20
Пирен	3.2×10^{-6}	7.2×10^{-7}	4.86	0.083	11.63	6.62	11.48	11.55
Хризен	4.8×10^{-9}	–	–	0.0016	13.20	–	–	–
Тетрацен	7.7×10^{-10}	–	–	9.4×10^{-4}	13.85	–	–	–
Перилен	2.0×10^{-9}	–	–	3.0×10^{-3}	14.15	–	–	–

измерить величину энергии Гиббса распределения ($\Delta G_{распр}^{\circ}$) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta G_{окт}^{\circ*} = \Delta G_{распр}^{\circ} + \Delta G_{гидр}^{\circ} \quad (2)$$

Энергии Гиббса сольватации ПАУ (несмешивающихся с n -октаном) растворителями рассчитывали по уравнению

$$\Delta G_{сольв}^{\circ} = \Delta G_{окт}^{\circ} - \Delta G_{распр}^{\circ*} \quad (3)$$

где $\Delta G_{распр}^{\circ*}$ – энергия Гиббса распределения ПАУ в системе октан–полярный органический растворитель.

Энергии Гиббса сольватации твердых ПАУ растворителями, смешивающихся с алифатичес-

кими углеводородами, рассчитывали по (1), где вместо растворимости в октане фигурирует величина растворимости в данной жидкости, или же по (2), где $\Delta G_{распр}^{\circ}$ относится к энергии Гиббса распределения углеводорода между растворителем и водой. Величина погрешности в величинах $\Delta G^{\circ} \sim \pm 0.1-0.3$ ккал/моль.

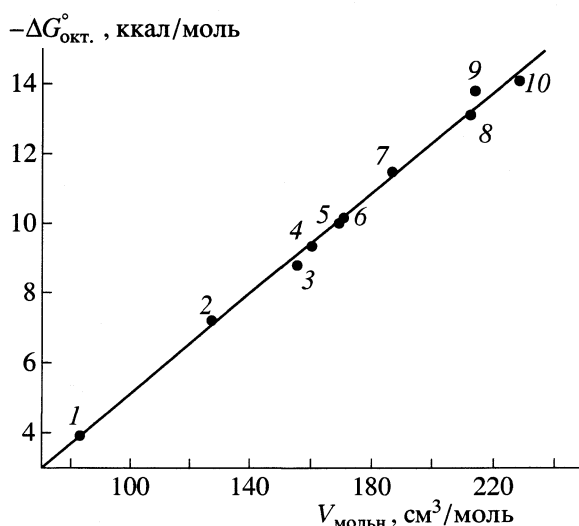
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 1 видно, что энергии Гиббса сольватации ароматических углеводородов октаном резко и закономерно падают с увеличением их молекулярной массы. Такой же тип закономерности, но гораздо менее резкий, имеет место для энергий Гиббса гидратации, что обусловлено усилением гидрофобных взаимодействий молекул ПАУ с ростом их молекулярной массы в водных растворах. Известно, что энтальпии и энергии Гиббса сольватации веществ углеводородами являются функциями рефракций и мольных объемов веществ [9]. На рисунке показана зависимость $\Delta G_{окт}^{\circ}$ от мольных объемов углеводородов, взятых из [7]. Эта зависимость линейна. Метод наименьших квадратов дает следующее уравнение для этой зависимости:

$$\Delta G_{окт}^{\circ} = -2.15 - 0.073V, \quad (4)$$

где V – молярный объем углеводорода, являющийся аддитивной величиной [7] и легко рассчитываемый для ПАУ практически любого строения и молекулярной массы.

На основании хорошей корреляции $\Delta G_{окт}^{\circ} - V$ (коэффициент корреляции равен 0.9975) можно предположить, что величина $\Delta G_{окт}^{\circ}$, отражающая неспецифические взаимодействия ароматических углеводородов практически любой молекуляр-



Зависимость энергий Гиббса сольватации ароматических углеводородов октаном от их мольных объемов: 1 – бензол, 2 – нафталин, 3 – бифенил, 4 – флуорен, 5 – фенантрен, 6 – антрацен, 7 – пирен, 8 – хризен, 9 – тетрацен, 10 – перилен.

Таблица 2. Энергии Гиббса сольватации ароматических углеводородов (ккал/моль) растворителями, не смешивающимися с октаном

Растворитель	$\Delta G_{\text{распр.}}^{\circ*}$	$-\Delta G_{\text{сольв.}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{распр.}}^{\circ*}$	$-\Delta G_{\text{сольв.}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{распр.}}^{\circ*}$	$-\Delta G_{\text{сольв.}}^{\circ}$
	Нафталин		Антрацен		Пирен	
Диметилформамид	0.72	8.0	0.99	11.2	1.29	12.8
Диметилсульфоксид	0.40	7.6	0.54	10.7	0.80	12.4
Ацетонитрил	0.23	7.5	-0.05	10.2	0.40	12.0
Нитрометан	0.20	7.4	0.08	10.3	0.40	12.0
Этиленгликоль	-1.30	5.9	-1.65	8.6	-1.45	10.1

Таблица 3. Энергии Гиббса сольватации ароматических углеводородов (ккал/моль) растворителями, смешивающимися с *n*-октаном

Растворитель	<i>S</i>	$-\Delta G_{\text{сольв.}}^{\circ}$	<i>S</i>	$-\Delta G_{\text{сольв.}}^{\circ}$	<i>S</i>	$-\Delta G_{\text{сольв.}}^{\circ}$
	Антрацен		Пирен		Рубрен	
Бензол	0.067	11.4	0.55	12.7	0.039	41.7
Хлороформ	0.088	11.5	0.98	13.0	0.093	42.2
Хлористый метилен	0.10	11.6	1.05	13.0	–	–
Пропанол	0.0081	10.1	0.050	11.3	–	–

ной массы и строения с *n*-октаном, не нуждается в экспериментальном определении и может быть с достаточной точностью рассчитана по (4). Экспериментально получаемые величины энергий Гиббса распределения, а также растворимостей ароматических углеводородов открывают возможность быстрой и корректной оценки их энергий Гиббса сольватации различными растворителями (табл. 2, 3). Возможен также расчет энергий Гиббса переноса ПАУ из октана в различные растворители. Для этого можно использовать следующее уравнение

$$\Delta G_{\text{переноса}}^{\circ} = \Delta G_{\text{сольв.}}^{\circ} - \Delta G_{\text{окт.}}^{\circ} \quad (5)$$

Помимо вышеприведенного, энергии Гиббса сольватации октаном позволяют оценивать давления паров наиболее высокомолекулярных ПАУ, для которых известны их растворимости в *n*-октане. В частности, для рубрена давление пара, которое должно быть ничтожно мало и недоступно прямому экспериментальному определению, может быть оценено следующим образом. Мольный объем рубрена составляет 502 см³/моль [7]. Уравнение (4) дает для рубрена величину $\Delta G_{\text{окт.}}^{\circ} = -38.8$ ккал/моль. Подставляя в (1) растворимость рубрена в октане, определенную экспериментально как 2.3×10^{-4} моль, находим его молярную концентрацию в паре – 1.8×10^{-25} моль/л. Отсюда давление насыщенного пара рубрена составляет $1.8 \times 10^{-25} \times 1.84 \times 10^4 \approx 4 \times 10^{-21}$ мм рт. ст., где 1.84×10^4 – коэффициент пропорциональности между давлением пара в мм рт. ст. и молярной концентрацией в насыщенном паре при 20°C.

Таким образом, разработанный способ позволяет проводить быструю и корректную оценку энергий Гиббса сольватации ароматических углеводородов, и, вероятно, других малополярных веществ, не прибегая к сложным экспериментам по измерению очень малых величин давлений паров. В свою очередь, для выяснения механизма сольватационных взаимодействий ПАУ с растворителями различной природы, полученные энергии Гиббса сольватации, согласно [10], могут быть разделены на сольватационную и полостную составляющие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сулимов А.С. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. М.: Химия, 1975. С. 69.
2. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 356.
3. Лецев С.М. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 58.
4. Лецев С.М., Сеницына А.В. // Нефтехимия. 1997. Т. 37. № 1. С. 56.
5. Lenoir D., Naß K., Kettrup A. // *Angev. Chem.* 1995. V. 107. № 16. P. 1865.
6. Ben-Naim A., Marcus Y. // *J. Chem. Phys.* 1981. № 4. P. 2016.
7. Pearlman R.S., Yalkovsky S.H., Banerjee S. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1984. V. 13. № 2. P. 555.
8. Лецев С.М., Мельситова И.В., Онищук В.И. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2383.
9. Соломонов В.Н., Коновалов А.И. // *Успехи химии.* 1991. Т. 60. № 1. С. 45.
10. Лецев С.М., Новик Н.П., Онищук В.И., Синькевич А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1802.

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2003 г. О. В. Алексеева, О. В. Рожкова, А. Н. Прусов, С. В. Блохина

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: ova@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 24.04.2002 г.

Методами светорассеяния, вискозиметрии изучены конформационные и термодинамические характеристики ацетата целлюлозы в разбавленных неводных растворителях. Газохроматографическим методом определены термодинамические свойства полимера при сорбции им бесконечно малого количества растворителя. Выявлено влияние природы растворителя на значения второго вириального коэффициента и равновесную жесткость цепи эфира целлюлозы. На основании данных статического и динамического методов выдвинуто предположение о различном механизме взаимодействия низкомолекулярных растворителей в жидком и газообразном состоянии с ацетатом целлюлозы.

Исследование структурных и термодинамических характеристик эфиров целлюлозы в неводных средах представляет значительный интерес для установления возможности прогнозирования и регулирования их технологических свойств. Сравнительный анализ физико-химических свойств макромолекул некоторых эфирцеллюлозных материалов представлен в работе [1].

Цель данной работы – изучение влияния природы растворителя на гидродинамические, конформационные и термодинамические характеристики макромолекул ацетата целлюлозы в неводных средах методами вискозиметрии, светорассеяния и газовой хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил ацетат целлюлозы со степенью замещения 2.9 и степенью полимеризации 300. В качестве растворителей использовали очищенные и обезвоженные по методике [2] муравьиную (МК) и трифторуксусную (ТФУК) кислоты, диметилсульфоксид (ДМСО), ацетон. Измерения вязкости растворов полимеров с концентрациями 1–14 кг/м³ проводили при помощи капиллярного вискозиметра Уббелодде при 293–303 К. Средняя квадратичная погрешность в измерении вязкости составила ±0.1%. Зависимости приведенной вязкости ацетатов целлюлозы (АЦ) от концентрации линейны (коэффициент корреляции 0.98) для всех изученных систем (рис. 1). Вискозиметрическую константу Хаггинса (K_X) рассчитывали по уравнению [3]:

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + K_X c [\eta]^2. \quad (1)$$

Растворитель характеризовали значениями константы Хаггинса, величиной характеристической вязкости $[\eta]$ и среднестатистическими размерами макромолекулярных клубков. Светорассеяние измеряли на однолучевом фотоэлектрическом нефелометре марки НФО при длине волны света 540 нм, 298 К и различных углах рассеяния по стандартной методике [4, 5].

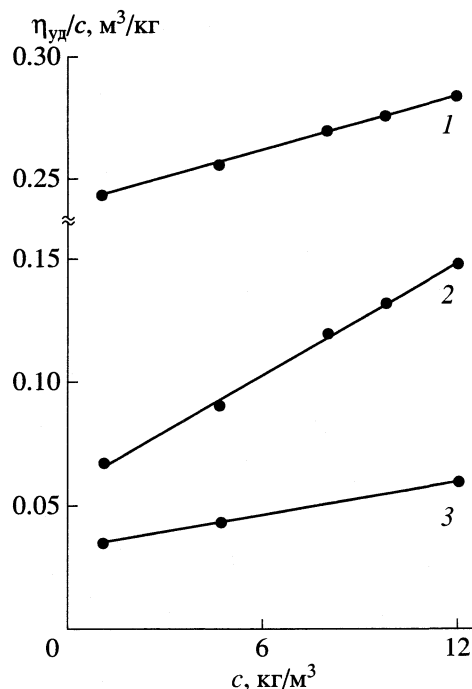


Рис. 1. Зависимости $\eta_{уд}/c$ для растворов ацетата целлюлозы в муравьиной (1), трифторуксусной кислоте (2), ДМСО (3) при 298 К.

Таблица 1. Гидродинамические характеристики макромолекул ацетата целлюлозы в неводных средах

T, К	$[\eta]$, м ³ /кг	K_X	$V_m \times 10^{24}$, м ³	$[\eta]$, м ³ /кг	K_X	$V_m \times 10^{24}$, м ³	$[\eta]$, м ³ /кг	K_X	$V_m \times 10^{24}$, м ³	$[\eta]$, м ³ /кг	K_X	$V_m \times 10^{24}$, м ³
МК			ТФУК			ДМСО			Ацетон			
293	0.29	0.01	16	0.08	1.38	4.5	0.04	2.91	2.5	0.02	6.18	1.4
298	0.24	0.08	13	0.07	1.98	3.8	0.03	5.20	1.9	0.02	6.16	1.4
303	0.21	0.15	12	0.05	2.69	3.0	0.02	6.18	1.4	0.01	6.32	1.3

Таблица 2. Конформационные характеристики ацетата целлюлозы в неводных растворителях

Растворитель	μ	M_w	$(\bar{R}^2)^{1/2}$	L	A	$(\bar{h}^2)^{1/2}$	$A_2 \times 10^{-4}$	χ_{12}
МК	1.82	84030	28.2	152.5	31.3	69.1	21	0.37
ТФУК	2.28	84110	23.2	155.1	20.9	56.9	7.2	0.40
ДМСО	3.90	84750	21.5	153.8	18.0	52.7	3.8	0.45
Ацетон	2.69	84750	21.6	153.8	18.2	52.9	3.4	0.47

Обозначения: μ – дипольный момент, D; $(\bar{R}^2)^{1/2}$ – среднеквадратичный радиус инерции, нм; L – гидродинамическая длина молекулярной цепи, нм; A – длина сегмента Куна, нм; $(\bar{h}^2)^{1/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекул полимера, нм; A_2 – второй вириальный коэффициент, м³ моль / кг.

Относительная ошибка в определении средневесовой молекулярной массы составила 5–6%.

Растворы полимера с концентрацией от 0.01 до 1 кг/м³ очищали центрифугированием при 14 000 мин⁻¹ в течение 90 мин. Величины показателя преломления бинарных систем определяли на дифференциальном рефрактометре. Экспериментальные результаты обрабатывали по методу двойной экстраполяции Зимма, используя угловую зависимость интенсивности светорассеяния [4–6]. Значения второго вириального коэффициента (A_2) рассчитывали по формуле:

$$K_c/R_\theta = 1/M_w + K \sin^2(\theta/2) + 2A_2c, \quad (2)$$

где K – константа для системы полимер-растворитель, M_w – средневесовая молекулярная масса, θ – угол между падающим и рассеянным светом, c – концентрация рассеивающих частиц в растворе, кг/м³; R_θ – релеевское отношение.

Сорбционные свойства полимера исследовали на хроматографе “Хром-5” в изотермическом режиме с пламенно-ионизационным детектором в интервале температур 325–385 К. В работе использовали стальные колонки размером 1 м × 3 мм, содержащие в качестве неподвижной фазы изучаемый полимер, нанесенный на инертный носитель “Chromatop N-AW” с размером частиц 0.40–0.63 мкм. Сорбент наносили из 5%-ного раствора ацетата целлюлозы (2.9) в ацетоне. Неподвижная фаза содержала 16.6% полимера. Сорбат вводили в колонку с помощью микрошприца объемом 1 мкл (“Hamilton”, Швейцария). Мертвое время удерживания

определяли по метану. Среднестатистическое отклонение времен удерживания сорбатов в пяти параллельных опытах не превышало 5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены значения $[\eta]$, K_X и объема макромолекулы (V_m) АЦ в изученных растворителях. Данные табл. 1 показывают, что минимальное значение K_X реализуется в МК, максимальное – в ацетоне. Величина $[\eta]$ растет в ряду ацетон < ДМСО < ТФУК < МК, что свидетельствует об увеличении проницаемости клубка. Наибольшие значения объема макромолекулы (V_m) и $[\eta]$ в системе АЦ–МК, очевидно, связаны с возрастанием жесткости цепи за счет интенсивного сольватационного взаимодействия макромолекул полимера с растворителем и ослаблением внутримолекулярных связей. В растворах ДМСО и ацетона внутримолекулярные взаимодействия между сегментами полимерной цепи преобладают над сольватацией, и вследствие этого интенсивность взаимодействия полимер–растворитель и размеры клубков уменьшаются.

Для подтверждения данного предположения методом светорассеяния определены конформационные характеристики эфиоцеллюлозного материала, представленные в табл. 2. Возможность определения средних размеров макромолекул без каких-либо предварительных предположений об их структуре (конформации) является важным преимуществом метода двойной экстраполяции

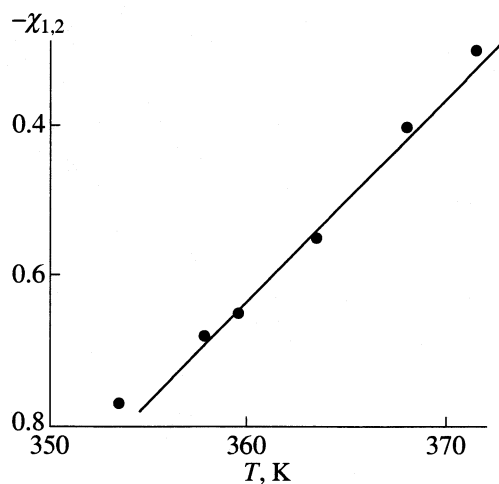


Рис. 2. Температурная зависимость параметра Флори-Хаггинса при бесконечном разбавлении ацетона в ацетате целлюлозы.

светорассеяния перед другими методами определения размеров макромолекул в растворах [4]. Как видно из табл. 2, величины молекулярной массы АЦ во всех изученных растворителях равны в пределах погрешности эксперимента. Это указывает на отсутствие деструктивных и ассоциативных процессов в данных системах, а также на надежность метода рассеяния света для определения M_w .

Анализ экспериментальных данных позволил выявить влияние природы растворителя на значения второго вириального коэффициента и равновесную жесткость цепи. Совокупность значений A_2 и $[\eta]$ (табл. 1 и 2) в МК указывает на рыхлость макромолекулярного клубка. Уменьшение значений A_2 в растворах ТФУК, ДМСО и ацетона свидетельствует об ухудшении термодинамического качества растворителя по отношению к данному полимеру. Макромолекулы АЦ в перечисленных выше системах имеют также небольшие значения длин сегмента Куна (A) 18–20 нм и статистических размеров макромолекул. Увеличение A эфирцеллюлозного материала в МК до 32 нм свидетельствует о достаточно жесткой конформации молекул полимера в растворе. Повышение степени вытянутости молекул АЦ приводит к уменьшению доли свернутых конформаций. Данный факт обусловлен усилением межмолекулярных взаимодействий между функциональными группами полимера и растворителем за счет образования прочных Н-комплексов. При этом кислоты преимущественно сольватируют гидроксильные группы в ацетате целлюлозы, а ДМСО и ацетон — эфирные.

Установлена взаимосвязь между значениями дипольного момента и статистическими размера-

ми макромолекул (табл. 2). С ухудшением характеристик растворителя значения дипольного момента увеличиваются, молекулярная цепь становится более гибкой, а статистические размеры макромолекул уменьшаются.

Исследования, проведенные в разбавленных растворах АЦ, были продолжены методом газовой хроматографии при бесконечном разбавлении растворителя без нарушения структуры полимера. В качестве сорбата был выбран ацетон. На основании температурной зависимости удельного удерживаемого объема ацетона с учетом степени кристалличности ацетата целлюлозы был рассчитан параметр Флори-Хаггинса [7, 8]. На рис. 2 приведена температурная зависимость параметра Флори-Хаггинса сорбата (χ_{12}). Отрицательные величины χ_{12} свидетельствуют о том, что энергетический параметр при очень высокой концентрации полимера (при бесконечном разбавлении растворителя) в значительной степени определяется энергией взаимодействия АЦ с растворителем, не сопровождающегося заметными изменениями в структуре твердофазного полимера. При этом может происходить процесс высокоэластичной деформации жесткоцепного полимера, в то время как в разбавленном растворе АЦ главную роль играют ассоциативные процессы в растворителе.

Таким образом, несовместимые значения параметра χ_{12} , рассчитанные из данных статического и динамического методов, позволяют выдвинуть предположение о различном механизме взаимодействия низкомолекулярных растворителей в жидком и газообразном состоянии с ацетатом целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая химия неводных растворов целлюлозы и ее производных / В.В. Мясоедова, Г.Н. Марченко, Г.А. Крестов. М.: Наука, 1991. 225 с.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
3. Хамракулов Г., Мусаев Х.Н., Будтов В.П., Кулезнев В.Н. // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35. А. № 6. С. 705.
4. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986. С. 47.
5. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию полимеров. М.: Химия, 1978. 292 с.
6. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Т. 1. М.: Мир, 1983. 480 с.
7. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. 938 с.
8. Блохина С.В., Баранов А.В., Ольхович М.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1999. Т. 41. А. № 11. С. 1745.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 543.42

**СТРОЕНИЕ И СИЛОВЫЕ ПОЛЯ СОЕДИНЕНИЙ $\text{CH}_3\text{-}_n\text{Cl}_n\text{SiH}_3$ ($n = 0\text{--}3$)
ПО СПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ И РЕЗУЛЬТАТАМ КВАНТОВО-
МЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

© 2003 г. Г. М. Курамшина, Ю. А. Пентин, С. В. Синько

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

Поступила в редакцию 09.04.2002 г.

Проведены квантово-механические расчеты оптимизированных структур, гармонических силовых полей и частот колебаний молекул CH_3SiH_3 , $\text{CH}_2\text{ClSiH}_3$, $\text{CHCl}_2\text{SiH}_3$ и CCl_3SiH_3 с использованием функционала плотности на уровнях B3LYP/6-31G*, B3LYP/6-311++G** и B3LYP/aug-cc-pVDZ. Предложено отнесение частот фундаментальных колебаний, рассмотрены корреляции типа строение–свойство.

Кремнийсодержащие мономеры, к которым принадлежат хлорметилсиланы, являются ценнейшими исходными соединениями для получения кремнийсодержащих полимеров, представляющих большой технологический интерес. На основе этих полимеров получают термостойкие и особо прочные материалы, присадки, наполнители и т.д. Исследование их строения и физико-химических свойств интересно и для теории строения молекул, так как молекулы хлорметилсиланов являются начальными гомологами обширных рядов соединений.

Обзор работ по исследованию строения и физико-химических свойств хлорметилсиланов методами электронографии, микроволновой спектроскопии, колебательной и колебательно-вращательной ИК-спектроскопии дан в [1]. В наших работах [1–4] экспериментально исследованы колебательные спектры ряда фтор- и хлорзамещенных метилсиланов, выявлены некоторые закономерности в строении, эмпирических силовых полях и фундаментальных частотах колебаний, предложены аналитические области для идентификации исследованных функциональных групп. В частности, был сделан вывод о том, что введение электроотрицательных заместителей, как у атома углерода, так и у атома кремния существенно влияет на частоты колебаний, особенно чувствительно валентное колебание связи кремний–углерод. Однако, несмотря на имеющиеся данные по колебательным спектрам фтор-хлорзамещенных метилсиланов, ряд фундаментальных вопросов, в частности, влияния заместителей у центральных атомов на положение и интенсивности ИК- и КР-полос, остался нерешенным и требующим более детального изучения. Для самого метилсилана и 1-хлор- и 1,1-дихлорметилсиланов были рассчитаны [5, 6] с помощью регуляризирующих алгоритмов эмпирические силовые поля, которые за-

тем использовались для оценок частот колебаний других соединений ряда. Интерпретация спектров исследованных ранее различных замещенных метилсиланов была выполнена на основе чисто эмпирических расчетов и сопоставлений с литературными данными.

Расширившиеся в последние годы возможности квантово-химических расчетов сложных молекул [7–10] и успешное их использование для интерпретации экспериментальных данных позволяют поставить задачу повторного анализа экспериментальных данных для галогензамещенных метилсиланов с использованием теоретических данных. Особенно широкое распространение в последние годы получили квантово-механические расчеты с использованием гибридных функционалов плотности для учета корреляции электронов, которые демонстрируют высокую эффективность при относительно небольших вычислительных затратах. Получаемые при этом результаты позволяют существенно расширить интерпретационную базу молекулярной спектроскопии. Цель данной работы – проведение квантово-механических расчетов на различных уровнях теории, включая трехпараметрический функционал Бекке–Ли–Янга–Парра [9] (B3LYP), с широким рядом базисных наборов, анализ исследованных теоретических моделей и интерпретация на основе квантово-механических данных экспериментальных колебательных спектров хлорметилсиланов.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

С использованием комплекса программ Gaussian 98 (Gaussian 98, Revision A.9) [7] в настоящей работе выполнены неэмпирические расчеты метилсилана (I) и молекул хлорметилсиланов $\text{CH}_2\text{ClSiH}_3$ (II), $\text{CHCl}_2\text{SiH}_3$ (III) и CCl_3SiH_3 (IV) в приближении Хартри–Фока (HF) и с учетом корреляции электро-

нов в рамках теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка (MP2) [8], а также квантово-механические расчеты с использованием гибридного трехпараметрического функционала B3LYP [10]. В расчетах использовались три базисных набора: 6-31G*, 6-311++G** и aug-cc-pVDZ [11]. Оптимизированы геометрические параметры I–IV и рассчитаны их гармонические силовые поля, частоты колебаний и интенсивности ИК-полос поглощения в газовой фазе, а также теоретические спектры комбинационного рассеяния (КР).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура молекул. В табл. 1 теоретические геометрические параметры I–IV сопоставлены с известными из литературы экспериментальными данными для метилсилана и хлорметилсилана. В целом можно отметить вполне удовлетворительное согласие между экспериментом и теорией, принимая во внимание различие между моделями, используемыми для интерпретации экспериментальных данных, и квантово-механической моделью. Однако для валентных углов установлен обратный по сравнению с экспериментом порядок величин углов C–Si–H и H–Si–H, объяснимый тем, что экспериментальные данные получены давно, их интерпретация проводилась на чисто эмпирической основе, и предсказание достаточно тонких эффектов в строении обсуждаемых молекул, таких, как отклонение величин ряда углов от тетраэдрических было затруднено. Отметим также, что теория предсказывает рост длины связи C–Si и укорочение связи C–Cl в ряду рассмотренных соединений при последовательном хлорзамещении метильного волчка. В известных экспериментальных работах [11–14] эти тенденции не были замечены.

Интерпретация спектров. Привлечение данных, полученных на достаточно высоком уровне теории с хорошо развитыми базисными наборами, позволило пересмотреть предложенную ранее интерпретацию колебательных спектров хлорметилсиланов в области “отпечатков пальцев”. Интерпретация спектров в области 600–1000 см⁻¹ для хлорзамещенных метилсиланов представляет определенные трудности, связанные со сложным характером амплитуд колебаний вследствие близости масс атомов кремния и хлора. Полученные теоретические спектры в целом удовлетворительно согласуются с экспериментальными, однако, для умеренного базиса 6-31 G* различия между ними таковы, что необходимо использовать какие-то методы подгонки силовых полей для воспроизведения опытных частот. В то же время разности между теоретическими и экспериментальными частотами, полученные для более развитых базисов, позволяют использовать квантово-механические данные для интерпретации эксперимен-

та без какой-либо коррекции. Для наиболее хорошо исследованного метилсилана и его дейтеро-производных, относящихся к точечной группе симметрии C_{3v}, результаты, полученные для уровня B3LYP/aug-cc-pVDZ, демонстрируют вполне удовлетворительное согласие с экспериментальными частотами (с учетом ангармоничности экспериментальных частот) (табл. 2). Поэтому в данной работе мы ограничиваемся именно этой моделью для интерпретации экспериментальных данных для CH₃SiH₂D и CH₃SiHD₂ и хлорзамещенных метилсиланов. Экспериментальные данные представлены спектрами ИК-поглощения, в основном полученными для газовой фазы.

Для двух производных метилсилана с частичным дейтерированием по силильной группе (CH₃SiH₂D и CH₃SiHD₂), которые были впервые синтезированы и исследованы нами [2], теоретические данные в основном подтверждают предложенное эмпирическое отнесение, за некоторым исключением. Для CH₃SiH₂D на основании теоретических расчетов предлагается новое отнесение внешних деформационных колебаний метильной и силильной групп (табл. 3). По расчету наблюдается случайное вырождение для частот внешнего и внутреннего деформационных колебаний силильной группы при 800 см⁻¹, а также очень близкие значения частот колебаний (880 и 889 см⁻¹) для внешних деформационных колебаний силильной и метильной групп. При эмпирической интерпретации спектра такое случайное вырождение предполагалось для полосы вблизи 889 см⁻¹, которая в [2] была отнесена к двум внешним деформационным колебаниям силильной группы. Полоса 710 см⁻¹ в ИК-спектре CH₃SiHD₂, ранее отнесенная к валентному колебанию связи C–Si, судя по распределению потенциальной энергии может быть отнесена к деформационному колебанию силильной группы, а к валентному колебанию связи C–Si можно отнести полосу 672 см⁻¹. В группе полностью симметричных колебаний при 786 см⁻¹ было ранее интерпретировано как внешнее деформационное колебание метильной группы, а при 879 см⁻¹ – как соответствующее колебание силильной группы. Теоретический расчет показывает, что эти полосы должны быть взаимно переотнесены. К антисимметричному внешнему деформационному колебанию метильной группы нами предложено отнести полосу при 803 см⁻¹. Ранее к этому колебанию была отнесена полоса при 774 см⁻¹.

Полный набор частот фундаментальных колебаний CH₂ClSiH₃ и CH₂ClSiD₃ представлен в табл. 4. Предлагается новое значение частоты маятникового колебания метиленовой группы в спектре дейтерированного соединения – 767 вместо 844 см⁻¹, предложенного в [3]. Отметим также весьма сложный характер форм колебаний в области 600–800 см⁻¹, что практически делает невозможным точное отнесение ряда частот, а позволяет

Таблица 1. Геометрические параметры CH_3SiH_3 , $\text{CH}_2\text{ClSiH}_3$, $\text{CHCl}_2\text{SiH}_3$ и CCl_3SiH_3 (длины связей, Å; углы, град)

Параметр	HF/6-31G*	MP2/6-31G*	MP2/6-311++G**	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-311++G**	B3LYP/aug-cc-pVDZ	Опыт
CH_3SiH_3							
$R(\text{C}-\text{Si})$	1.888	1.883	1.877	1.889	1.885	1.893	1.867(1.857)
$R(\text{C}-\text{H})$	1.086	1.093	1.093	1.095	1.093	1.099	1.092(1.09)
$R(\text{Si}-\text{H})$	1.478	1.487	1.478	1.490	1.487	1.496	1.484(1.48)
$\angle\text{Si}-\text{C}-\text{H}$	111.1	111.0	111.0	111.0	111.0	111.0	(109.5)
$\angle\text{C}-\text{Si}-\text{H}$	110.6	110.6	110.4	110.7	110.7	110.6	108.44(107.0)
$\angle\text{H}-\text{C}-\text{H}$	107.8	107.9	107.9	107.9	107.9	107.9	108.0
$\angle\text{H}-\text{Si}-\text{H}$	108.36	108.3	108.5	108.1	108.2	108.3	110.12
$\phi\text{H}-\text{C}-\text{Si}-\text{H}$	179.9	179.9	180.0	179.9	179.9	180.0	
$\text{CH}_2\text{ClSiH}_3$							
$R(\text{C}-\text{Si})$	1.904	1.898	1.897	1.902	1.899	1.907	1.889
$R(\text{C}-\text{Cl})$	1.800	1.793	1.804	1.820	1.821	1.825	1.778
$R(\text{C}-\text{H})$	1.081	1.092	1.081	1.093	1.097	1.097	1.096
$R(\text{Si}-\text{H})^s$	1.477	1.487	1.480	1.490	1.487	1.497	
$R(\text{Si}-\text{H})$	1.472	1.482	1.475	1.484	1.482	1.491	1.477
$\angle\text{Si}-\text{C}-\text{Cl}$	111.3	111.0	111.4	110.9	111.2	11.04	109.2
$\angle\text{Si}-\text{C}-\text{H}$	111.8	111.5	111.8	111.9	111.9	112.2	109.2
$\angle\text{C}-\text{Si}-\text{H}^s$	107.8	108.2	107.8	108.1	107.8	108.0	
$\angle\text{C}-\text{Si}-\text{H}$	109.7	110.0	109.8	109.9	109.7	109.5	
$\angle\text{H}-\text{C}-\text{H}$	108.0	107.8	108.3	108.1	108.2	108.6	108.3
$\angle\text{H}-\text{Si}-\text{H}$	110.2	110.2	110.2	110.0	110.2	110.3	110.4
$\phi\text{Cl}-\text{C}-\text{Si}-\text{H}^s$	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	
$\phi\text{H}-\text{C}-\text{Si}-\text{H}^s$	60.6	60.3	60.7	60.6	60.8	60.2	
$\phi\text{Cl}-\text{C}-\text{Si}-\text{H}$	60.7	60.4	60.7	60.7	60.6	60.5	
$\text{CHCl}_2\text{SiH}_3$							
$R(\text{C}-\text{Si})$	1.916	1.912	1.906	1.916	1.914	1.922	
$R(\text{C}-\text{Cl})$	1.786	1.785	1.783	1.804	1.809	1.813	
$R(\text{C}-\text{H})$	1.077	1.090	1.089	1.090	1.087	1.094	
$R(\text{Si}-\text{H})^s$	1.468	1.479	1.471	1.480	1.478	1.487	
$R(\text{Si}-\text{H})$	1.471	1.482	1.474	1.484	1.482	1.491	
$\angle\text{Si}-\text{C}-\text{Cl}$	110.6	110.6	110.2	110.2	110.4	110.1	
$\angle\text{Si}-\text{C}-\text{H}$	112.3	112.3	112.4	113.1	113.2	114.2	
$\angle\text{C}-\text{Si}-\text{H}^s$	108.5	108.5	107.9	108.5	108.3	107.8	
$\angle\text{C}-\text{Si}-\text{H}$	107.7	107.7	107.9	108.0	107.9	107.9	
$\angle\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$	111.0	111.0	111.4	111.5	111.4	111.0	
$\angle\text{H}-\text{Si}-\text{H}$	110.4	110.4	110.6	110.2	110.3	110.5	
$\phi\text{H}-\text{C}-\text{Si}-\text{H}^s$	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	
$\phi\text{Cl}-\text{C}-\text{Si}-\text{H}^s$	61.7	61.5	61.6	61.7	61.8	61.3	
$\phi\text{Cl}-\text{C}-\text{Si}-\text{H}$	59.5	59.7	59.8	59.6	59.7	59.7	
CCl_3SiH_3							
$R(\text{C}-\text{Si})$	1.932	1.924	1.919	1.930	1.929	1.937	
$R(\text{C}-\text{Cl})$	1.780	1.783	1.783	1.807	1.806	1.808	
$R(\text{Si}-\text{H})$	1.468	1.479	1.471	1.480	1.479	1.488	
$\angle\text{Si}-\text{C}-\text{Cl}$	109.6	109.5	109.4	109.5	109.6	109.8	
$\angle\text{C}-\text{Si}-\text{H}$	107.2	107.2	107.1	107.4	107.2	107.2	
$\angle\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$	109.3	109.5	109.6	109.4	109.3	109.8	
$\angle\text{H}-\text{Si}-\text{H}$	111.7	111.7	111.7	111.4	111.6	111.7	
$\phi\text{C}-\text{C}-\text{Si}-\text{H}$	179.9	179.5	108.0	179.5	180.0	179.9	

Примечание. Индекс "s" относится к элементам, лежащим в плоскости симметрии молекулы. Для CH_3SiH_3 приведены экспериментальные данные микроволновой спектроскопии [11] и в скобках электронографии [12], а для $\text{CH}_2\text{ClSiH}_3$ – данные микроволновой спектроскопии [14].

Таблица 2. Экспериментальные [1] и теоретические (B3LYP/aug-cc-pVDZ) частоты (в скобках – распределение потенциальной энергии (ППЭ) молекулы по колебаниям, %) метилсилана и трех его изотопомеров симметрии C_{3v}

Отнесение	CH_3SiH_3			CH_3SiD_3			CD_3SiH_3			CD_3SiD_3		
	опыт	расчет		опыт	расчет		опыт	расчет		опыт	расчет	
$A_1, \nu(CH)$	2920	3035	(100CH)	2924	3035	(100CH)	2129	2179	(100CH)	2133	2179	(100CH)
$\nu(SiH)$	2179	2192	(100SiH)	1561	1560	(100SiH)	2181	2192	(100SiH)	1562	1560	(100SiH)
$\delta(CH_3)$	1264	1270	(58HCH, 40SiCH)	1264	1270	(58HCH, 40SiCH)	1004	1002	(48HCH, 33SiCH, 14CSi)	1001	999	(51HCH, 34SiCH, 14CSi)
$\delta(SiH_3)$	933	926	(50HSiH, 49CSiH)	741	720	(51CSi, 24HSiH, 24CSiH)	930	923	(48HSiH, 48CSiH)	717	699	(38HSiH, 38CSiH, 18CSi)
$\nu(C-Si)$	701	681	(98CSi)	652	636	(47CSi, 26HSiH, 26CSiH)	643	623	(86CSi)	617	598	(67CSi, 12HSiH, 11CSiH)
A_2, τ	183	190	(100 τ)	169	173	(100 τ)	154	156	(100 τ)	134	134	(100 τ)
$E, \nu(CH)$	2976	3117	(100CH)	2980	3116	(100CH)	2231	2307	(100CH)	2234	2307	(100CH)
$\nu(SiH)$	2168	2195	(100SiH)	1577	1585	(100SiH)	2170	2194	(100SiH)	1577	1585	(100SiH)
$\delta(CH_3)$	1403	1433	(95HCH)	1412	1432	(95HCH)	1044	1034	(96HCH)	1036	1034	(97HCH)
$\delta(SiH_3)$	951	950	(96HSiH)	670	681	(96HSiH)	950	949	(97HSiH)	693	691	(45HSiH, 39SiCH, 14CSiH)
$\rho(CH_3)$	861	876	(62SiCH, 31CSiH)	821	832	(78SiCH, 17CSiH)	773	764	(58SiCH, 40CSiH)	668	676	(54HSiH, 24SiCH, 21CSiH)
$\rho(SiH_3)$	528	510	(66CSiH, 32SiCH)	421	404	(66CSiH, 32SiCH)	457	428	(58CSiH, 40SiCH)	389	366	(64CSiH, 34SiCH)

дать лишь весьма приблизительную интерпретацию спектра в этой области.

В случае $CHCl_2SiH_3$ и $CHCl_2SiD_3$ для согласования теоретических данных с экспериментом [4] необходимо переотнести несколько частот колебаний “легкой” молекулы. Для дейтерированной молекулы новое отнесение отличается для большого числа частот, причем в наиболее важной области (400–900 cm^{-1}). При эмпирическом отнесении были неверно разнесены по типам симметрии частоты деформационных колебаний угла $HCCl$. Расчет показывает, что высокочастотная компонента из пары полос 1196 и 1141 cm^{-1} для “легкого” соединения относится к типу симметрии A' , а низкочастотная – к типу A'' . В эмпирическом отнесении к деформационным колебаниям силиль-

ной группы относится пара полос 923 и 943 cm^{-1} , причем полоса 923 cm^{-1} является случайно вырожденной [4]. Однако в соответствии с теоретическими предсказаниями именно полоса 943 cm^{-1} представляет собой результат такого случайного вырождения. В теоретическом спектре дейтерированного аналога присутствуют три близлежащие полосы с частотами 673, 677 и 686 cm^{-1} , две первые относятся к деформационному колебанию силильной группы, а третья – к внешнему деформационному колебанию силильной группы. При этом теоретическая ИК-интенсивность первой полосы очень мала, и велика вероятность ее перекрытия с более высокочастотной компонентой, теоретическая интенсивность которой очень велика. Очевидно, что ранее было предложено неверное отнесение частоты C–Si валентного ко-

Таблица 3. Экспериментальные [2] и теоретические (B3LYP/aug-cc-pVDZ) частоты (cm^{-1}) изотопомеров метилсилана $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{D}$ и CH_3SiHD_2 симметрии C_s (в скобках – РПЭ, %)

№	Отнесение	$\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{D}$		CH_3SiHD_2	
		опыт	расчет	опыт	расчет
1	$\nu^s(\text{CH})$	2980	3116 (100CH)	2980	3116 (100CH)
2	$\nu^s(\text{CH})$	2920	3035 (100CH)	2924	3035 (100CH)
3	$\nu^s(\text{SiH})$	2180	2192 (100SiH)	2167	2195 (100SiH)
4	$\nu^s(\text{SiD})$	1563	1578 (100SiD)	1574	1568 (100SiD)
5	$\delta^s(\text{CH}_3)$	1409	1433 (95HCH)	1412	1433 (95HCH)
6	$\delta^s(\text{CH}_3)$	1263	1270 (58HCH, 40SiCH)	1264	1270 (58HCH, 40SiCH)
7	$\delta^s(\text{CSiH}_2), \delta^s(\text{SiD}_2)$	933	945 (82HSiH, 9CSiD)	786	780 (39HSiD, 20CSiD, 22SiCH)
8	$\delta^s(\text{SiH}_2), \delta(\text{SiH})$	889	893 (36CSiH, 32HSiD, 21SiCH)	879	890 (42SiCH, 41CSiH, 13HSiD)
9	$\rho^s(\text{SiH}_2), \delta^s(\text{SiD}_2)$	797	800 (45SiCH, 20CSiD, 24HSiD)	710	697 (39CSi, 48DSiD)
10	$\nu(\text{C-Si})$	673	677 (95CSi)	672	658 (53CSi, 35DSiD)
11	$\delta^s(\text{SiD}), \rho^s(\text{SiD}_2)$	440	430 (63CSiD, 18SiCH, 16CSiH)	464	450 (37CSiD, 35CSiH, 14SiCH)
12	$\nu^{\text{as}}(\text{CH})$	2980	3117 (100CH)	2980	3117 (100CH)
13	$\nu(\text{SiH}), \nu(\text{SiD})$	2166	2193 (100SiH)	1588	1584 (100SiD)
14	$\delta^{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1409	1432 (95HCH)	1412	1432 (95HCH)
15	$\rho^{\text{as}}(\text{CH}_3)$	889	884 (54SiCH, 36CSiH)	803	822 (58SiCH, 24HSiD, 16CSiD)
16	$\delta^{\text{as}}(\text{SiH}_2), \delta(\text{SiD}_2)$	797	799 (92HSiH)	879	862 (75HSiD, 20SiCH)
17	$\rho^{\text{as}}(\text{SiH}_2), \rho^{\text{as}}(\text{SiD}_2)$	512	500 (65CSiH, 30CSiH)	425	407 (82CSiD, 17SiCH)
18	τ	177	182 (100 τ)	172	176 (100 τ)

Примечание. Колебания 1–11 – симметрии A' , 12–18 – A'' . Для $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{D}$ приведено значение 673 cm^{-1} в ИК-спектре кристалла [2].

лебания в спектрах легкого и дейтерированного соединения: полосы 687 и 680 cm^{-1} соответственно. Согласно теоретическим расчетам на всех рассмотренных уровнях (с учетом корреляции электронов), данное колебание должно лежать в области 800 cm^{-1} для обоих изотопомеров. Таким образом, предлагается к $\nu(\text{C-Si})$ отнести полосу 802 cm^{-1} в спектре “легкой” молекулы и 812 cm^{-1} – в спектре d_3 -изотомера. Также изменено отнесение частот колебаний, относящихся к внешним деформационным колебаниям силильной группы (табл. 5).

Расчет колебательного спектра CCl_3SiH_3 носит предсказательный характер, так как данные о строении и колебательном спектре этой молекулы отсутствуют (табл. 6). Теоретические частоты

существенно отличаются от предложенной ранее эмпирической оценки [1].

Кроме сопоставления значений теоретических и экспериментальных частот для выяснения качества теоретической модели можно также сравнить квантово-механические оценки интенсивностей ИК-полос и линий КР с экспериментальными спектрами. Здесь мы приводим такое сопоставление КР-спектра $\text{CH}_2\text{ClSiH}_3$ [3] с теоретическими предсказаниями, выполненными для трех уровней – B3LYP/6-31G*, B3LYP/6-311++G** и B3LYP/aug-cc-pVDZ (рисунок). Видно, что все приведенные теоретические спектры КР достаточно неплохо предсказывают спектр в области “отпечатков пальцев”. Для частот валентных C–H-колебаний из-за

Таблица 4. Экспериментальные [3] и рассчитанные (B3LYP/aug-cc-pVDZ) частоты (cm^{-1}) $\text{CH}_2\text{ClSiH}_3$ и $\text{CH}_2\text{ClSiD}_3$ (в скобках – РПЭ, %)

№	Отнесение	$\text{CH}_2\text{ClSiH}_3$		$\text{CH}_2\text{ClSiD}_3$	
		опыт	расчет	опыт	расчет
1	$\nu^s(\text{CH})$	2954	3078 (100CH)	2952	3078 (100CH)
2	$\nu^s(\text{SiH})$	2197	2220 (100SiH)	1599	1598 (100SiD)
3	$\nu^s(\text{SiH})$	2168	2193 (100SiH)	1576	1566 (100SiD)
4	$\delta^s(\text{CH}_2)$	1409	1406 (82HCH)	1396	1406 (82HCH)
5	$\rho^s(\text{CH}_2)$	1176	1188 (65ClCH, 32SiCH)	1175	1185 (66ClCH, 32SiCH)
6	$\delta^s(\text{SiH}_3)$	932	945 (97HSiH)	702	682 (54DSiD, 18CSiD, 19CCl)
7	$\delta^s(\text{SiH}_3)$	922	910 (51CSiH, 48HSiH)	692	674 (62DSiD, 21CCl)
8	$\nu(\text{C-Si})$	755	743 (51CSi, 49CCl)	767	756 (48CSi, 40CCl)
9	$\rho^s(\text{SiH}_3)$	727	706 (51CSiH, 21CCl, 13CSi)	654	633 (36CSiD, 21DSiD, 26CSi)
10	$\nu(\text{C-Cl})$	564	537 (38CSiH, 32CCl, 28CSi)	456	442 (68CSiD, 16CCl, 14CSi)
11	$\rho^s(\text{SiCCl})$	201	188 (78SiCCl)	190	175 (74SiCCl)
12	$\nu^{as}(\text{CH})$	2980	3142 (100SiH)	2978	3142 (100CH)
13	$\nu^{as}(\text{SiH})$	2168	2227 (53CSiH, 20CCl, 13CSi)	1599	1610 (100SiD)
14	$\rho^{as}(\text{CH}_2)$	1111	1107 (76ClCH, 22SiCH)	1106	1104 (78ClCH, 21SiCH)
15	$\delta^{as}(\text{SiH}_3)$	932	940 (98HSiH)	692	674 (98DSiD)
16	$\rho^{as}(\text{CH}_2)$	818	817 (41SiCH, 38CSiH, 20ClCH)	767	769 (59SiCH, 19ClCH, 19CSiH)
17	$\rho^{as}(\text{SiH}_3)$	512	498 (59CSiH, 36SiCH)	410	398 (78CSiD, 19SiCH)
18	τ	161	152 (99 τ)	120	116 (99 τ)

Примечание. Типы симметрии колебаний 1–18 см. табл. 3.

ангармоничности реальных спектров хуже предсказываются положения и интенсивности линий.

В табл. 7 приведены величины диагональных силовых постоянных для рассмотренных молекул, полученные на уровне B3LYP/aug-cc-pVDZ. Преобразование квантово-механических матриц силовых постоянных при переходе от декартовых координат к зависимым системам естественных координат (включающим координаты для всех длин связей и всех валентных углов, а также координату кручения вокруг связи C–Si) выполнено с помощью программы СПЕКТР [15]. Можно отметить, что для ряда силовых постоянных наблюдается вполне четкая монотонная зависимость от строения молекулы. Это позволяет выявить некоторые корреляции типа строение–свойство в ряду изученных со-

единений. Сравним данные (B3LYP/aug-cc-pVDZ) о длине связи C–Si, частоте соответствующего валентного колебания и силовой постоянной в ряду CH_3SiH_3 , $\text{CH}_2\text{ClSiH}_3$, $\text{CHCl}_2\text{SiH}_3$, CCl_3SiH_3 . Длина связи C–Si в этом ряду меняется от 1.893 до 1.937 Å, соответствующая частота валентного колебания связи C–Si растет от 701 до 859 cm^{-1} , а силовая постоянная (табл. 7) уменьшается от 2.783 до 2.521 мдин/Å. Если удлинение связи C–Si при введении атомов хлора в метильный волчок и соответствующее уменьшение силовой постоянной можно было предположить, исходя из стерических эффектов, то сдвиг теоретической частоты соответствующего валентного колебания в высокочастотную область является достаточно неожиданным и, очевидно, представляет результат совокупного действия ряда кинематических и ди-

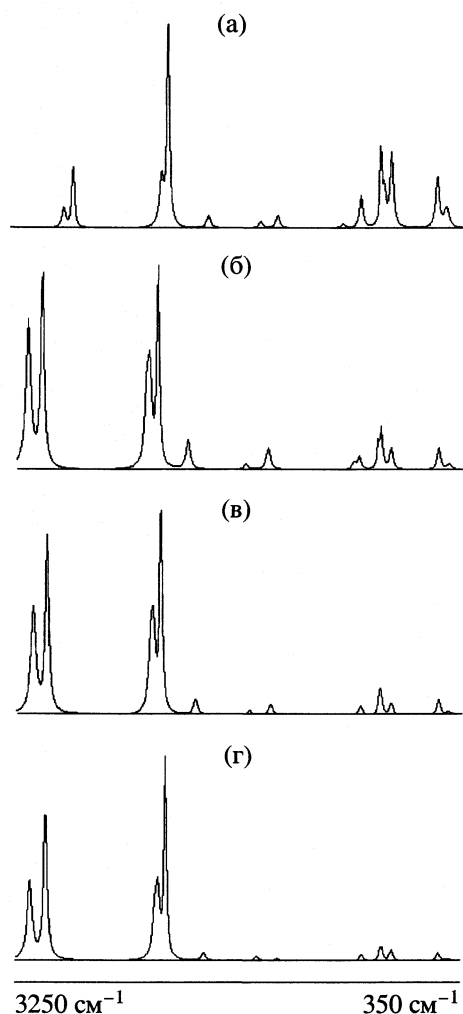
Таблица 5. Экспериментальные [4] и рассчитанные (B3LYP/aug-cc-pVDZ) частоты (cm^{-1}) $\text{CHCl}_2\text{SiH}_3$ и $\text{CHCl}_2\text{SiD}_3$ (в скобках – РПЭ, %)

№	Отнесение	$\text{CHCl}_2\text{SiH}_3$		$\text{CHCl}_2\text{SiD}_3$	
		опыт	расчет	опыт	расчет
1	$\nu^s(\text{CH})$	2979	3134 (100CH)	2974	3134 (100CH)
2	$\nu^s(\text{SiH})$	2214	2250 (100SiH)	1609	1625 (100SiD)
3	$\nu^s(\text{SiH})$	2191	2217 (100SiH)	1574	1577 (100SiD)
4	$\delta(\text{CH})$	1140	1148 (49ClCH, 44SiCH)	1141	1144 (50ClCH, 44SiCD)
5	$\delta^s(\text{SiH}_3)$	943	942 (92HSiH)	680	677 (94DSiD)
6	$\rho^s(\text{CH}_2)$	923	906 (54CSiH, 43HSiH, 98HSiH)	680	665 (41CSiD, 38DSiD)
7	$\nu(\text{C-Si})$	802	790 (50C-Si, 35CCl)	812	797 (49C-Si, 35CCl)
8	$\rho^s(\text{SiH}_3)$	687	706 (61CSiH, 13CCl)	637	628 (40CSiD, 15CSi, 11CCl)
9	$\nu^s(\text{C-Cl})$	507	498 (30CSi, 35CCl, 27CSiH)	437	427 (22C-Si, 27CCl, 50CSiH)
10	$\delta^s(\text{CCl}_2)$	306	292 (47ClCCl, 17CCl, 13ClCH)	274	280 (56ClCCl, 13CCl)
11	$\rho^s(\text{CCl}_2)$	219	220 (46SiCCl, 30ClCCl, 10CSi)	222	210 (48SiCCl, 21ClCCl, 11SiCH)
12	$\nu^{\text{as}}(\text{SiH})$	2214	2230 (100SiH)	1609	1612 (100SiD)
13	$\rho(\text{CH})$	1196	1196 (100ClCH)	1196	1195 (100ClCH)
14	$\delta^{\text{as}}(\text{SiH}_3)$	943	937 (98HSiH)	680	667 (85DSiD, 14CCl)
15	$\nu^{\text{as}}(\text{C-Cl})$	687	714 (61CCl, 34CSiH)	726	700 (75CCl, 15DSiD)
16	$\rho^{\text{as}}(\text{SiH}_3)$	612	593 (60CSiH, 40CCl)	468	462 (83CSiD, 14CCl)
17	$\rho^{\text{as}}(\text{CCl}_2)$	170	181 (59SiCCl, 40 τ)	170	162 (87SiCCl)
18	$\tau(\text{SiH}_3)$	161	150 (99 τ)	130	113 (92 τ)

Примечание. Типы симметрии колебаний 1–18 см. табл. 3. Для $\text{CHCl}_2\text{SiD}_3$ приведено значение 726 cm^{-1} в спектре КР жидкости [4].

Таблица 6. Теоретические (B3LYP/aug-cc-pVDZ) частоты CCl_3SiH_3 и CCl_3SiD_3 (cm^{-1})

Симметрия	Отнесение	CCl_3SiH_3		CCl_3SiD_3	
		ω	РПЭ, %	ω	РПЭ, %
A_1	$\nu(\text{SiH})$	2224	100SiH	1580	10SiD
	$\delta(\text{SiH}_3)$	914	47CSiH, 34HSiH, 10CSi	661	56CSiH, 41HSiH
	$\nu(\text{C-Si})$	859	42CSi, 18CCl, 14ClCCl, 11CSiH	872	53C-Si, 20CCl, 16ClCCl
	$\nu(\text{CCl})$	417	78CCl, 21CSi	413	77CCl, 19C-Si
	$\delta(\text{CCl}_3)$	278	45ClCCl, 28SiCCl, 26CSi	270	44ClCCl, 27SiCCl, 28C-Si
A_2	τ	194	100 τ	138	100 τ
E	$\nu(\text{SiH})$	2246	100SiH	1624	100SiD
	$\delta(\text{SiH}_3)$	939	98HSiH	670	92HSiH
	$\nu(\text{CCl})$	727	50CCl, 33CSiH, 10ClCCl	710	67CCl, 12ClCCl, 10CSiH
	$\rho(\text{SiH}_3)$	597	62CSiH, 37CCl	464	82CSiH, 15CCl
	$\delta(\text{CCCl}_3)$	267	77ClCCl, 14CCl	263	79ClCCl, 12CCl
	$\rho(\text{CCl}_3)$	160	89SiCCl, 10ClCCl	152	89SiCCl, 8ClCCl



Экспериментальный спектр КР жидкого $\text{CH}_2\text{ClSiH}_3$ (а) и рассчитанный с использованием B3LYP/6-31G* (б), B3LYP/6-311++G** (в) и B3LYP/aug-cc-pVDZ (г).

намических факторов, приводящего к очень сложному характеру форм колебаний в области “отпечатков пальцев”. В то же время квантово-механические расчеты не подтверждают предпо-

лагаемый ранее по экспериментальным данным так называемый обратный изотопный сдвиг, т.е. рост частоты валентного колебания связи C–Si в частично дейтерированных метилсиланах по сравнению с “легкой” молекулой. Интересно отметить, что силовые постоянные связей C–H, Si–H, C–Cl, а также валентных углов Si–C–Cl, H–C–Cl, Cl–C–Cl также зависят от строения фрагмента и молекулы в целом. Это еще раз подтверждает сложный характер внутримолекулярной динамики в рассмотренных соединениях.

Отметим также, что предсказываемое теорией укорочение связи C–Cl при последовательном хлорзамещении метильного волчка, как и ряд других достаточно тонких эффектов в величинах валентных связей и углов, ранее не были обнаружены в известных экспериментальных исследованиях строения и спектров соединений данного ряда.

Таким образом, близость полученных с использованием функционала плотности [9] теоретических частот колебаний, а также распределений интенсивностей в спектрах КР к экспериментальным, дает основание использовать данную теоретическую модель для изучения строения и спектров других галогензамещенных метилсиланов, включая смешанные фтор-хлорзамещенные. Полученные теоретические результаты позволяют провести вполне обоснованное отнесение фундаментальных частот колебаний и сформулировать корреляции между строением и молекулярными постоянными хлорзамещенных метилсиланов.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32412). Авторы благодарны за возможность проведения квантово-механических расчетов с использованием вычислительного кластера химического факультета Университета Висконсин–Мэдисон (США).

Таблица 7. Диагональные силовые постоянные, рассчитанные на уровне теории B3LYP/aug-cc-pVDZ (мдин/Å, мдин Å)

Соединение	C–Si	C–H	C–Cl	Si–C–H	H–C–H	Si–H	C–Si–H	H–Si–H	Si–C–Cl	H–C–Cl	Cl–C–Cl	$\tau(\text{C–Si})$
CH_3SiH_3	2.783	5.268	–	0.407	0.532	2.767	0.516	0.483	–	–	–	0.044
$\text{CH}_2\text{ClSiH}_3$	2.684	5.318	3.001	0.403	0.540	2.767*	0.494*	0.465*	0.584	0.711	–	0.067
						2.840	0.506	0.462				
$\text{CHCl}_2\text{SiH}_3$	2.594	5.380	2.858	0.414	–	2.901*	0.510*	0.450*	0.618	0.725	1.132	0.092
						2.845	0.503	0.461				
CCl_3SiH_3	2.521	–	2.703	–		2.880	0.514	0.450	0.654	–	1.220	0.132

* Для параметров, включающих в себя длину связи SiH, лежащую в плоскости симметрии молекулы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Силько С.В., Курамина Г.М., Пентин Ю.А., Гольдин Г.С. // Строение и колебательные спектры хлорметилсиланов. Обзорн. инф. Сер. "Элементоорганические соединения и их применение". М.: НИИТЭХИМ, 1989.
2. Силько С.В., Курамина Г.М., Львов А.И. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. № 4. С. 360.
3. Силько С.В., Пентин Ю.А., Курамина Г.М. и др. // Там же. 1984. Т. 25. № 4. С. 348.
4. Силько С.В., Пентин Ю.А., Курамина Г.М. и др. // Там же. 1984. Т. 25. № 2. С. 148.
5. Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Syn'ko S.V., Pentin Yu.A. // J. Molec. Struct. 1988. V. 172. P. 299.
6. Кочиков И.В., Курамина Г.М., Силько С.В. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. № 1. С. 25.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 98. Revision A9. Gaussian Inc. Pittsburgh PA, 1998.
8. Møller C., Plesset M.S. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 4852.
9. Bekke A.D. // Ibid. 1992. V. 96. P. 2155.
10. Frisch E., Frisch M.J. // Gaussian 98 User's Reference. Gaussian Inc. Pittsburgh PA, 1998.
11. Bond A.C., Brockway L.O. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 12. P. 3312.
12. Kilb R.W., Pieree L. // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 108.
13. Wilde R.E. // J. Mol. Spectrosc. 1962. V. 8. № 6. P. 427.
14. Schwendeman R.H., Jacobe G.D. // J. Chem. Phys. 1963. V. 36. № 5. P. 1251.
15. Yagola A.G., Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Pentin Yu.A. Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy. VSP. Zeist. The Netherlands, 1999.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ ДЛЯ ОСНОВНЫХ
ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ДВУХАТОМНЫХ
МОЛЕКУЛ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2003 г. А. Д. Смирнов

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

E-mail: adsmir@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2002 г.

Для основных электронных состояний молекул NaLi, NaK, NaRb, NaCs рассчитаны колебательные, вращательные и центробежные постоянные. Расчет проведен на основе полуэмпирических потенциальных кривых. Полученные спектроскопические постоянные сравнены с экспериментальными данными.

В последние годы значительно вырос интерес к теоретическому и экспериментальному исследованию двухатомных молекул щелочных металлов [1–9], что связано с изучением их электронного строения, а также динамики атомных столкновений, процессов ассоциации атомов и диссоциации молекул. В нашей работе [10] рассчитаны спектроскопические постоянные для димеров щелочных металлов. Расчеты проводились методом возмущений на основе полуэмпирических потенциальных кривых, построенных в широкой области изменения межъядерного расстояния. Сравнение рассчитанных и экспериментальных колебательных, вращательных и центробежных постоянных показало высокую точность использованного метода.

В данной работе рассчитаны спектроскопические постоянные для основных электронных состояний ($X^1\Sigma^+$) гетероядерных молекул щелочных металлов (NaLi, NaK, NaRb, NaCs). Экспериментальные исследования рассматриваемых молекул проводились в ряде работ с использованием различных лазерных методик и спектральной техники высокого разрешения. Наиболее полные экспериментальные данные для основных электронных состояний получены в работах [8, 9, 12–14].

ПОСТРОЕНИЕ
ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ

Как и для димеров щелочных металлов при построении потенциальных кривых NaLi и NaCs использовалась сложная модель, состоящая из нескольких функций, хорошо описывающих различные участки потенциала молекулы. Нижний участок потенциальной кривой аппроксимиро-

вался моделью возмущенного осциллятора Морзе (ВМ) [15–18],

$$U(R) = V_e \left(y^2 + \sum_{n=4}^{\infty} b_n y^n \right), \quad (1)$$

где $y = 1 - \exp[-\rho(R - R_e)]$, R и R_e – межъядерное расстояние и равновесное межъядерное расстояние, V_e , ρ , b_n – параметры потенциальной функции ВМ.

В средней части потенциальной кривой, которая представляет собой экспериментально исследованный диапазон колебательных квантовых чисел, использовался потенциал Ридберга–Клейна–Риса (РКР). Потенциальная кривая РКР не имеет аналитического вида, она строится в виде набора классических поворотных точек R_{\min} и R_{\max} для каждого колебательного уровня энергии. В данной работе область потенциальной кривой при больших значениях межъядерного расстояния, прилегающая к диссоциационному пределу, аппроксимировалась функцией [8, 9]:

$$U(R) = D_e - \sum \frac{C_n}{R^n} - \Delta U_{\text{обм}}(R), \quad (2)$$

где D_e – энергия диссоциации, C_n – коэффициенты функции Ван-дер-Ваальса ($n = 6, 8, \dots$), $\Delta U_{\text{обм}}(R)$ – потенциал обменного взаимодействия атомов, обусловленный перекрыванием их электронных оболочек. При больших расстояниях между ядрами потенциал обменного взаимодействия определяется функцией [19]:

$$\Delta U_{\text{обм}}(R) = BR^\alpha \exp(-\beta R), \quad (3)$$

где B , α , β – параметры потенциала обменного взаимодействия.

Таблица 1. Поворотные точки потенциальных кривых РКР

NaLi				NaCs			
ν	$E_\nu, \text{см}^{-1}$	$R_{\min}, \text{Å}$	$R_{\max}, \text{Å}$	ν	$E_\nu, \text{см}^{-1}$	$R_{\min}, \text{Å}$	$R_{\max}, \text{Å}$
0	127.817	2.7405	3.0541	0	49.345	3.7228	3.9868
1	381.097	2.6410	3.1871	1	147.575	3.6352	4.0938
2	631.089	2.5767	3.2855	2	245.147	3.5774	4.1712
3	877.765	2.5267	3.3701	3	342.057	3.5320	4.2366
4	1121.093	2.4851	3.4469	4	438.301	3.4937	4.2949
5	1361.042	2.4492	3.5187	5	533.875	3.4603	4.3486
6	1597.575	2.4174	3.5870	6	628.774	3.4304	4.3990
7	1830.652	2.3888	3.6529	7	722.993	3.4033	4.4469
8	2060.229	2.3628	3.7169	8	816.528	3.3784	4.4927
9	2286.258	2.3389	3.7796	9	909.373	3.3554	4.5370
10	2508.687	2.3168	3.8414	10	1001.524	3.3339	4.5800
12	2942.516	2.2770	3.9634	15	1451.654	3.2433	4.7820
14	3361.212	2.2420	4.0849	20	1883.472	3.1718	4.9725
16	3764.188	2.2109	4.2075	25	2295.996	3.1126	5.1594
18	4150.765	2.1830	4.3327	30	2688.008	3.0623	5.3483
20	4520.147	2.1579	4.4621	35	3058.004	3.0190	5.5438
22	4871.412	2.1353	4.5973	40	3404.134	2.9814	5.7509
24	5203.485	2.1150	4.7405	45	3724.133	2.9485	5.9758
26	5515.131	2.0969	4.8942	50	4015.242	2.9195	6.2270
28	5804.944	2.0811	5.0618	55	4274.124	2.8935	6.5173
30	6071.347	2.0675	5.2479	60	4496.773	2.8688	6.8679
32	6312.588	2.0569	5.4593	65	4678.406	2.8423	7.3190
35	6622.981	2.0483	5.8472	70	4813.356	2.8055	7.9638

Параметры потенциалов ВМ и поворотные точки (R_{\min} , R_{\max}) потенциальных кривых РКР для молекул NaLi и NaCs рассчитаны по ранее описанным программам [16, 18]. В литературе отсутствуют надежные данные по энергиям диссоциации основных состояний этих молекул. Теоретические расчеты [2], проведенные в различных вариантах теории возмущений, методом псевдопотенциала и другими методами, дали результаты

($D_e^{\text{теор}}(\text{NaLi}) = 7178\text{--}7904 \text{ см}^{-1}$, $D_e^{\text{теор}}(\text{NaCs}) = 3630\text{--}4113 \text{ см}^{-1}$), значительно отличающиеся от экспериментальных ($D_e^{\text{эксп}}(\text{NaLi}) = 7093 \text{ см}^{-1}$ [11], $D_e^{\text{эксп}}(\text{NaCs}) = 4950 \text{ см}^{-1}$ [14]). Поэтому значения энергий диссоциации, как и коэффициенты функции Ван-дер-Ваальса для этих молекул были приняты в качестве неизвестных параметров и рассчи-

Таблица 2. Параметры потенциальных функций возмущенного осциллятора Морзе (1), Ван-дер-Ваальса (2) и потенциала обменного взаимодействия атомов (3) для основных электронных состояний NaLi и NaCs

Параметр	NaLi	NaCs
b_4	-0.0884591	-0.163328
b_5	0.0016118	-0.168550
b_6	-0.1363110	-0.010374
b_7	-0.3602933	0.113898
b_8	0.4874478	-0.284992
$V_e, \text{см}^{-1}$	11484.802	9325.284
$\rho, \text{Å}^{-1}$	1.952321	2.126058
$D_e, \text{см}^{-1}$	7142.4	4948.7
$C_6 \times 10^{-7}, \text{см}^{-1} \text{Å}^6$	1.1361	1.1275
$C_8 \times 10^{-8}, \text{см}^{-1} \text{Å}^8$	1.4939	9.8788
$C_{10} \times 10^{-9}, \text{см}^{-1} \text{Å}^{10}$	-4.5254	-
$B, \text{см}^{-1} \text{Å}^{-1}$	59856.54	21327.38
$\beta, \text{Å}^{-1}$	2.3519	2.1246
α	4.6195	4.9857

таны методом наименьших квадратов с помощью поворотных точек R_{\max} потенциальных кривых РКР. Расчет потенциалов обменного взаимодействия атомов щелочных элементов в молекулах NaLi и NaCs для интервала межъядерного расстояния $R = 5-15 \text{ Å}$ был проведен согласно выражению (6) работы [1] с последующей аппроксимацией функцией (3). В табл. 1, 2 приведены полученные в данной работе параметры функций для всех участков потенциальных кривых основных электронных состояний молекул NaLi и NaCs. Для основных состояний NaK и NaRb потенциальные кривые, построенные в широком интервале межъядерного расстояния, получены в работах [8, 9]. Эти потенциальные кривые, как и построенные в данной работе, использовались для расчета молекулярных постоянных.

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ

Как и для димеров щелочных металлов вращательные и центробежные постоянные гетероядерных молекул были рассчитаны по теории возмущений для модели вращающегося осциллятора двухатомной молекулы [20]. Необходимые для расчета колебательные энергии и волновые функции найдены в результате решения радиального волнового уравнения на основе найденных потенциальных кривых. В табл. 3 приведены рассчитанные колебательные энергии и вращатель-

ные постоянные и их отклонения от экспериментальных величин. Вычисленные центробежные постоянные аппроксимированы функциями:

$$D_v = D_e - d_0(v + 0.5) + d_1(v + 0.5)^2 + d_2(v + 0.5)^3 + \dots, \quad (4)$$

$$H_v = H_e - h_0(v + 0.5) + h_1(v + 0.5)^2 + h_2(v + 0.5)^3 + \dots \quad (5)$$

В табл. 4 приведены рассчитанные коэффициенты D_e , d_i и H_e , h_i , а также величины стандартных отклонений (σ) для найденных оптимальных аппроксимирующих функций (4) и (5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Различия между уровнями колебательной энергии, рассчитанными на основе потенциальных кривых, и экспериментальными величинами (см. табл. 2), не превышают 0.004% (NaLi), 0.0003% (NaK), 0.002% (NaRb), 0.004% (NaCs). Максимальные различия во вращательных постоянных составляют 0.1% (NaLi), 0.01% (NaK), 0.04% (NaRb), 0.1% (NaCs). Центробежные постоянные D_e и H_e сопоставлены в табл. 5 с рассчитанными по экспериментальным данным на основе соотношения Кратцера [21]:

$$D_e = 4B_e^3/\omega_e^2 \quad (6)$$

и соотношения Кэмбла и др. [22]:

$$H_e = 2D_e(12B_e^2 - \alpha_e\omega_e)/3\omega_e^2. \quad (7)$$

Как видно из табл. 5, для молекул NaLi, NaK, NaRb экспериментальные и рассчитанные значения центробежных постоянных хорошо согласуются. Для NaCs экспериментальное значение D_e отличается на 25% от полученного в данной работе.

В работе [7] для NaCs на основе неэмпирической потенциальной кривой рассчитано значение $D_e = 8.29 \times 10^{-8} \text{ см}^{-1}$, хорошо согласующееся с полученным в данной работе, что подтверждает правильность найденного нами значения. Молекула NaCs как самая тяжелая из рассмотренных в данной работе должна иметь наименьшее значение H_e , однако, экспериментальная величина значительно больше, чем для NaK и NaRb. Вычисленная по соотношениям (5) и (7) величины H_e для NaCs согласуются как с экспериментальными, так и с рассчитанными значениями для более легких

Таблица 3. Сравнение значений колебательных энергий и вращательных постоянных, рассчитанных с использованием потенциальных кривых, с экспериментальными данными для основных электронных состояний NaLi, NaK, NaRb, NaCs

v	$E_v^{\text{экс}}$	$B_v^{\text{экс}} \times 10^2$	$\delta E \times 10^3$	$\delta B \times 10^5$	v	$E_v^{\text{экс}}$	$B_v^{\text{экс}} \times 10^2$	$\delta E \times 10^3$	$\delta B \times 10^5$	v	$E_v^{\text{экс}}$	$B_v^{\text{экс}} \times 10^2$	$\delta E \times 10^3$	$\delta B \times 10^5$	v	$E_v^{\text{экс}}$	$B_v^{\text{экс}} \times 10^2$	$\delta E \times 10^3$	$\delta B \times 10^5$
NaLi																			
0	127.817	37.429	4	-4	0	61.858	9.501	1	-1	0	53.313	7.005	0	-1	0	49.345	5.788	0	-1
1	381.097	37.111	11	-4	1	184.888	9.455	2	-1	1	159.405	6.975	0	-1	1	147.575	5.765	0	-1
2	631.089	36.791	14	-4	2	306.925	9.409	3	-1	2	264.731	6.945	0	-1	2	245.147	5.741	0	-1
3	877.765	36.466	14	-4	3	427.960	9.363	2	-1	3	369.285	6.914	0	-1	3	342.057	5.717	0	-1
4	1121.093	36.136	17	-4	4	547.984	9.316	3	-1	4	473.062	6.883	0	-1	4	438.301	5.693	0	-1
5	1361.042	35.802	19	-4	5	666.990	9.268	3	-1	5	576.058	6.852	0	-1	5	533.875	5.669	0	-1
6	1597.575	35.462	23	-4	6	784.972	9.220	4	-1	6	678.268	6.820	0	-1	6	628.774	5.644	0	-1
7	1830.652	35.116	26	-4	7	901.921	9.171	4	-1	7	779.684	6.788	0	-1	7	722.993	5.619	0	-1
8	2060.229	34.764	31	-4	8	1017.829	9.121	3	-1	8	880.303	6.756	0	-1	8	816.528	5.594	1	-2
9	2286.258	34.406	34	-4	9	1132.689	9.071	4	-1	9	980.117	6.723	-1	-1	9	909.373	5.568	1	-2
10	2508.687	34.041	38	-3	10	1246.490	9.020	4	-1	10	1079.120	6.689	-1	-1	10	1001.524	5.543	2	-1
11	2727.460	33.668	40	-3	11	1359.222	8.968	5	-1	11	1177.305	6.655	-1	-1	11	1092.974	5.516	2	-2
12	2942.516	33.286	41	-3	12	1470.875	8.915	6	-1	12	1274.664	6.621	-2	0	12	1183.719	5.490	2	-1
13	3153.790	32.900	41	-2	13	1581.437	8.862	6	-1	13	1371.191	6.585	-2	-1	13	1273.751	5.463	2	-2
14	3361.212	32.495	40	-2	14	1690.896	8.807	6	-1	14	1466.876	6.550	-2	-1	14	1363.065	5.436	2	-1
15	3564.705	32.084	38	-2	15	1799.241	8.752	7	-1	15	1561.712	6.513	-3	0	15	1451.654	5.409	3	-1
16	3764.188	31.661	34	-1	16	1906.458	8.696	8	-1	16	1655.690	6.477	-3	0	16	1539.511	5.381	3	-1
17	3959.573	31.224	27	-1	17	2012.533	8.638	8	-1	17	1748.800	6.439	-3	-1	17	1626.629	5.353	3	-1
18	4150.765	30.774	18	0	18	2117.452	8.580	8	-1	18	1841.033	6.401	-4	-1	18	1713.000	5.324	3	-2
19	4337.660	30.309	4	2	19	2221.201	8.520	7	-1	19	1932.379	6.362	-4	-1	19	1798.618	5.295	4	-2
20	4520.147	29.827	-15	4	20	2323.763	8.460	8	-1	20	2022.828	6.323	-3	-1	20	1883.472	5.266	4	-1
21	4698.108	29.322	-41	8	22	2525.261	8.335	7	-1	22	2200.987	6.242	-3	0	23	2133.374	5.175	6	-2
22	4871.412	28.807	-74	11	24	2721.806	8.205	7	-1	24	2375.418	6.157	-3	-1	26	2376.083	5.081	7	-1
23	5039.921	28.265	-114	16	26	2913.242	8.069	8	-1	26	2546.019	6.070	-2	-1	29	2611.314	4.981	9	-1
24	5203.485	27.700	-159	21	28	3099.395	7.927	8	-1	28	2712.683	5.980	2	0	32	2838.743	4.876	11	-1
25	5361.945	27.108	-203	26	30	3280.078	7.778	9	-1	30	2875.290	5.886	5	0	35	3058.004	4.765	16	-1
26	5515.131	26.487	-237	29	32	3455.082	7.621	9	-1	32	3033.715	5.788	12	-1	38	3268.681	4.647	25	-1
27	5662.861	25.834	-249	30	34	3624.183	7.456	9	-1	34	3187.823	5.687	21	0	41	3470.305	4.521	39	-2
28	5804.944	25.145	-221	26	36	3787.131	7.281	8	-1	36	3337.469	5.581	35	-1	44	3662.348	4.387	65	-2
29	5941.177	24.415	-132	14	38	3943.658	7.097	10	-1	38	3482.499	5.472	54	-1	47	3844.216	4.242	108	-3
30	6071.347	23.639	45	11	40	4093.466	6.900	13	-1	40	3622.748	5.358	80	-2	50	4015.242	4.087	174	-4

Примечание. Значения энергии даны в см⁻¹; $\delta E = E_v^{\text{экс}} - E_v^{\text{расч}}$, $\delta B = B_v^{\text{экс}} - B_v^{\text{расч}}$, $G_v = G_v + Y_{00}$; $G_v = \omega_e(v+0.5)^2 + \omega_e y_e(v+0.5)^3 + \dots$, Y_{00} – константа Данэма [18], равная -0.048, -0.024 [8], -0.020 [9] и -0.016 см⁻¹ для NaLi, NaK, NaRb и NaCs соответственно; $B_v^{\text{экс}} = B_e - \alpha_e(v+0.5) + \beta_e(v+0.5)^2 + \dots$

Таблица 4. Коэффициенты функций (4) и (5)

Коэффициент	NaLi	NaK	NaRb	NaCs
D_e	3.16 (-6)	2.25 (-7)	1.21 (-7)	7.98 (-8)
d_0	-7.31 (-8)	-1.50 (-9)	-7.20 (-10)	-4.07 (-10)
d_1	-7.94 (-9)	3.74 (-11)	1.06 (-11)	4.85 (-12)
d_2	4.91 (-10)	-2.32 (-12)	-3.05 (-13)	-5.39 (-14)
d_3	-8.27 (-12)	1.07 (-13)	2.86 (-14)	4.71 (-15)
d_4	-	-1.14 (-15)	-	1.43 (-17)
σ	6.1 (-8)	4.8 (-11)	5.0 (-11)	1.5 (-11)
H_e	2.90 (-11)	5.18 (-13)	1.94 (-13)	9.61 (-14)
h_0	-7.82 (-13)	-6.28 (-15)	-9.05 (-16)	6.60 (-16)
h_1	-9.09 (-14)	-3.89 (-16)	-3.83 (-17)	8.76 (-17)
h_2	10.13 (-15)	1.20 (-17)	2.15 (-18)	-7.52 (-18)
h_3	-4.73 (-16)	-9.97 (-19)	4.52 (-19)	1.43 (-19)
h_4	-	1.97 (-20)	-	-
σ	1.2 (-13)	1.5 (-15)	5.3 (-16)	9.9 (-16)

Примечание. Все значения даны в см^{-1} . В скобках указан десятичный порядок величины.

Таблица 5. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений констант центробежного растяжения D_e , H_e основных электронных состояний молекул NaMe

Me	$D_e, \text{см}^{-1}$			$H_e, \text{см}^{-1}$		
	опыт	(6)	(4)	опыт	(7)	(5)
Li	3.23 (-6) [12]	3.23 (-6)	3.16 (-6)	3.01 (-11) [12]	2.91 (-11)	2.90 (-11)
K	2.25 (-7) [8]	2.24 (-7)	2.25 (-7)	5.24 (-13) [8]	5.27 (-13)	5.18 (-13)
Rb	1.21 (-7) [13]	1.21 (-7)	1.21 (-7)	2.08 (-13) [13]	1.95 (-13)	1.94 (-13)
Cs	5.99 (-8) [14]	7.98 (-8)	7.98 (-8)	5.98 (-12) [14]	9.62 (-14)	9.61 (-14)

Примечание. В скобках указан десятичный порядок величины.

молекул NaLi, NaK, NaRb. Для практического использования можно рекомендовать значения центробежных постоянных для NaCs, найденные в данной работе: $D_e = 7.98 \times 10^{-8}$ и $H_e = 9.62 \times 10^{-14} \text{ см}^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hadinger G., Hadinger G., Magnier S., Aubert-Frecon M.* // J. Mol. Spectr. 1996. V. 175. P. 441.
2. Глушков А.В., Ефимов В.А., Гонченко Е.Д. и др. // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 84. № 5. С. 747.
3. *Marinescu M., Sadeghpour H.R.* // Phys. Rev. A. 1999. V. 59. № 1. P. 390.
4. *Rousseau S., Allouche A.R., Aubert-Frecon M.* // J. Mol. Spectr. 2000. V. 203. P. 235.
5. *Korek M., Allouche A.R., Kobeissi M. et al.* // Chem. Phys. 2000. V. 256. P. 1.
6. *Allouche A.R., Korek M., Fakhreddin K. et al.* // J. Phys. B. 2000. V. 33. P. 2307.
7. *Korek M., Allouche A.R., Fakhreddine K., Chaalan A.* // Can. J. Phys. 2000. V. 78. P. 977.
8. *Russier-Antoine I., Ross A.J., Aubert-Frecon M. et al.* // J. Phys. B. 2000. V. 33. P. 2753.
9. *Zemke W.T., Stwalley W.C.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 24. P. 10811.
10. *Смирнов А.Д.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 293.
11. *Schmidt-Mink I., Muller W., Meyer W.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 112. P. 120.

12. *Fellows C.F., Verges J., Amiot C.* // *Mol. Phys.* 1988. V. 63. P. 1115.
13. *Wang Y.C., Kajitani M., Kasahara S. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. № 9. P. 6229.
14. *Diemer U., Weickenmeier H., Wahl M., Demtroder W.* // *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 104. № 5. P. 489.
15. *Huffaker J.N.* // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. P. 3175.
16. *Смирнов А.Д.* // *Оптика и спектроскопия.* 1996. Т. 81. № 3. С. 390.
17. *Смирнов А.Д.* // Там же. 2000. Т. 89. № 2. С. 223.
18. *Смирнов А.Д.* // Там же. 1995. Т. 78. № 4. С. 615.
19. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* *Справочник по атомной и молекулярной физике.* М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
20. *Albritton D.L., Harrop W.J., Schmeltekopf A.L., Zare R.N.* // *J. Mol. Spectr.* 1973. V. 46. P. 25.
21. *Kratzer A.* // *Z. Phys.* 1920. В. 3. S. 289.
22. *Kemble E.C., Birge R.T., Colby W.F. et al.* *Molecular Spectra in Gases.* National Research Council, Washington, D.C., 1930. P. 57.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.19+541.57

АДДИТИВНЫЕ СХЕМЫ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ХЛОРАЛКАНОВ
С УЧЕТОМ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

© 2003 г. Д. В. Соколов, Д. Ю. Нилов, В. М. Смоляков

Тверской государственный университет

Поступила в редакцию 19.04.2002 г.

Предложены способы количественного определения мольных долей α_k конформационных изомеров галогеналкана. Для оценки свойств галогеналканов получены схемы с параметрами, определяющими конформационный состав. Проведены численные расчеты энтальпий образования ряда хлоралканов.

Хлорсодержащие соединения находят широкое применение в промышленности. Однако сведения по термодинамическим свойствам хлоралканов скудны и противоречивы [1, 2]. Поэтому несомненный интерес представляет оценка конформационных и термохимических характеристик галогеналканов с помощью расчетных методов. В настоящей работе развит метод оценки свойств хлоралканов с включением в расчетную схему параметров, определяющих конформационный состав соединений [3–5].

Расчет проведен для разности энтальпий образования хлоралканов $\Delta_f H^\circ(C_n Cl_m H_{2n-m+2})$ и соответствующих исходных алканов $\Delta_f H^\circ(C_n H_{2n+2})$. Формула для расчета $\Delta_f H^\circ$ хлоралканов может быть записана в виде:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(C_n Cl_m H_{2n-m+2}) - \Delta_f H^\circ(C_n H_{2n+2}) = \\ = n_0 x_0 + \sum_{i=1}^M (n_i x_i + m_i y_i + \Delta k_i z_i), \end{aligned} \quad (1)$$

где x_0, x_i, y_i, z_i – эффективные вклады в $\Delta_f H^\circ$ валентных взаимодействий Cl–C, Cl–Cl, C–C и парных невалентных взаимодействий атомов Cl...C, Cl...Cl и C...C, разделенных i атомами C в цепи молекулы хлоралкана ($i \leq M$), а n_i, m_i, k_i – их числа; $\Delta k_i = k_i(C_n Cl_m H_{2n-m+2}) - k_i(C_n H_{2n+2}) = 0$.

Числа невалентных взаимодействий Cl...H в молекуле хлоралкана связаны между собой линейными соотношениями

$$\begin{aligned} n_{Cl-C-H} &= 3n_0 - 2m_1 - n_1; \\ n_{Cl-C-C-H} &= 3n_1 - 2m_2 - n_2; \\ n_{Cl-C-C-C-H} &= 3n_2 - 2m_3 - n_3; \dots \end{aligned}$$

С учетом линейных зависимостей ($\Delta k_i = 0$) вместо (1) для расчета $\Delta_f H^\circ$ хлоралканов можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(C_n Cl_m H_{2n-m+2}) - \Delta_f H^\circ(C_n H_{2n+2}) = \\ = n_0 x_0 + \sum_{i=1}^M (n_i x_i + m_i y_i). \end{aligned} \quad (2)$$

Формула (2) содержит $2M + 1$ постоянных (пять постоянных при $M = 2$, семь постоянных при $M = 3 \dots$).

Для учета в (1) влияния поворотной изомерии [3–5] на свойство P хлоралкана выделим 26 типов связи C–C с “шахматным” (*транс*-, *гош*-) расположением атомов C, H и Cl в пространстве (табл. 1). Из 78 вращательных состояний¹, соответствующих связи C–C, различимы 59.

Для конформеров хлоралкана при $M = 2$ в (1) числа n_2, m_2 и Δk_2 невалентных взаимодействий через два атома C по цепи молекулы распадаются на числа, соответствующие *транс*- и *гош*-взаимодействиям пар атомов

$$\begin{aligned} n_2 &= n_2^t + n_2^g; \quad m_2 = m_2^t + m_2^g; \\ \Delta k_2 &= \Delta k_2^t + \Delta k_2^g. \end{aligned} \quad (3)$$

Учитывая (3), вместо (1) для расчета $\Delta_f H^\circ$ хлоралканов при $M = 2$ запишем:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298.16 \text{ К, газ}}^\circ(C_n Cl_m H_{2n-m+2}) - \\ - \Delta_f H_{298.16 \text{ К, газ}}^\circ(C_n H_{2n+2}) = \\ = n_0 x_0 + m_1 y_1 + n_1 x_1 + m_2^t y_2^t + \\ + m_2^g y_2^g + n_2^t x_2^t + n_2^g x_2^g + \Delta k_2^t z_2^t + \Delta k_2^g z_2^g. \end{aligned} \quad (4)$$

¹ В [5] рассмотрены 10 типов “шахматных” конформаций (23 различных вращательных состояния связи C–C для конформеров хлоралканов) и использованы 16 независимых переменных. При этом на выборке из 26 опытных величин $\Delta_f H^\circ$ для хлоралканов получено значение дисперсии $\sigma^2 = 3.87 \text{ кДж}^2/\text{моль}^2$ и среднее отклонение $|\epsilon| = 1.38 \text{ кДж/моль}$.

Таблица 1. Вращательные состояния "шахматных" конформаций и их доли в поворотно-равновесной смеси хлоралканов

№	Проекция Ньюмена	Параметры	Проекция Ньюмена	Параметры	Проекция Ньюмена	Параметры
1		$\alpha^{(1)} = 0.93$ $\alpha^{(1)} = 0.33$		$\alpha^{(2)} = 0.03$ $\alpha^{(2)} = 0.33$		$\alpha^{(3)} = 0.03$ $\alpha^{(3)} = 0.33$
2		$\alpha^{(1)} = 0.49$ $\alpha^{(1)} = 0.33$		$\alpha^{(2)} = 0.49$ $\alpha^{(2)} = 0.33$		$\alpha^{(3)} = 0.02$ $\alpha^{(3)} = 0.33$
3		$\alpha^{(1)} = 0.64$ $\alpha^{(1)} = 0.06$		$\alpha^{(2)} = 0.34$ $\alpha^{(2)} = 0.88$		$\alpha^{(3)} = 0.02$ $\alpha^{(3)} = 0.06$
4		$\alpha^{(1)} = 0.06$ $\alpha^{(1)} = 0.03$		$\alpha^{(2)} = 0.90$ $\alpha^{(2)} = 0.48$		$\alpha^{(3)} = 0.03$ $\alpha^{(3)} = 0.48$
5		$\alpha^{(1)} = 0.49$ $\alpha^{(1)} = 0.03$		$\alpha^{(2)} = 0.26$ $\alpha^{(2)} = 0.48$		$\alpha^{(3)} = 0.26$ $\alpha^{(3)} = 0.48$
6		$\alpha^{(1)} = 0.40$ $\alpha^{(1)} = 0.06$		$\alpha^{(2)} = 0.40$ $\alpha^{(2)} = 0.06$		$\alpha^{(3)} = 0.21$ $\alpha^{(3)} = 0.88$
7		$\alpha^{(1)} = 0.19$ $\alpha^{(1)} = 0.33$		$\alpha^{(2)} = 0.40$ $\alpha^{(2)} = 0.33$		$\alpha^{(3)} = 0.40$ $\alpha^{(3)} = 0.33$
8		$\alpha^{(1)} = 0.49$ $\alpha^{(1)} = 0.33$		$\alpha^{(2)} = 0.49$ $\alpha^{(2)} = 0.33$		$\alpha^{(3)} = 0.02$ $\alpha^{(3)} = 0.33$

Таблица 1. Продолжение

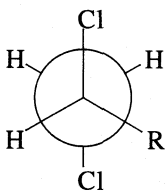
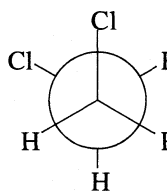
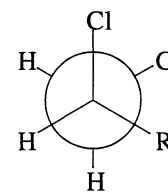
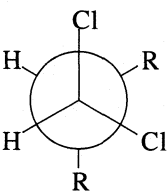
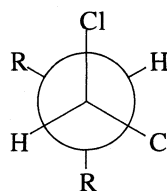
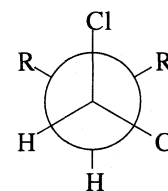
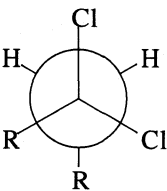
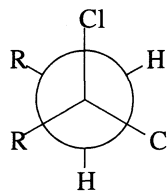
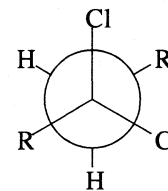
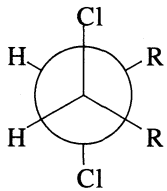
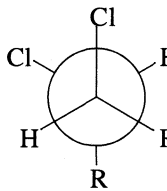
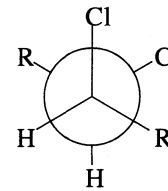
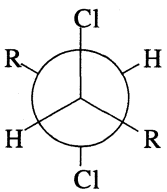
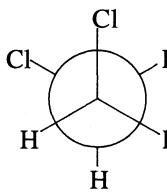
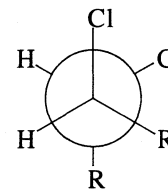
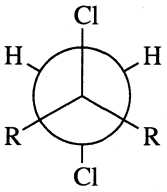
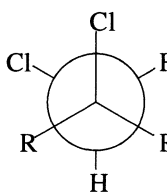
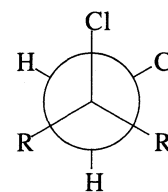
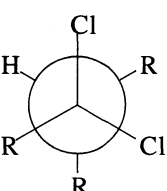
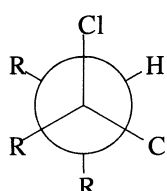
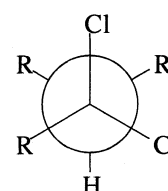
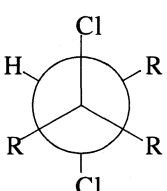
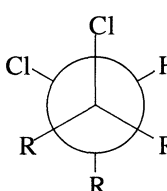
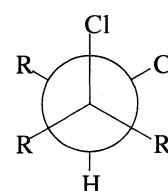
№	Проекция Ньюмена	Параметры	Проекция Ньюмена	Параметры	Проекция Ньюмена	Параметры
9		$\alpha^{(1)} = 0.02$ $\alpha'^{(1)} = 0.33$		$\alpha^{(2)} = 0.95$ $\alpha'^{(2)} = 0.33$		$\alpha^{(3)} = 0.03$ $\alpha'^{(3)} = 0.33$
10		$\alpha^{(1)} = 0.03$ $\alpha'^{(1)} = 0.33$		$\alpha^{(2)} = 0.93$ $\alpha'^{(2)} = 0.33$		$\alpha^{(3)} = 0.03$ $\alpha'^{(3)} = 0.33$
11		$\alpha^{(1)} = 0.40$ $\alpha'^{(1)} = 0.06$		$\alpha^{(2)} = 0.40$ $\alpha'^{(2)} = 0.06$		$\alpha^{(3)} = 0.21$ $\alpha'^{(3)} = 0.88$
12		(dl) $\alpha^{(1)} = 0.00$ $\alpha'^{(1)} = 0.06$		$\alpha^{(2)} = 0.98$ $\alpha'^{(2)} = 0.06$		$\alpha^{(3)} = 0.02$ $\alpha'^{(3)} = 0.88$
13		(мезо) $\alpha^{(1)} = 0.11$ $\alpha'^{(1)} = 0.88$		$\alpha^{(2)} = 0.44$ $\alpha'^{(2)} = 0.06$		$\alpha^{(3)} = 0.44$ $\alpha'^{(3)} = 0.06$
14		$\alpha^{(1)} = 0.01$ $\alpha'^{(1)} = 0.33$		$\alpha^{(2)} = 0.50$ $\alpha'^{(2)} = 0.33$		$\alpha^{(3)} = 0.50$ $\alpha'^{(3)} = 0.33$
15		$\alpha^{(1)} = 0.26$ $\alpha'^{(1)} = 0.48$		$\alpha^{(2)} = 0.49$ $\alpha'^{(2)} = 0.03$		$\alpha^{(3)} = 0.26$ $\alpha'^{(3)} = 0.48$
16		$\alpha^{(1)} = 0.01$ $\alpha'^{(1)} = 0.48$		$\alpha^{(2)} = 0.65$ $\alpha'^{(2)} = 0.03$		$\alpha^{(3)} = 0.34$ $\alpha'^{(3)} = 0.48$

Таблица 1. Продолжение

№	Проекция Ньюмена	Параметры	Проекция Ньюмена	Параметры	Проекция Ньюмена	Параметры
17		$\alpha^{(1)} = 0.00$ $\alpha'^{(1)} = 0.88$		$\alpha^{(2)} = 0.50$ $\alpha'^{(2)} = 0.06$		$\alpha^{(3)} = 0.50$ $\alpha'^{(3)} = 0.06$
18		$\alpha^{(1)} = 0.24$ $\alpha'^{(1)} = 0.33$		$\alpha^{(2)} = 0.24$ $\alpha'^{(2)} = 0.33$		$\alpha^{(3)} = 0.51$ $\alpha'^{(3)} = 0.33$
19		$\alpha^{(1)} = 0.01$ $\alpha'^{(1)} = 0.33$		$\alpha^{(2)} = 0.32$ $\alpha'^{(2)} = 0.33$		$\alpha^{(3)} = 0.67$ $\alpha'^{(3)} = 0.33$
20		$\alpha^{(1)} = 0.02$ $\alpha'^{(1)} = 0.33$		$\alpha^{(2)} = 0.02$ $\alpha'^{(2)} = 0.33$		$\alpha^{(3)} = 0.97$ $\alpha'^{(3)} = 0.33$
21		$\alpha^{(1)} = 0.01$ $\alpha'^{(1)} = 0.88$		$\alpha^{(2)} = 0.02$ $\alpha'^{(2)} = 0.06$		$\alpha^{(3)} = 0.97$ $\alpha'^{(3)} = 0.06$
22		$\alpha^{(1)} = 0.02$ $\alpha'^{(1)} = 0.33$		$\alpha^{(2)} = 0.02$ $\alpha'^{(2)} = 0.33$		$\alpha^{(3)} = 0.97$ $\alpha'^{(3)} = 0.33$
23		$\alpha^{(1)} = 0.01$ $\alpha'^{(1)} = 0.48$		$\alpha^{(2)} = 0.01$ $\alpha'^{(2)} = 0.48$		$\alpha^{(3)} = 0.98$ $\alpha'^{(3)} = 0.03$
24		$\alpha^{(1)} = 0.40$ $\alpha'^{(1)} = 0.33$		$\alpha^{(2)} = 0.19$ $\alpha'^{(2)} = 0.33$		$\alpha^{(3)} = 0.40$ $\alpha'^{(3)} = 0.33$

Таблица 1. Окончание

№	Проекция Ньюмена	Параметры	Проекция Ньюмена	Параметры	Проекция Ньюмена	Параметры
25		$\alpha^{(1)} = 0.50$ $\alpha^{(1)} = 0.33$		$\alpha^{(2)} = 0.01$ $\alpha^{(2)} = 0.33$		$\alpha^{(3)} = 0.50$ $\alpha^{(3)} = 0.33$
26		$\alpha^{(1)} = 0.50$ $\alpha^{(1)} = 0.06$		$\alpha^{(2)} = 0.00$ $\alpha^{(2)} = 0.88$		$\alpha^{(3)} = 0.50$ $\alpha^{(3)} = 0.06$

В (4) числа Cl...H с *транс*- и *гош*-расположением пар атомов у связи C-C также связаны между собой соотношениями

$$n_{\text{Cl-C-C-H}}^i = n_1 - 2m_2^i - n_2^i,$$

$$n_{\text{Cl-C-C-H}}^g = 2n_1 - 2m_2^g - n_2^g.$$

Таблица 2. Значения постоянных уравнений (2) и (5) для расчета энтальпий образования $\Delta_f H_{298.16 \text{ K, газ}}^\circ$ хлоралканов, в кДж/моль

Параметр и значение по (2)		Параметр и значение по (5)
при $M = 2$	при $M = 3$	при $M = 2$
$x_0 = -14.294$	$x_0 = -13.880$	$x_0 = -13.083$
$x_1 = 4.995$	$x_1 = 5.673$	$x_1 = 5.081$
$y_1 = -12.028$	$y_1 = -12.247$	$y_1 = -12.672$
$x_2 = 7.104$	$x_2 = 7.184$	$x_2^i = 8.539$
$y_2 = -1.132$	$y_2 = 0.202$	$x_2^g = 6.704$
	$x_3 = -5.894$	$y_2^i = -3.319$
	$y_3 = -1.259$	$y_2^g = 4.875$
		$z_2^g = 6.588$
Статистические характеристики, кДж/моль		
$N = 26$	$N = 26$	$N = 26$
$r = 0.9965$	$r = 0.9970$	$r = 0.9979$
$D = 8.76$	$D = 7.45$	$D = 5.27$
$D_A = 10.84$	$D_A = 10.19$	$D_A = 7.61$
$ \epsilon = 2.39$	$ \epsilon = 2.13$	$ \epsilon = 1.67$
$\epsilon_{\text{max}} = 7.22$	$\epsilon_{\text{max}} = 6.81$	$\epsilon_{\text{max}} = 6.01$

Обозначения: r – коэффициент корреляции, D – дисперсия, D_A – дисперсия адекватности, $|\epsilon|$ – среднее абсолютное отклонение, ϵ_{max} – максимальное отклонение в выборке (значения для хлорметана).

Учитывая, что $(\Delta k_2^i + \Delta k_2^g = 0)$ вместо (4) получим выражение

$$\begin{aligned} & \Delta_f H_{298.16 \text{ K, газ}}^\circ (\text{C}_n \text{Cl}_m \text{H}_{2n-m+2}) - \\ & - \Delta_f H_{298.16 \text{ K, газ}}^\circ (\text{C}_n \text{H}_{2n+2}) = \\ & = n_0 x_0 + m_1 y_1 + n_1 x_1 + m_2^i y_2^i + \\ & + m_2^g y_2^g + n_2^i x_2^i + n_2^g x_2^g + \Delta k_2^i z, \end{aligned} \quad (5)$$

где $z = z_2^g - z_2^i$. Формула (5) содержит 8 параметров.

Конформационный состав хлоралкана при расчете $\Delta_f H_{298}^\circ$ по (5) определялся с учетом разностей энтальпий различных конформеров

$$\alpha_k^{(l)} = \frac{\exp(-(\zeta_{k_{\text{xc}}}^{(l)} \Delta x + \zeta_{k_{\text{xx}}}^{(l)} \Delta y + \zeta_{k_{\text{cc}}}^{(l)} z)/RT)}{\sum_{i=1}^3 \exp(-(\zeta_{k_{\text{xc}}}^{(i)} \Delta x + \zeta_{k_{\text{xx}}}^{(i)} \Delta y + \zeta_{k_{\text{cc}}}^{(i)} z)/RT)} \quad (6)$$

Конформационный состав соответствующего алкана при расчете $\Delta_f H_{298}^\circ$ хлоралкана по (5) определялся по формуле

$$\alpha_k^{(l)} = \frac{\exp(-\zeta_{k_{\text{cc}}}^{(l)} z/RT)}{\sum_{i=1}^3 \exp(-\zeta_{k_{\text{cc}}}^{(i)} z/RT)} \quad (7)$$

где $\zeta_{k_{\text{xc}}}^{(l)}$, $\zeta_{k_{\text{xx}}}^{(l)}$ и $\zeta_{k_{\text{cc}}}^{(l)}$ – числа *гош*-взаимодействий Cl...C, Cl...Cl и C...C соответственно у k -й C-C-связи хлоралкана.

Таблица 3. Экспериментальные [1, 2] и рассчитанные по (2), (5) и [5] значения стандартных энтальпий образования хлоралканов, кДж/моль

Соединение	$-\Delta_f H_{298.16\text{ K, газ}}^{\circ}$ [1, 2]	$-\Delta_f H_{298.16\text{ K, газ}}^{\circ}$ (2)	Δ	t	$-\Delta_f H_{298.16\text{ K, газ}}^{\circ}$ (2)	Δ	t	$-\Delta_f H_{298.16\text{ K, газ}}^{\circ}$ (5)	Δ	t	Δ [5]
		$M=2$	$M=2$	$M=2$	$M=2$	$M=3$	$M=2$	$M=2$	$M=2$	$M=2$	
Хлорметан	81.92	89.14	7.22	7.21	88.73	6.81	7.05	87.93	6.01	6.17	5.23
Дихлорметан	95.23	97.44	2.21	7.52	96.94	1.71	7.16	95.94	0.71	6.45	-0.17
Трихлорметан	102.68	99.75	-2.93	7.68	99.47	-3.21	7.03	98.86	-3.82	6.52	-4.10
Тетрахлорметан	95.65	96.05	0.41	8.76	96.33	0.68	6.64	96.70	1.05	7.54	1.97
Хлорэтан	112.26	111.00	-1.25	7.02	110.81	-1.45	6.88	110.43	-1.82	5.98	-2.43
1,1-Дихлорэтан	129.91	131.33	1.42	7.16	131.26	1.35	6.83	131.11	1.20	6.10	0.63
1,2-Дихлорэтан	129.70	130.22	0.52	7.43	129.75	0.05	7.08	129.13	-0.57	6.33	0.67
1,1,1-Трихлорэтан	146.36	145.66	-0.70	7.74	146.04	-0.32	6.51	146.70	0.35	6.61	0.46
1,1,2-Трихлорэтан	138.49	143.44	4.95	7.40	143.02	4.53	7.03	142.56	4.07	6.33	2.01
1,1,1,2-Тетрахлорэтан	154.39	150.67	-3.72	7.26	150.62	-3.77	6.73	150.51	-3.88	6.19	0.63
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	152.72	149.56	-3.15	7.52	149.10	-3.61	6.99	148.53	-4.18	6.40	0.63
Пентахлорэтан	149.79	149.68	-0.10	7.67	149.52	-0.27	6.69	149.24	-0.55	6.57	-2.38
Гексахлорэтан	141.42	142.70	1.28	8.85	142.74	1.32	6.38	142.88	1.46	7.52	0.88
2-Хлорпропан	146.44	142.24	-4.20	7.10	142.26	-4.18	6.71	142.32	-4.12	6.05	-4.64
1-Хлорпропан	132.51	131.34	-1.16	7.03	129.81	-2.69	6.79	132.40	-0.10	6.07	-0.67
2,2-Дихлорпропан	175.73	174.60	-1.13	7.86	174.96	-0.76	6.47	175.66	-0.07	6.77	-0.42
1,2-Дихлорпропан	165.69	162.59	-3.10	7.14	161.00	-4.68	6.82	164.23	-1.45	6.32	-0.88
1,3-Дихлорпропан	161.50	158.80	-2.70	7.54	161.63	0.13	6.66	160.92	-0.59	6.92	0.00
1,2,3-Трихлорпропан	185.77	182.94	-2.83	7.63	185.64	-0.13	6.70	186.15	0.38	7.70	0.08
1,2,2,3-Тетрахлорпропан	208.66	201.09	-7.57	7.89	203.97	2.88	6.48	206.31	2.74	12.60	
1,1,1,3-Тетрахлорпропан	183.26	195.72	12.46	10.49	208.25	12.53	5.53	187.99	-20.66	13.37	
2-Хлор-2-метилпропан	159.41	185.98	26.57	7.45	186.22	2.96	6.53	186.70	3.44	6.39	2.01
1-Хлор-2-метилпропан	161.50	164.19	2.69	7.66	161.32	1.91	6.69	159.65	0.24	8.14	-0.42
2-Хлорбутан	161.50	166.56	5.06	7.11	165.25	3.75	6.61	162.32	0.81	7.36	
1-Хлорбутан	154.64	154.53	-0.11	7.03	154.26	-0.38	6.71	155.59	0.95	6.09	-0.50
2,2-Дихлорбутан		200.05		8.32	197.75		6.27	191.18		9.01	
1,2-Дихлорбутан		186.91		7.53	185.25		6.65	184.23		7.95	
1,1-Дихлорбутан		175.99		7.69	175.78		6.48	171.80		8.19	
1,3-Дихлорбутан		194.02		7.55	198.33		6.40	190.83		7.67	
1,4-Дихлорбутан		181.99		7.54	181.45		6.74	184.11		6.92	
2-Хлор-2-метилбутан	202.51	205.69	3.19	7.45	204.60	2.09	6.43	201.41	-1.09	6.99	1.42
2-Хлорпентан	187.44	186.34	-1.10	7.11	186.29	-1.15	6.53	182.10	-5.35	7.36	
1-Хлор-3-метилбутан	180.33	181.63	1.30	7.03	182.62	2.29	6.64	182.69	2.36	6.09	2.13
1-Хлорпентан	175.18	174.31	-0.87	7.03	174.04	-1.14	6.71	175.37	0.19	6.09	-0.75
1,4-Дихлорпентан		213.80		7.55	213.48		6.57	210.61		7.67	
1,2-Дихлорпентан		206.69		7.53	206.29		6.57	204.01		7.95	
1,2-Дихлоргексан		226.86		7.53	226.46		6.57	224.18		7.95	
1-Хлороктан	238.86	236.06	-2.80	7.03	235.79	-3.07	6.71	237.12	-1.74	6.09	0.46
1-Хлордекан		277.11		7.03	276.84		6.71	278.17		6.09	

Для нахождения минимума дисперсии мы варьировали параметры $\Delta x = x_2^g - x_2^l$, $\Delta y = y_2^g - y_2^l$ и z , отвечающие за конформационный состав в (6) и (7), а остальные параметры схемы (5) определялись методом наименьших квадратов. Доли различных кофрмеров $\alpha_k^{(l)}$, найденные по (6) и (7) с использованием полученных Δx , Δy и z , приведены в табл. 1. Значения параметров (в кДж/моль) уравнений (2) и (5) для расчета энтальпий образования $\Delta_f H_{298.16 \text{ К, газ}}^\circ$ хлоралканов с учетом их конформационного состава и статистические характеристики результатов расчета приведены в табл. 2.

Если коэффициенты (n) схемы (5) считать постоянными², то прогнозируемые значения энтальпий $\Delta_f H_{298.16 \text{ К, газ}}^\circ$ хлоралканов несмещенно оцениваются схемой (5), а дисперсия оценки – формулой

$$D_i = D_A [1 + \mathbf{n}_x \times (\mathbf{A}^T \times \mathbf{A})^{-1} \times \mathbf{n}^T], \quad (8)$$

где \mathbf{n}_x – вектор, состоящий из коэффициентов (n) схемы (5) для рассматриваемого хлоралкана; \mathbf{A} – матрица коэффициентов (n) схемы (5) только для тех хлоралканов, для которых значения свойства P найдены экспериментально, а

$$D_A = \frac{1}{N-m} \sum_{i=1}^N \Delta P_i^2, \quad (9)$$

где $\sum_{i=1}^N \Delta P_i^2 = \sum_{i=1}^N (P_i^{\text{опыт}} - P_i^{\text{расчет}})^2$ – сумма квадратов отклонений, N – число экспериментальных (реперных) данных для свойства P хлоралканов, m – число параметров схемы (5). Все опытные данные предполагаются равноточными и независимыми. Для нахождения 95%-ого дове-

² Здесь при расчете $\Delta_f H_{298.16 \text{ К, газ}}^\circ$ хлоралканов коэффициенты (n) зависят от параметров (x) – эффективных вкладов схемы. Коэффициенты (n) можно считать постоянными в небольшом интервале, если $|dn/dx| \ll 1$.

рительного интервала t среднеквадратическое отклонение ($D_i^{1/2}$) надо умножить на коэффициент Стьюдента.

В табл. 3 приведены экспериментальные [1, 2] и рассчитанные значения $\Delta_f H_{298.16 \text{ К, газ}}^\circ$ хлоралканов по (2) при $M = 2, 3$, а также по (5) при $M = 2$. Там же приведен 95% доверительный интервал t . Как видно из табл. 2 и 3, погрешности $\Delta = \Delta_f H_{\text{опыт}}^\circ - \Delta_f H_{\text{расчет}}^\circ$ расчета по восьмиконстантной схеме (5) находятся в пределах экспериментальной точности и составляют $|\varepsilon| = 1.67$ кДж/моль, $\sigma^2 = 5.27$ кДж²/моль².

Для данной выборки из 26 опытных величин $\Delta_f H_{298.16 \text{ К, газ}}^\circ$ хлоралканов при расчете по (5) для $M = 3$ повышение точности оказалось несущественным.

Сравнение расчетов по (2) при $M = 2$ и по (3) при $M = 2$ показывает, что введение в расчетную схему параметров, учитывающих конформационный состав молекул позволяет с достаточной точностью проводить расчеты свойств для смеси конформационных изомеров хлоралканов. Кроме того, полученные величины для мольных долей α_k позволяют рассчитать свойства для отдельных конформеров хлоралкана, например, оценить разность энергий поворотных изомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cox J.D., Pilcher G. *Thermochemistry of organic and organometallic compounds*. London, N.Y.: Acad. Press, 1970. Ch 7. 553 p.
2. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. *Химическая термодинамика органических соединений*. М.: Мир, 1971. 807 с.
3. Смоленский Е.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 2. С. 373.
4. Смоленский Е.А., Кочарова Л.В. // Там же. 1978. Т. 239. № 1. С. 135.
5. Смоленский Е.А., Кочарова Л.В. // Там же. 1982. Т. 264. № 1. С. 112.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.138.2:547.565.2:541.8

ОДНОЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В РЯДУ
КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНОВ И ИХ АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ В СИСТЕМЕ АОТ–ДЕКАН–ВОДА

© 2003 г. И. С. Рыжкина, В. В. Янилкин, В. И. Морозов, Л. А. Кудрявцева, А. И. Коновалов

Российская академия наук, Казанский научный центр,
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань

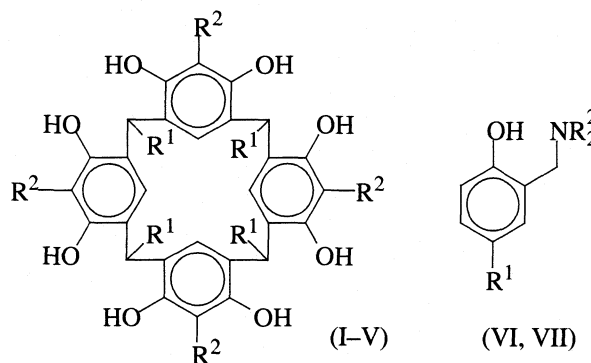
Поступила в редакцию 29.04.2002 г.

Показано, что в обращенной мицеллярной системе бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия–декан–вода после порога перколяции гидрофобизированные аминометилированные каликс[4]резорцинарены претерпевают обратимое одноэлектронное окисление с образованием стабильного феноксильного радикала. Установлено, что в этой системе протекает и фотоиндуцированное окисление кислородом воздуха каликс[4]резорцинаренов в присутствии аминов и аминометилированных каликс[4]резорцинаренов.

Обращенные мицеллярные системы на основе анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ) широко используются как модельные для изучения влияния организованных сред на основные биохимические процессы [1], а также как эффективная среда для аэробного фотоиндуцированного окисления органических веществ [2, 3]. В последнее время большой интерес вызывают макроциклические фенолы – каликсарены [4], которые могут служить как эндо-, так и экзорцепторами [5], а также моделями активных центров ферментов [6]. Каликс[4]резорцинарены в присутствии аминов и аминометилированные каликс[4]резорцинарены (АМК) в молекулярных растворах (ДМФА, изопропанол) претерпевают обратимое одноэлектронное электрохимическое окисление с образованием каликс[4]резорциновых радикалов феноксильного типа [7]. Это позволяет рассматривать каликс[4]резорцинарены в качестве медиаторов – переносчиков электронов в процессах окисления органических субстратов. Так как мицеллярные системы могут катализировать различные химические реакции, в том числе и процессы электронного переноса [8], то представляется интересным изучение возможности использования каликсаренов в качестве медиаторов в мицеллярных растворах.

Цель настоящей работы – исследование электрохимического и фотоиндуцированного химического окисления АМК (I–V) и их структурных единиц – 2-диалкиламинометилфенолов (VI, VII)

в обращенной мицеллярной системе АОТ–декан–вода (система 1).



I: $R^1 = C_9H_{19}$, $R^2 = H$; II: $R^1 = C_{11}H_{23}$, $R^2 = H$; III: $R^1 = C_{11}H_{23}$, $R^2 = CH_2N(C_2H_5)_2$; IV: $R^1 = C_9H_{19}$, $R^2 = CH_2N(CH_3)_2$; V: $R^1 = CH_3$, $R^2 = CH_2NC_5H_{10}$; VI: $R^1 = C_9H_{19}$, $R^2 = CH_3$; VII: $R^1 = H$, $R^2 = C_2H_5$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I, II синтезировали по методике [9], III–V – по методике [10], VI, VII – по методике [11]. АОТ (“Sigma”) использовали без предварительной очистки, фоновую соль Et_4NBF_4 (0.1 моль/л) очищали перекристаллизацией из ацетонитрила. Обращенные мицеллярные системы готовили по описанной ранее методике [7] при фиксированных параметрах $Z = [декан]/[АОТ] = 10.9$ и $W = [H_2O]/[АОТ] = 15.1$. Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью потенциостата ПИ-50-1 на двухкоординатном самописце Н 307/2. Скорость развертки потенциала составляла 100 мВ/с. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный дисковый электрод диаметром 2 мм, впрессованный во фторопласт. Электрод сравне-

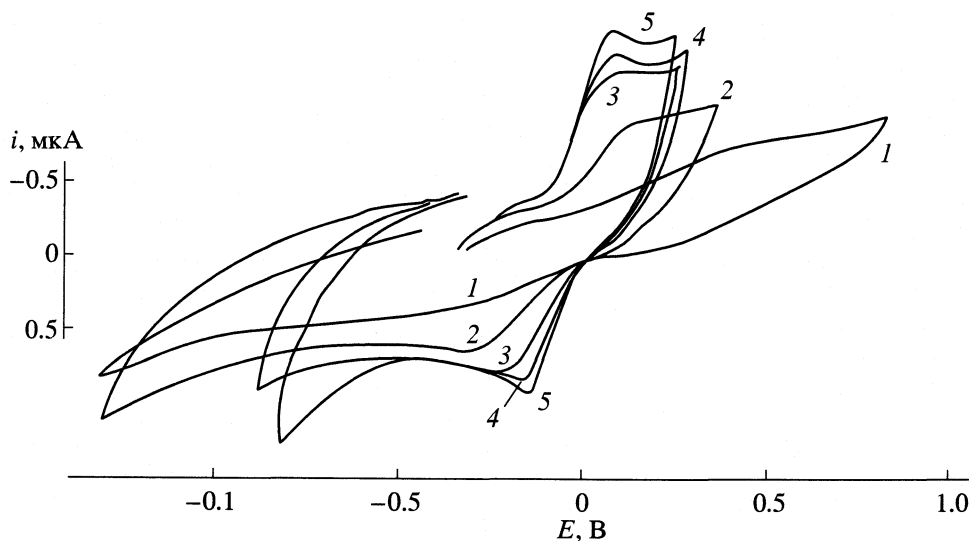


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы 2.5×10^{-3} моль/л раствора каликс[4]резорцинарена III в системе 1 на стеклоуглеродном электроде при различных температурах: 1 – 22, 2 – 26, 3 – 32, 4 – 36, 5 – 42°C. Скорость развертки потенциала $v = 100$ мВ/с.

ния – серебряный электрод Ag/AgNO_3 (0.01 моль/л) в MeCN , имеющий потенциал +0.3 В относительно насыщенного каломельного электрода. Растворенный кислород удаляли током аргона или азота. Исследования методом ЭПР с электрохи-

мической генерацией активных частиц проводили на установке, совмещающей ЭПР-спектрометр SE/X 2544 “Radiopan”, потенциостат и электрохимическую ячейку. Рабочим электродом служила платиновая пластина, вспомогательным – платиновая проволока, электродом сравнения – серебряная проволока. Растворы деаэрировали методом трехкратного повторения цикла замораживания–вакуумирования–размораживания.

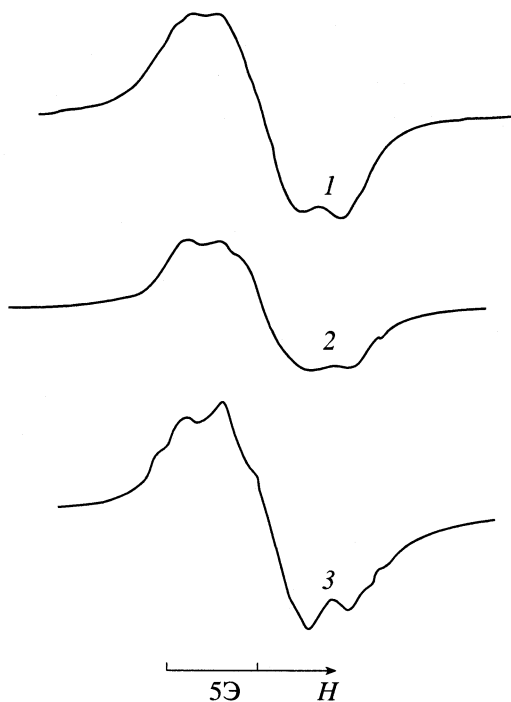


Рис. 2. Спектры ЭПР феноксильного радикала, генерированного электрохимическим окислением 2.5×10^{-3} моль/л раствора каликс[4]резорцинарена III в системе 1 на стеклоуглеродном электроде при потенциалах первого пика окисления при различных температурах: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 50°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В системе 1 процесс электрохимического окисления зависит от природы субстратов (каликс[4]резорцинаренов), присутствия или отсутствия NaOH и температуры. В данной системе возможно изучение только гидрофобизированных АМК I–V, аналоги которых с $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ нерастворимы. Учитывая это, можно предположить, что взаимодействие каликс[4]резорцинаренов с мицеллами АОТ идет с формированием смешанных мицелл, включающих в себя АОТ, каликс[4]резорцинарен и воду.

При 17–21°C в системе 1 как в присутствии, так и в отсутствие NaOH для соединений I, III, VI пики окисления не регистрируются. На циклических вольтамперограммах (ЦВА) наблюдается лишь очень пологий подъем тока (рис. 1), обусловленный окислением субстратов, на что указывают данные, полученные ЭПР-методом. При электроокислении III в резонаторе ЭПР-спектрометра (потенциал +1.0 В) в интервале 10–21°C регистрируется ЭПР-спектр стабильного феноксильного радикала (рис. 2), интенсивность линий которого линейно возрастает во времени и достигает пре-

дельного значения в течение 30 мин электролиза. Известно [12], что система 1 в указанном интервале температур характеризуется низкой электропроводностью. Фоновая соль Et_4NBF_4 мало растворима в этой системе, ЦВА-кривые регистрировались без iR -компенсации, и поэтому такой характер кривых обусловлен омическим падением напряжения в цепи электрод сравнения – рабочий электрод.

В области температур 25–42°C в системе 1 наблюдается известное явление электрической перколяции, т.е. резкое возрастание электропроводности [12], вследствие чего удается зарегистрировать четкие пики окисления I, III, VI. При этом возрастают токи пиков, уменьшается их ширина и потенциалы пиков смещаются в сторону меньших значений (рис. 1, табл. 1). Кривые ЦВА похожи на полученные в растворе ДМФА/ Et_4NBF_4 (0.1 моль/л), но вкладом омической iR -составляющей несколько искажены даже при максимальной исследованной температуре. В отсутствие NaOH на ЦВА-кривых I и VI наблюдается один необратимый пик окисления, для III регистрируются два пика окисления. Первый пик обратим, а менее интенсивный второй пик – необратим. Значительное облегчение переноса первого электрона по сравнению с наблюдаемым в случае I ($\Delta E_p = 0.4$ В при 42°C) и обратимость процесса свидетельствуют об окислении при потенциалах первого пика цвиттер-ионов III с образованием стабильного феноксильного радикала, зарегистрированного методом ЭПР при электролизе в резонаторе ЭПР-спектрометра (рис. 2). Спектры радикалов, генерированных при 10 и 40°C, аналогичны, однако, в последнем случае спектр более разрешен. Сложный пятикомпонентный характер спектра радикала позволяет предположить, что основные константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) обусловлены взаимодействием с протонами метиленовых мостиков и резорцинового ядра $a_H \sim 1.5, 1.6$ и 3.3 Э.

Введение четырехкратного количества NaOH по отношению к субстратам практически не влияет на процесс окисления II и V, но значительно облегчает окисление I ($\Delta E_p = 0.70$ В). Это означает, что в изученной системе соединение I депротонируется с образованием фенолят-ионов, окисление которых и наблюдается при отрицательных потенциалах. В случае АМК III и VI отсутствие влияния добавок NaOH на величину потенциалов их окисления свидетельствует о том, что в системе 1 эти соединения аналогично [13] присутствуют в цвиттер-ионной форме. Заметим, что в интервале температур 25–42°C токи пиков окисления соединений I, III, VI в системе 1 того же порядка, что и в ДМФА [7]. В обеих средах ток пика определяется скоростью диффузии субстрата к поверхности электрода. Высокая электропроводность системы 1 после порога перколяции

Таблица 1. Характеристики пиков окисления каликс[4]резорцинаренов I, III и 2-диметиламинометил-4-изонилфенола (VI) на стеклоуглеродном электроде в системе АОТ–декан–вода после порога перколяции

$c \times 10^3$, моль/л	$c_{\text{NaOH}} \times 10^3$, моль/л	t , °C	E_p , В	$(E_p - E_{p2})$, мВ	$i_p \times 10^6$, А
I					
2.5	0	37	0.57	150	2.8
2.5	0	42	0.48	130	5.8
2.5	10	26	0.19	300	1.0
2.5	10	31	-0.04	170	1.8
2.5	10	36	-0.18	100	2.8
2.5	10	42	-0.21	80	3.5
VI					
2.0	0	31	0.76	270	6.2
2.0	0	36	0.57	170	7.0
2.0	0	42	0.51	130	8.5
2.0	2.0	29	1.26	470	4.5
2.0	2.0	35	0.82	260	7.2
2.0	2.0	42	0.65	180	9.0
III					
2.5	0	26	0.17	140	4.0
2.5	0	32	0.09	110	7.0
2.5	0	36	0.09	110	7.0
2.5	0	42	0.08	100	9.8
4.0	16	24	0.4	330	7.5
4.0	16	37	0.17	150	10.5

Примечание. Значения E_p приведены относительно Ag/AgNO_3 (0.01 моль/л) в MeCN . При температурах, меньших указанных, пик окисления плохо выражен.

объясняется формированием мицеллами каналов (кластеров), содержащих водную фазу, по которым и происходит перенос ионов между электродами [14]. Достаточно высокие токи окисления соединений I, III, VI свидетельствуют о том, что образование кластеров обеспечивает высокую скорость переноса электронов – либо за счет высокой скорости диффузии (скольжения) этих соединений вдоль каналов, либо за счет эстафетного (цепного) механизма передачи электрона подобно тому, как это происходит в ферментативных процессах тканевого окисления [15].

В табл. 2 представлены результаты влияния видимого и УФ-излучения на образование каликсареновых радикалов при окислении субстрата II в отсутствие и в присутствии пиперидина, АМК III и соединения VII кислородом воздуха в системе 1. Следует отметить, что для II и VII в присутствии кислорода и при облучении в видимой и УФ-области феноксильный радикал не регистрируется. В присутствии кислорода радикалы удалось зарегистрировать

Таблица 2. Влияние среды, кислорода воздуха и освещения на образование радикалов феноксильного типа (R) из субстратов II, III, VII ($c_S = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, 293 К)

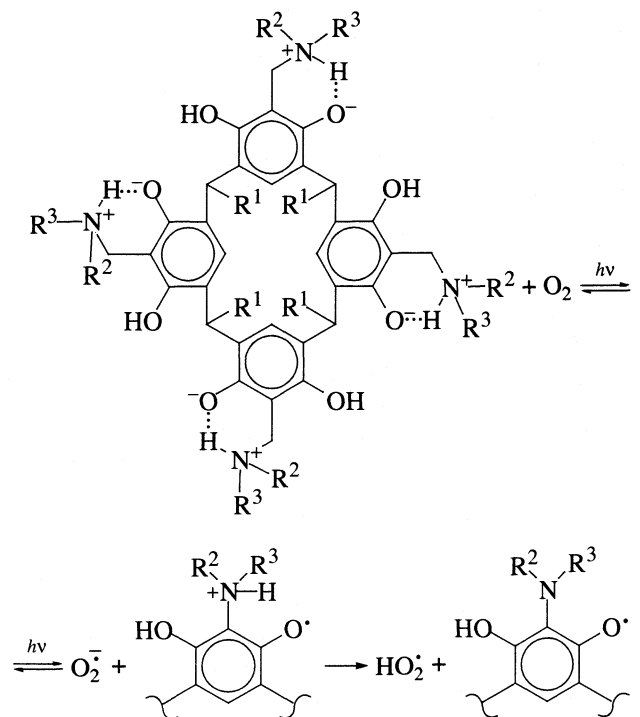
O ₂	hν	R
I		
-	-	-
+	-	-
+	+	-
-	+	-
II + пиперидин		
-	-	-
+	-	+
+	+	++
-	+	-
III		
-	-	-
+	-	-
+	+	+
-	+	-
III*		
-	-	-
+	-	-
-	+	-
+	+	+
VII		
-	-	-
+	-	-
-	+	-
+	+	-

* В ДМФА, в остальных случаях – в системе 1.

стрировать для II в присутствии четырехкратного количества пиперидина и для АМК III. Причем для соединения II, окисляющегося легче III, радикал регистрируется и в отсутствие освещения, которое приводит лишь к возрастанию концентрации радикалов. Для АМК III радикал появляется только при освещении, медленно исчезая в его отсутствие и снова возникая при повторном освещении. При тщательном удалении кислорода вакуумированием для II, III, VII в изученных средах в темноте, при облучении в видимой и УФ-областях парамагнитные продукты не образуются. Следовательно, в обращенной мицеллярной системе АОТ–декан–вода происходит фотоиндуцированный одноэлектронный перенос от каликс[4]резорцинаренов, внутри- или межмолекулярно активированных аминами, на молекулу кислорода. Аналогичный процесс с образованием радикала

наблюдается и в немицеллярной среде ДМФА (табл. 2).

Очевидно, в случае каликс[4]резорцинаренов среда в фотоиндуцированном электронном переносе играет второстепенную роль, а определяющим фактором является природа каликс[4]резорцинарена. Наблюдается полная аналогия между фотоиндуцированным электронным переносом с каликс[4]резорцинаренов и АМК на молекулу кислорода и одноэлектронным переносом в условиях электрохимического окисления: каликс[4]резорцинареновый радикал при фотоиндуцированном электронном переносе регистрируется именно для тех же соединений и в тех же условиях, что и при электрохимическом окислении. При этом в обоих случаях регистрируется один и тот же радикал с *g*-фактором, равным 2.0038 (рис. 2). Отличие заключается в акцепторе электронов, которым при электрохимическом окислении является электрод, а при фотоиндуцированном химическом окислении – растворенный молекулярный кислород. Необходимыми условиями протекания последнего процесса являются предшествующая координация каликс[4]резорцинарена с молекулой кислорода и необратимость суммарного процесса. Одноэлектронное окисление АМК III и каликс[4]резорцинарена II в присутствии аминов протекает обратимо и, следовательно, необратимость суммарного процесса обусловлена необратимыми последующими превращениями анион-радикалов кислорода $O_2^{\cdot-}$, которая достигается за счет протонирования и последующего восстановления в реакции с другими молекулами субстрата:



так как изменения происходят только в верхней части структурной формулы, то остальная часть ее не приводится после указанных превращений.

В заключение отметим, что электрохимическое и фотоиндуцированное окисление кислородом АМК в обращенных мицеллярных системах, как и в немиецеллярных средах, протекает обратимо с переносом одного электрона с образованием достаточно стабильных каликс[4]резорциновых радикалов. Эти результаты свидетельствуют о возможности использования АМК в качестве переносчиков электронов в мицеллярных системах при электрохимическом и фотоиндуцированном химическом окислении органических субстратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32119).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела. М.: Мир, 1980. 597 с.
2. *Gehlen M.H., De Schryver F.C.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 1. P. 199–221.
3. *Borsarelli C., Durantini E., Garcia N.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1996. P. 2009.
4. *Cram J., Cram J.M.* Container molecules and their guests. Monographs in Supramolecular Chemistry. University of Birmingham. UK, 1994. P. 192.
5. Calixarenes: a versalite class of macrocyclic compounds/Ed by J. Vicens, V. Bohmer. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1990. 259 p.
6. *Molenveld R., Kapsabelis S., Embersen J.F.J., Reinhoudt D.N.* // J. Amer. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 2948.
7. *Янилкин В.В., Рыжкина И.С., Морозов В.И. и др.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 3. С. 409.
8. *Rusling J.F., Shi C.-N., Gosser D.K., Shukla S.S.* // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 240. P. 201.
9. *Tunstad L.M., Tucker J.A., Dalcanale E. et al.* // J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 1305.
10. *Matsuskita Y., Matsui T.* // Tetrahedron Lett. 1993. V. 34. P. 7433.
11. *Reichert B.* Die Mannich Reaction. Berlin: Springer-Verlag, 1959. 192 S.
12. *Захарова Л.Я., Валеева Ф.Г., Кудрявцева Л.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2266.
13. *Рыжкина И.С., Кудрявцева Л.А., Мустафина А.Р. и др.* // Там же. 1999. № 3. С. 456.
14. *Feldman Y., Kozlovich N., Nir I. et al.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 3745.
15. *Хьюз М.* Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир, 1983. 414 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ РОСТА
ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
НА ПОЛИЕНОВЫХ КОЛЬЦАХ

© 2003 г. Н. Г. Лебедев*, И. В. Запороцкова*, Л. А. Чернозатонский**

*Волгоградский государственный университет

E-mail: nikolay.lebedev@volsu.ru

**Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

E-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 08.05.2002 г.

Представлены результаты квантово-механических MNDO-расчетов моделей роста однослойных нехиральных углеродных нанотрубок из полиеновых колец *цис*- и *транс*-типов. Рассмотрены несколько способов роста нанотрубок: путем абсорбции на кольце димеров, тримеров или их смешанного набора. При сравнении полученных характеристик, в частности суммарных энергий последовательной абсорбции, сделан ряд выводов о возможности роста циклических нанотрубок типов (n, n) и $(n, 0)$ из полиеновых колец путем более вероятной абсорбции димеров углерода.

Начиная с 1991 г., нанотубулярные формы углерода – замкнутые поверхностные структуры, обладающие рядом специфических свойств, которые позволяют использовать их как интересные своеобразные физические и химические системы, – представляют предмет интенсивных теоретических и практических исследований ввиду предполагаемого широчайшего применения их во многих областях в качестве разнообразных устройств и конструктивных элементов для нанотехнологий недалекого будущего, перечень которых постоянно растет [1, 2].

Одной из важнейших задач теории, описывающей свойства нанотубулярных структур, является разработка корректных моделей их образования и роста. Механизмы зарождения и формирования цилиндрических тубуленов чрезвычайно интересны и обсуждаются во многих работах ([3, 4], а также обзоры [1, 2]). Однако выводы большинства исследований объединяют кинетику роста структуры в рамках выбранной процедуры и условий получения тубуленов, поэтому их нельзя считать универсальными.

Большое количество факторов, влияющих на процесс формирования нанотрубок, и разнообразие получаемых тубулярных структур привело к возникновению широкого набора моделей, описывающих механизм роста нанотубуленов. Все предлагаемые модели берут за основу определенный признак получающейся нанотубулярной структуры. Например, они могут быть ориентированы на конструирование конкретной (одно- или многослойной) структуры, учитывать определенный тип зародыша нанотрубки (полусфера фуллерена, полиеновое кольцо, наноостровок на поверх-

ности кристаллита-основы, частица катализатора и др.), воспроизводить выбранный процесс роста (с открытого конца тубулена или путем “встраивания” атомов в стенку трубы; рост открытого или замкнутого тубулена), описывать способ прекращения роста нанотрубок и т.д. Ряд моделей достаточно подробно описан в обзорах [1, 2].

ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА РОСТА
НАНОТУБУЛЕНОВ ТИПА “ZIG-ZAG”

В работах [5, 6] предложен механизм роста однослойных цилиндрических углеродных нанотрубок, опирающихся на полиеновые кольца, которые были обнаружены при лазерной абляции графита. При этом для частиц C_n при $10 \leq n \leq 40$ наиболее характерны кольцевые структуры, а при $n > 40$ – сфероидальные (рис. 1) [1]. На первой стадии плоское углеродное кольцо (рис. 2) в присутствии катализатора (например, карбида кобальта Co_mC_n) в плазме испытывает искажения *транс*- или *цис*-типа (рис. 3). А затем в процессе присоединения (краевой абсорбции) атомов углерода (C), димеров (C_2) или тримеров (C_3) данные формы колец генерируют разнообразный спектр цилиндрических наноструктур (рис. 4, 5).

Можно предположить, что в процессе абляции графита образуются искаженные полиеновые кольца, “скрученные” двумя способами. Первый вариант (цилиндрический) предполагает, что излом *цис*- и *транс*-форм кольца происходит по вертикальной плоскости, проходящей через ближайшие узлы, в которых находятся атомы углерода (рис. 3а, 3б). Во втором случае (призматиче-

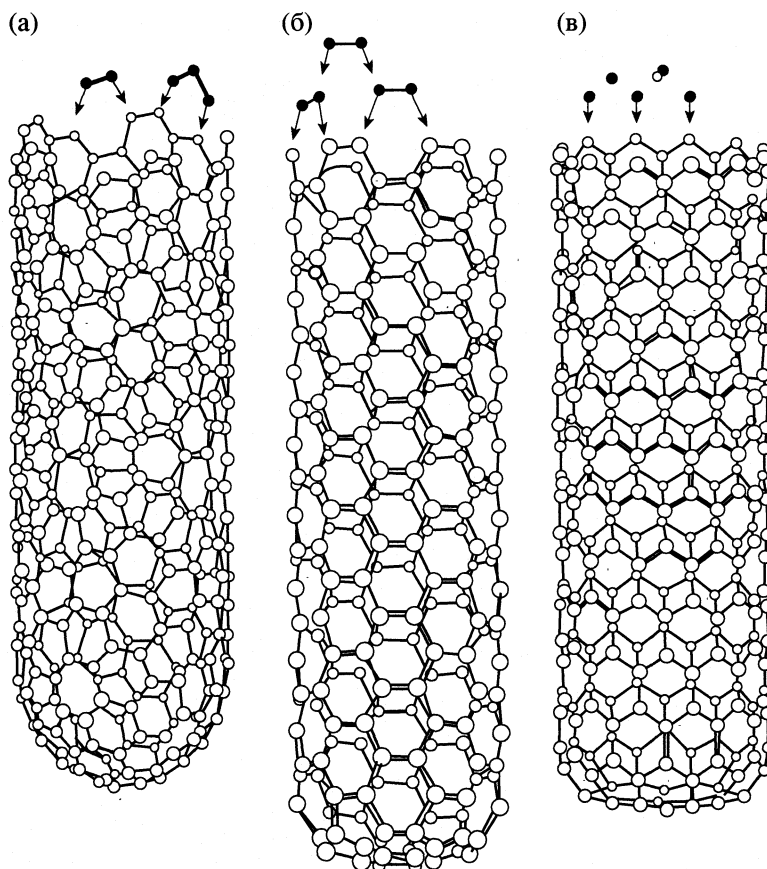


Рис. 1. Возможные способы роста углеродных наноструктур с открытого конца путем абсорбции димеров C_2 и тримеров C_3 [1]: а – абсорбция димера C_2 на наиболее активной связи хирального тубулена, приводящая к появлению одного гексагона (показана также возможная абсорбция тримера C_3); б – абсорбция димера C_2 на открытом конце тубулена типа “arm-chair”; в – абсорбция тримера C_3 на открытом конце тубулена типа “zig-zag” и последующая абсорбция димера C_2 .

ский) линия излома проходит через атомы, участвующие в связи двух соседних предполагаемых в процессе дальнейшего роста углеродных гексагонов (рис. 3в, 3г).

В работе приведены результаты MNDO-расчетов [7, 8] электронного строения и энергетических характеристик роста открытого тубулена типа (6, 0), опирающегося на полиеновые кольца *транс*-типа, “скрученные” описанными способами (варианты 1 и 2). Изначально углеродное кольцо включало 12 атомов углерода. По окружности система была геометрически замкнута. Все параметры *транс*-кольца, являющегося прекурсором роста нанотрубки, оптимизировались. Межатомные расстояния оказались равными 1.4 Å.

Исследовались несколько способов получения первых двух рядов гексагонов растущей в процессе краевой абсорбции нанотрубки (6, 0):

1) путем последовательной абсорбции на полиеновом кольце восьми тримеров углерода (nC_3 , $n = 8$) (рис. 6);

2) путем последовательной абсорбции на полиеновом кольце 12 димеров углерода (nC_2 , $n = 12$) (рис. 7);

3) путем последовательной абсорбции на полиеновом кольце 24 атомов C;

4) путем последовательной абсорбции на полиеновом кольце удвоенного смешанного набора

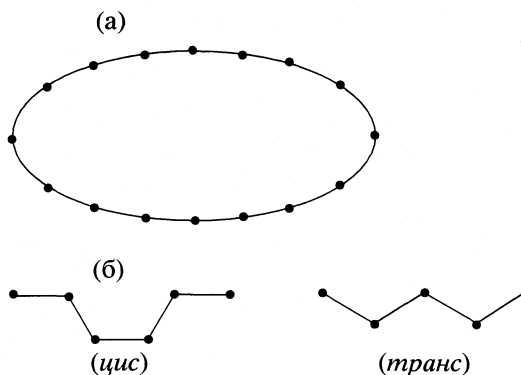


Рис. 2. Модель полиенового кольца (а) и его возможные искажения (б).

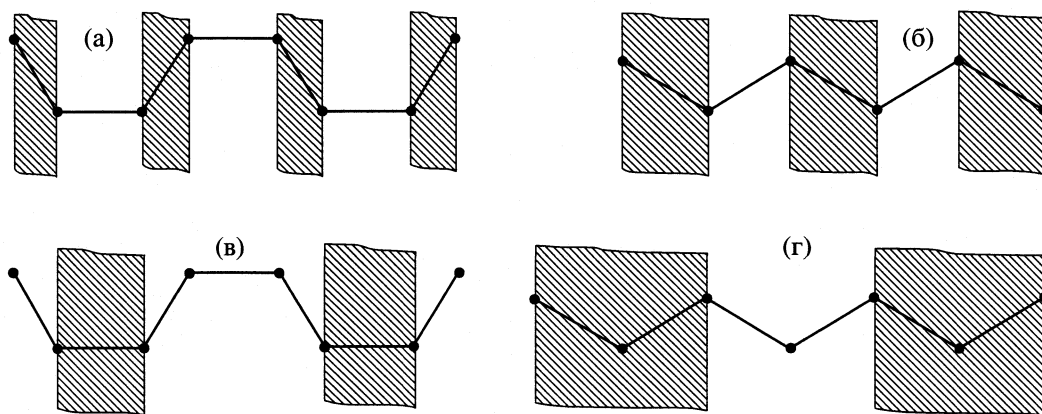


Рис 3. Фрагмент полиеновых колец цилиндрических (а, б) и призматических (в, г) нанотрубок; а, в – *цис*-, б, г – *транс*-формы.

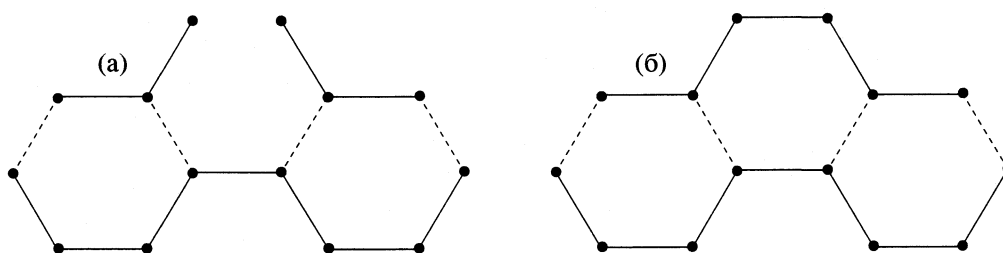


Рис 4. Способы образования двух первых слоев гексагонов нанотрубок *цис*-формы путем присоединения тримеров C_3 (а) и димеров C_2 (б).

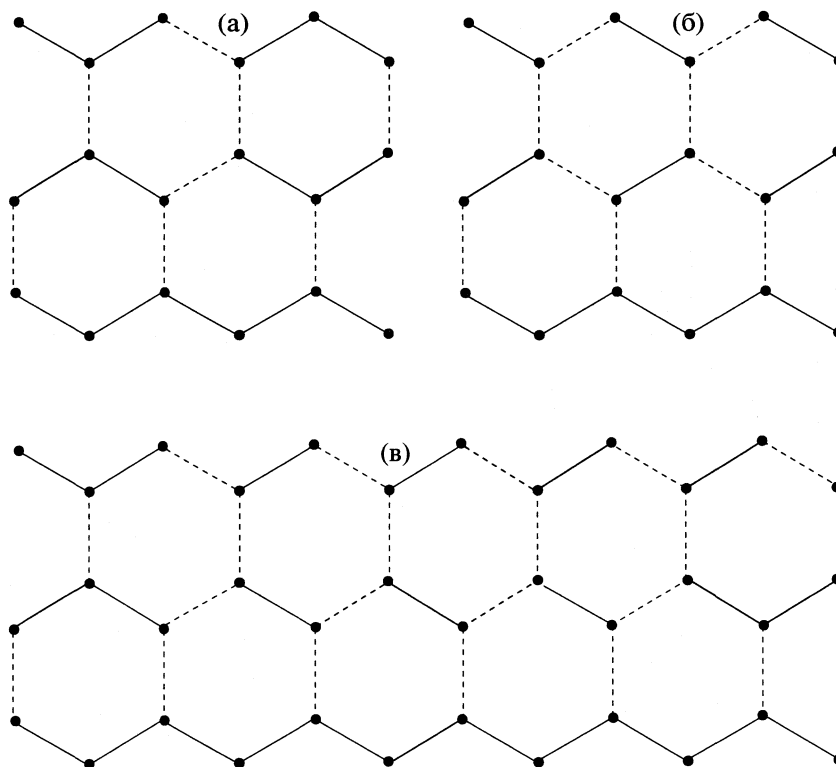


Рис 5. Способы образования двух первых слоев гексагонов нанотрубок *транс*-формы типа (6, 0) путем присоединения тримеров C_3 (а), димеров C_2 (б) и набора $2(C_3 + 4C_2 + C)$ (в).

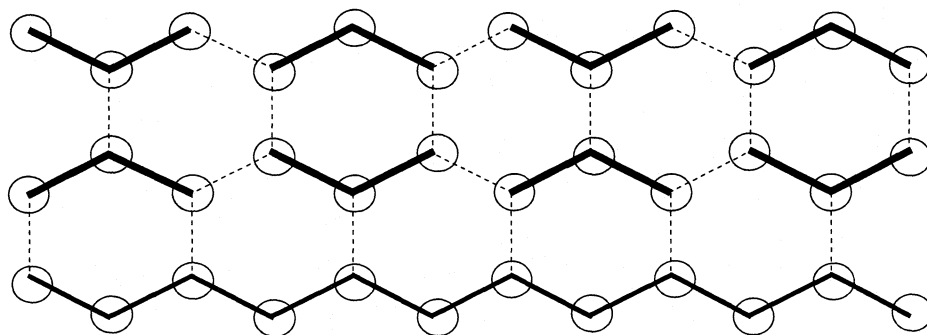


Рис. 6. Абсорбция на полиеновом кольце восьми тримеров углерода.

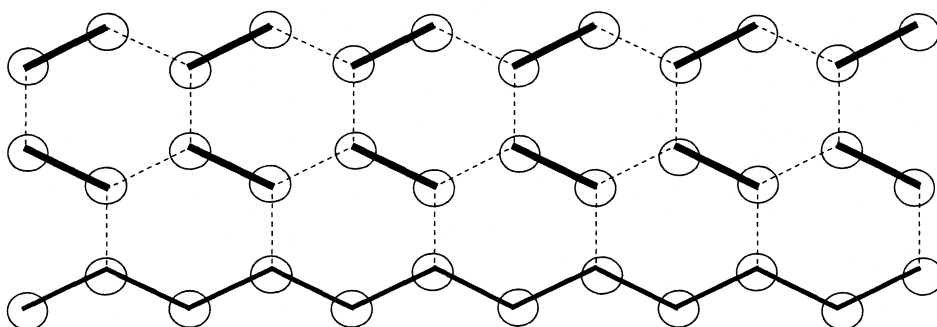


Рис. 7. Абсорбция на полиеновом кольце 12 димеров углерода.

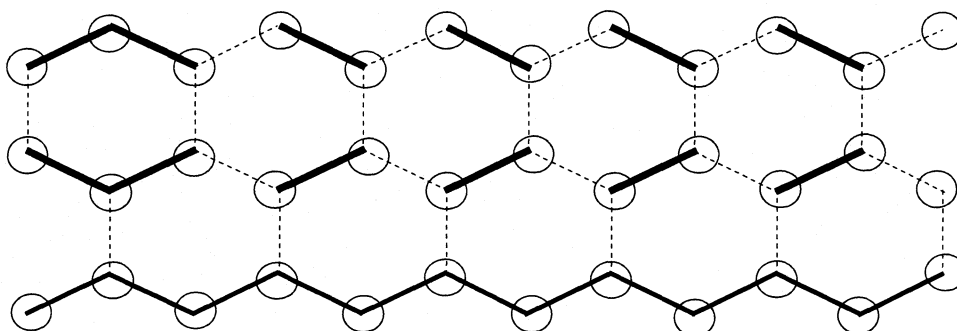


Рис. 8. Абсорбция на полиеновом кольце удвоенного смешанного набора “тример + 4димера + 1 атом углерода” ($C_3 + 4C_2 + C$).

“тример + 4 димера + 1 атом углерода” ($C_3 + 4C_2 + C$), необходимого для завершения каждого гексагонального ряда (рис. 8).

Энергии абсорбции, вычисленные последовательно (пошагово по мере выстраивания нанотрубки) для каждого из перечисленных способов представлены в табл. 1–4. Сравнения суммарных энергий каждого варианта абсорбции обнаружили, что для роста нанотрубок (6, 0) из полиенового кольца *транс*-типа энергетически выгоднее последовательное присоединение в первую очередь, $24C$, а во вторую очередь – $12C_2$, по сравнению с абсорбцией восьми C_3 или удвоенного набо-

ра $C_3 + 4C_2 + C$. Этот результат вполне реален, объясним и ожидаем. Естественно, что факт образования атомарного углерода или углеродных димеров в процессе испарения графита более вероятен по сравнению с образованием более сложных структур, а сами эти структурные единицы более стабильны.

Тем не менее, отметим, что, несмотря на наши теоретические заключения относительно приоритета атомарной абсорбции ($24C$) на полиеновом кольце, данный вариант следует исключить из рассмотрения. Дело в том, что, как указывалось в работе [2], нанотрубки зарождаются и растут

Таблица 1. Энергии (эВ) последовательной адсорбции nC_3 на полиеновых кольцах *транс*- и *цис*-типа вариантов 1 и 2

Вариант	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$E_{\text{сум}}^{\text{аб}}$
<i>транс</i>									
1	3.1	5.9	7.6	8.7	7.0	9.5	10.8	11.5	64.1
2	2.6	3.2	5.7	5.8	4.8	10.3	7.6	8.8	48.8
<i>цис</i>									
1	5.9	6.2	7.9	6.2	10.9	6.3	5.9	5.9	55.0
2	8.6	9.9	5.9	5.4	7.5	12.1	5.4	13.0	67.7

Таблица 2. Энергии (эВ) последовательной адсорбции nC_2 на полиеновых кольцах *транс*- и *цис*-типа вариантов 1 и 2

Вариант	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$	$n = 10$	$n = 11$	$n = 12$	$E_{\text{сум}}^{\text{аб}}$
<i>транс</i>													
1	4.7	8.5	8.3	8.7	8.3	11.7	7.1	11.0	11.1	10.6	10.4	13.3	113.5
2	3.3	8.3	6.5	6.9	7.5	9.5	6.7	9.6	10.3	9.0	10.7	10.0	98.4
<i>цис</i>													
1	9.0	5.8	7.4	7.1	6.9	4.5	13.0	9.8	15.4	6.0	10.2	6.7	101.7
2	12.0	5.6	11.2	5.8	9.7	6.1	12.1	10.1	11.8	12.6	13.2	3.9	114.1

Таблица 3. Энергии (эВ) последовательной адсорбции nC на полиеновых кольцах *транс*- и *цис*-типа вариантов 1 и 2

n	1	2	1	2	n	1	2	1	2
<i>транс</i>		<i>цис</i>		<i>транс</i>		<i>цис</i>			
1	5.5	4.8	4.7	6.5	13	7.6	8.0	9.0	9.2
2	5.8	4.3	11.9	9.4	14	5.9	5.5	5.8	8.2
3	7.9	9.6	3.9	6.0	15	6.4	9.5	7.4	7.7
4	7.2	6.1	6.1	9.5	16	11.1	7.8	7.1	9.4
5	8.5	6.8	6.0	5.9	17	10.2	7.3	6.9	7.7
6	6.4	6.3	9.6	1.9	18	7.5	9.3	4.5	17.9
7	8.4	8.1	5.2	8.9	19	9.9	8.7	13.0	35.1
8	6.8	5.4	8.0	22.6	20	7.3	7.5	9.8	6.8
9	8.5	8.5	5.7	3.1	21	9.7	9.8	15.4	9.9
10	6.5	5.6	8.5	19.8	22	7.1	7.1	6.0	8.6
11	8.0	7.5	3.7	33.5	23	10.0	5.9	10.2	7.5
12	10.3	8.6	8.7	0.5	24	10.5	9.7	6.7	7.2

Примечание. Значения $E_{\text{сум}}^{\text{аб}} = 192.9$ и 177.7 эВ для вариантов 1 и 2 в случае *транс*-типа, 153.6 и 168.8 эВ – в случае *цис*-типа соответственно.

при довольно высоких температурах (~3000 К). Однако, для того чтобы в таком эксперименте углерод, испаряясь с поверхности графитовых электродов, оставался несвязанным (атомарным), необходимы более высокие температуры, которые уже будут оказывать разрушающее действие на пока еще нестабильную структуру растущей нанотрубки. Это приведет к тому, что нанотрубки

будет постоянно разрушаться под воздействием столь больших температур, и процесс такого роста будет очень маловероятен.

Следующий важный результат, обнаруженный в процессе сравнения суммарных энергий адсорбции углеродных соединений на полиеновом кольце *транс*-типа, привел к заключению, что энергетически выгоднее достраивать кольцо ва-

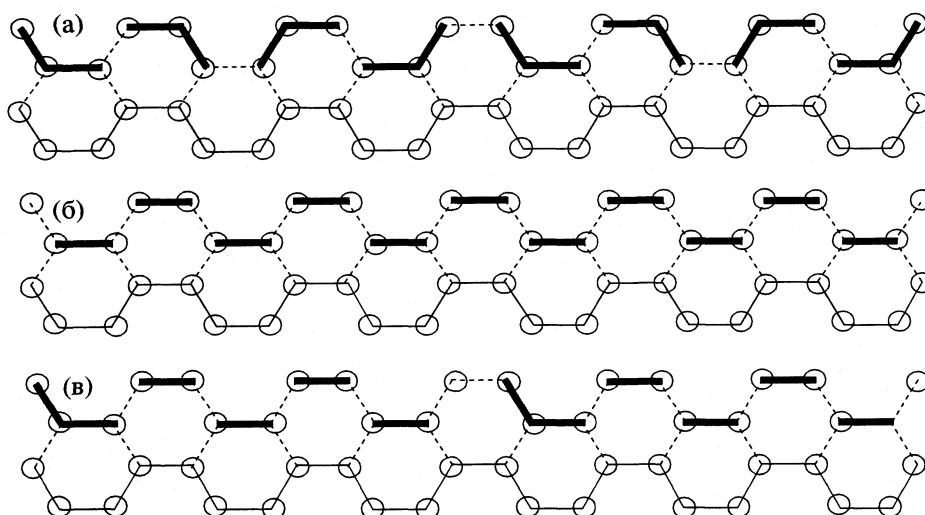


Рис. 9. Абсорбция на полиеновом *цис*-кольце 8C (а), 12C₂ (б) и удвоенного смешанного набора C₃ + 4C₂ + C (в).

рианта 1. В результате этого будет формироваться цилиндрический тубулен.

В процессе анализа результатов расчетов изучалось распределение зарядов на атомах углерода базовой и растущих структур. Было обнаружено, что внесение “лишних” (абсорбирующихся на кольце) атомов углерода приводит к некоторому возмущению зарядов, которое затухает по мере достраивания гексагонового слоя и влияет на эффективность роста нанотрубок. Из табл. 1–4 следует, что наименьшей энергией связи обладает первый присоединяемый ди- или тример. Энергия связи последующих кластеров углерода оказывается существенно большей, чем для первичного присоединения. Это свидетельствует о том, что поляризация полиенового кольца первичным кластером ведет к повышению эффективности процессов сорбции.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОСТА НАНОТУБУЛЕНОВ ТИПА “ARM-CHAIR”

Второй задачей, решаемой в представленной работе, было исследование процесса роста однослойного углеродного тубулена типа (6, 6) из полиенового *цис*-кольца, содержащего 24 атома углерода. Так же как и в случае кольца *транс*-типа, параметры геометрически замкнутых систем вариантов “скручивания” 1 и 2, являющихся прекурсорами роста призматических и цилиндрических нанотрубок (рис. 3), оптимизировались. Межатомные расстояния r_{C-C} также оказались равными 1.4 Å.

MNDO-расчеты молекулярных моделей проводились для нескольких способов роста однослойных тубуленов типа “arm-chair”. Рассматривалась последовательная абсорбция на *цис*-кольцах вари-

антов 1 и 2 соединений углерода, приводящая к образованию первых двух углеродных гексагоновых слоев нанотрубки (6, 6). Исследовались следующие комбинации:

- 1) последовательная абсорбция на полиеновом *цис*-кольце восьми C₃ (рис. 9а),
- 2) последовательная абсорбция на полиеновом кольце 12 C₂ (рис. 9б),
- 3) последовательная абсорбция на полиеновом кольце 24 C,
- 4) последовательная абсорбция на полиеновом кольце удвоенного смешанного набора C₃ + 4C₂ + C, необходимого для завершения каждого гексагонового ряда (рис. 9в).

Результаты расчета энергий абсорбции приведены в табл. 1–4. Сравнение суммарных энергий абсорбции позволило сделать выводы, аналогичные полученным выше. Так же как и в случае роста нанотрубки (6, 0) на основе полиенового кольца *транс*-типа, для роста тубулена (6, 6) энергетически выгоднее присоединение, во-первых, атомарного углерода, во-вторых, димеров C₂, в третьих, тримеров C₃. Те же рассуждения, касающиеся атомарной абсорбции, справедливы и для случая нанотрубки (6, 6). Поэтому данный

Таблица 4. Энергии (эВ) последовательного присоединения 2(C₃ + 4C₂ + C) на полиеновых кольцах *транс*- и *цис*-типа варианта 1 и 2 ($n = 1$ – первый набор, $n = 2$ – второй)

Вариант	$n = 1$	$n = 2$	$E_{\text{сум}}^{\text{аб}}$	$n = 1$	$n = 2$	$E_{\text{сум}}^{\text{аб}}$
	<i>транс</i>			<i>цис</i>		
1	47.2	44.1	91.3	55.1	54.3	109.5
2	39.2	40.1	79.2	46.6	64.6	111.1

способ (3) можно исключить из анализа и считать приоритетной модель роста тубулена, осуществляемого за счет последовательной краевой абсорбции на полиеновом *цис*-кольце углеродных димеров C_2 , являющихся более вероятной и стабильной конфигурацией.

Кроме того, анализ и сравнение энергий $E_{\text{сум}}^{\text{аб}}$ (табл. 1–4) привели к выводу, что энергетически выгоднее достраивать *цис*-искаженное кольцо варианта 2. В результате будет расти призматический тубулен в отличие от случая нанотрубки (6, 0), прекурсором роста которого является *транс*-искаженное полиеновое кольцо и для которого обнаружился предпочтительный рост цилиндрического тубулена. Однако различие полных энергий невелико, поэтому можно предположить, что будут расти нанотрубки обоих вариантов скручивания. Заряды на атомах углерода *цис*-кольца и растущего тубулена (6, 6) ведут себя таким же образом, как и в случае *транс*-кольца и растущего (6, 0)-тубулена.

Итак, можно сделать вывод, что для роста как нанотрубки (6, 0), так и нанотрубки (6, 6) предпочтительнее (с энергетической точки зрения) последовательная абсорбция димеров C_2 , являющихся наиболее выгодной простейшей углеродной структурой.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОТЫ ОСНОВАНИЯ НА ЭНЕРГЕТИКУ РОСТА НАНОТРУБКИ

Из изложенного выше следует, что абсорбция именно димеров углерода обеспечивает осевой цилиндрический рост тубуленов типов (n, n) и $(n, 0)$ (в нашем случае $n = 6$). Поэтому мы воспользовались именно этим способом для исследования влияния высоты основания (прекурсора) на энергетические характеристики процесса роста нанотубуленов (n, n) и $(n, 0)$.

В соответствии со сделанными ранее выводами об энергетической выгоде роста призматического тубулена типа “arm-chair” на основе *цис*-искаженного полиенового кольца была выбрана для анализа именно такая структура нанотрубки. Рассмотрена последовательная абсорбция димеров C_2 на кольцо, содержащее 24 атома углерода, которая приводит к образованию первых двух слоев гексагонов (рис. 9б). Суммарная энергия абсорбции 12 димеров оказалась равной 114.12 эВ. Затем в качестве основания была выбрана “плоская” нанотрубка типа (6, 0), содержащая 96 атомов углерода и включающая четыре слоя гексагонов (рис. 12), высота ее $H_{(6, 6)} \sim 9.7$ Å. На край этой нанотрубки также абсорбировались 12 димеров (12 C_2), т. е. происходило “удлинение” тубулена на те же (как и в случае полиенового кольца в качестве основания) два слоя углеродных гексагонов. Суммарная энергия абсорбции в этом слу-

чае оказалась 129.08 эВ. Сравнивая эти два результата, можно однозначно утверждать, что димеры C_2 активнее абсорбируются на нанотрубке, чем на кольце.

Совершенно аналогично были проведены расчеты суммарных энергий абсорбции двенадцати димеров C_2 на *транс*-искаженном кольце цилиндрического варианта, включающем 12 атомов углерода и цилиндрической нанотрубке типа (6, 0) конечной высоты $H_{(6, 0)} = 11.2$ Å. Получены значения $E_{\text{сум}}^{\text{аб}} = 113.52$ эВ – для абсорбции на полиеновом кольце и $E_{\text{сум}}^{\text{аб}} = 127.34$ эВ – для абсорбции на четырехслойном нанотубулени. Отсюда следует энергетическая выгода последовательного присоединения димеров (приводящего к увеличению высоты растущей наноструктуры на два гексагоновых углеродных слоя) к нанотрубке конечной высоты.

Итак, выполненные молекулярные MNDO-расчеты моделей роста нанотубуленов на основаниях разной высоты (полиеновых кольцах и четырехслойных нанотрубках) доказали, что чем выше основание, на которое абсорбируются димеры углерода, тем эффективнее идет процесс их присоединения (в наших случаях $\Delta E^{\text{аб}} \approx 14\text{--}15$ эВ), т. е. многослойная структура будет сильнее притягивать к себе соединения-абсорбаты по сравнению с полиеновым кольцом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами рассмотрены несколько моделей роста однослойных углеродных нанотрубок на различных прекурсорах соединений углерода. Методом MNDO были рассчитаны энергии абсорбции для каждого из перечисленных способов. Сравнения суммарных энергий абсорбции nC_3 , nC_2 и $2(C_3 + 4C_2 + C)$ для колец *цис*- и *транс*-типов, приведенных в табл. 1–4, позволили сделать следующие выводы:

1. Для образования первых двух слоев гексагонов нанотрубок типа (6, 6) и (6, 0) энергетически выгоднее последовательное присоединение 12 C_2 , чем восьми C_3 или сложного набора $2(C_3 + 4C_2 + C)$. Этого, впрочем, и следовало ожидать, исходя из того, что образование димеров в процессе испарения графита более вероятно, а сама структура C_2 более стабильна.

2. Энергетически более выгодно достраивать *цис*-искаженное полиеновое кольцо варианта 2. В результате этого будет расти так называемый призматический тубулен. Для полиенового *транс*-кольца наоборот выгоднее достраивать тубулен варианта 1 (цилиндрическая нанотрубка). Однако, так как различие энергий невелико, возможны оба варианта “скручивания”.

3. Из всех перечисленных способов на самом деле энергетически более выгодно присоединение 24 атомов углерода. Это показали теоретические расчеты. На практике же такой тубулен получить невозможно, так как для того, чтобы сохранить абсорбирующийся углерод в несвязанном (атомарном) состоянии, необходимо поддерживать такие температуры, которые будут оказывать разрушающее воздействие на пока нестабильную структуру растущего тубулена.

4. Сравнение энергий абсорбции показало, что энергетически выгоднее достраивать тубулен некоторой высоты, чем полиеновое кольцо, так как тубулен будет сильнее притягивать к себе атом углерода, чем полиеновое кольцо. Это можно объяснить тем, что кольцо является гомогенной системой с преобладанием ковалентной составляющей химической связи между атомами углерода. Трубка представляет собой протяженный объект, на границе которого существуют ненасыщенные связи. В результате взаимодействия с "внутренними" слоями трубки к ковалентным граничным связям примешивается ионная составляющая, и происходит поляризация граничных слоев, которая и способствует более эффективному формированию углеродных нанотрубок.

Таким образом, проведенные квантово-механические молекулярные расчеты в рамках полупериодической схемы MNDO механизмов роста углеродных нанотрубок из полиеновых колец *цис*- и *транс*-типов вариантов 1 и 2 доказали, что данные структуры могут выступать прекурсорами получения нехиральных (n, n)- и ($n, 0$)-тубуле-

нов в процессе более вероятного присоединения (абсорбции) димеров C_2 . По-видимому, подобные результаты могут быть получены при рассмотрении процесса роста открытых нехиральных однослойных нанотрубок, прекурсорами роста которых будет служить либо графеновый лист, свернутый в кольцо, либо полусфера фуллерена, края которой будут аналогичны полиеновому кольцу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. N.Y. etc.: Acad. Press, 1996. 965 p.
2. Ивановский А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. Екатеринбург, 1999. 176 с.
3. Чернозатонский Л.А. // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 6. С. 78.
4. Lebedev N.G., Ponomareva I.V., Litinskii A.O. // Abstr. 5th Biennial Intern. Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters", July 2–6, 2001. St.-Petersburg, 2001. P. 349.
5. Zaporotskova I.V., Lebedev N.G., Chernozatonsky L.A., Litinskii A.O. // Abstr. 4th Biennial Intern. Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters", Oct. 4–8, 1999. St.-Petersburg, 2000. P. 93.
6. Денисова Д.В., Запороцкова И.В. // Тез. докл. Всеросс. молодежн. научн. конф. по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике: С.-Петербург, 1999. С. 141.
7. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899.
8. Dewar M.J.S., Thiel W. // Theoret. Chim. Acta. 1977. V. 46. P. 89.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПАЛЛАДИЯ
ПРИ АДсорбЦИИ КИСЛОРОДА
ПО ДАННЫМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2003 г. В. П. Белаш*, И. Н. Климова*, Ю. С. Митрохин**

*Российская академия наук, Уральское отделение, Физико-технический институт, Ижевск

E-mail: less@fti.udm.ru

**Удмуртский государственный университет, Ижевск

Поступила в редакцию 24.01.2002 г.

Методом фотоэлектронной спектроскопии исследована адсорбция кислорода на поликристаллическом палладии в широком диапазоне экспозиций кислорода и температур, начиная с самых ранних стадий адсорбции и вплоть до образования поверхностного соединения типа PdO. На основе анализа экспериментальных результатов и расчетов плотности состояний, выполненных методом ТВ–ЛМТО–ASA, сделана попытка объяснения электронного механизма адсорбции и окислительной способности палладия.

Адсорбция газов на поверхности переходных металлов привлекает большое внимание исследователей, поскольку является основой для развития представлений о состоянии поверхности твердого тела и возможностях изменения ее структуры, а также в некоторых случаях позволяет проследить за образованием соединений.

В работах [1–3] показано, что совместное применение теоретических расчетов и экспериментальных результатов, полученных методом фотоэлектронной спектроскопии, позволяет понять механизм перестройки электронной структуры чистого металла при формировании поверхностных соединений в процессе адсорбции. В настоящей работе продолжено исследование в этом направлении – с помощью метода ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии изучена адсорбция кислорода на поликристаллическом палладии в широком диапазоне экспозиций кислорода и температур, начиная с самых ранних стадий адсорбции и вплоть до образования поверхностного соединения типа PdO.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА

Фотоэлектронное исследование процесса адсорбции кислорода на палладии проводилось на электронном спектрометре ЭС-3201. Ультрафиолетовые фотоэлектронные (УФЭ) спектры возбуждались HeI-излучением с энергией квантов 21.22 эВ, рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры – MgK α -излучением с энергией 1253.6 эВ. При съемке РФЭ-спектров ширина 4f $_{7/2}$ -линии золота на полувысоте составляла 1.0 эВ. Энергетическое разрешение УФЭ-спектров не хуже 0.1 эВ.

Вакуум в камере анализатора при съемке спектров составлял 10⁻⁹ Торр.

Поликристаллический палладий чистотой 99.99% предварительно очищали в сверхвысоком вакууме в камере подготовки образца. Очистку исследуемой поверхности проводили с использованием ионной бомбардировки и нагрева. Контроль качества очистки поверхности проводили по рентгеноэлектронным спектрам. Для получения кислорода использовали электролитический метод в упрощенном варианте электролизера Азихина [4] с 30%-ным раствором NaOH в качестве электролита.

При исследовании адсорбированного слоя на палладии предварительно очищенный образец экспонировали в камере подготовки при давлении кислорода 10⁻²–10⁻⁴ Торр. По истечении заданного времени экспозицию прерывали, кислород быстро откачивали, и образец переводили в камеру анализатора для съемки. Контрольные экспозиции в эвакуированной камере подготовки в течение того же времени, что и в кислороде, не приводили к изменениям в спектре, что доказывает отсутствие адсорбции остаточных газов.

Расчет плотности состояний Pd и PdO выполняли методом ТВ–ЛМТО–ASA [5, 6], который является развитием хорошо известного метода функций Грина. Линейный экранированный базис, в котором используются атомные s-, p- и d-орбитали, – самый экономичный базис для зонных расчетов. Линейность метода позволяет применять его для самых сложных кристаллических структур. Метод самосогласован и имеет высокую сходимость. В данном расчете потребовалось 13 итераций для достижения точности 10⁻⁶ по

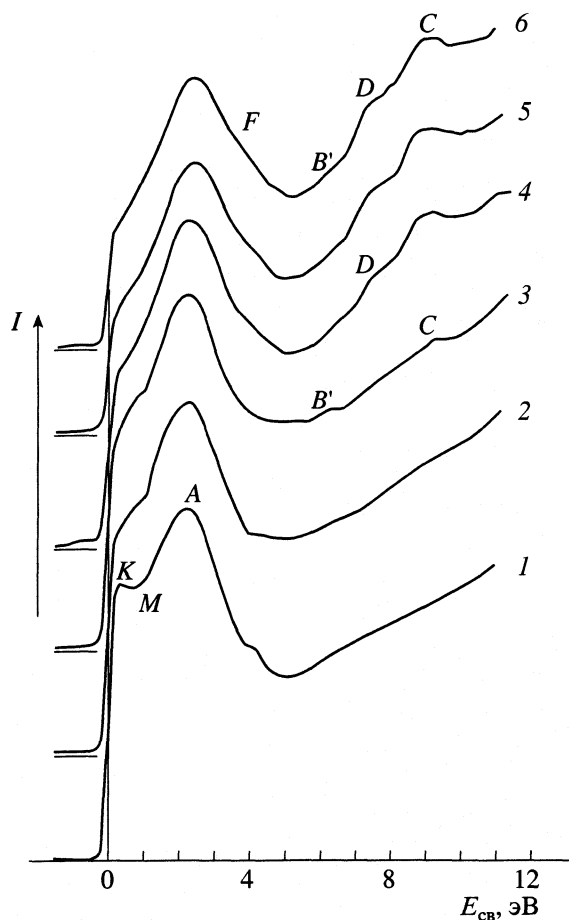


Рис. 1. HeI-спектры палладия (1) и адсорбированных слоев кислорода (2–6) на последовательных стадиях адсорбции при ~300 К и различной экспозиции: 2 – 12, 3 – 1.3×10^3 , 4 – 1.13×10^4 , 5 – 8.6×10^4 , 6 – 1.35×10^5 Л.

энергии. Радиус МТ-сферы выбирали из условия минимального скачка потенциала и минимального переноса заряда. Рассчитывали общую плотность состояний (TDOS) и парциальные плотности состояний для каждого сорта атома в элементарной ячейке. Уровень Ферми определяли путем интегрирования TDOS и сравнения результата с полным числом состояний в зоне Бриллюэна.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПАЛЛАДИЯ

Прежде чем проводить исследования взаимодействия кислорода с палладием мы изучили электронную структуру чистого поликристаллического палладия и рассчитали его плотность состояний. Ультрафиолетовый фотоэлектронный спектр палладия, полученный при HeI-возбуждении, представлен на рис. 1. В HeI-спектре чистого палладия резкий подъем интенсивности у уровня Ферми переходит в максимум К (0.5 эВ), который отчетливо виден в случае хорошей очистки поверхности и не наблюдался в экспериментах других авторов [7].

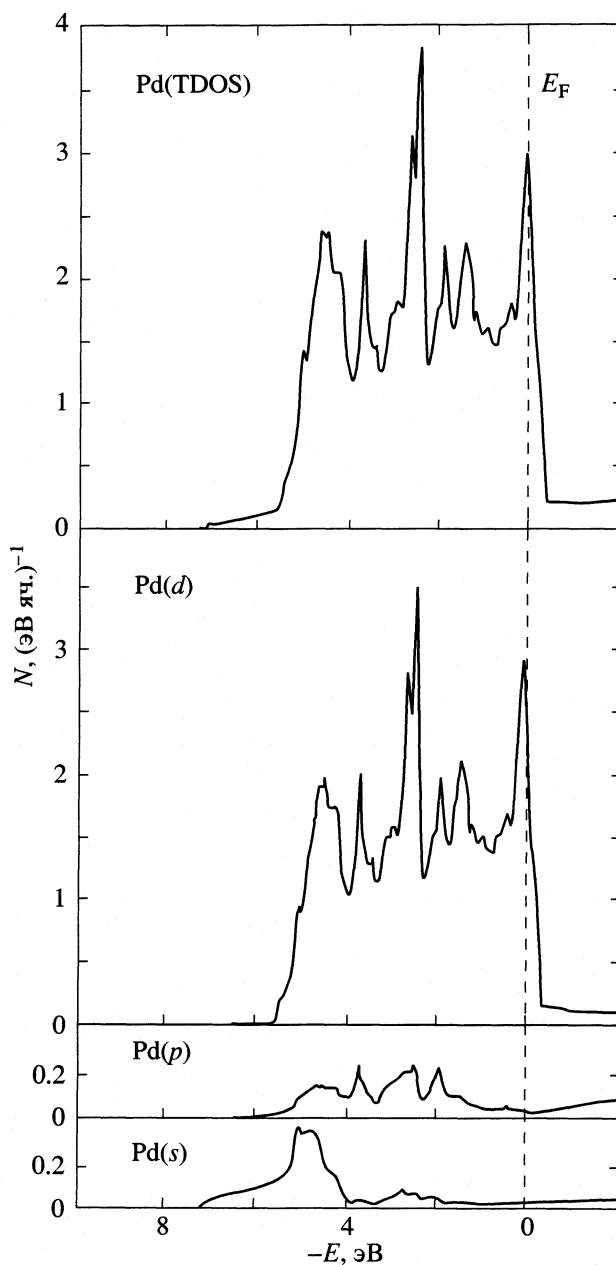


Рис. 2. Рассчитанные полная (TDOS) и парциальные плотности состояний палладия.

Максимум интенсивности HeI-спектра находится при энергии ~2.2 эВ.

Теоретические расчеты полной и парциальных плотностей состояний для чистого палладия представлены на рис. 2. Отметим, что наши расчеты находятся в хорошем соответствии с выполненными другими авторами [8, 9]. Из рис. 2 видно, что основной вклад в полную плотность состояний дают *d*-электроны, за исключением области энергий ≤ 5.5 эВ; *sp*-электроны занимают энергетическую область, входящую в область энергий *d*-электронов, т.е. *sp*-состояния подмешиваются в

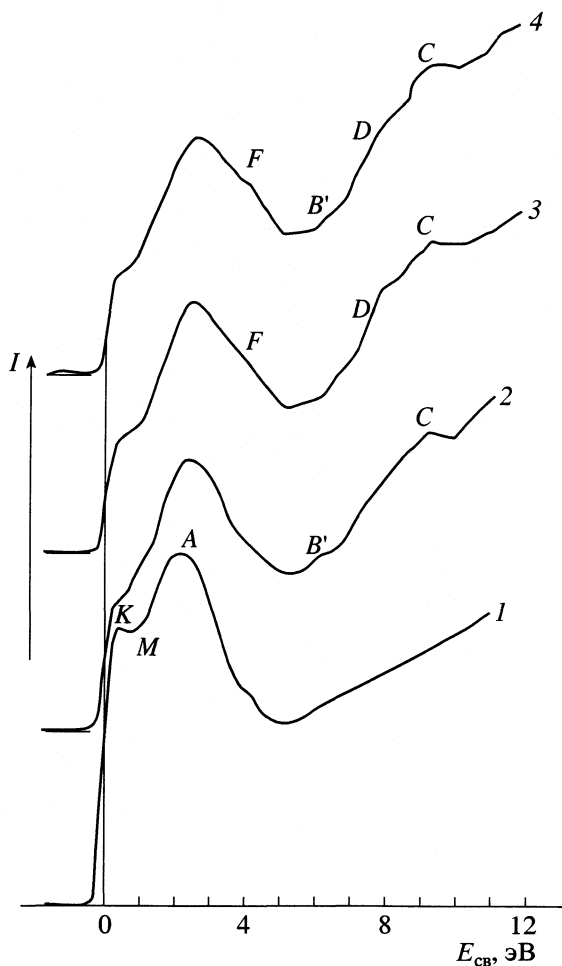


Рис. 3. HeI-спектры палладия (1) и адсорбированных слоев кислорода (2–4) на последовательных стадиях адсорбции при ~ 100 К и различной экспозиции: 2 – ~ 120 , 3 – $\sim 10^4$, 4 – $\sim 3.5 \times 10^4$ Л.

виде малых вкладов к d -состояниям. При этом, если энергетическое распределение p -плотности в области от 2 эВ по расположению максимумов почти повторяет распределение d -электронов, то s -электроны распределены по полосе неравномерно и имеют выраженный максимум при энергии ~ 4.5 –5 эВ.

АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПАЛЛАДИИ

На рис. 1 приведены снятые при HeI-возбуждении спектры чистого палладия и адсорбированных слоев кислорода на последовательных стадиях адсорбции при ~ 300 К. Адсорбция кислорода на палладии до экспозиций $\sim 10^3$ Л (1 Ленгмюр = 1 Л = 10^{-6} Торр с) не приводит к появлению новых заметных элементов структуры в районе $E_{\text{св}}$ от 0 до 5 эВ, однако, уже при малых экспозициях

(до ~ 12 Л) минимум M вблизи уровня Ферми, характерный для чистого Pd, исчезает. Одновременно начинает падать интенсивность на уровне Ферми. Максимум d -состояний Pd смещается на ~ 0.2 эВ в сторону больших энергий связи и становится асимметричным. В области $E_{\text{св}} \sim 6.5$ эВ при экспозициях в кислороде до 10^3 Л появляется слабо выраженная структура. При экспозициях $\sim 1.3 \times 10^3$ Л в районе $E_{\text{св}} \sim 9.3$ эВ появляется слабый максимум C , интенсивность которого непрерывно растет с увеличением степени покрытия кислородом, а при еще больших экспозициях становится заметным плечо D при $E_{\text{св}} \sim 7.7$ эВ. Асимметрия максимума A становится сильнее за счет появления плеча F .

HeI-спектры поликристаллического палладия на последовательных стадиях адсорбции кислорода при ~ 100 К представлены на рис. 3. Начальная экспозиция в кислороде, так же как и в случае адсорбции при ~ 300 К, приводит к исчезновению минимума M и резкому падению интенсивности у уровня Ферми. Максимум d -состояний Pd также смещается на 0.2 эВ в сторону больших энергий связи и становится асимметричным. Однако в отличие от адсорбции при ~ 300 К, максимум C при $E_{\text{св}} \sim 9.3$ эВ и плечо D в районе $E_{\text{св}} \sim 7.7$ эВ появляются при значительно меньших экспозициях. Слабая структура при $E_{\text{св}} \sim 6.5$ эВ видна при экспозициях ~ 120 Л. Кроме того, увеличение экспозиции приводит к появлению максимума F .

На рис. 4 представлены HeI-спектры последовательных стадий адсорбции кислорода на нагретом до ~ 400 К образце поликристаллического палладия. Так же, как и в описанных случаях адсорбции кислорода при 100 и 300 К, первым признаком адсорбции является понижение интенсивности у уровня Ферми и исчезновение минимума M , характерного для спектра чистого палладия. Но при дальнейшем увеличении степени покрытия поверхности кислородом сначала появляется и растет максимум B при $E_{\text{св}} \sim 4.5$ эВ и становится заметной асимметрия основного максимума A , затем появляются и растут максимум C при $E_{\text{св}} \sim 9.3$ эВ и плечо D при $E_{\text{св}} \sim 7.7$ эВ. Структура B' ($E_{\text{св}} = 6.5$ эВ) появляется при экспозициях $\sim 3.4 \times 10^4$ Л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование изменений фотоэлектронных спектров в зависимости от степени покрытия и температуры позволяет детально проследить процесс формирования электронной структуры адсорбированного слоя. На первых стадиях адсорбции происходят уменьшение интенсивности на уровне Ферми, исчезновение минимума спектра в области $E_{\text{св}} = 0.7$ эВ и небольшой сдвиг максимума A в сторону больших энергий связи. Эти изменения не зависят от температуры образца и типа адсорбата и связываются с наличием поверхностных состояний. Расчеты [10] подтверждают этот

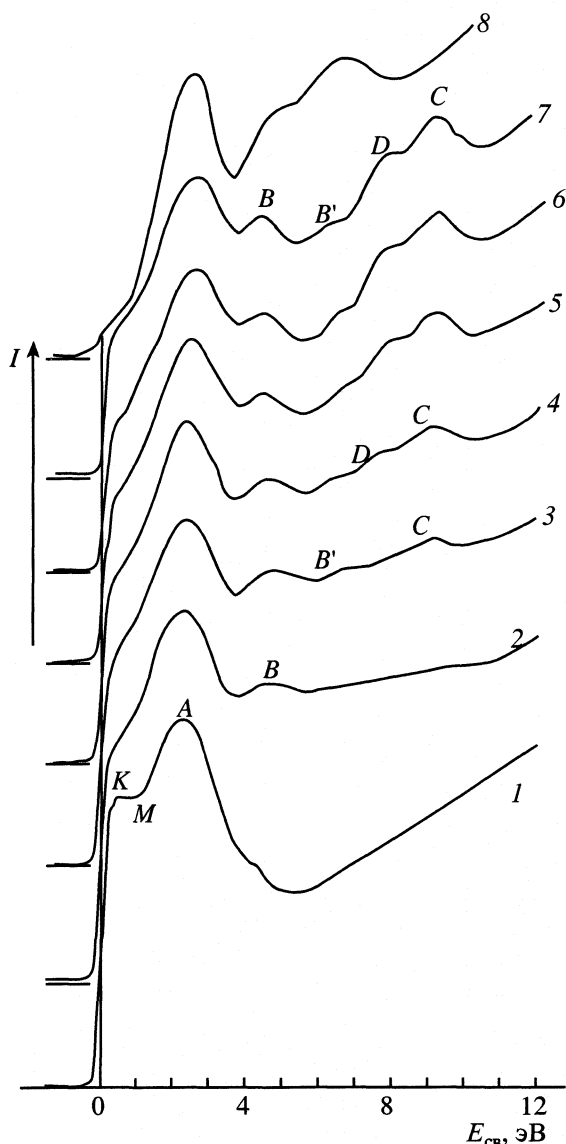


Рис. 4. HeI-спектры палладия (1) и адсорбированных слоев кислорода (2–7) на последовательных стадиях адсорбции при ~400 К и различной экспозиции: 2 – 1.0×10^4 , 3 – 3.4×10^4 , 4 – 5.8×10^4 , 5 – 1.05×10^5 , 6 – 2.02×10^5 , 7 – 2.74×10^5 ; 8 – PdO [11].

вывод, поскольку также показывают существование повышенной плотности состояний в районе уровня Ферми для чистого металла, а в случае покрытия адсорбатом – понижение плотности состояний у уровня Ферми и сдвиг в области главного максимума фотоэлектронного спектра.

Результаты наших экспериментов по адсорбции кислорода при ~300 К показали наличие особенностей в HeI-спектрах в виде новых элементов структуры при энергиях связи 3.8, 7.7 и 9.3 эВ. Такие же изменения есть и в спектрах адсорбции при пониженной (100 К) температуре, но при гораздо меньших экспозициях. Рассмотрим проис-

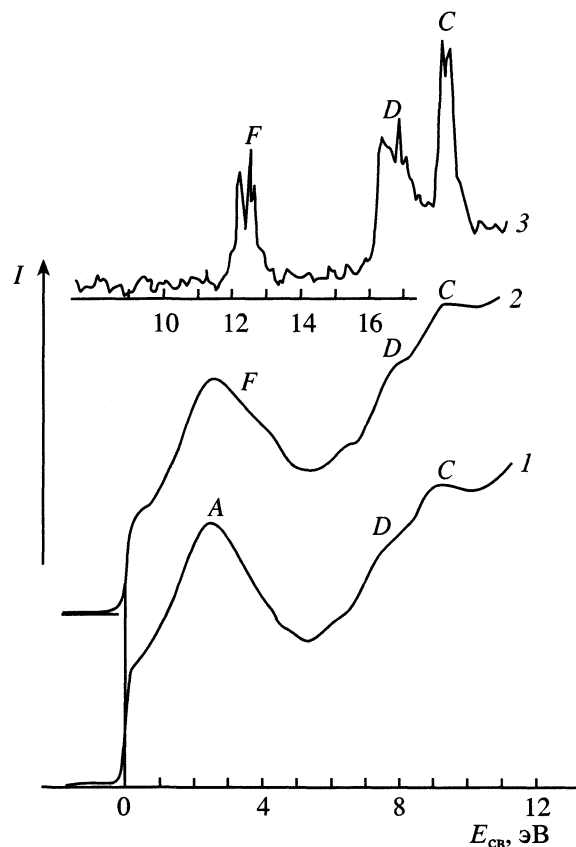


Рис. 5. Сравнение HeI-спектров адсорбированных слоев (большие экспозиции): 1 – 1.35×10^5 , 2 – 3.5×10^4 Л при ~300 (1) и ~100 К (2) со спектром газообразного молекулярного кислорода (3).

хождение этих особенностей фотоэлектронных спектров. Анализ экспериментальных данных позволил сделать предположение, что максимумы при энергиях 3.8, 7.7 и 9.3 эВ обусловлены адсорбированным молекулярным кислородом. Для подтверждения этого предположения были сопоставлены HeI-спектры адсорбированных слоев (большие экспозиции) при ~300 и ~100 К со спектром газообразного молекулярного кислорода (рис. 5). Спектр молекулярного кислорода состоит из трех полос (F, D и C), связанных с выбросом электронов с трех последних занятых орбиталей ($2p\pi_g$, $2p\pi_u$, $2p\sigma_g$). Из рис. 5 видно, что энергетические расстояния между максимумами молекулярного кислорода совпадают с таковыми в спектрах адсорбированных слоев. Это подтверждает сделанное выше предположение о том, что максимумы F, D и C в спектрах адсорбированных слоев обусловлены молекулярным кислородом. Видно, что в результате адсорбции пики молекулярного кислорода оказались уширены и претерпели релаксационный сдвиг.

Изменения в спектрах адсорбции при повышенной температуре отличаются от происходя-

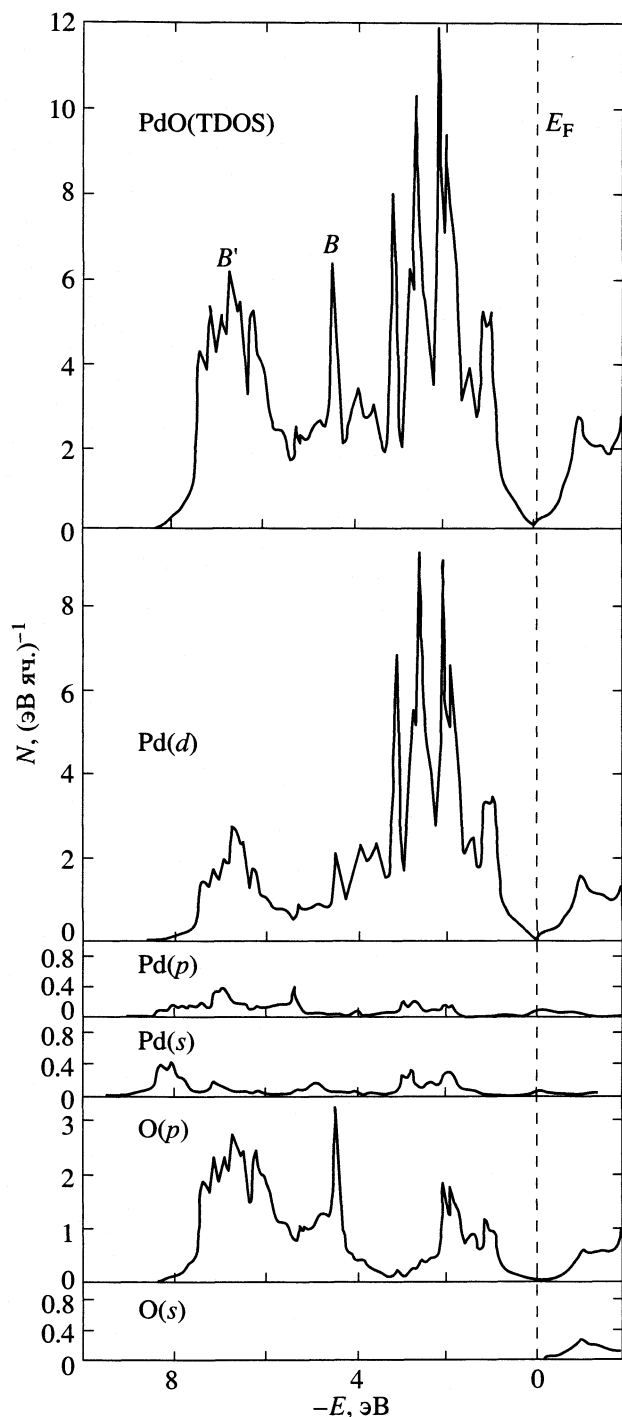


Рис. 6. Рассчитанные полная (TDOS) и парциальные плотности состояний PdO.

щих при ~ 300 и ~ 100 К (см. рис. 4). Эксперимент показал, что при экспонировании нагретого до ~ 400 К образца в большом количестве кислорода (от $\sim 10^4$ Л), помимо изменений, аналогичных изменениям в спектрах адсорбции при ~ 300 К, дополнительно появляется максимум *B* с энергией $E_{\text{св}} = 4.5$ эВ. Сравнение экспериментальных спек-

ров, полученных при экспонировании в кислороде нагретого до ~ 400 К поликристаллического палладия со спектром PdO [11], показывает совпадение энергетического положения максимумов спектра адсорбированного при повышенной температуре кислорода в области энергий связи от ~ 1 до ~ 7 эВ с основными максимумами спектра оксида палладия. Это позволяет сделать вывод о появлении признаков химической связи атомов палладия с кислородом.

Качественные сведения об энергетическом распределении электронов, полученные из эксперимента, подтверждаются теоретическими расчетами электронной структуры оксида палладия. Кроме того, расчеты дают сведения о соотношении парциальных вкладов *spd*-состояний палладия и *2p*-состояний кислорода в энергетическом спектре PdO. На рис. 6 приведен FP LMTO-расчет полной и парциальных плотностей состояний PdO. Вычисленная полная плотность состояний достаточно хорошо совпадает с экспериментальными спектрами PdO и хемосорбированного слоя. Полоса *BB'* образуется в основном *p*-состояниями кислорода и *d*-состояниями палладия с небольшой примесью *sp*-состояний.

На основании анализа экспериментальных спектров и теоретических кривых плотности состояний палладия нами сделана попытка объяснения окислительной способности палладия. В работах по исследованию взаимодействия кислорода с поликристаллической медью [3, 12] показано, что наибольшие изменения в спектрах меди при адсорбции кислорода происходят в прифермиевской области, а также у дна валентной полосы. Из теоретических расчетов парциальных плотностей состояний меди следует, что именно в этих областях находится преимущественный вклад *sp*-состояний чистой меди. На основе этого был сделан вывод о том, что *2p*-состояния кислорода взаимодействуют со слабо гибридными *sp*-состояниями меди с образованием соединения.

Проанализируем с этой точки зрения расчет парциальных плотностей состояний чистого палладия. Из рис. 2 видно, что в прифермиевской области *s*-электронов практически нет; *sp*-состояния палладия находятся в пределах ширины *d*-полосы, за исключением области энергий ~ 5.5 – 7 эВ, где наблюдается “хвост” максимума *s*-состояний. Вклад *d*-состояний палладия в области энергий от 0 до ~ 5.5 эВ значительно выше вклада *sp*-состояний, т.е. в палладии осуществляется сильная *spd*-гибридизация, и валентная активность *sp*-электронов снижена по сравнению с таковой в меди. Следовательно, в отличие от меди при ~ 300 К не следует ожидать больших изменений в спектрах палладия, связанных с химическим взаимодействием с кислородом. Исключение составляет область энергий ~ 5.5 – 7 эВ. Именно в этой области

энергий при всех температурах адсорбции в HeI-спектрах наблюдается структура V' с максимумом ~ 6.5 эВ, обусловленная хемосорбированным кислородом.

Таким образом, экспериментально установлено, что при ~ 300 и ~ 100 К на поверхности поликристаллического палладия происходит, главным образом, адсорбция молекулярного кислорода. Сравнение спектров адсорбции кислорода на палладии со спектром PdO позволило объяснить структуру в области ~ 6.5 эВ как проявление химической связи. Появление дополнительного максимума V ($E_{св} \sim 4.5$ эВ), свидетельствующего об образовании поверхностного соединения с электронной структурой, подобной PdO, происходит только при нагреве палладия до ~ 400 К.

Привлечение теоретических расчетов парциальных плотностей состояний позволило объяснить особенности фотоэлектронных спектров и выяснить роль электронных состояний различной симметрии при образовании соединений, что помогло понять различие окислительной способности меди и палладия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белаш В.П., Климова И.Н.* // Физика металлов и металловедение. 1996. Т. 82. № 4. С. 52.
2. *Белаш В.П., Климова И.Н., Кормилец В.И.* // Там же. 1997. Т. 84. № 2. С. 53.
3. *Belash V.P., Kormilets V.I., Trubitsin V.Yu., Finkelstein L.D.* // Surf. Rev. Lett. 1999. V. 6. Nos. 3 & 4. P. 383.
4. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические реактивы. М.: Госхимиздат, 1955. 583 с.
5. *Andersen O.K., Jepsen O.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 2571.
6. *Andersen K., Pavlovska Z., Jepsen O.* // Phys. Rev. 1986. V. 34. № 8. P. 5253.
7. *Legaré P., Hilaire L., Maire G. et al.* // Surf. Sci. 1981. V. 107. № 2–3. P. 533.
8. *Christensen N.E.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. P. 3446.
9. *Moruzzi V.L., Janak W.* Calculated Electronic Properties of Metals. N.Y.: Pergamon Press, 1987. P. 145.
10. *Louie S.G.* // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. № 7. P. 476.
11. *Holl Y., Krill G., Amadou A. et al.* // Sol. State Comm. 1979. V. 32. № 12. P. 1189.
12. *Белаш В.П., Сорокина М.Ф., Канунникова О.М. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 9. С. 1725.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**АДСОРБЦИОННЫЕ И ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ
КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ОСАЖДЕНИЕМ УГЛЕРОДА
НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНОЙ МЕЗОФАЗЫ ТИПА SBA-15**

© 2003 г. Е. А. Мельгунова, Ю. М. Балабина, А. Н. Шмаков, М. С. Мельгунов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

E-mail: 2max@bk.ru

Поступила в редакцию 05.04.2002 г.

Исследовано формирование углеродного покрытия поверхности минеральных мезофаз типа SBA-15 (исходная минеральная мезофаза обладает гексагональной структурой пор–каналов диаметром 8.3 нм и параметром элементарной ячейки 13.3 нм; в качестве предшественников углерода использованы пропилен и дихлорэтан). Отмечено, что при температурах ниже 900 К углерод отлагается в виде отдельных кластеров на поверхности мезофазы, а выше 900 К происходит резкое увеличение количества отлагаемого углерода, приводящее при 973 К к значительному заполнению пор мезофазы, что подтверждается существенным снижением среднего размера и объема пор. Установлено, что при времени контакта более 4 ч отложение углерода резко замедляется. Показано, что интенсивность зауглероживания практически не зависит от использованного предшественника углерода.

Десять лет прошло с публикации работ [1, 2], давших толчок развитию новой области материаловедения – синтезу твердых пористых материалов, по структуре подобных жидким кристаллам, т.е. обладающих дальним (3 нм и более) порядком при отсутствии ближнего порядка. Такая структурная особенность этих материалов позволяет назвать их мезофазами, хотя до сих пор не принято единого термина. За это время были синтезированы мезофазы разнообразные по структуре (с гексагональной, кубической и др. организацией строго калиброванных пор) и химической природе (оксиды кремния и многих металлов, металлы, углерод).

В настоящей работе изучены углеродные мезофазы, которые получают следующим образом [3]. На заранее приготовленную минеральную мезофазу типа MCM-48, SBA-15 и т.п. наносят углеродсодержащее вещество (сукрозу, фурфуроловый спирт и др.) и катализатор (серную кислоту). После этого проводят полимеризацию и карбонизацию предшественника углерода и затем растворение минеральной матрицы. Получаемый углеродный материал, повторяя геометрию пористого пространства использованной матрицы, обладает симметрией дальнего порядка, что регистрируется методами рентгенографии и электронной микроскопии. Возможны также и другие способы получения подобных углеродных материалов, например – нанесением на мезофазу углерода из газовой фазы [4]. При этом в качестве углеродсодержащего предшественника может быть использован широкий ассортимент углеводородов. Приготовление углеродных мезофаз прохо-

дит через стадию получения соответствующего углерод-минерального материала (УММ), т.е. композита, имеющего два компонента в виде фаз: исходной минеральной мезофазы и собственно нанесенного углерода. Такие УММ считаются промежуточными продуктами и, видимо, поэтому до сих пор их свойства подробно не изучались. Вместе с тем сами по себе УММ интересны из-за привлекательности применения этих материалов во многих технологических и аналитических задачах и решения различных научных проблем [5–31], а получение наноструктурированных УММ, позволило бы существенно расширить горизонты их возможного применения. Таким образом, целью данной работы были синтез и исследование текстурных свойств таких УММ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Минеральная мезофаза SBA-15 синтезирована при взаимодействии растворимой формы SiO₂ с поверхностно-активным веществом триблокполи(этоксиполипропокси)поли(этоксиполимером (EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀ (коммерческое наименование – плуроник P123) в соотношении [P123] : [SiO₂] : [NaOH] : [HCl] : [H₂O] равном: 1 : 3 : 3 : 3 : 30. В ходе синтеза в вещество мезофазы были имплантированы катионы Al в мольном соотношении Al : Si равном 0.02. Образец исходной мезофазы, обозначенный далее как “SBA-15 исх.”, представляет собой белый порошок со средним размером частиц мезофазы ~1 мкм.

Композиты углерод/SBA-15 готовили в кварцевом реакторе с виброоживленным слоем мезо-

фазы. В процессе отложения через слой подавали поток инертного газа-носителя, насыщенного парами предшественника углерода с объемным расходом 40 см³/мин. Были приготовлены три серии композитов углерод/SBA-15. Первая серия получена разложением пропилена в течение 6 часов при 873–973 К; вторая – в течение 2–6 ч контакта мезофазы с пропиленом при 873 К; третья – при 873–973 К с использованием дихлорэтана в качестве предшественника углерода (время контакта 6 ч). При обсуждении образцы композитов углерод/SBA-15 обозначены как “Y”. Также была проанализирована текстура образца SBA-15, полученного после отжига углерода при 900 К в токе воздуха (образец “SBA-15 отж.”).

Регистрация рентгенограмм проведена на специализированном дифрактометре с использованием синхротронного излучения (длина волны 0.154 нм) по специально отработанной технике, допускающей проведение измерений в области очень малых углов. Регистрация проводилась в воздушно-сухом состоянии в области углов 2θ = 0.5 – 7 град с шагом 0.02 град и временем накопления в каждой точке 20 с. Высокое инструментальное разрешение этого дифрактометра достигнуто установкой на дифрагированном пучке плоского совершенного кристалла-анализатора Ge(111), а также плоскопараллельного коллиматора, ограничивающего азимутальную расходимость дифрагированного пучка до значения 5 мрад. В результате инструментальное уширение рефлексов в области углов 2θ = 1–7 град не превышало 0.04 град, а точность расчета параметра элементарной ячейки была не хуже 0.02 нм.

Адсорбционные характеристики материалов измеряли на установке ASAP-2400 Micromeritics по адсорбции азота при 77 К по стандартной процедуре после вакуумирования при 550 К в течение 12–16 ч до остаточного давления менее 10⁻³ Торр. Расчет текстурных параметров проводился сравнительным методом [32, 33]. Распределения мезопор по размерам рассчитаны методом Баррета-Джойнера-Халеды [34].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К в стандартных (а) и сравнительных (б) координатах. Измеренные сравнительным методом, объем пор-каналов (V), полная удельная поверхность (A) и внешняя поверхность частиц мезофазы (A_{ext}) приведены в таблице. На рис. 2 приведены распределения объема мезопор по размерам, рассчитанные по десорбционным ветвям изотерм адсорбции азота при 77 К. Рентгенограммы для SBA-15 в исходной форме и после отжига углерода приведены на рис. 3. Наличие четырех дифракционных пиков, характерные формы адсорбционно-десорбционного гис-

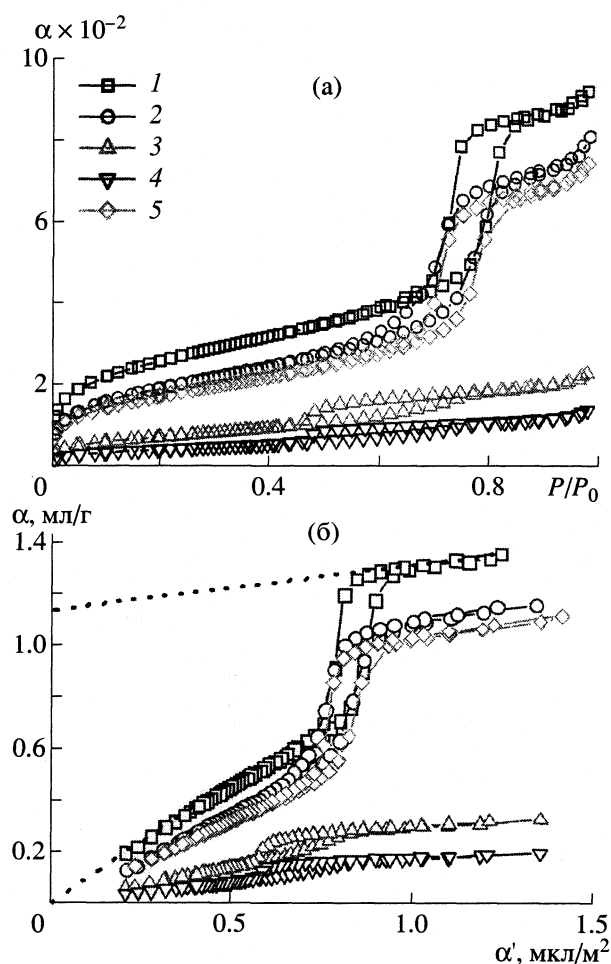


Рис. 1. Адсорбция азота (α) при 77 К на исследованных материалах: стандартные (а) и сравнительные (б) координаты; α' – адсорбция азота на непористом стандарте сравнения: 1 – SBA-15 исходный, 2 – Y = 0.09, 3 – Y = 1.02, 4 – Y = 1.36, 5 – SBA-15 после отжига.

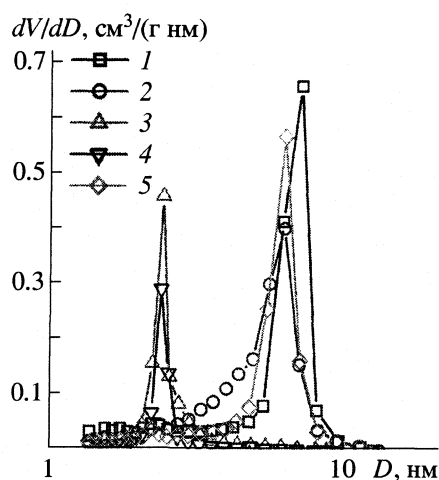


Рис. 2. Распределения объема мезопор по размерам: D – диаметр пор, остальные обозначения см. рис. 1.

Текстурные характеристики исследованных материалов

Образец	T, К	τ , ч	Y, г/г SBA-15	A	A_{ext}	V_p , см ³ /г
C/SBA-15	773	6	0.08	820	201	1.13
	823	6	0.17	699	250	0.83
	873	6	0.17	437	157	0.55
	923	6	1.02	491	127	0.57
	973	6	1.36	269	95	0.12
	873	4	0.16	159	67	0.12
	873	2	0.10	685	232	0.77
SBA-15 отж.				656	164	0.78
				661	205	0.88

Обозначения: τ – время нанесения, Y – содержание углерода, V_p – объем пор, A и A_{ext} – удельная поверхность полная и внешняя соответственно, м²/г композита.

терезиса и распределения пор по размерам позволяют утверждать, что исходная мезофаза SBA-15 обладает гексагональной структурой пор-каналов средним диаметром 8.3 нм, расстоянием между осями каналов 13.3 нм, толщиной стенки между каналами 5 нм.

Данные по количеству нанесенного углерода приведены в таблице и свидетельствуют о том, что при температурах ниже 900 К количество нанесенного углерода не превышает 20 мас.%. При этом, оно слабо зависит от времени разложе-

ния. Такое поведение можно объяснить блокировкой отлагаемым углеродом поверхностных центров, на которых происходит разложение углеродсодержащих предшественников. В предположении, что каждый из таких центров сформирован имплантированным Al, на один атом Al приходится в среднем около 25 атомов углерода. Ранее авторами [35] было показано, что для полного покрытия плоской поверхности графитоподобным монослоем необходимо нанести не менее 0.77 мг C/м² поверхности. Для того, чтобы полностью покрыть поверхность использованной в данной работе мезофазы SBA-15 графитоподобным монослоем углерода необходимо нанести 64 мас.% углерода. Эти оценки позволяют сделать вывод о локализации углерода в виде отдельных кластеров на поверхности мезофазы и о невозможности получения равномерного углеродного покрытия в данных условиях. Однако, при более высоких температурах происходит резкое увеличение количества отлагаемого углерода, приводящее к заполнению 62% (при 923 К), и 75% (при 973 К) объема пор мезофазы. При этом наблюдается резкое снижение количества адсорбированного азота и сдвиг и изменение формы петли адсорбционно-десорбционного гистерезиса (рис. 1а) и соответствующие этим изменениям уменьшение объема и среднего диаметра пор в композите (рис. 2).

Для оценки истинной плотности нанесенного углерода использована следующая процедура. В предположении, что углерод отлагается только в порах мезофазы, удельный объем мезопор с

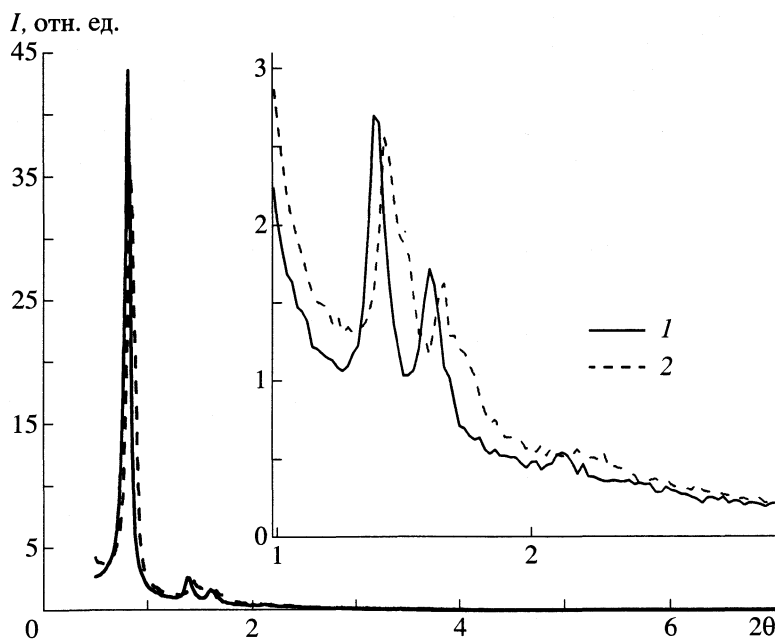


Рис. 3. Рентгенограммы на исходном (1) и отожженном SBA-15 (2).

учетом изменения массы в ходе нанесения можно выразить соотношением:

$$V = V_0 \frac{1}{1+Y} - \frac{1}{\rho_c} \frac{Y}{1+Y} = V_0 - \left(V_0 + \frac{1}{\rho_c} \right) \frac{Y}{1+Y}, \quad (1)$$

где Y – количество нанесенного углерода, г/г исходного SBA-15.

Это означает что зависимость удельного объема пор от $Y/(1+Y)$ – линейна, (рис. 4). На рис. 4 эта зависимость приведена для исследованных композитов углерод/SBA-15. Тангенс угла наклона составил $-1.33 \text{ см}^3/\text{г}$, отсечка на оси ординат – $0.88 \text{ см}^3/\text{г}$. Таким образом, истинная плотность углерода (ρ_c) может быть оценена как $2.22 \text{ г}/\text{см}^3$. Такое значение истинной плотности углерода, нанесенного из газовой фазы мало правдоподобно, поскольку превышает истинную плотность графита. Более аккуратную оценку можно провести, предположив, что углерод равновероятно отлагается как внутри пор мезофазы, так и на внешней поверхности частиц (кинетический режим нанесения). В этом случае (1) следует переписать в виде:

$$V = V_0 \frac{1}{1+Y} - \frac{\gamma}{\rho_c} \frac{Y}{1+Y} = V_0 - \left(V_0 + \frac{\gamma}{\rho_c} \right) \frac{Y}{1+Y}, \quad (2)$$

где $\gamma = 0.75$ – доля внутренней поверхности пор от всей поверхности мезофазы (включающей внешнюю поверхность частиц). С учетом этого коэффициента, истинная плотность углерода составляет $1.7 \text{ г}/\text{см}^3$. Такая истинная плотность характерна для нанесенного из газовой фазы углерода, что регистрировалось ранее (см, например, [36]).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют об отложении углерода на всей поверхности мезофазы, включая внешнюю поверхность ее частиц. Интересно отметить, что значение V_0 , измеренное из линейной зависимости, приведенной на рис. 4 ($0.88 \text{ см}^3/\text{г}$) меньше объема мезопор в исходном SBA-15 ($1.13 \text{ см}^3/\text{г}$). Для того, чтобы объяснить это расхождение, композиты углерод/SBA-15 были обработаны при 900 К в окислительной атмосфере, а полученный минеральный остаток повторно подвергнут текстурным и структурным исследованиям. В результате этих исследований выяснилось, что образец подвергся незначительному спеканию. При этом, по сравнению с исходным SBA-15, его внешняя удельная поверхность не изменилась, а полная удельная поверхность и объем мезопор уменьшились и составили $661 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.84 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. При этом, рентгенографические исследования показали, что минеральный остаток, как и исходный SBA-15 обладает гексагональной структурой пор. Значение $V_0 = 0.84$ близко значению $0.88 \text{ см}^3/\text{г}$, что свидетельствует о том, что в ходе нанесения углерода минеральный каркас претерпевает незначительные изменения.

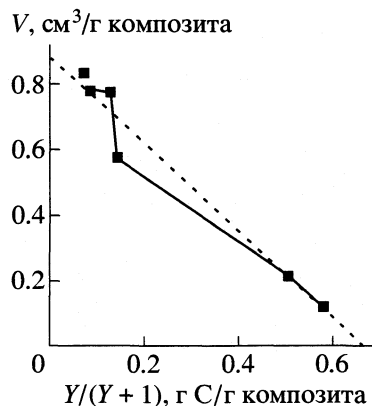


Рис. 4. Зависимость объема пор от количества нанесенного углерода.

Полученные данные позволяют сделать выводы: в работе исследованы адсорбционные и текстурные свойства композитов углерод/SBA-15, полученных нанесением углерода из газовой фазы на алюмосиликатные мезопористые мезофазы типа SBA-15. Исследовано влияние условий нанесения на количество наносимого углерода, в частности показано, что заполнение значительной доли объема пор возможно при температурах выше 900 К. При меньших температурах происходит блокировка активных центров разложения углеводородов небольшими углеродными фрагментами, приводящая к значительному снижению скорости отложения. Впервые проанализирована текстура композитов углерод/SBA-15, оценена истинная плотность отлагаемого углерода, показано, что углерод формируется как внутри пор-каналов мезофазы, так и на внешней поверхности ее частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32711 и 01-03-32391) и ИНТАС (код проекта № 02-3-2283), CRDF (код проекта № REC-008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kresge C.T., Leonowich M.E., Roth W.J. et al. // Nature. 1992. V. 359. P. 710.
2. Inagaki S., Fukushima Y., Kuroda K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993. P. 680.
3. Ryoo R., Joo S.H., Kruk M., Jaroniec M. // Adv. Mater. 2001. V. 13. P. 677 (и ссылки в этой публикации).
4. Мельгунов М.С., Кашкин В.Н., Фенелонов В.Б., Мельгунова Е.А. // А.с. 2179526 РФ (приоритет 29.11.1999).
5. Rao K.S.R., Rao P.K., Masthan S.K. et al. // Appl. Catal. 1990. V. 62. P. L19.
6. Zhu Z., Liu Z., Niu H. et al. // J. Catal. 2001. V. 197. P. 6.
7. Grzyber T., Klinik J., Motak M. et al. // J. Colloid Interf. Sci. 2000. V. 227. P. 291.

8. Baumgharg J., Wang Y., Ernst W.R., Caruthera J.D. // J. Catal. 1990. V. 126. P. 477.
9. Silva I.F., Radovic L., Ume J., et al. // Carbon. 1997. V. 35. P. 1339.
10. Gierak A., Leboda R. // J. Chromatogr. 1989. V. 486. P. 197.
11. Colin H., Guiochon G. // Ibid. 1976. V. 126. P. 43.
12. Rudzinski W., Gierak A., Leboda R., Dabrowski A. // Fresenius J. Anal Chem. 1995. V. 7–8. P. 667.
13. Zhu H.Y., Vansant E.F., Lu G.Q. // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 210. P. 352.
14. Shvets D. // Adsorption Science & Technology. 1999. V. 17. P. 709.
15. Puziy A.M., Poddubnaya O.I. // Material Science Forum. 1999. V. 308. P. 908.
16. Tvardovski A.V., Fomkin A.A., Tarasevich Yu.I. et al. // J. Colloid and Interface Sci. 1994. V. 164. P. 114.
17. Leboda R. // Chromatographia. 1981. V. 14. P. 524.
18. Fenelonov V.B., Chernov Yu.L., Rachkovskaya L.N. et al. // React. Kinet. Catal Lett. 1984. V. 25. P. 225.
19. Scheller G., Schwarz M., Fruh H.J., Jani L.T. // Archives of Orthopaedic and Trauma Surg., 1999. V. 119. P. 13.
20. Стрелко В.В., Картель Н.Т. Наукові основи розробки лікарських препаратів. Харків: Основа, 1998. С. 490.
21. Картель Н.Т. // Эфферентная терапия. 1998. Т. 4. С. 3.
22. Ji H., Liao Z., Sun J., Jiang Z. // Fresenius J. Anal Chem. 1998. V. 360. P. 721.
23. Walcarius A., Devoy J., Bessiere J. // J. of Solid State Electrochem. 2000. V. 4. P. 330.
24. Xie S.S., Li W.Z., Pan Z.W. et al. // European Phys. J. D. 1999. V. 9. P. 85.
25. Tsubokawa N., Inaba J., Arai K., Fujiki K. // Polymer Bull. 2000. V. 44. P. 317.
26. Eser S. // Carbon. 1996. V. 34. P. 539.
27. Preiss H., Berger L., Braun M. // Ibid. 1995. V. 33. P. 1739.
28. Puziy A.M., Poddubnaya O.I. // Ibid. 1998. V. 36. P. 45.
29. Стрелко В.В., Герасименко Н.В., Картель Н.Т. // Теорет. и эксперим. химия. 1999. Т. 35. С. 306.
30. Gun'ko V.M., Leboda R., Turov V.V. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 238. P. 340.
31. Huczko A. // Appl. Phys. A. Mater. Sci. Proc. 2000. V. 70. P. 365.
32. Karnaukhov A.P., Fenelov V.B., Gavrilov V.Yu. // Pure Appl. Chem. 1989. V. 61. P. 1913./
33. Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin A.Yu. // Microporous and Mesoporous Mater. 1999. V. 28. P. 57.
34. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373.
35. Mel'gunov M.S., Fenelonov V.B., Gorodetskaya T.A. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2000. V. 229. P. 431.
36. Мельгунов М.С. // Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2001. 149 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

© 2003 г. И. А. Бардина, А. И. Бавер, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин

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

Поступила в редакцию 17.04.2002 г.

Вакуумно-статическим и газохроматографическим методами изучены адсорбционные свойства и структурные характеристики карбонизованного углеродного волокна из гидратцеллюлозы. Показано, что карбонизованное углеродное волокно имеет развитую микропористую структуру с неравномерным распределением пор по размерам. Термическая обработка этого волокна при 3000°C в токе аргона приводит к резкому сокращению адсорбционной емкости и удельной поверхности и к гидрофобизации поверхности, а активирование в токе CO₂ при 900°C, напротив, приводит к резкому увеличению суммарного объема пор и к более равномерному распределению по размерам мезопор, доля которых от общего объема пор не превышает 20%. Установлено, что последовательность величин удельных удерживаемых объемов и начальных теплот адсорбции различных адсорбатов на карбонизованном волокне, так же как и на графитированной термической саже, определяется в основном поляризуемостью их молекул и не зависит от величины дипольного момента и распределения электронной плотности.

Углеродные волокна на основе гидратцеллюлозы благодаря своим уникальным свойствам нашли применение в высокотемпературных процессах в качестве материалов, стойких к агрессивным средам, а также в электротехнике [1, 2]. В последнее время углеродные волокна, особенно активированные в токе CO₂, находят все более широкое применение в качестве эффективных адсорбентов газов и паров [2–7]. Для изучения структуры и адсорбционных свойств углеродных волокнистых материалов используют различные физико-химические методы: метод рассеяния нейтронов [8], вакуумно-статический [3–6, 9]. Для этой цели успешно применяются и газохроматографические методы [7, 8, 10–14].

В данной работе вакуумно-статическим и газохроматографическим методами исследовано влияние активирования карбонизованного углеродного волокна из гидратцеллюлозы в токе CO₂ и термической обработки при 3000°C в токе инертного газа на структуру и адсорбционные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбенты. В качестве исходного использовали образец, полученный карбонизацией гидратцеллюлозы при 900°C в токе аргона в течение 4 ч, – карбонизованное углеродное волокно (КУВ). Из него термической обработкой при 3000°C в инертной атмосфере получали образец графитированного волокна (ГУВ). Активированием КУВ в токе CO₂ получали активированное углеродное волокно (АУВ).

Адсорбаты. В качестве адсорбатов при вакуумно-статических исследованиях использовали соединения различных классов, молекулы которых различаются как геометрией, так и распределением электронной плотности (Kr, C₆H₆, CH₃OH, H₂O).

Изотермы адсорбции Kr измеряли на объемной вакуумной установке при –78°C, а изотермы C₆H₆, CH₃OH и H₂O – на вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена–Бакра при 30°C. Образцы волокна перед измерением изотерм адсорбции обезгаживали в вакууме при 250°C до остаточного давления 10^{–5} мм рт. ст.

Газохроматографические измерения выполняли на хроматографе Цвет-106 с пламенно-ионизационным детектором. Использовали стеклянные колонки с внутренним диаметром 3 мм, длиной 80 см для ГУВ, 50 см – для КУВ и 24 см – для АУВ. Перед измерениями образцы прогревали в токе газа-носителя (азота) в течение 20 ч при 300°C.

В качестве адсорбатов использовали *n*-C₅H₁₂, *n*-C₆H₁₄, C₆H₆, (CH₃)₂CO, (C₂H₅)₂O, CH₃OH, *n*-C₄H₉OH. Для каждого адсорбата определяли удельные удерживаемые объемы ($V_{m,1}$) при 8–10 значениях температур в интервале от 50 до 150°C для ГУВ, от 100 до 200°C для КУВ и от 200 до 280°C для АУВ. Скорость газа-носителя (азота) составляла 30 мл/мин. Пробы вводили медицинским шприцем в виде разбавленных воздухом насыщенных паров.

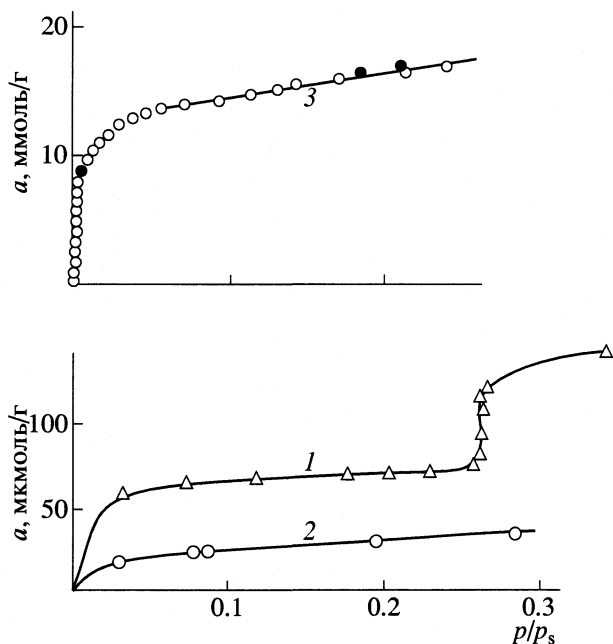


Рис. 1. Изотермы адсорбции Kr при -78°C на ГТС (1), ГУВ (2) и АУВ (3). Здесь и на других рисунках черные точки – десорбция.

Хроматографические пики для всех адсорбатов были симметричны, и времена удерживания почти не зависели от размера пробы. Это указывает на то, что адсорбционный процесс происхо-

дит в области Генри, когда адсорбция определяется только взаимодействием адсорбат–адсорбент и величина $V_{m,1}$ является константой Генри ($K_{c,1}$) [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция Kr. Изотермы адсорбции Kr при -78°C на образцах ГУВ и АУВ приведены на рис. 1. Там же для сравнения приведена изотерма адсорбции Kr на графитированной термической саже (ГТС) – непористом адсорбенте, поверхность которого очень однородна, состоит только из одних атомов углерода и не содержит никаких функциональных групп [15].

В случае ГТС на изотерме адсорбции отчетливо проявляется ступень, связанная с переходом от преимущественной адсорбции в первом слое к преимущественной адсорбции во втором, что характерно для адсорбции инертных газов на однородной поверхности [15, 16]. Отсутствие ступеней на изотермах адсорбции Kr на ГУВ и АУВ указывает на то, что поверхность этих образцов неоднородна. Даже при обработке КУВ при 3000°C в токе аргона не происходит полного упорядочения структуры, поверхность ГУВ менее однородна, чем поверхность ГТС.

Адсорбция C_6H_6 . Изотермы пара C_6H_6 на КУВ, АУВ и ГУВ приведены на рис. 2. Они имеют вид, характерный для изотерм адсорбции на тонкопористых активных углях [17]. Изотермы адсорб-

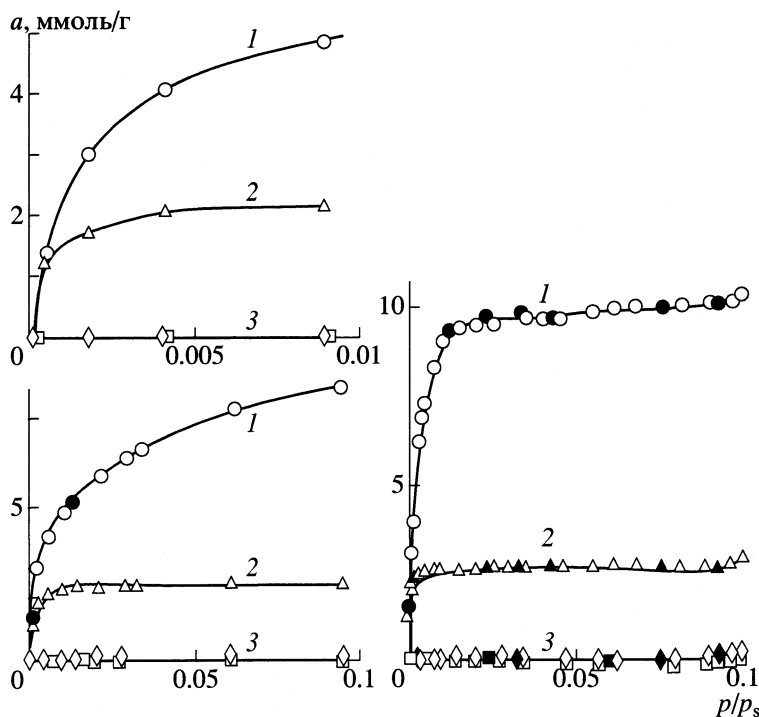


Рис. 2. Изотермы адсорбции C_6H_6 при 30°C АУВ (1), КУВ (2) и ГУВ (3).

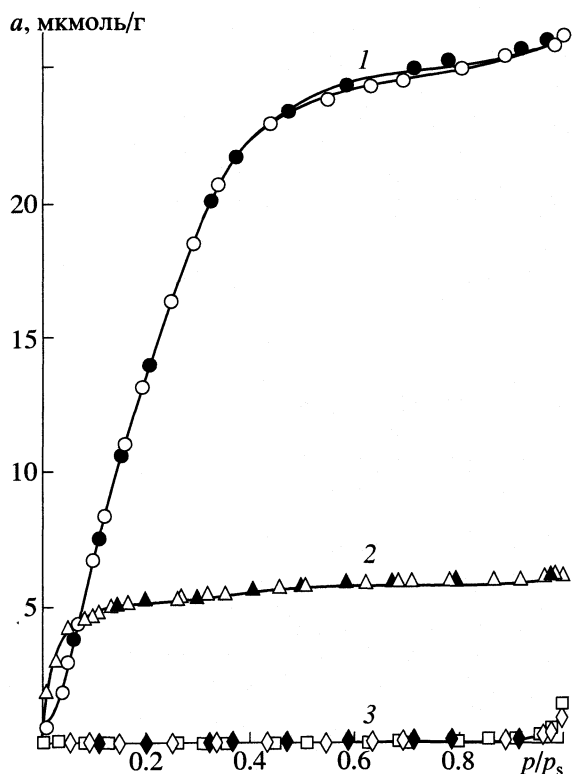


Рис. 3. Изотермы адсорбции CH_3OH при 30°C , 1–3 – см. рис. 2.

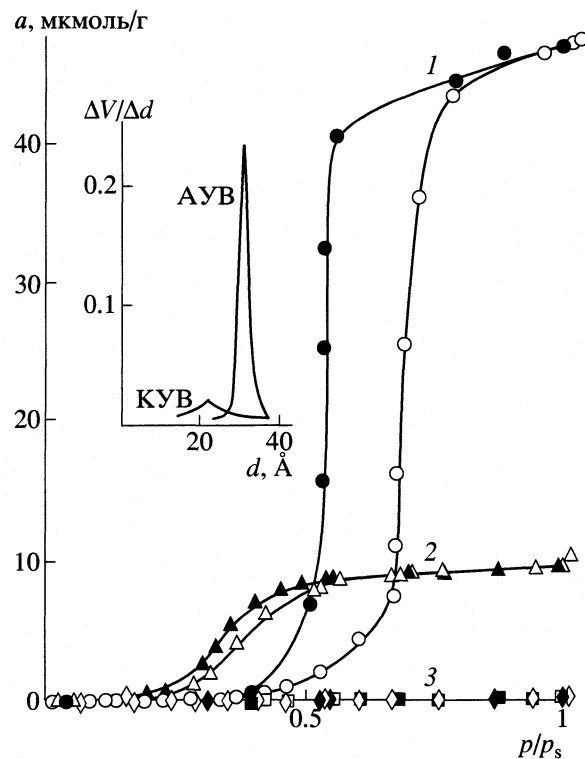


Рис. 4. Изотермы адсорбции H_2O при 30°C (1–3 – см. рис. 2) и кривые распределения пор по размерам для АУВ и КУВ.

ции и десорбции совпадают. Отсутствие гистерезиса указывает на то, что эти образцы не содержат в заметном количестве переходные поры. Активирование КУВ в токе CO_2 при 950°C приводит к резкому увеличению адсорбционной емкости, а обработка при 3000°C в токе аргона, напротив, резко ее снижает.

Адсорбция CH_3OH . Изотерма адсорбции пара CH_3OH на образце КУВ поднимается вверх довольно круто, хотя и менее круто, чем в случае C_6H_6 , и при относительном давлении $p/p_s \approx 0.2$ практически заполняется весь сорбционный объем (рис. 3). Изотерма адсорбции на образце АУВ вогнута по отношению к оси адсорбции и в областях низких значений p/p_s (до ≈ 0.05) идет несколько ниже, чем на образце КУВ, что указывает на меньшую энергию взаимодействия адсорбат–адсорбент. Начиная с $p/p_s \approx 0.15$ изотерма резко поднимается вверх, при $p/p_s \approx 0.35$ проходит точку перегиба, и при $p/p_s \approx 0.8$ заполняется практически весь сорбционный объем. Адсорбция пара CH_3OH на графитированном образце ничтожно мала и даже при насыщении не достигает заметной величины. Изотермы адсорбции и десорбции на всех образцах практически совпадают.

Адсорбция H_2O . Изотермы адсорбции пара воды на КУВ и АУВ в области малых p/p_s вогнуты по отношению к оси адсорбции (см. рис. 4), что

указывает на слабое взаимодействие адсорбат–адсорбент. В области малых p/p_s изотерма адсорбции H_2O на АУВ идет значительно ниже, чем на КУВ, что указывает на более гидрофобный характер поверхности АУВ. Быстрый подъем изотермы адсорбции при более высоких p/p_s и соответствующий гистерезис на этих изотермах адсорбции обусловлены капиллярной конденсацией в тонких порах этих образцов. Изотермы адсорбции воды на этих образцах имеют вид, типичный для активированных углей [18–22]. Активирование КУВ приводит к резкому увеличению суммарного объема пор и к более равномерному распределению их по размерам по сравнению с исходным образом, о чем свидетельствуют более круто спадающие десорбционные ветви изотермы пара воды и более узкие кривые распределения пор по размерам (рис. 4), рассчитанные по уравнению Томсона–Кельвина из десорбционных ветвей изотерм адсорбции. Адсорбция воды на графитированном образце ничтожно мала вплоть до высоких p/p_s и так же как и на ГТС не достигает монослоя даже при $p/p_s \approx 1$ [15].

Из этих изотерм адсорбции были определены структурные характеристики углеродных волокон. Они представлены в табл. 1.

Величины удельных поверхностей ($s_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) рассчитаны по уравнению БЭТ из изотерм крип-

Таблица 1. Структурные характеристики углеродных волокнистых материалов, определенные из изотерм сорбции C₆H₆, CH₃OH, Кч и H₂O

Адсорбент	$s_{уд}$, М ² /г				$V_{пор}$, см ³ /г			d , Å
	C ₆ H ₆	CH ₃ OH	Кч	H ₂ O	C ₆ H ₆	CH ₃ OH	H ₂ O	
КУВ	554	530	–	215	0.25	0.25	0.20	18.8
ГУВ	3.6	–	3.2	–	0.02	0.07	0.02	–
АУВ	2400	2160	1460	703	0.93	1.03	0.85	33.6

Обозначения: d – эффективный диаметр пор, определенный из изотермы сорбции H₂O.

тона, метанола и бензола. По-видимому, они сильно завышены вследствие усиления адсорбционного потенциала в микропорах этих образцов и носят формальный характер [23]. На это указывают и значительно более низкие величины удельной поверхности пленки воды, образующейся к началу капиллярной конденсации (s'), определенные по уравнению [24]:

$$s' = \frac{1}{\sigma} \int_{a_0}^{a_s} A_s da, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение H₂O; A_s – дифференциальная мольная работа адсорбции, равная $RT \ln(p/p_s)$; a_0 и a_s – величины адсорбции для начала и конца капиллярной конденсации.

Суммарный объем пор (V) для всех исследованных образцов определяли из величины адсорбции этих паров при $p/p_s \approx 1$. Близость сорбированных при этих значениях p/p_s объемов жидкостей (воды, метанола и бензола) указывает на то, что исследованные образцы углеродных волокон не содержат в заметном количестве ультрапор с диаметром, соизмеримым с ван-дер-ваальсовыми размерами этих молекул. Для АУВ по уравнению Дубинина–Радушкевича (теория объемного заполнения микропор [23]) были рассчитаны из изотермы адсорбции бензола при 30°C предельный объем микропор ($w_0 = 0.74$ см³/г), характеристическая энергия адсорбции ($E_0 = 20.8$ кДж/моль) и эффективный диаметр (ширина) микропор ($L =$

$= 11.4$ Å). Из приведенных данных следует, что АУВ является преимущественно микропористым материалом, объем мезопор составляет лишь ~20% от суммарного объема пор.

Таким образом, карбонизованные углеродные волокна имеют развитую микропористую структуру с неравномерным распределением пор по размерам. Обработка при 3000°C в токе аргона приводит к резкому сокращению общего объема пор и адсорбционной емкости по отношению ко всем исследованным адсорбатам. Активирование карбонизованных углеродных волокон в токе CO₂ приводит к резкому увеличению суммарного объема пор по сравнению с карбонизованным образцом. Активированное углеродное волокно из исследованных образцов обладает наибольшим объемом пор, наибольшей адсорбционной емкостью, оно наиболее пригодно в качестве адсорбента для концентрирования микропримесей легких углеводородов и их производных из атмосферы.

Газохроматографические измерения. Адсорбционные свойства этих углеродных волокон в области Генри, когда проявляются только взаимодействия адсорбат-адсорбент, были исследованы газохроматографически. Зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$ для всех углеродных волокон и всех адсорбатов в исследованном интервале температур были линейны с коэффициентом корреляции 0.999. В табл. 2 приведены значения $V_{m,1}$ при 150°C на исследуемых углеродных волокнах. В области Генри (области малых заполнений) наблюдаются те же закономерности, что и при исследовании изотерм адсорбции: графитирование карбонизованных углеродных волокон привело к резкому снижению величин $V_{m,1}$, а активирование в токе CO₂ к их резкому увеличению.

Начальные теплоты адсорбции этих адсорбатов на углеродных волокнах, определенные из линейной зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$, приведены в табл. 3. Там же для сравнения приведены величины $q_{v,1}$ на ГТС. Начальные теплоты адсорбции n -алканов на КУВ и АУВ в ~2 раза больше, чем на ГТС. Такое усиление адсорбционного потенциала имеет место в микропорах, диаметр которых соизмерим с диаметром адсорбированных молекул [25].

Таблица 2. Удельные удерживаемые объемы ($V_{m,1}$, см³/г) при 150°C

Адсорбат	КУВ	АУВ*	ГУВ
n -C ₅ H ₁₂	2.1×10^4	8.2×10^4	0.72
n -C ₆ H ₁₄	2.7×10^5	1.2×10^6	2.3
C ₆ H ₆	1.4×10^4	6.3×10^4	1.48
CH ₃ OH	17.0	55	0.11
n -C ₄ H ₉ OH	1.9×10^4	2.97×10^4	0.90
(CH ₃) ₂ CO	554	2.4×10^3	0.22

* Получены экстраполяцией зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$.

Таблица 3. Начальные теплоты адсорбции ($q_{v,1}$, ккал/моль), молекулярная масса M , дипольный момент μ и общая поляризуемость α адсорбатов

Адсорбат	M	μ, D	$\alpha, \text{Å}^3$	$q_{v,1}$			
				КУВ	АУВ	ГУВ	ГТС
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	72.10	0.00	10.0	19.5	19.0	8.7	7.8
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	86.17	0.00	11.9	23.2	22.9	10.4	9.5
C_6H_6	78.10	0.00	10.4	15.6	14.9	9.8	8.1
CH_3OH	32.04	1.70	3.9	8.5	5.7	5.8	5.3
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74.10	1.66	9.5	22.2	18.3	10.0	8.2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	79.10	1.20	9.02	18.8	17.2	8.1	7.1
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	58.18	2.80	6.6	12.5	11.5	8.6	7.6

Из сопоставления величин $q_{v,1}$ для адсорбатов, молекулы которых обладают примерно одинаковой поляризуемостью (α , Å^3), но разным распределением электронной плотности, (таких как n -пентан, n -бутанол, диэтиловый эфир) следует, что адсорбция как неполярных, так и полярных адсорбатов на АУВ происходит в основном за счет неспецифических дисперсионных взаимодействий и не зависит от величины дипольного момента.

На КУВ величины теплот адсорбции для спиртов несколько завышены по сравнению с теплотами n -алканов с такой же поляризуемостью. Это указывает на то, что наряду с дисперсионным взаимодействием при адсорбции полярных молекул имеет место и специфическое (образование водородных связей с функциональными группами на поверхности образца). Однако вклад энергии специфического взаимодействия, определенный из зависимости $q_{v,1}$ от α [26] невелик: для $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ около 4 ккал/моль, а для $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ меньше 1 ккал/моль.

Величины теплот адсорбции для всех исследованных адсорбатов на ГУВ несколько завышены по сравнению с теплотами на ГТС, что указывает на более высокий адсорбционный потенциал поверхности ГУВ по сравнению с ГТС. Последовательность величин начальных теплот адсорбции на этом волокне так же как и на ГТС [26] и на АУВ определяется в основном поляризуемостью этих молекул, т.е. взаимодействие адсорбат-адсорбент осуществляется за счет дисперсионных сил.

Анализ полученных данных показывает, что исходное карбонизованное и активированное углеродные волокна, обладающие высокой адсорбционной активностью, могут быть с успехом применены для концентрирования примесей легколетучих вредных органических веществ. Образец ГУВ, обладающий низкой удельной поверхностью, пригоден для концентрирования высококипящих веществ [27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асеева Р.М. // Химия и технология полимеров. 1963. № 8. С. 98.
2. Углеродное волокно / Под ред. С.М. Симамуры. М.: Мир, 1967.
3. Бавер А.И., Дембур Л.Л., Киселев А.В. и др. // Химия твердого топлива. 1971. № 2. С. 149.
4. Бавер А.И., Ковалева Н.В., Мишина Г.А., Семенова Л.П. // Хим. волокна. 1977. № 1. С. 54.
5. Бавер А.И., Бармакова Т.В., Белякова Л.Д. и др. // Коллоидн. журн. 1980. Т. 42. № 5. С. 919.
6. Бармакова Т.В., Белякова Л.Д., Киселев А.В. и др. // Там же. 1983. Т. 45. № 2. С. 201.
7. Tsutsumi K., Van K. // Extend. Abstr. 4th Int. Conf. Fund. Fdsorp. Kyoto, May 17–22, 1992. P. 138.
8. Matsumoto A., Kaneko K., Ramsay J. // Ibid. P. 183.
9. Jaronec M., Gilpin R.K., Kaneko K., Choma J. // Langmuir. 1991. № 11. P. 2719.
10. Belinski C., Diot C., Francois M., Keraly F.L. // Comp. Rend. 1970. C-271. P. 1025; 1971. C-272. P. 2016.
11. Belinski C., Grenier G., Francois M., Keraly F.L. // Ibid. 1974. C-278. P. 311.
12. Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Малых О.А., Ковалева Н.В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 3. С. 1068.
13. Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Ковалева Н.В., Лунин В.В. // Там же. 1997. Т. 71. № 2. С. 337.
14. Donnet J.B., Park S.J. // Carbon. 1991. V. 29. P. 255.
15. Авгуль А.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. // Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. С. 384.
16. Duval X., Thomy A. // J. Chim. Phys. 1969. V. 66. P. 1966.
17. Бардина И.А., Калашников Е.В., Ковалева Н.В. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1993. Т. 34. № 6. С. 566.
18. Дубинин М.М., Заверина Е.Д. // Журн. физ. химии. 1947. Т. 21. № 4. С. 1373.
19. Dermot M.C., Arnell J.C. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 492.
20. Авгуль Н.Н., Джигит О.М., Киселев А.В., Шербакова К.Д. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 101. С. 285.
21. Киселев А.В., Ковалева Н.В. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. С. 2745.
22. Puri V., Sharma S. // J. Ind. Chem. Soc. 1971. V. 48. P. 621.
23. Дубинин М.М. // Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. С. 251.
24. Киселев А.В. // Успехи химии. 1946. Т. 15. № 2. С. 456.
25. Everett D.H., Powl J.C. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1976. V. 72. P. 619.
26. Киселев А.В., Яшин Я.И. // Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. С. 256.
27. Никитин Ю.С., Ковалева Н.В., Бардина И.А. // Росс. хим. журн. РХО им. Менделеева. 1995. Т. 39. № 6. С. 111.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**АВТОАДСОРБЦИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ ДВУХФАЗНОЙ
СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР**

© 2003 г. А. А. Лопаткин

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

Поступила в редакцию 14.05.2002 г.

Рассмотрено определение автоадсорбции Γ_A в однокомпонентных двухфазных флюидных системах с плоской межфазной поверхностью, основанное на последовательном применении термодинамического подхода Гиббса к описанию поверхностных явлений и на выборе эквиэнтропийной разделяющей поверхности. Приведены численные оценки Γ_A для воды и бензола при равновесии жидкость–пар.

Впервые термин *автоадсорбция*, т.е. адсорбция в однокомпонентных двухфазных системах, был введен, по-видимому, автором [1] (во всяком случае в [1] отсутствуют ссылки на более ранние работы). Несмотря на то, что он якобы “использует метод изложения, близкий к методу, примененному впервые Гиббсом”, на самом деле это не совсем так, о чем свидетельствует хотя бы то, что вводится понятие *толщины* неоднородного межфазного слоя, принципиально чуждое методу Гиббса [2]. Нельзя согласиться и с тем, что однокомпонентные системы, с точки зрения определения адсорбции, ничем не отличаются от многокомпонентных (см. ниже). Термин *автоадсорбция* не получил широкого распространения, но все же иногда встречается (см., например, [3]). Обычно под автоадсорбцией подразумевают “уплотнение вещества в поверхностном слое, так как молекулы на поверхности сильнее взаимодействуют с молекулами, находящимися внутри фазы, чем последние между собой” [3]. Ссылаются также на изменение структуры (конформации) и ориентации молекул на межфазной границе. Одно время обсуждалась гипотеза, согласно которой, в некоторых однокомпонентных системах возможно повышение плотности на границе фаз по сравнению с ее значением в жидкой фазе, т.е. немонотонное изменение плотности при переходе из одной фазы в другую. Но не было найдено ни экспериментального, ни теоретического доказательства, и вопрос по-прежнему остается открытым. Реальное распределение плотности в межфазной области однокомпонентной системы неизвестно, хотя в молекулярных моделях обычно принимается, что оно монотонно (см., например, [4]).

По Гиббсу численное значение адсорбции, а также ее знак определяются положением введенной им *разделяющей поверхности*, расположенной внутри или поблизости от *поверхности раз-*

рыва (так Гиббс назвал неоднородную межфазную область [2]). Ниже будет последовательно, без упрощений и отклонений, использоваться метод Гиббса применительно к однокомпонентным двухфазным системам жидкость–пар с плоской межфазной границей. Для этого случая исходными при описании гетерогенной системы, состоящей из однородных объемных фаз α и β и адсорбционной фазы [2], являются следующие три уравнения [2, 4, 5]:

$$S_s dT + d\sigma + \Gamma d\mu = 0, \quad (1)$$

$$\hat{S}^{(\alpha)} dT - dp + c^{(\alpha)} d\mu = 0, \quad (2)$$

$$\hat{S}^{(\beta)} dT - dp + c^{(\beta)} d\mu = 0. \quad (3)$$

Уравнение (1) – уравнение Гиббса для адсорбционной фазы, (2) и (3) – уравнения Гиббса–Дюгема соответственно для объемных однородных фаз α и β . Эти три уравнения образуют единую систему в математическом смысле, причем в согласии с общепринятым правилом фаз (см., например, [5]) лишь одна из переменных p , T , μ и σ независима (предполагается, что гетерогенная система в целом находится в состоянии равновесия). Поскольку межфазная граница плоская, давления по обе стороны границы одинаковы.

Следует подчеркнуть, что в уравнения (1)–(3) входят только интенсивные величины, т.е. конкретная геометрия гетерогенной системы несущественна. Энтропия $S_s = S^s/A$, S^s – избыточная энтропия, A – площадь поверхности; $\hat{S}^{(\alpha)}$ и $\hat{S}^{(\beta)}$ – плотности энтропии в однородных частях (вдали от поверхности разрыва) фаз α и β , т.е. энтропии единицы объема; адсорбция (в данном случае автоадсорбция) $\Gamma = m^s/A$, m^s – избыточная масса вещества в реальной системе относительно систе-

мы сравнения; σ – поверхностное натяжение, $c^{(\alpha)}$ и $c^{(\beta)}$ – концентрации (плотности) вещества в однородных фазах α и β ; μ – химический потенциал, T – температура, p – давление. В уравнении (1) величины S_s и Γ пока не определены. Их значения зависят от того, как будет проведена разделяющая поверхность, которая зафиксировывает объемы фаз α и β в системе сравнения [2, 4, 5]. Пока только принято, согласно Гиббсу, что объемы *реальной* системы и системы сравнения (в которой фазы α и β однородны вплоть до самой разделяющей поверхности) равны. Из уравнений (2) и (3) при использовании одного из условий равновесия:

$$dp^{(\alpha)} = dp^{(\beta)} = dp$$

получается следующее вспомогательное соотношение:

$$-d\mu = \frac{\hat{S}^{(\beta)} - \hat{S}^{(\alpha)}}{c^{(\beta)} - c^{(\alpha)}} dT. \quad (4)$$

Как уже было отмечено, в системе (1)–(3) только одна независимая переменная. В качестве этой переменной удобно выбрать температуру T . Чтобы однозначно определить соотношение фаз α и β в системе сравнения, необходимо зафиксировать в уравнении (1) одну из величин – Γ или S_s . Обычно во всех работах, относящихся к однокомпонентным системам, полагают $\Gamma = 0$, тем самым принимая, что автоадсорбция равна нулю. Разделяющая поверхность, проведенная в соответствии с данным условием, носит название *эквивалентной* поверхности (см., например, [4, 5]), поскольку в этом случае число молей вещества в реальной системе и системе сравнения одинаково. Отсюда сразу получается ряд следствий, широко используемых (но не всегда корректно интерпретируемых), а именно, формулы для поверхностных термодинамических характеристик, которые применяются, в частности, в коллоидной химии (см., например, [6]). Первое следствие из уравнения (1):

$$\frac{d\sigma}{dT} = -S_s^{\alpha}, \quad (5)$$

где индекс “ α ” указывает, что поверхностная энтропия S_s^{α} соответствует условию $\Gamma = 0$. Из общего соотношения [5]

$$F_s = \sigma + \mu\Gamma = U_s - TS_s, \quad (6)$$

где F_s – поверхностная энергия Гельмгольца, отнесенная к единице поверхности, а U_s – соответствующая внутренняя энергия, при $\Gamma = 0$ следует

$$F_s^{\alpha} = \sigma = U_s^{\alpha} + Td\sigma/dT, \quad (7)$$

или

$$U_s^{\alpha} = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\sigma}{T} \right). \quad (8)$$

Поскольку величины σ и $d\sigma/dT$ можно в принципе определить экспериментально, то по уравнению (5) рассчитывают величину S_s^{α} , а по уравнению (8) – U_s^{α} , энергетическую характеристику неоднородного межфазного слоя [6]. В достаточно аккуратных работах подчеркивают также, что только при таком проведении разделяющей поверхности поверхностное натяжение σ равно поверхностной энергии Гельмгольца, хотя существует устойчивое заблуждение, что это равенство справедливо всегда.

Здесь уместно сделать отступление общего методологического характера. Следуя Гиббсу, мы представили, что основой термодинамического описания гетерогенной системы с учетом поверхностных явлений следует считать три уравнения (1)–(3). В подавляющем числе работ по теории капиллярности и ее следствиям исходят из *одного* уравнения, относящегося к гетерогенной системе в целом, которое в нашем случае (однокомпонентная двухфазная система с плоской поверхностью разрыва) можно записать так (см., например, [7]):

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA + \mu dm, \quad (9)$$

где все экстенсивные величины представляют собой суммарные характеристики системы. Нетрудно увидеть, что уравнение (9) – это сумма *трех* фундаментальных уравнений: двух уравнений для $dU^{(\alpha)}$ и $dU^{(\beta)}$ (т.е. для однородных фаз α и β) и одного уравнения для dU_s (см. [2], уравнение (501), а также ниже уравнение (12), т.е. для *адсорбционной фазы*). Но сумма фундаментальных уравнений в общем случае не является фундаментальным уравнением, хотя такое название нередко и без должных оснований приписывают уравнению (9).

С понятием “*фундаментальное уравнение*”, введенным Гиббсом, связано немало недоразумений. Гиббс подчеркивал, что фундаментальное уравнение может относиться только к отдельной фазе. Кроме того, помимо исходного фундаментального уравнения для dU , по крайней мере, еще три уравнения (для трех термодинамических функций) полностью эквивалентны исходному и также могут считаться фундаментальными. Поэтому следует рассматривать как некоторую странность, что, например, в превосходной книге [8], где термодинамика Гиббса, по уверению автора, принята за основу, утверждается, будто существует только *единственное* фундаментальное уравнение (для dU). Одна из главных особеннос-

тей фундаментального уравнения заключается в том, что его можно “проинтегрировать”, т.е. применить теорему Эйлера об однородных функциях ([2], стр. 90; см. также определение фазы на стр. 100). Уравнение (9), очевидно, не отвечает этому требованию. Многие авторы без всяких оговорок применяют к уравнению (9) теорему Эйлера, утверждая, что функция U в (9) – однородная функция соответствующих экстенсивных переменных, но не учитывая, что в (9) входят два независимых “геометрических” параметра – V и A , так что “проинтегрировать” (9) можно, лишь вводя линейную связь между V и A , тем самым нарушив общность всего подхода и определение, данное Гиббсом. Большей частью переходят от (9) к “интегральной” форме

$$U = TS - pV + \sigma A + \mu m \quad (10)$$

без всяких комментариев, хотя иногда указывают, что “высота сосуда неизменна” ([4], стр. 19). Далее с помощью стандартного приема получают аналог уравнения Гиббса–Дюгема для гетерогенной системы в целом:

$$SdT - Vdp + Ad\sigma + md\mu = 0. \quad (11)$$

Уравнение (11), очевидно, представляет собой сумму уравнений (1)–(3), если не проводить в них деления на V и A . По Гиббсу уравнение Гиббса–Дюгема применимо, как и фундаментальные уравнения, к отдельной фазе, но не к многофазной системе. Поэтому смысл уравнения (11) неясен.

Следует особо подчеркнуть, что у Гиббса уравнений (9)–(11) нет вообще, и это, конечно, не случайно, поскольку они не соответствуют его логике (см. выше). Запись фундаментального уравнения для поверхностной фазы через избыточные величины:

$$dU^s = TdS^s + \sigma dA + \mu dm^s \quad (12)$$

позволяет избавиться от одного из “геометрических” параметров и перейти законным способом к уравнению (1) (см. [2], уравнения (501)–(508)).

Таким образом, большинство работ, которые якобы следуют методу Гиббса, нарушая при этом его логику, строго говоря, некорректны. Отметим, что в “методе слоя конечной толщины” (см., например, [7]) уравнения (9)–(11) можно считать непротиворечивыми, поскольку в этом случае обычно вводится предположение о постоянстве толщины поверхностного (адсорбционного) слоя.

Перейдем теперь собственно к определению автоадсорбции. Один из вариантов, как упоминалось выше, заключается в том, что вводится условие $S_s = 0$, фиксирующее “эквипотенциальную” раз-

деляющую поверхность. Тогда из уравнения (1) получаем для автоадсорбции Γ_A :

$$\Gamma_A = -d\sigma/d\mu. \quad (13)$$

Но для однокомпонентной системы, очевидно, μ – “неудобная” переменная. Поэтому, используя (4), произведем замену переменных и получим

$$\Gamma_A = \frac{c^{(\beta)} - c^{(\alpha)}}{\hat{S}^{(\beta)} - \hat{S}^{(\alpha)}} \frac{d\sigma}{dT}. \quad (14)$$

Формула (14) была впервые получена чисто формальным путем в работе Гудрича [9], разработавшим альтернативный (но полностью эквивалентный) “геометрическому” методу Гиббса абстрактный “алгебраический” метод, с помощью которого в качестве иллюстраций получил ряд формул, с физической точки зрения не обсуждавшихся. Позднее та же формула была приведена в [10], где отмечалось только, что величину Γ_A можно рассчитать с помощью справочных данных. В [10] приведен еще один вариант определения автоадсорбции (этот термин в [10] не используется) при условии $U_s = 0$, но в этом случае адсорбцию рассчитать по полученной формуле невозможно.

Используя (14), можно определить взаимное расположение разделяющих поверхностей, соответствующих условиям $\Gamma = 0$ и $S_s = 0$, а также расстояние Δ между ними [2, 4]:

$$\Gamma_A - \Gamma(0) = -(c^{(\beta)} - c^{(\alpha)})\Delta \quad (15)$$

или

$$\Delta = -\Gamma_A / (c^{(\beta)} - c^{(\alpha)}), \quad (16)$$

где β – более плотная фаза (жидкость), Δ – расстояние между разделяющими поверхностями по вертикали z , перпендикулярной к этим поверхностям.

Численные расчеты Γ_A и Δ для двух систем: жидкая вода – пар и жидкий бензол – пар при 298 К были проведены по справочным данным, заимствованным в основном из [11]. При расчетах предполагалось, что пар можно считать идеальным газом. Найдено, что для воды $\Gamma_A = -2.29$ мкмоль/м², $\Delta = 0.41$ Å, а для бензола $\Gamma_A = -0.75$ мкмоль/м², $\Delta = 0.67$ Å. В обоих случаях автоадсорбция отрицательна, т.е. разделяющая поверхность сдвинута относительно эквимольарной в сторону менее плотной фазы (пара), причем величина сдвига заметно отличается для этих двух систем, что свидетельствует о различии в распределении вещества в межфазной области. Можно отметить, что в обоих случаях $\hat{S}^{(\beta)} \gg \hat{S}^{(\alpha)}$ и $c^{(\beta)} \gg c^{(\alpha)}$, это существенно упрощает расчеты.

Неоднократно утверждалось (см., например, [1]), что с точки зрения термодинамики поверхно-

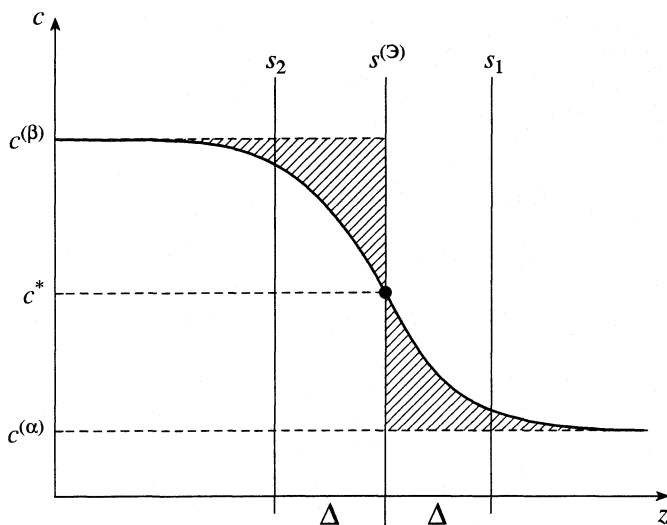


Схема распределения плотности (концентрации) вещества в неоднородной межфазной области; $s^{(э)}$ – эквимолярная разделяющая поверхность (заштрихованные площади по правую и левую стороны от $s^{(э)}$ равны); s_1 – разделяющая поверхность, соответствующая условию $S_s = 0$, а s_2 – симметричная ей поверхность по другую сторону от $s^{(э)}$.

стных явлений однокомпонентные системы ничем принципиально не отличаются от многокомпонентных. Если формально это действительно так, то в отношении физического смысла рассчитываемых термодинамических характеристик имеется значительное различие. Уже для двухкомпонентных систем можно определять относительные адсорбции (для двух положений разделяющей поверхности [2]), причем, по крайней мере, одна из этих величин будет положительной, отражая реальное сгущение компонента в межфазной области, в то время как для однокомпонентных систем определяемая по формуле (14) автоадсорбция, по-видимому, как правило, отрицательна, чему трудно придать прямое физическое (не формальное) истолкование.

Однако возможно провести приближенное преобразование полученных результатов, учитывая, что реальная кривая изменения плотности при пересечении межфазной области (однокомпонентная система), по-видимому, во многих слу-

чаях примерно симметрична с центром симметрии при $c^* \cong (c^{(\alpha)} + c^{(\beta)})/2$ (в рассмотренных выше примерах $c^{(\beta)} \gg c^{(\alpha)}$). Об этом, в частности, свидетельствуют расчеты с использованием молекулярных моделей [4, 10, 12].

Таким образом, если перенести разделяющую поверхность на расстояние Δ , определенное по формуле (16), влево от эквимолярной поверхности, то получим новые значения автоадсорбции: $\hat{\Gamma}_A \cong -\Gamma_A$, т.е. положительные величины. Именно $\hat{\Gamma}_A$ целесообразно, по нашему мнению, рассматривать как наиболее практически удобную оценку численного значения автоадсорбции, к тому же имеющее достаточно ясный физический смысл (см. рисунок). Одно из ограничений (помимо того, что реальное распределение плотности остается неизвестным) заключается в том, что температуры должны быть достаточно удалены от критической (см., например, [10, 12, стр. 318]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит-ры, 1957. 492 с.
2. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 400 с.
4. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 292 с.
5. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 586 с.
7. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
8. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. 295 с.
9. Goodrich F.C. // Trans. Faraday Soc., 1968. V. 64. № 12. P. 3403.
10. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 375 с.
11. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. М.: Л.: Химия, 1965. 160 с.
12. Hill T.L. An Introduction to Statistical Thermodynamics. N.Y.: Dover Publications Inc., 1986. 508 p.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.422.541.183

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ
АЦЕТОНА НА ПОВЕРХНОСТИ SiO₂ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2003 г. Е. Н. Сторожева, А. А. Цыганенко

Санкт-Петербургский государственный университет
Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
E-mail: tsyg@photonics.phys.spbu.ru
Поступила в редакцию 04.06.2002 г.

Методом ИК-спектроскопии исследована адсорбция ацетона на поверхности SiO₂ (аэросил) при 300 и 77 К. Показано, что при небольших заполнениях карбонильная группа взаимодействует одновременно с двумя ОН-группами ($\nu_{\text{OH}} = 3420 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}} = 1696 \text{ см}^{-1}$), тогда как с увеличением количества ацетона взаимодействие одной молекулы с одной ОН-группой становится предпочтительным, при этом максимум полосы ОН обнаруживает дополнительный низкочастотный сдвиг, а возмущение карбонильной группы уменьшается ($\nu_{\text{OH}} = 3280 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}} = 1708 \text{ см}^{-1}$). Установлено, что адсорбция на изолированных силанольных группах метоксилированной поверхности приводит к образованию комплексов 1 : 1 независимо от заполнения.

Поверхность оксида кремния характеризуется наиболее однородными по свойствам ОН-группами, выступающими в качестве центра адсорбции большинства молекул. В результате адсорбции в спектрах поглощения интенсивность полосы исходных силанольных групп уменьшается, и возникает новая полоса возмущенных ОН-групп, смещенная в низкочастотную область относительно полосы свободных силанольных групп на 20–800 см⁻¹, в зависимости от силы водородной связи [1, 2]. Небольшие сдвиги частот, вызванные образованием Н-связи, наблюдаются одновременно и в спектре самих адсорбированных молекул.

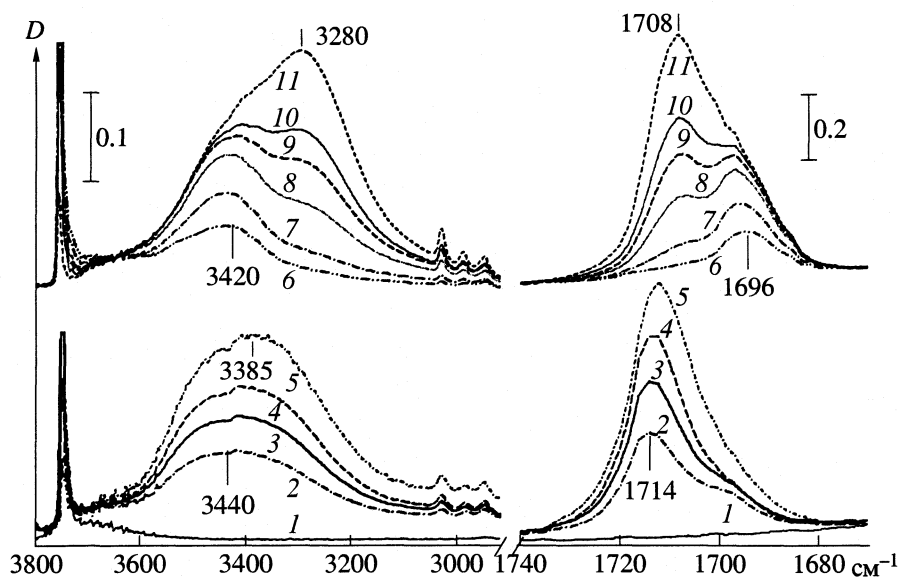
Реальная картина, однако, оказывается в ряде случаев несколько сложнее. Спектр адсорбированных молекул и возмущенных ОН-групп часто обнаруживает зависимость от величины покрытия поверхности или от температуры обработки образца. Причиной этого может быть взаимодействие двух или более молекул с одной силанольной группой [3] или, если это возможно, образование связи адсорбированной молекулы сразу с двумя гидроксильными группами [4], а в некоторых случаях (аммиак [5] или сероводород [6]) происходит формирование полимерных структур с цепочками усиливающих друг друга водородных связей.

Случай адсорбции ацетона особенно интересен, поскольку представляет собой едва ли не простейшую модель взаимодействия, весьма распространенного как в биологических системах, так и в катализе, когда гидроксил образует водородную связь с карбонильной группой. Адсорбция ацетона на поверхности SiO₂ при комнатной температуре изучалась в работах [3, 4, 7–11]. Ис-

следования изобар адсорбции и ИК-спектров ацетона на поверхности силикагеля [7] показывают существование, по крайней мере, двух различных форм адсорбции: сильной и слабой. Сильную форму адсорбции авторы большинства работ интерпретируют как образование водородной связи между ацетоном и изолированной ОН-группой. Относительно природы слабой формы адсорбции существует несколько мнений. Так, авторы [7, 9] две формы адсорбции объясняют образованием адсорбционных комплексов ацетона с разными типами поверхностных ОН-групп. Согласно [8], слабая адсорбция – результат взаимодействия ацетона с негидроксильными адсорбционными центрами. В работе [4] наблюдавшиеся две полосы поглощения ацетона при его адсорбции на кремнеземе из раствора в CCl₄, объяснены в предположении, что ацетон может взаимодействовать не только с одной силанольной группой, но и с двумя. Авторы [10] связывают появление “лишней” карбонильной полосы при 1695 см⁻¹ с присутствием на поверхности молекулярной воды.

Весьма информативны при исследовании водородной связи на поверхности ИК-спектры при низких температурах, когда уменьшение ширины полос облегчает их разделение, а отсутствие адсорбата в газовой фазе упрощает наблюдаемые спектры. Таким методом удалось, в частности, различить взаимодействие силанольной группы с одной или двумя молекулами и обнаружить усиление протонодонорной способности ОН-группы при воздействии молекул, обладающих кислотными свойствами, на ее атом кислорода [3, 12].

В данной работе спектр ацетона, адсорбированного на поверхностных ОН-групп аэросила,



ИК-спектры SiO_2 (аэросил) после вакуумирования при 873 К (1) и адсорбции последовательно возрастающего количества ацетона при 300 (2–5) и 77 К (6–11).

был исследован как при комнатной температуре, так и при 77 К. Возможность варьировать поверхностную концентрацию силанольных групп, изменяя температуру дегидроксилирования в случае кремнезема ограничена крайне высокой стабильностью поверхностных гидроксидов. Поэтому для понижения их концентрации и уменьшения вероятности взаимодействия адсорбированной молекулы сразу с двумя гидроксидными группами, адсорбция исследовалась не только на обычном гидроксидированном аэросиле, но и на метоксилированном образце, где большая часть силанольных групп была замещена на более инертные по отношению к адсорбции группы OSiCH_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы аэросила массой 6–20 мг для проведения эксперимента прессовали в пластинки площадью $\sim 1 \text{ см}^2$ и помещали в кювету, конструкция которой описана в работе [13]. Предварительную обработку производили сначала на воздухе, а затем в вакууме ($p < 10^{-4}$ Торр) при 873 К в течение ~ 0.5 ч. После регистрации спектра при комнатной температуре на образец адсорбировали определенное количество ацетона, оцениваемое по давлению паров в известном объеме, и вновь записывали спектр при 300 К, а затем при 77 К. В последнем случае для обеспечения теплового контакта образца с холодными стенками кюветы спектры снимали в присутствии гелия (~ 0.5 Торр). Для метоксилирования образец при 673 К обрабатывали

в парах метанола (20 Торр), несколько раз сменявшихся для удаления выделяемой воды.

Положение полос определяли при 77 и 300 К, приведенные сдвиги частот всегда относили к одной температуре. Температуру измеряли термопарой с точностью ± 5 К, давление определяли датчиком Baratron (MKS, USA). ИК-спектры регистрировали с помощью фурье-спектрометра NICOLET 510 с разрешением 4 см^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Адсорбция ацетона на поверхности аэросила приводит к уменьшению интенсивности полосы силанольных групп и появлению широкой полосы ОН-групп, возмущенных водородной связью, с максимумом при $3440\text{--}3285 \text{ см}^{-1}$ и полос поглощения адсорбированного ацетона: интенсивной полосы валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ вблизи 1700 см^{-1} и полос валентных и деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$ при $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ и $1360\text{--}1440 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Как видно из рисунка, спектр в области колебаний возмущенных водородной связью гидроксидов и карбонильной группы обнаруживает сильную зависимость как от температуры образца, так и от количества адсорбированного ацетона. При более или менее постоянном покрытии поверхности при понижении температуры полосы возмущенных гидроксидов и карбонильных групп смещаются в сторону низких частот.

После адсорбции при 300 К малого количества ацетона (спектры 2, 3), когда полоса свободных

силанольных групп ослабевает незначительно, максимум полосы возмущенных ОН-групп наблюдается при 3440 см^{-1} , а полоса карбонильной группы при 1714 см^{-1} имеет плечо при 1700 см^{-1} . По мере увеличения количества ацетона полоса свободных силанольных групп исчезает полностью, центр тяжести полосы 3440 см^{-1} смещается к 3385 см^{-1} , плечо полосы 1714 см^{-1} исчезает, а ее максимум сдвигается к 1712 см^{-1} .

В спектрах, записанных при 77 К , зависимость от покрытия поверхности выглядит более рельефно, чем при 300 К . Меняя количество адсорбированного ацетона, можно наблюдать два максимума как в области возмущенных гидроксильных групп, так и в полосе карбониллов. При малых покрытиях видна полоса 3420 см^{-1} , у которой по мере увеличения количества адсорбированного ацетона появляется низкочастотное плечо, переходящее в полосу 3280 см^{-1} , которая достигает максимальной интенсивности одновременно с исчезновением полосы 3420 см^{-1} . Такая же картина перераспределения интенсивности между двумя полосами наблюдается и в области валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$, при этом полосе 3420 см^{-1} соответствует полоса 1696 см^{-1} , а в случае большого покрытия поверхности ацетоном полосе 3280 см^{-1} сопутствует полоса 1708 см^{-1} .

Частичное метоксилирование поверхности с замещением примерно половины силанольных групп качественно не меняет спектральных проявлений адсорбции, лишь незначительно влияя на положение максимумов полос ОН и $\text{C}=\text{O}$. При адсорбции на метоксилированной поверхности, где интенсивность полосы ОН-групп составляет менее 10% от исходного значения, полосы ОН и $\text{C}=\text{O}$ уже не обнаруживают заметной зависимости их положения от степени покрытия поверхности, и при 77 К наблюдаются при 3310 и 1710 см^{-1} соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость спектра поверхностных соединений от степени покрытия поверхности может быть обусловлена различными причинами. В случае неоднородной поверхности наблюдаемое смещение максимума полосы, представляющей собой суммарное поглощение компонентов, может вызвать последовательное занятие центров различной силы. Этим, очевидно, объясняется уменьшение сдвига частоты поверхностных ОН-групп оксидов металлов по мере занятия поверхности адсорбированными молекулами [14]. Уменьшение вызванного адсорбцией сдвига частоты молекул с ростом заполнения поверхности часто бывает следствием отталкивательного взаимодействия между адсорбированными молекулами [15, 16].

При адсорбции на сравнительно однородных по свойствам ОН-группах поверхности кремнезема наблюдаемый сдвиг частоты ОН часто увеличивается по мере заполнения поверхности, что в случае слабо адсорбируемых молекул приписывают влиянию неспецифического взаимодействия адсорбционного комплекса с окружающими молекулами [2]. Значительный дополнительный сдвиг, наблюдаемый при адсорбции некоторых молекул, может быть объяснен взаимодействием одной силанольной группы сразу с двумя молекулами, одна из которых играет роль основания – акцептора протона, а другая – проявляет свойства льюисовой или бренстедовской кислоты, взаимодействуя с неподделенной парой электронов ОН-группы [3]. Разумеется, это возможно только для достаточно полярных молекул, проявляющих одновременно свойства кислоты и основания.

Результат одновременного действия двух молекул проще наблюдать при совместной адсорбции молекул двух разных сортов, роли которых поделены. Тогда вызываемый ими сдвиг частоты ОН превосходит сдвиги, наблюдаемые при адсорбции отдельно каждой из молекул при любом заполнении. В частности, если в роли основания взять ацетон [3], то добавление SO_2 вызывает дополнительное понижение частоты ОН от 3420 до 3235 см^{-1} . Существенно, что усиление водородной связи одновременно проявляется в дополнительном понижении частоты карбонильной группы ацетона до 1693 см^{-1} .

Иной эффект наблюдался нами в случае адсорбции различного количества ацетона. Полосы возмущенных адсорбируемыми молекулами гидроксильных и валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ ацетона смещаются антибатно: дополнительному понижению частоты ОН с ростом заполнения поверхности соответствует более высокая частота карбонильной группы. На наш взгляд, единственное объяснение этого эффекта состоит в том, что карбонильная группа обладает тенденцией к взаимодействию сразу с двумя группами – донорами протона, и при малых заполнениях большая часть молекул ацетона образует связь с двумя силанольными группами. Прочность каждой водородной связи при этом оказывается ниже, чем при образовании комплекса одной молекулы с одной силанольной группой, поэтому сдвиг частоты ОН сравнительно невелик ($\nu_{\text{ОН}} = 3420\text{ см}^{-1}$), однако, совместное действие двух связей сильнее смещает частоту $\text{C}=\text{O}$ (до 1696 см^{-1}), отражая тем самым более высокую энергию взаимодействия молекулы с поверхностью. При избытке ацетона каждая силанольная группа получает возможность образовывать связь с отдельной молекулой, и становится выгодным образование комплексов состава $1 : 1$ с более прочной Н-связью ($\nu_{\text{ОН}} = 3280\text{ см}^{-1}$), но с более низкой энергией адсорбции и соответственно менее смещенной полосой $\text{C}=\text{O}$ (1708 см^{-1}).

На метоксилированной поверхности оставшиеся группы ОН расположены достаточно далеко друг от друга, и при любых количествах адсорбированного ацетона молекулы имеют возможность взаимодействовать только с одной силанольной группой. При этом неслучайно положение полос ОН и С=О (3310 и 1710 см⁻¹ соответственно) оказываются близким к наблюдаемому при высоких покрытиях на гидроксильной поверхности.

Таким образом, результаты низкотемпературной ИК-спектроскопии показывают, что при малых покрытиях поверхности кремнезема молекулы ацетона образует связь одновременно с двумя силанольными группами, тогда как при избытке адсорбата становится выгодным образование комплексов состава 1 : 1. Этот вывод подтверждает гипотезу о возможности связи карбонильной группы с двумя гидроксильными [4], позволяет по-новому трактовать экспериментальные данные [3, 7, 11] и не согласуется с представлениями [8] об участии негидроксильных центров в адсорбции ацетона на SiO₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литтл Л. // Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 516 с.
2. Киселев А.В., Лыгин В.И. // Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 460 с.
3. Tsyganenko A.A., Storozheva E.N., ManoiloVA O.V. // Catalysis Today. 2001. V. 70. P. 59.
4. Griffiths D.M., Marshall K., Rochester C.H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1974. V. 70. P. 400.
5. Павлов А.Ю., Цыганенко А.А. // Оптика и спектроскопия. 1994. Т. 77. № 1. С. 28.
6. Travert A., ManoiloVA O.V., Tsyganenko A.A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 1350.
7. Okunev A.G., Paukshitis E.A., Aristov Y.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1998. V. 65. № 1. P. 161.
8. Bernstein T., Michel D., Pfeifer H., Fink P. // J. Colloid and Interface Sci. 1981. V. 84. № 2. P. 310.
9. Zaki M.I., Hazan M.A., Al-Sagneer F.A., Pasupulety L. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 430.
10. Hair M.L., Hertl W. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 4269.
11. Panov A., Fripiat J.J. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 3788.
12. Tsyganenko A.A., Storozheva E.N., ManoiloVA O.V. et al. // Catal. Lett. 2000. V. 70. P. 159.
13. Babaeva M.A., Bystrov D.S., Kovalgin A.Yu., Tsyganenko A.A. // J. Catal. 1990. V. 123. № 2. P. 396.
14. Цыганенко А.А., Хоменя А.В., Филимонов В.Н. // Адсорбция и адсорбенты. Респ. межвед. сб. Киев: Наук. думка, 1976. Вып. 4. С. 86.
15. Зверев С.М., Денисенко Л.А., Цыганенко А.А. // ИК-спектроскопия в исследовании поверхности / Успехи фотоники. ЛГУ, 1987. Вып. 9. С. 96.
16. Tsyganenko A.A., Denisenko L.A., Zverev S.M., Filimonov V.N. // J. Catal. 1985. V. 94. P. 10.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ОПИСАНИЕ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НА МИКРОПОРИСТЫХ
АДСОРБЕНТАХ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ РЕГУЛЯРНОГО РАСТВОРА**

© 2003 г. М. И. Годовикова, И. А. Годовиков, А. М. Толмачев

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

Поступила в редакцию 10.06.2002 г.

Рассмотрены концентрационные границы, в которых адсорбированный в микропорах раствор (адсорбат–вакансии) может рассматриваться как регулярный. Проанализированы границы применимости уравнений модели Оно–Кондо–Арановича и стехиометрической теории адсорбции, основанных на модели регулярного раствора.

В работах [1, 2] было показано, что уравнения, вытекающие из решеточной модели Оно–Кондо–Арановича (ОКА), количественно описывают изотермы адсорбции паров на активных углях и (для достаточно больших молекул) цеолитах. Поскольку эта модель построена для молекул одинаковых размеров, т.е. соответствует модели регулярного раствора, представлялось интересным сопоставить интервалы концентраций адсорбата в адсорбированном растворе (адсорбат i и вакансии j), для которых зависимость коэффициентов активности компонентов (γ_i, γ_j) от состава раствора может быть представлена в виде:

$$\ln \gamma_i = \alpha(1 - \theta_i)^2, \quad \ln \gamma_j = \alpha \theta_i^2, \quad (1)$$

с соответствующими интервалами, в которых уравнения модели ОКА удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

С другой стороны, строгое термодинамическое уравнение, описывающее равновесие адсорбции пара на микропористом адсорбенте в рамках метода полного содержания, полученное в стехиометрической теории адсорбции (СТА) [3]:

$$\bar{K}_i = \frac{\theta_i \gamma_i}{(p_i/p_{i,s})[(1 - k\theta_i)\gamma_j]^{1/\beta_i}} = K_i \frac{\gamma_i}{\gamma_j^{1/\beta_i}}, \quad (2)$$

также может быть преобразовано с использованием соотношений (1) к виду, соответствующему модели регулярного раствора:

$$\frac{p_i}{p_{i,s}} = \frac{\theta_i}{\bar{K}_i(1 - k\theta_i)} \exp[\alpha(1 - 2\theta_i)]. \quad (3)$$

В уравнениях (1)–(3) θ_i – мольная доля адсорбата в адсорбированном растворе; α – коэффициент, не зависящий от состава раствора; \bar{K}_i и K_i – термодинамическая константа и коэффициент равновесия; p_i – равновесное давление; β_i – стехиометрический коэффициент, равный отношению моль-

ных объемов адсорбата и вакансий; $\theta_i = \bar{c}_i/\bar{c}_i^0$, \bar{c}_i и \bar{c}_i^0 – “абсолютные” (при не слишком больших давлениях значения избыточных и абсолютных величин адсорбции практически совпадают) концентрации адсорбата при равновесии и давления насыщенного пара ($p_{i,s}$); $k < 1$ – коэффициент, показывающий, что при относительном давлении, равном единице, адсорбционный объем заполнен адсорбатом неполностью (для полного вытеснения вакансий необходимо, чтобы $p_i \rightarrow \infty$). Оценки, полученные при расчетах фазовых диаграмм, показали, что для любых адсорбатов и температур можно приближенно принять значение $k = 0.999$ (можно показать, что варьирование значения k в интервале $0.995 < k < 0.999$ практически не влияет на результаты расчетов). Если не ставится задача сравнения равновесий различных паров на данном адсорбенте, то для каждой системы можно принимать равенство мольных объемов адсорбата и вакансий и соответственно $\beta_i = 1$ [3].

Для рассматриваемого случая коэффициенты активности компонентов адсорбированного раствора могут быть рассчитаны по экспериментальным зависимостям $K_i = f(\theta_i)$ по соотношениям [3]:

$$\ln \gamma_i = -(1 - k\theta_i) \ln K_i(\theta_i) - \int_1^{\theta_i} \ln K_i(\theta_i) d\theta_i, \quad (4)$$

$$\ln \gamma_j = k\theta_i \ln K_i(\theta_i) - \int_0^{\theta_i} \ln K_i(\theta_i) d\theta_i. \quad (5)$$

На рис. 1 в качестве примера приведены рассчитанные по (2), (4), (5) зависимости логарифмов коэффициентов активности компонентов от состава адсорбированного раствора. Отметим, что в отличие от объемных растворов монотонные зависимости $\ln \gamma = f(\theta_i)$ в адсорбированных растворах наблюдаются реже. Это связано с существенным

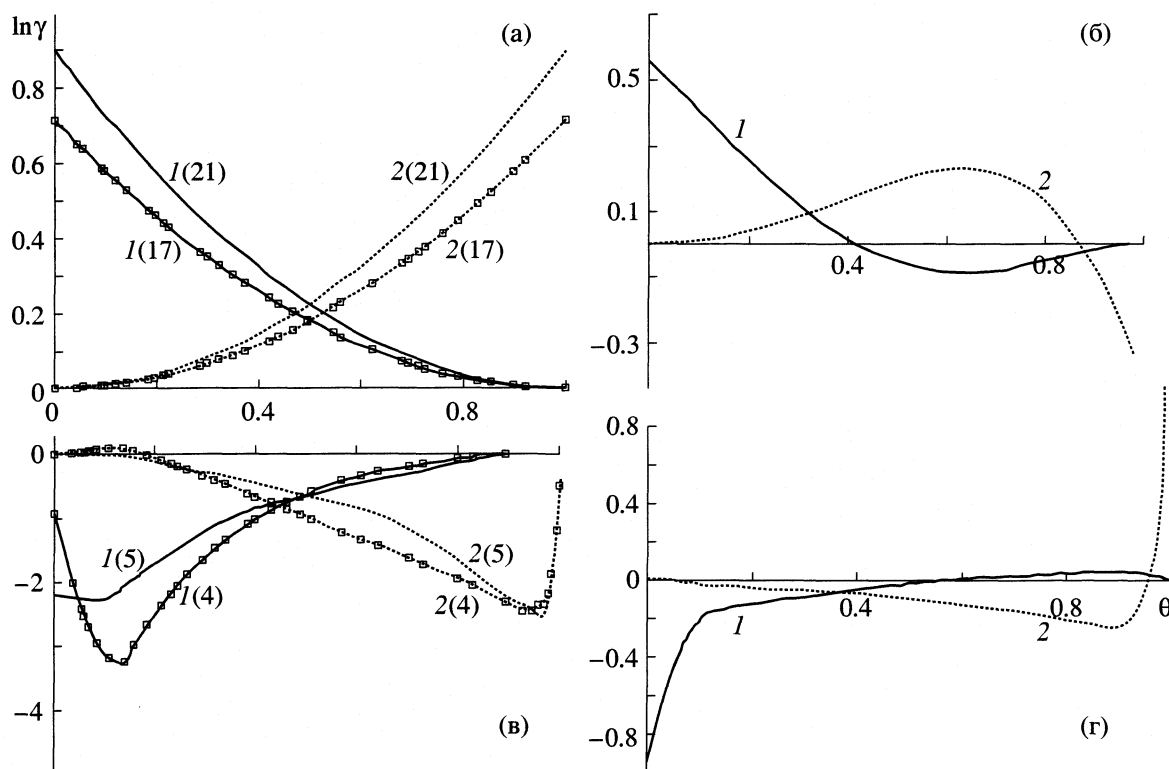


Рис. 1. Зависимости $\ln \gamma$ от состава адсорбционной фазы θ для систем: а – 17 [9] и 21 [6], б – 25 [6], в – 4 и 5 [4], г – 9 [4]; номера систем см. табл. 1, кривые 1 и 2 относятся к первому и второму компоненту системы соответственно.

изменением энергетических и структурных характеристик конденсированной фазы в микропорах адсорбентов.

Для проверки возможности использования модели регулярного раствора нами были обработаны с использованием уравнений (2), (4), (5) имеющиеся в литературе экспериментальные данные и построены зависимости (1) для следующих систем.

На активных углях:

бензол на АУ-1 при 303 и 318 К [4] и АСХ при 293 К [5], четыреххлористый углерод на АУ-1 при 303 и 318 К [4], метан на ПАУ-10 при 120, 150 и 190 К [6], этанол на АУ-1 при 303 К [4], азот на АУ48-1, АУ48-2, АУ48-3, АУ48-4 при 77 К [7] и на МС10Х и МС5А при 144 К [8];

На цеолитах:

бензол на СаУ при 323 и 413 К [9], циклогексан на СаУ и NaX при 413 и 433 К соответственно [9], изобутан при 298 и 373 К [9], криптон и ксенон при 252 и 303 К [6], этан и этилен при 323 и 298 К [10] на NaX соответственно.

В качестве примера на рис. 2 приведены наиболее характерные типы полученных зависимостей (1), а в табл. 1 сопоставлены интервалы изменений θ_i , для которых наблюдается удовлетворительное описание экспериментальных изотерм уравнениями модели ОКА [1, 2] и уравнением (3).

Подчеркнем, что и уравнения модели ОКА, и уравнение (3) использовались нами в двух вариантах.

В строгом варианте А значения \bar{c}_i^0 находились независимо по уравнениям теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [5]. Другие параметры уравнений модели ОКА ($\epsilon_{0i}/k_B T$, $\epsilon_{ii}/k_B T$ [1], ϵ_{0i} и ϵ_{ii} – энергии взаимодействия адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат) и уравнения (3) (\bar{K}_i , α) определялись при минимизации отклонений рассчитываемых и экспериментальных значений относительных давлений с использованием массивов данных, соответствующих интервалу изменения θ_i , в котором соблюдались условия (1). Затем проверялась возможность описания экспериментальных данных в более широком интервале изменения составов адсорбированных растворов.

В варианте В использовался весь массив экспериментальных данных, и все параметры уравнений находились при минимизации отклонений рассчитываемых и экспериментальных значений относительных давлений. В тех случаях, когда минимальные (максимальные) значения интервала определялись в отсутствие экспериментальных данных в этих интервалах, соответствующие значения θ_i отмечены звездочкой. Для данных, полученных при температурах, больших критических, значения $p_{i,s}$ находились экстраполяцией

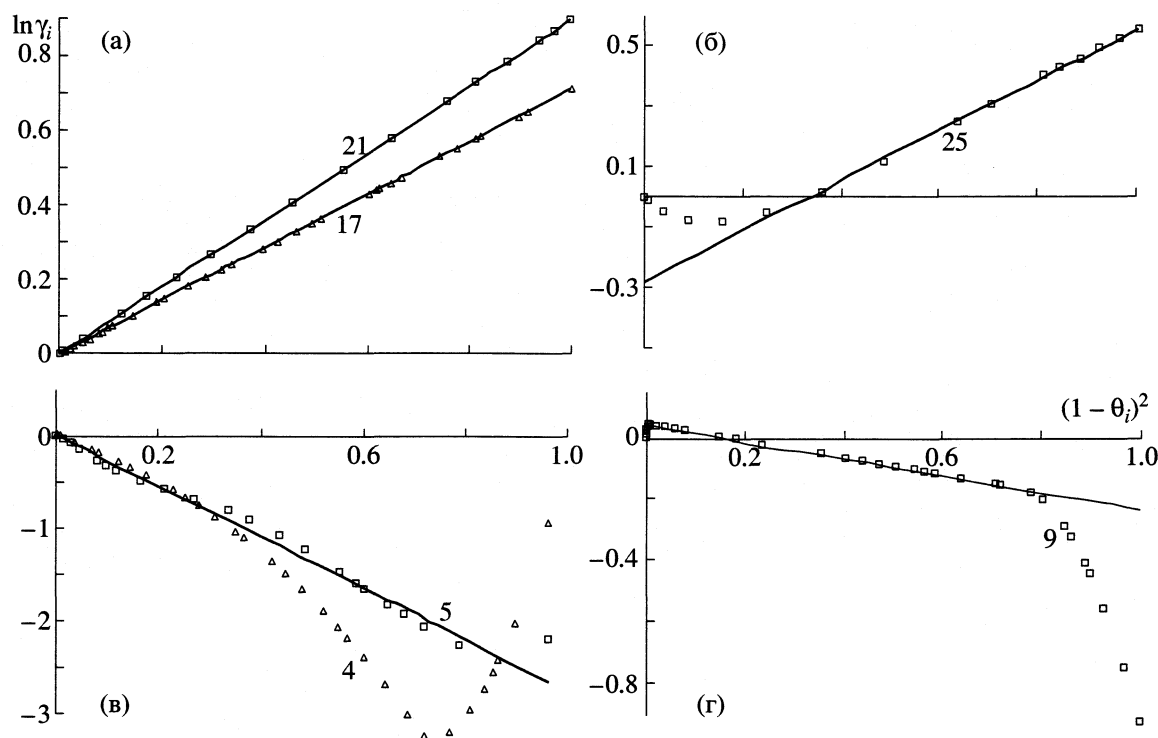


Рис. 2. Зависимости $\ln \gamma_i$ от $(1 - \theta_i)^2$; обозначения см. рис. 1.

зависимостей $\ln p_{i,s} = f(1/T)$ в закритическую область температур [1].

В табл. 2 приведены значения констант уравнений, полученные для каждого варианта. Из приведенных данных видно, что модель регулярного раствора выполняется для относительно широких, но все же ограниченных интервалов изменений θ_i . Величина интервала, по-видимому, определяется соотношением вкладов энтальпийной и энтропийной составляющих в значения коэффициентов активностей компонентов адсорбированного раствора. Так, в случае адсорбции на цеолитах энергии адсорбции велики и вклад энтропийной составляющей относительно мал, что и приводит к более широким интервалам изменений θ_i , для которых выполняется модель регулярного раствора.

Прежде всего отметим, что условия (1) необходимы и достаточны для перехода к уравнению (3). Поэтому в варианте А уравнение (3) выполняется только в том интервале, для которого выполняются соотношения (1) (см. табл. 1). Для системы уравнений модели ОКА помимо условий (1) необходимо второе условие—однородность поверхности (адсорбционных центров) адсорбента. С другой стороны, эта система уравнений позволяет количественно аппроксимировать экспериментальные данные за счет варьирования параметров даже в области физически недостоверных значений [12]. Поэтому в варианте А уравнения

модели ОКА удовлетворительно описывают экспериментальные данные либо в интервалах изменения составов адсорбированных растворов, совпадающих с интервалами выполнения соотношений (1) (системы 1–3, 5, 10–13, 18–21), либо в несколько более узких интервалах в результате проявления неоднородности адсорбционных центров при относительно небольших величинах адсорбции (системы 7–9, 14, 15). Что касается данных по адсорбции на цеолитах, то для систем 16, 17, 22–26 расчеты по уравнениям модели ОКА мы не проводили из-за отсутствия надежных значений плотностей жидких и парообразных адсорбтивов при указанных температурах. Расчеты, выполненные ранее с приближенной оценкой соответствующих плотностей [6], показали, что вследствие неоднородности адсорбционных центров цеолитов при адсорбции относительно небольших молекул в случае этана и этилена соответствующий интервал несколько уже (ограничение снизу), а для адсорбции благородных газов приближенное описание получается только для величин адсорбции, близких к предельным. Только для системы 4 интервал несколько больше, что связано, по-видимому, с аппроксимационными возможностями системы уравнений ОКА.

Такие возможности системы уравнений ОКА особенно четко проявляются при расчетах по варианту В (см. системы 1, 2, 14, 15), однако, при этом наблюдается заметное изменение парамет-

Таблица 1. Интервалы изменения составов адсорбционной фазы, в которых экспериментальные данные описываются уравнениями СТА(3) и ОКА[1, 2] для схем расчета А и В

№	Система	T, К	СТА(А)		СТА(В)		ОКА(А)		ОКА(В)	
			θ_{\min}	θ_{\max}	θ_{\min}	θ_{\max}	θ_{\min}	θ_{\max}	θ_{\min}	θ_{\max}
1	C ₆ H ₆ -АУ	303	0.43	0.93	–	–	0.49	0.99	0.19	0.88
2	C ₆ H ₆ -АУ	318	0.33	0.9	–	–	0.36	0.98	0.18	0.86
3	C ₆ H ₆ -АСS	293	0.4	0.97	0.4	0.99	0.34	0.99	0.34	0.99
4	CCl ₄ -АУ	303	0.5	0.94	0.5	0.86	0.19	0.94	0.24	0.98
5	CCl ₄ -АУ	318	0.1	0.95	0.1	0.98	0.09	0.99	0.14	0.98
6	CH ₄ -ПАУ10	120	0.15	0.85	–	–	0.21	0.99	0.21	0.99
7	CH ₄ -ПАУ10	150	0.18	0.93	0.55	0.93	0.36	0.94	0.36	0.94
8	CH ₄ -ПАУ10	190	0.15	0.93	0.49	0.93	0.29	0.98	0.24	0.8
9	C ₂ H ₅ OH-АУ	303	0.07	0.92	0.04	0.99	0.29	0.98	0.27	0.94
10	N ₂ -АУ48-1	77	0.59*	0.95	0.59*	0.99	0.59	0.97	0.58	0.97
11	N ₂ -АУ48-2	77	0.6*	0.96	0.75*	0.99	0.59	0.98	0.59	0.98
12	N ₂ -АУ48-3	77	0.51*	0.93	0.51*	0.98	0.49	0.96	0.49	0.96
13	N ₂ -АУ48-4	77	0.41*	0.85	0.41*	0.9	0.41	0.84	0.36	0.84
14	N ₂ -МС10А	144	0.09*	0.76*	0.27	0.76*	0.34	0.76	0.23	0.64
15	N ₂ -МС5А	144	0.23*	0.84	0.23	0.92	0.4	0.93	0.24	0.97
16	C ₂ H ₄ -NaX	298	0.14*	0.95*	0.14*	0.95*	–	–	–	–
17	C ₂ H ₆ -NaX	323	0.09	0.92*	0.09	0.92*	–	–	–	–
18	C ₆ H ₆ -CaY	323	0.3	0.75	0.3	0.99	0.29	0.96	0.29	0.96
19	C ₆ H ₆ -CaY	413	0.11	0.87*	0.11	0.87*	0.1	0.85	0.1	0.85
20	цикло-C ₆ H ₁₂ -CaY	413	0.13	0.88*	0.13	0.88*	0.13	0.86	0.13	0.86
21	цикло-C ₆ H ₁₂ -NaX	433	0.016	0.91*	0.016	0.91*	0.09	0.89	0.09	0.89
22	изо-C ₄ H ₁₀ -NaX	373	0.59	0.96	0.33	0.96	–	–	–	–
23	Kr-NaX	252	0.016	0.64	0.016	0.72	–	–	–	–
24	Kr-NaX	303	0.017	0.87	0.016	0.95	–	–	–	–
25	Xe-NaX	252	0.02	0.6	0.04	0.8	–	–	–	–
26	Xe-NaX	303	0.02	0.53	0.02	0.75	–	–	–	–

* Нет экспериментальных данных ниже (выше) приведенных значений.

ров уравнений (см. табл. 2). Указанное обстоятельство необходимо учитывать при оценке физической достоверности параметров, если они используются как физико-химические характеристики соответствующих адсорбционных систем.

Очевидно, что расчеты по уравнениям СТА и ОКА в варианте В будут давать результаты, совпадающие с полученными результатами (интервалы, значения параметров) в варианте А (см. табл. 1 и 2), если экспериментальные данные не выходят за интервал выполнимости соотношений (1), или, если выходящие за этот интервал данные не влияют на результаты минимизации отклонений экспериментальных и рассчитываемых величин относительных давлений. Однако, если данные вне этого интервала заметно отклоняются от условий (1), то возможно существенное *кажущееся*

сужение интервала применимости соответствующих уравнений. Особенно четко это проявляется при использовании уравнения (3), что наблюдается, например, для систем 7, 8, 11 и особенно для систем 1, 2, 6, для которых практически не удается выделить такой интервал. Как отмечено выше, в варианте модели ОКА это проявляется в изменении значений параметров уравнений.

Таким образом, проверка выполнимости уравнений различных моделей адсорбированных растворов позволяет не только глубже разобраться в их строении и свойствах, но и определить интервалы изменения равновесных составов адсорбированных растворов, в которых соответствующие уравнения могут быть корректно использованы для описания равновесий и нахождения

Таблица 2. Значения параметров уравнений СТА (5) и ОКА [1, 2], полученные расчетом по методам А и В (в скобках) для различных систем

Система	\bar{c}_i^0 , ммоль/г	\bar{K}	α	\bar{c}_i^0 , ммоль/г	$-\varepsilon_{11}/k_B T$	$-\varepsilon_{01}/k_B T$
1	4.29 (-)	1250 (-)	-2.63 (-)	4.29 (4.84)	0.85 (1.47)	5.98 (9.11)
2	4.28 (-)	814 (-)	-2.50 (-)	4.28 (4.88)	0.83 (1.34)	5.67 (8.02)
3	4.87 (4.90)	42568 (42836)	-5.33 (-5.57)	4.87 (4.90)	1.74 (1.82)	10.47 (11.99)
4	3.76 (3.78)	1419 (1388)	-3.16 (-3.14)	3.76 (3.76)	1.08 (1.01)	8.89 (8.73)
5	3.52 (3.59)	840 (739)	-2.70 (-2.88)	3.52 (3.59)	0.86 (0.97)	8.09 (8.13)
6	11.31 (-)	7573 (-)	-3.02 (-)	11.31 (11.46)	1.21 (1.27)	8.06 (10.47)
7	10.71 (10.96)	1296 (1372)	-2.48 (-3.08)	10.71 (11.14)	0.81 (1.07)	8.37 (6.62)
8	10.18 (10.58)	310 (266)	-1.88 (-2.29)	10.18 (12.48)	0.73 (1.08)	4.72 (4.94)
9	6.69 (6.99)	55 (47)	-0.28 (-0.60)	6.69 (7.12)	0.11 (0.25)	3.66 (6.39)
10	7.59 (7.79)	154820 (129969)	-7.30 (-7.80)	7.59 (7.82)	2.19 (2.67)	11.72 (12.62)
11	8.97 (9.14)	241013 (261208)	-7.42 (-8.14)	8.97 (9.12)	2.28 (2.66)	12.15 (12.83)
12	12.59 (13.02)	28806 (22898)	-5.80 (-6.30)	12.59 (13.01)	1.76 (2.10)	10.33 (10.81)
13	15.21 (17.90)	7634 (1962)	-5.28 (-6.66)	15.21 (17.90)	1.40 (2.27)	9.14 (9.84)
14	6.32 (6.43)	337 (310)	-2.10 (-2.18)	6.31 (7.47)	0.89 (1.11)	6.65 (6.54)
15	4.96 (4.72)	4736 (5857)	-1.76 (-1.52)	4.96 (4.72)	0.79 (0.52)	7.82 (7.48)
16	2.96 (3.12)	1865 (1358)	-0.70 (-1.13)	-	-	-
17	2.49 (2.46)	115.6 (120.5)	0.67 (0.75)	-	-	-
18	4.26 (4.41)	10287 (9123)	-2.43 (-2.68)	4.26 (4.43)	0.82 (0.91)	9.30 (9.36)
19	4.42 (4.49)	766 (712)	-2.13 (-2.21)	4.42 (4.51)	0.74 (0.76)	5.63 (5.62)
20	3.20 (3.18)	1579 (1646)	-1.86 (-1.88)	3.20 (3.26)	0.63 (0.69)	6.10 (6.04)
21	1.53 (1.58)	2176 (2010)	0.89 (0.81)	1.53 (1.58)	0.3 (0.27)	5.29 (5.29)
22	1.39 (1.39)	712 (578)	-0.60 (-0.20)	-	-	-
23	6.19 (6.8)	27.3 (23.8)	0.28 (0.11)	-	-	-
24	5.75 (6.06)	19.3 (16.9)	0.23 (0.12)	-	-	-
25	5.00 (4.98)	124 (101)	0.80 (0.46)	-	-	-
26	4.70 (4.71)	48 (43)	0.61 (0.43)	-	-	-

параметров, характеризующих соответствующие адсорбционные системы.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32641).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М., Трубников О.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1278.
2. Толмачев А.М., Стекли Ф., Трубников О.И., Кузнецова Т.А. // Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1267.
3. Толмачев А.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 6. С. 529.
4. Ларионов О.Г. // Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975.
5. Dubinin M.M. // Progress in surface and membrane Sci. N. Y.: Acad. Press, 1975. V. 9. P. 1-70.
6. Фомкин А.А. // Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИФХ РАН, 1993.
7. Аранович Г.Л. // Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1991.
8. Danner R.P., Wenzel L.A. // AICh J. 1969. V. 15. № 4. С. 515.
9. Трубников О.И. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000.
10. Беринг Б.П., Серпинский В.В., Суринова С.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 12. С. 2603.
11. Толмачев А.М., Белоусова М.Е., Фомкин А.А., Дубинин М.М. // Там же. 1987. № 1. С. 19.
12. Толмачев А.М., Бородулина М.В., Арзамасцева А.Б. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 4. С. 247.

ИНАКТИВИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ НА УРЕАЗУ

© 2003 г. Е. И. Тарун*, И. Э. Адзериho*, Д. И. Метелица **

*Национальная академия наук Белоруссии, Институт биоорганической химии, Минск,
E-mail: metelitz@iboch.bas-net.by

**Белорусская медицинская академия последипломного образования, Минск
E-mail: chekan@srpmi.minsk.by

Поступила в редакцию 05.04.2002 г.

Проведено сравнительное изучение кинетики инактивации растворов уреазы в воде при 37–60°C и воздействии низкочастотного ультразвука (27 кГц, 10–60 Вт/см²), а также при 35–56°C и воздействии высокочастотного ультразвука (2.64 МГц, 1 Вт/см²). Сложный процесс инактивации уреазы охарактеризован эффективными константами скорости первого порядка: суммарной инактивации – $k_{ин}$, термоинактивации – $k_{ин}^*$ и ультразвуковой инактивации – $k_{уз}$. Изучены зависимости констант скорости инактивации уреазы от концентрации фермента, температуры и рН его водных растворов, а также от исходной удельной мощности низкочастотного ультразвука в диапазоне от 10 до 60 Вт/см². Установлено, что все три константы скорости сильно зависят от концентрации уреазы в диапазоне от 25.4 до 200 нМ и рН водного раствора и характеризуются максимумами при рН 4.55; константы скорости $k_{ин}$ и $k_{уз}$ сильно снижаются в присутствии антиоксидантов – пропилгаллата и полидисульфида галловой кислоты: пропилгаллат в концентрации 0.1 мкМ полностью останавливает УЗ-инактивацию уреазы (25 нМ), а полидисульфид галловой кислоты в концентрациях от 1 до 10 нМ уменьшает $k_{уз}$ в 3 раза при действии высокочастотного ультразвука в течение 1.5–2 ч. Отмечено, что большую роль в ультразвуковой инактивации уреазы играют свободные радикалы, образующиеся в поле ультразвуковой кавитации.

Широкое применение ультразвука (УЗ) в физиологии, диагностике и терапии обусловило необходимость изучения его действия на биологически важные объекты на молекулярном уровне [1–3]. Среди огромного числа работ в этом направлении подавляющее большинство носит описательный характер: как правило, авторы констатируют, что под воздействием УЗ происходит инактивация белков и ферментов. Среди множества работ по деструкции ферментов в поле УЗ-волн, направленных на выяснение механизмов инактивации биокатализаторов, в первую очередь, необходимо отметить исследования УЗ-инактивации α -химотрипсина [4], пенициллинамидазы [5, 6], лизоцима [7] и полиферментной системы целлюлазного комплекса [8]. Особое место в исследованиях УЗ-инактивации принадлежит протеолитическим ферментам (химотрипсин, пепсин, трипсин), так как они могут играть важную роль в процессах УЗ-деструкции фибриновых сгустков, как это показано недавно для стрептокиназы [9].

Критический анализ данных по УЗ-деградации ферментов и белков в водных растворах позволяет определить необходимые условия их инактивации: во-первых, реализация кавитации в растворе под действием УЗ на него; во-вторых,

разбавление растворов ферментов (белков), так как при их концентрировании УЗ-инактивации часто не наблюдается или ее скорости довольно низки [1, 4]; в-третьих, наличие в растворе воздуха (или кислорода), так как в их отсутствие или в атмосфере инертных газов многие белки устойчивы к УЗ-воздействию; в-четвертых, образование в кавитационном поле и переход в объем растворителя радикалов $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, атомов $\text{H}\cdot$ или радикалов добавленных органических соразтворителей (CCl_4 , CHCl_3 и других [1–4]). При изучении УЗ-деградации белков и ферментов мало внимания уделено оценке относительного вклада в инактивацию этих объектов активных радикалов, с одной стороны, энергии реорганизации среды и роли механоакустических эффектов в кинетике инактивации, с другой стороны.

В данной работе в качестве объекта исследования влияния низкочастотного (НЧ) и высокочастотного (ВЧ) ультразвука на каталитическую активность фермента выбрана уреазы соевых бобов (КФ 3.5.1.5) – гомогексамерный фермент, содержащий по два атома никеля в каждой субъединице и катализирующий гидролиз мочевины водой с образованием катионов аммония и карбонат-анионов [10–13]. Термическая инактивация уреазы

зы детально изучена нами ранее и обнаруживает все признаки диссоциативного механизма, описанного в [14–16]. Важно сравнить термическую и УЗ-инактивацию уреазы и сопоставить полученные данные с УЗ-деструкцией других олигомерных ферментов, например, глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы [17].

Практический аспект проблемы состоит в предотвращении инактивации уреазы, как и многих других ферментов, при обработке их растворов ультразвуком. Решение этой задачи особенно важно при использовании УЗ в терапевтических целях в кардиологии, когда совершенно необходимо защитить фермент, гидролизующий фибриновые сгустки, от действия УЗ, разрушающего тромбы сосудов [9].

Цель настоящей работы – изучение кинетики инактивации уреазы в водных растворах при воздействии на них низкочастотного (27 кГц) и высокочастотного (2.64 МГц) ультразвука в зависимости от его исходной удельной мощности, температуры, pH среды и концентрации фермента, а также подавление инактивации уреазы в поле УЗ-кавитации с помощью высокоэффективных антиоксидантов – пропилового эфира галловой кислоты (ПГ) и ингибитора нового поколения – полидисульфида галловой кислоты (поли(ДСГ)), которые успешно использованы для торможения радикальных биохимических процессов [18–21]. Выбор частот УЗ обусловлен тем, что частота 2.64 МГц используется в УЗ-терапии заболеваний периферической нервной системы, опорно-двигательного аппарата и при других патологиях, а частоты от 20 до 27 кГц применяются для реканализации сосудов при инфаркте миокарда, остром тромбозе периферических артерий и глубоком тромбозе вен [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Использовали уреазу соевых бобов производства НПО “Биолар” (Олайне, Латвия), которая имела активность 1032 ед. Самнера на 1 г и содержала 6 субъединиц с молекулярной массой 90.7 кДа. Концентрацию уреазы рассчитывали по коэффициенту поглощения $A_{1\text{см}}^{1\%}$ (280 нм) = 6.2 [13]. В качестве субстрата применяли мочевины производства “Реахим” (Россия) и в качестве pH-индикаторов бромкрезоловый зеленый и другие красители производства “Реахим”.

Ингибиторы (антиоксиданты). Использовали ПГ квалификации “ч.” Харьковского завода химреактивов (Украина) и поли(дисульфид галловой кислоты) со средней молекулярной массой ~1760 Да, содержащий 7–8 мономерных звеньев [НООС–C₆(ОН)₃–S–S–] и синтезированный по описанной ранее методике [18]. УФ-спектр водного раствора поли(ДСГ) характеризовался двумя мак-

симумами поглощения: ϵ_1 (215 нм) 421000 и ϵ_2 (266 нм) 126000 М⁻¹ см⁻¹ [22].

УЗ-обработка растворов уреазы. Использовали УЗ-генератор “Техносоник” (МВТУ им. Н.Э. Баумана, Москва), снабженный пьезокерамическим преобразователем и титановым волноводом, с рабочей частотой 27 кГц. Исходную удельную мощность (интенсивность УЗ, I) меняли в интервале от 5 до 60 Вт/см², что соответствовало амплитуде колебаний торца волновода от 19 до 57 мкм. Ультразвуком НЧ обрабатывали растворы уреазы в стеклянной пробирке, приготовленные в воде (pH ~ 5.5), а также водные растворы с заданным pH, которое достигалось добавлением HCl и щелочи. Объем насыщенного воздухом озвучиваемого раствора составлял, как правило, 10 мл. По ходу озвучивания отбирали аликваты и анализировали их для определения активности уреазы при той же температуре, при которой был озвучен фермент.

При обработке растворов уреазы ВЧ-ультразвуком применяли “Аппарат для ультразвуковой терапии УЗТ-3.01Г” производства завода электромедицинской аппаратуры “ЭМА” (Москва) в двух вариантах: использовали излучатели УЗ с пьезокерамическим преобразователем и частотой 2.64 МГц с эффективной площадью излучателя 0.78 см² (ИУТ 2.64 – 0.5.01 Ф или излучатель 1) и с эффективной площадью 2.28 см² (ИУТ 2.64 – 2.02 Ф или излучатель 2). В обоих случаях исходная удельная мощность УЗ составляла 1.0 Вт/см², а озвучивание проводилось при разных температурах в непрерывном режиме в течение 1–2 ч. Обработку насыщенных воздухом растворов уреазы в воде ВЧ-ультразвуком проводили в полистирольном цилиндре диаметром 3.3 см и высотой 8 см, содержавшем 20, 30 или 40 мл раствора, из которого отбирали аликваты для определения остаточной активности уреазы.

При НЧ- и ВЧ-озвучивании растворов уреазы обеспечивали их тщательное термостатирование, так что температура растворов не повышалась больше, чем на 1К.

Определение каталитической активности уреазы до ее озвучивания (A_0) и в ходе озвучивания (A) проводили с использованием pH-индикаторов, соответствующих разным pH растворов фермента, по методике, подробно описанной ранее [12]. Использовали концентрацию мочевины, равную 0.03 М. Активность уреазы выражали, как правило, в относительных единицах (A/A_0) в процентах.

Характеристика инактивации уреазы. При каждой температуре определяли эффективную константу скорости первого порядка общей инактивации уреазы $k_{\text{ин}}$ (мин⁻¹) из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых падения активности фермента, константу скорости термо-

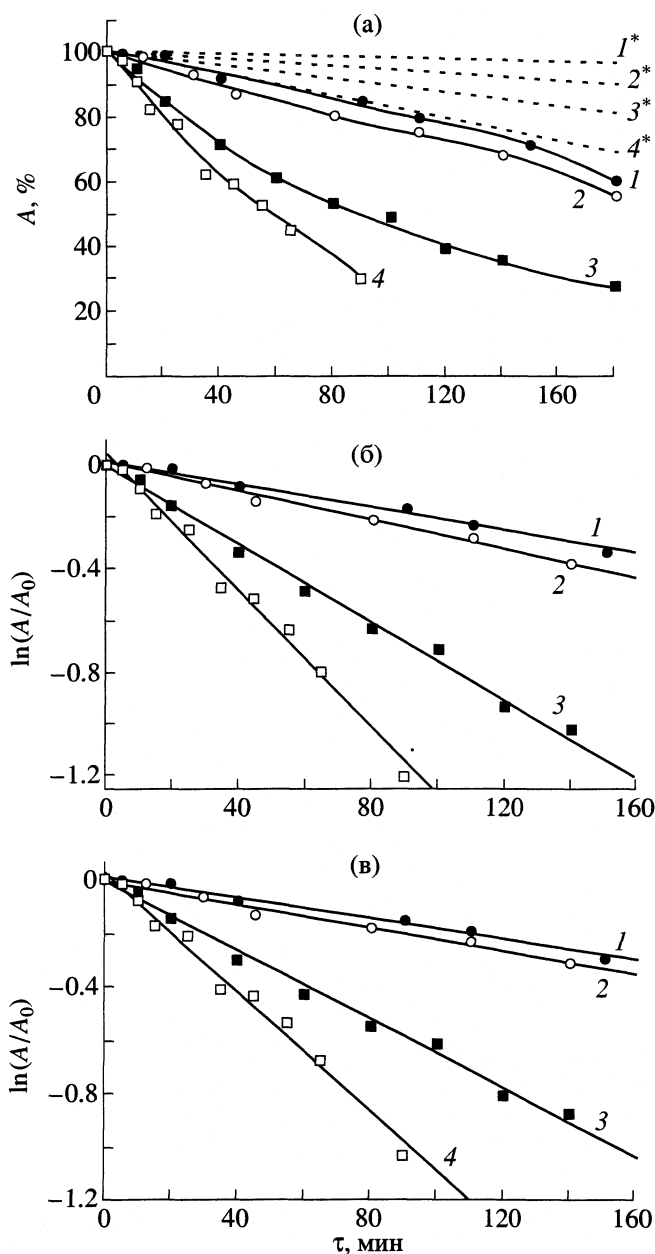


Рис. 1. Кинетические кривые термоинактивации ($1^*–4^*$) и УЗ-инактивации ($1–4$) уреазы (127.1 нМ) при разных температурах и воздействии УЗ (27 кГц, 60 Вт/см²) (а) и полулогарифмические анаморфозы кривых падения активности (A) уреазы, суммарного (б) и под действием УЗ (в): $1–37$, $2–45$, $3–50$ и $4–60^\circ\text{C}$.

инактивации уреазы $k_{ин}^*$ и константу скорости ультразвуковой инактивации фермента $k_{уз} = k_{ин} - k_{ин}^*$, т.е. при каждой из заданных температур УЗ-составляющую инактивации уреазы выражали величиной $k_{уз}$, мин⁻¹. Конечные концентрации уреазы и ее потенциальных стабилизаторов против УЗ-инактивации указаны в подписях к рисункам и в тексте статьи.

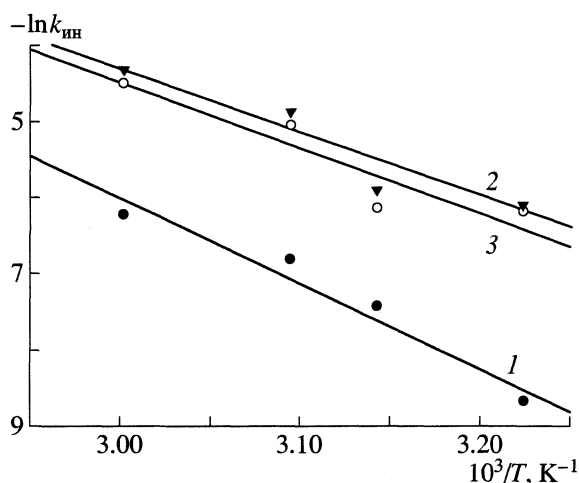


Рис. 2. Зависимости эффективных констант скорости инактивации уреазы (127.1 нМ) от температуры в координатах Аррениуса: 1 – термоинактивация, 2 – суммарная инактивация при действии УЗ (27 кГц, 60 Вт/см²), 3 – УЗ-составляющая инактивации уреазы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика инактивации уреазы НЧ-ультразвуком (27 кГц).

При 25°C озвучивание уреазы (0.18 мг/мл или 0.3 мМ) в забуференном физиологическом растворе, рН 7.4 при исходной мощности УЗ – 60 Вт/см² в течение 90 мин не приводит к изменению каталитической активности фермента, однако при температурах 37–60°C и концентрации уреазы в воде 0.075 мг/мл (127.1 нМ) наблюдается значительное уменьшение активности фермента при его обработке УЗ с частотой 27 кГц и исходной интенсивностью 60 Вт/см². На рис. 1 представлены кинетические кривые уменьшения активности уреазы и ее термической инактивации (а), их полулогарифмические анаморфозы (б) и анаморфозы УЗ-составляющих инактивации (в). Скорости УЗ-инактивации при каждой из заданных температур намного выше, чем скорости термоинактивации фермента (рис. 1а). Во всех случаях процесс инактивации уреазы описывается уравнением первого порядка и охарактеризован константами скорости инактивации $k_{ин}$, мин⁻¹.

На рис. 2 зависимости $k_{ин}$ уреазы от температуры представлены в координатах Аррениуса: температурному ходу $k_{ин}^*$ термической инактивации (1) соответствует энергия активации ($E_{акт}$) 21.9 ккал/моль, в то время как $E_{акт}$ инактивации уреазы в УЗ-поле существенно снижается и равняется 17.12 ккал/моль или 16.6 ккал/моль при вычитании термической составляющей из величин $k_{ин}$ (3). Таким образом, активационный барьер инактивации уреазы в поле УЗ-кавитации на 5.3 ккал/моль ниже, чем при термически инициированной инактивации фермента в

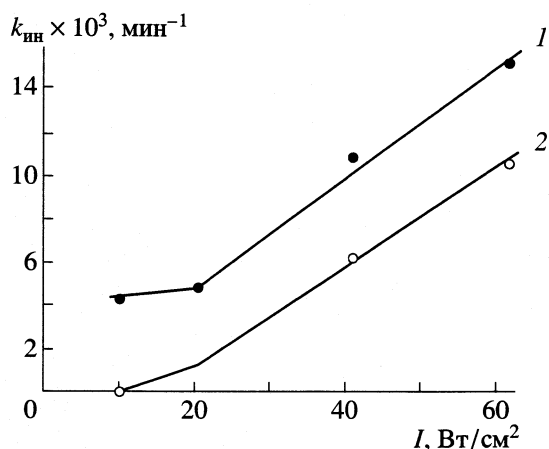


Рис. 3. Зависимости эффективных констант скорости инактивации уреазы (35 нМ) в воде от удельной мощности ультразвука (27 кГц): 1 – суммарные константы скорости инактивации, 2 – УЗ-составляющая константы скорости инактивации уреазы.

тех же условиях. В УЗ-поле происходит значительное изменение $k_{\text{ин}}$ при 45–50°C, в то время как при нагревании уреазы и мониторинге теплопоглощения фермента в 0.04 М фосфатном буфере, рН 7.0 методом сканирующей дифференциальной микрокалориметрии кривая теплопоглощения имеет максимум только при 64.5°C и полуширину перехода 6.9°C [13], т.е. кооперативный структурный переход при “плавлении” уреазы происходит при температуре, существенно превышающей температуру трансформации уреазы при воздействии УЗ-кавитации.

При 50°C и постоянной концентрации уреазы в воде (35 нМ) изучено влияние исходной мощности УЗ (I) на скорость инактивации фермента: в диапазоне от 10 до 60 Вт/см² скорость инактивации фермента увеличивается и при всех значениях I подчиняется кинетическому уравнению первого порядка. На рис. 3 показаны зависимости эффективных констант скорости инактивации уреазы от исходной мощности ультразвука: константы скорости суммарной инактивации (1) всегда выше, чем $k_{\text{УЗ}}$ (2). Зависимости носят “пороговый” характер, что отражает явление кавитации в УЗ-поле выше определенного значения I . На рис. 3 видно, что в диапазоне от 20 до 60 Вт/см² величина $k_{\text{УЗ}}$ прямопропорциональна удельной мощности УЗ: такая зависимость несколько неожиданна, так как амплитуда смещения, колебательная скорость, ускорение и звуковое давление прямопропорциональны $I^{1/2}$ [2, 3], а по нашим данным связь $k_{\text{УЗ}}$ с I описывается простым уравнением:

$$k_{\text{УЗ}} = 0.25 \times 10^{-3} [I], \quad (1)$$

в котором коэффициент пропорциональности при 50°C равен 0.25×10^{-3} см²/(Вт мин).

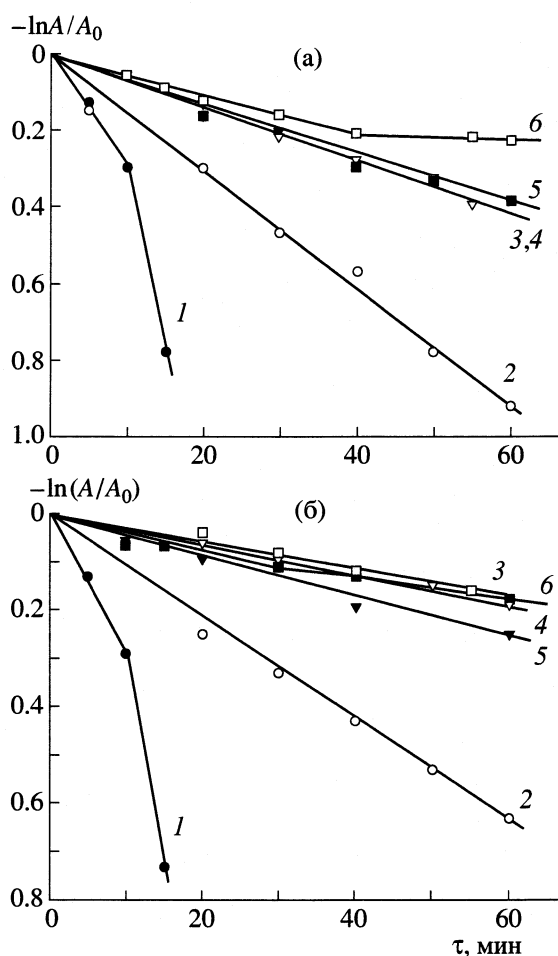


Рис. 4. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых падения активности уреазы при обработке ее раствора в воде ультразвуком (27 кГц, 60 Вт/см²) при 56°C и разных концентрациях фермента: 1 – 0.025, 2 – 0.035, 3 – 0.05, 4 – 0.063, 5 – 0.127 и 6 – 0.20 мкМ уреазы; а – суммарная инактивация, б – УЗ-составляющая инактивации.

При 50°C изучена кинетика инактивации уреазы при разных начальных концентрациях фермента в воде в диапазоне 25.4–200 нМ: при самом большом разбавлении уреазы (25.4 нМ) скорость инактивации максимальна как для суммарного процесса, так и для его УЗ-составляющей. В этом случае процесс инактивации уреазы состоит из двух стадий – первой медленной и второй быстрой (рис. 4). При увеличении концентрации уреазы ее УЗ-инактивация сильно замедляется и до больших глубин характеризуется только одной стадией. На рис. 5 показаны зависимости $k_{\text{ин}}$ от начальной концентрации уреазы: $k_{\text{ин}}$ сильно возрастает при концентрации фермента меньше 50 нМ, а при концентрации уреазы выше 50 нМ величина $k_{\text{УЗ}}$ практически постоянна и равна $\sim 3 \times 10^{-3}$ мин⁻¹ (2), т.е. при относительно высоких концентрациях уреазы наблюдается ее стабилизация как при воз-

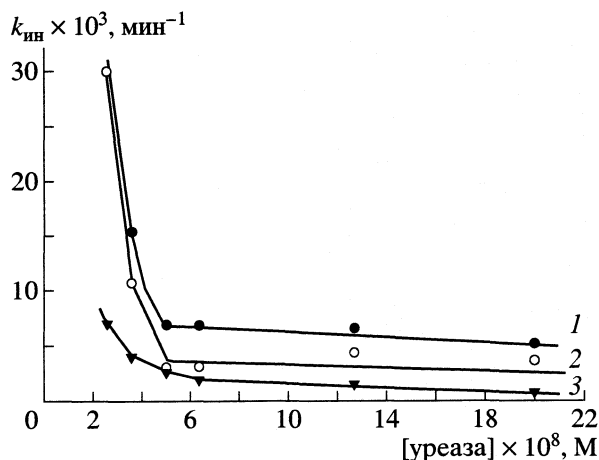


Рис. 5. Зависимости эффективных констант скорости инактивации уреазы при 50°C от начальной концентрации фермента при воздействии ультразвука (27 кГц, 60 Вт/см²) на его водные растворы: 1 – суммарная инактивация, 2 – УЗ-составляющая инактивации фермента, 3 – термоинактивация уреазы.

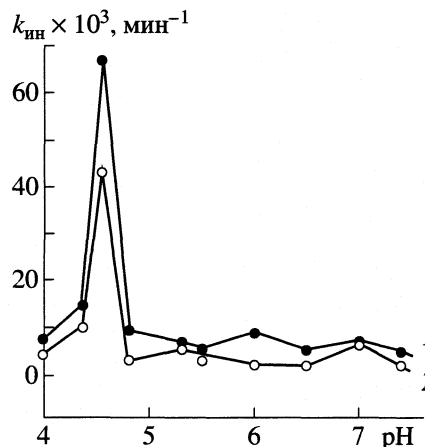


Рис. 6. Зависимости эффективных констант скорости инактивации водных растворов уреазы (35 нМ) от pH среды при 50°C и воздействии ультразвука (27 кГц, 60 Вт/см²): 1 – суммарные константы скорости инактивации, 2 – УЗ-составляющая констант скорости инактивации.

действию УЗ, так и при термической обработке фермента (3). Такой характер зависимостей $k_{ин}$ от концентрации уреазы объясняется ее возможной агрегацией и возрастающей устойчивостью агрегатов к действию УЗ.

В табл. 1 и на рис. 6 представлены условия и кинетические характеристики инактивации уреазы в водном растворе в зависимости от pH при 50°C под воздействием УЗ (27 кГц, 60 Вт/см²). Зависимость характеризуется четко выраженным максимумом $k_{ин}$ при pH 4.55, а при pH ниже и выше этой величины $k_{ин}$ резко снижается. Существенно, что максимальная инактивация уреазы в ее суммарном выражении ($k_{ин}$) и максимальная УЗ-составляющая инактивации ($k_{уз}$) приходится на то же значение pH, что и при термической инактивации уреазы.

Известно, что уреазы разного происхождения – кислые белки, содержащие много остатков аспарагиновой (Асп) и глутаминовой (Глу) кислот: уреазы соевых бобов содержит 12.76% Асп, 10.09% Глу, 10.35% глицина и только 6.46% фенилаланина и тирозина в сумме [23]. Значения pK_a для индивидуальной Глу равно 4.07, а для индивидуальной Асп – 3.9 [24], в то время как статистика о константах ионизации основных функциональных групп белковых молекул свидетельствует, что pK_a Асп меняется в пределах от 3.0 до 4.7, а pK_a Глу ~ 4.4 [25]. Изоэлектрическое фокусирование разных уреаз показало, что их pI меняется в пределах от 4.4 до 4.88 [23]. Таким образом, максимум $k_{ин}$ и $k_{уз}$ уреазы в зависимости от pH (4.55) близок к величинам pI фермента (4.4–4.8) и значениям pK_a аминокислотных остатков Глу (4.4) и Асп (~4.7), функция которых может быть двоя-

кой: во-первых, Асп и Глу могут быть лигандами ионов никеля в активном центре каждой из субъединиц уреазы; во-вторых, Асп и Глу могут играть важную роль в поддержании четвертичной структуры гомогексамера уреазы.

Трансформация остатков Асп и Глу под действием активных радикалов при УЗ-обработке уре-

Таблица 1. Условия и кинетические характеристики (k , мин⁻¹) инактивации уреазы (35 нМ) в водном растворе при разных pH, 50°C и воздействии ультразвука (27 кГц, 60 Вт/см²). При определении активности уреазы – концентрация мочевины 0.03 М

pH	<i>c</i> , нМ	$k_{ин} \times 10^3$	$k_{ин}^* \times 10^3$	$k_{уз} \times 10^3$
Бромкрезоловый зеленый pH 4.10				
4.00	8.0	7.33	3.17	4.16
4.35	8.0	14.00	4.10	9.90
4.55	8.0	66.70	24.00	42.70
4.80	8.0	9.00	6.00	3.00
Бромкрезоловый пурпурный pH 5.55				
5.30	5.5	6.70	1.43	5.30
5.50	5.5	5.30	2.40	2.90
6.00	5.5	8.50	6.50	2.00
Крезоловый красный pH 7.00				
6.50	8.0	4.83	3.00	1.80
7.00	8.0	6.60	0.60	6.00
7.40	8.0	4.50	2.67	1.80

Обозначение: *c* – концентрация уреазы при определении активности.

Таблица 2. Константы скорости (мин^{-1}) инактивации уреазы (25 нМ) в воде ($\text{pH} \sim 6$) при 56°C и воздействии ультразвука (частота 2.64 МГц, 1 Вт/см²)

V, мл	$k_{\text{ин}} \times 10^3$		$k_{\text{ин}}^* \times 10^3$		$k_{\text{уз}} \times 10^3$		$k_{\text{уз}(2)}/k_{\text{уз}(1)}$
	1	2	1	2	1	2	
20	8.4	11.0	6.8	7.0	1.6	4.0	2.50
30	–	12.2	6.8	6.9	–	5.3	–
40	9.2	13.0	6.8	6.8	2.4	6.2	2.58

Обозначения: V – объем раствора, 1 – излучатель 2.64–0.501Ф, 2 – излучатель 2.64–2.02Ф.

азы приводит к разрушению координационного окружения никеля в активном центре и нарушениям четвертичной структуры уреазы, что сопровождается неизбежной инактивацией фермента. Наиболее вероятным механизмом деструкции Асп и Глу является атака $-\text{CH}_2-$ и аминокислотных радикалами HO^\cdot , последствием которой может стать де-

карбоксилирование обоих аминокислотных остатков и их разрушение. Второй после Асп и Глу мишенью для радикалов HO^\cdot могут быть ароматические аминокислоты – фенилаланин и тирозин, составляющие 6,46% от общего содержания аминокислот в уреазе соевых бобов [23].

Кинетика инактивации уреазы ВЧ-ультразвуком (2.64 МГц).

Озвучивание растворов уреазы (25 или 35 нМ) проводили в воде ($\text{pH} \sim 6$) при температурах от 36 до 56°C и исходной удельной мощности УЗ равной 1 Вт/см^2 . Во всех случаях из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых падения активности уреазы определяли эффективные константы скорости $k_{\text{ин}}$, $k_{\text{ин}}^*$ и $k_{\text{уз}}$. В табл. 2 сопоставлены константы скорости инактивации при 56°C , полученные при озвучивании разных по объему растворов уреазы с использованием излучателей 1 и 2, имеющих эффективные площади 0.78 и 2.28 см^2 соответственно. Объем раствора влияет на значения всех $k_{\text{ин}}$ и $k_{\text{уз}}$, величины которых возрастают с его увеличением от 20 до 40 мл; излучатель 2 вызывает более эффективную инактивацию уреазы, чем излучатель 1. В конкретных условиях УЗ-обработки растворов уреазы ВЧ-ультразвуком малой удельной мощности (1 Вт/см^2) константы скорости суммарного процесса инактивации уреазы $k_{\text{ин}}$ и их УЗ-составляющие $k_{\text{уз}}$ прямо пропорциональны объему озвучиваемого раствора и эффективной площади излучателя. Во всех дальнейших экспериментах использовали излучатель 2 и растворы уреазы объемом 30 мл.

Растворы уреазы в воде (25 нМ) обрабатывали ВЧ-ультразвуком в течение 2 ч при разных температурах – 36 , 41 , 46 , 51 и 56°C , для каждой из которых были определены эффективные константы скорости инактивации уреазы – $k_{\text{ин}}$, $k_{\text{ин}}^*$, $k_{\text{уз}}$. На рис. 7 в координатах Аррениуса представлены зависимости констант скорости инактивации от температуры. По данным рис. 7 вычислены эффективные энергии активации процессов потери активности уреазой при ее обработке ВЧ-ультразвуком: суммарный процесс инактивации характеризу-

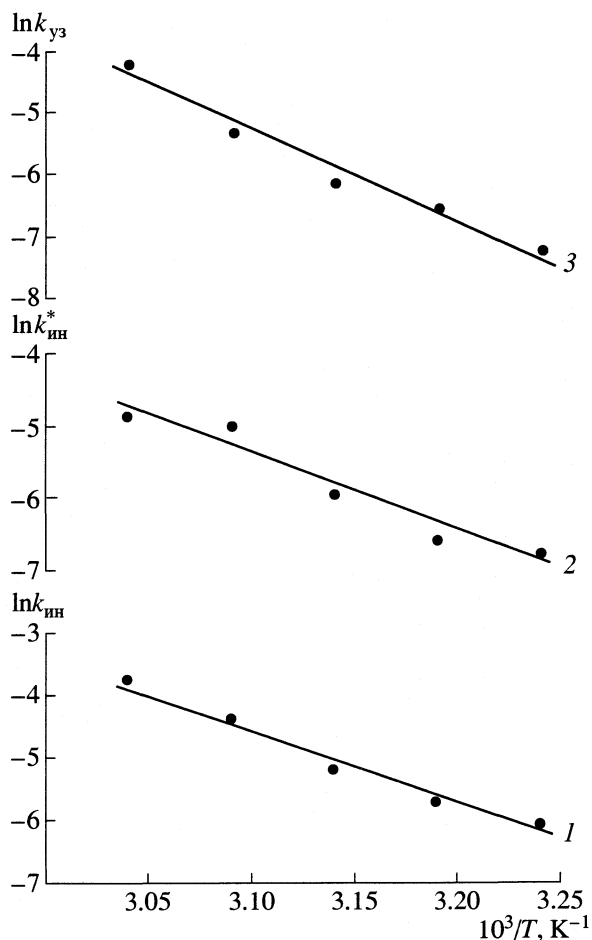


Рис. 7. Зависимости констант скорости инактивации уреазы (25 нМ) от температуры в координатах Аррениуса: 1 – суммарная инактивация при действии УЗ (2.64 МГц, 1 Вт/см²), 2 – термическая инактивация, 3 – УЗ-составляющая инактивации уреазы в водном растворе.

Таблица 3. Энергия активации процессов потери активности уреазой соевых бобов в разных условиях

Условия	c , нМ	Δt , °С	$t_{\text{изл}}$, °С	$E_{\text{акт}}$, ккал/моль	Ссылки
I	7.5	40–65	50	32.0, 18.3	[26]
II	56.4	52–61	–	23.2	[27]
III	68.0	20–60	52	26.0	[11]
IV	25.0	36–56	–	21.8	
IV	127.1	37–60	–	21.9	[17]
V	127.1	37–60	–	17.1	[17]
V'	127.1	37–60	–	16.6	[17]
VI	25.0	36–56	–	21.8	
VI'	25.0	36–56	–	29.7	

Обозначения: I – термоинактивация в 0.1 М, II – 0.5 мМ, III – 50 мМ фосфатном буфере, pH 7.0; IV – в воде, pH ~ 5.5; V – инактивация при воздействии УЗ (27 кГц, 60 Вт/см²) в воде, pH 5.5, V' – УЗ-инактивация в тех же условиях; VI – инактивация при действии УЗ (2.6 МГц, 1 Вт/см²) в воде, pH ~ 5.5, VI' – УЗ-инактивация в тех же условиях; c – концентрация уреазы, $t_{\text{изл}}$ – температура излома.

ется $E_{\text{акт}}$, равной 21.8 ккал/моль, УЗ-инактивации – 29.7 ккал/моль, а термоинактивация – 21.8 ккал/моль.

В табл. 3 сопоставлены энергии активации уреазы в разных условиях: в воде, буферных растворах разной молярности, при разных концентрациях уреазы, при воздействии на растворы НЧ-УЗ (27 кГц) высокой мощности (60 Вт/см²) и ВЧ-УЗ (2.64 МГц) низкой удельной мощности (1 Вт/см²). Термоинактивация уреазы сильно зависит от pH среды и концентрации уреазы и в некоторых случаях характеризуется двумя фазами, различающимися величиной $E_{\text{акт}}$. Природа термоинактивации уреазы и других ферментов и ее кинетические аспекты рассмотрены нами ранее [11, 13, 15, 27]. Что касается УЗ-инактивации уреазы, то различие энергетических характеристик этого процесса может быть связано с разными частотами УЗ и разной концентрацией уреазы: 25 нМ при действии ВЧ-ультразвука и 127.1 нМ при действии НЧ-ультразвука, хотя термоинактивация уреазы в таких концентрациях характеризуется близкими $E_{\text{акт}}$ – 21.8 и 21.9 ккал/моль (см. табл. 3). Для окончательного решения вопроса необходимы эксперименты по инактивации растворов уреазы одинаковой концентрации при воздействии УЗ разной частоты, но одинаковой исходной удельной мощности. Анализируя активационные параметры процессов инактивации уреазы (табл. 3), следует помнить об их эффективной природе, отражающей кооперативные конформационные трансформации фермента [28, 29].

Ингибирование УЗ-инактивации уреазы антиоксидантами.

Растворы уреазы (25 нМ) в воде (pH ~ 6) обрабатывали ВЧ-ультразвуком в течение 2 ч при температурах 36 и 56°С в присутствии возрастающих концентраций пропилгаллата (ПГ) в диапазоне от 10⁻¹⁰ до 10⁻⁵ М. Начальную и остаточную активность уреазы определяли, используя концентрацию мочевины 0.03 М и бромкрезоловый

пурпурный в качестве pH-индикатора. Во всех случаях получали кинетические кривые потери активности уреазы и из их полулогарифмических анаморфоз вычисляли набор констант скорости – $k_{\text{ин}}$, $k_{\text{ин}}^*$ и $k_{\text{уз}}$ в мин⁻¹. В табл. 4 показано, как разные концентрации ПГ влияют на инактивацию уреазы в поле УЗ-кавитации при 56°С. ПГ сильно тормозит общую инактивацию уреазы, снижая ее константу скорости почти в 2 раза при концентрации 10 мкМ. УЗ-инактивация уреазы интенсивно замедляется в присутствии ПГ, а при его содержании 0.1 мкМ полностью останавливается, т.е. известный ингибитор радикальных процессов полностью подавляет УЗ-инактивацию уреазы в довольно низких концентрациях ~0.1 мкМ. Аналогичная картина наблюдается при 36°С, но для полной остановки УЗ-инактивации уреазы (25 нМ) достаточно 1 нМ ПГ.

Таким образом, пропилгаллат может быть эффективным протектором уреазы от ее инактивации в поле УЗ-кавитации, создаваемом ВЧ-ультразвуком (2.64 МГц) в течение всего времени обработки раствора фермента. Как следует из табл. 4, при 56°С ПГ в концентрации 10 мкМ и выше увеличивает константу скорости термоинактивации уреазы, при 36°С это происходит в меньшей степени. Рост $k_{\text{ин}}^*$ при концентрациях ПГ 10 нМ и выше связан с окислением пропилгаллата моле-

Таблица 4. Влияние пропилгаллата (ПГ) на константы скорости инактивации (мин⁻¹) уреазы (25 нМ) в воде при 56°С и воздействии ВЧ-ультразвука (2.64 МГц, 1 Вт/см²)

[ПГ], М	$k_{\text{ин}} \times 10^3$	$k_{\text{ин}}^* \times 10^3$	$k_{\text{уз}} \times 10^3$
10 ⁻¹⁰	28.7	16.0	12.7
10 ⁻⁹	21.6	15.5	6.1
10 ⁻⁸	21.6	16.0	5.6
10 ⁻⁷	17.0	17.0	0
10 ⁻⁶	17.3	18.8	0
10 ⁻⁵	14.7	21.0	0

Таблица 5. Влияние полидисульфида галловой кислоты (поли(ДСГ)) на константы скорости инактивации (мин^{-1}) уреазы (25 нМ) в воде при 56°C и воздействии ВЧ-ультразвука (2.64 МГц, 1 Вт/см²)

[Поли(ДСГ)], М	$k_{\text{ин}} \times 10^3$	$k_{\text{ин}}^* \times 10^3$	$k_{\text{уз}} \times 10^3$
0	23.5	8.5	15.0
10 ⁻⁹	13.8	8.8	5.0
10 ⁻⁸	13.6	7.5	6.1
10 ⁻⁷	30.5	16.3	14.2
10 ⁻⁶	35.3	17.9	17.4

кулярным кислородом и образованием свободно-радикальных продуктов, которые инициируют инактивацию фермента.

Растворы уреазы (25 нМ) в воде (рН ~ 6) обрабатывали ВЧ-ультразвуком в течение 1.5–2 ч при температуре 56°C в присутствии возрастающих концентраций полимерного антиоксиданта поли(ДСГ) в диапазоне от 10⁻⁹ до 10⁻⁶ М. В табл. 5 представлены константы скорости инактивации уреазы $k_{\text{ин}}$ и $k_{\text{уз}}$ в поле УЗ-кавитации в присутствии поли(ДСГ). Величины $k_{\text{ин}}$ и $k_{\text{уз}}$ снижаются в ~2 и 3 раза в присутствии 1.0 нМ поли(ДСГ), т.е. полимерный антиоксидант сильно тормозит УЗ-инактивацию уреазы в присутствии ингибитора в концентрации, которая в 25 раз ниже концентрации белка. Увеличение концентрации поли(ДСГ) в пределах 10⁻⁸–10⁻⁶ М вызывает рост всех трех констант скорости инактивации уреазы пропорционально содержанию ингибитора, что связано с его непосредственным взаимодействием с ферментом. В нашей лаборатории показано, что поли(ДСГ) в воде представляет собой полиэлектролит [30], способный взаимодействовать с белками – амфолитами, что подтверждено на примере сывороточных альбуминов человека и быка методами разностной спектрофотометрии и флуориметрии [31]. Прочные нековалентные комплексы поли(ДСГ) с уреазой характеризуются снижением активности фермента в них в условиях УЗ-кавитации (повышение $k_{\text{уз}}$ и $k_{\text{ин}}$) и при термоинактивации (повышение $k_{\text{ин}}^*$) (см. табл. 5). Однако резкое увеличение стабильности уреазы в поле УЗ-кавитации в присутствии наномолярных концентраций поли(ДСГ) не вызывает никаких сомнений, т.е. роль свободных радикалов в инактивации уреазы очень велика.

Полученные нами ранее [17] и приведенные в данной работе экспериментальные данные о воздействии НЧ- и ВЧ-ультразвука на водные растворы уреазы подтверждают важную роль активных свободных радикалов в инактивации этого гомогексамерного белка:

а) в диапазоне исходной удельной мощности НЧ-ультразвука от 20 до 60 Вт/см² константа скорости $k_{\text{уз}}$ прямо пропорциональна величине I (рис. 3), т.е. напрямую зависит от концентрации радика-

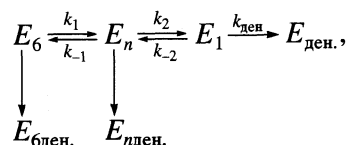
лов в поле кавитации, которая, как известно, всегда прямо пропорциональна значению I [1–3];

б) увеличение концентрации уреазы выше 50 нМ резко снижает инактивацию фермента, так как при его ассоциации часть белковой глобулы защищена от непосредственного воздействия радикалов, образующихся в зоне УЗ-кавитации (рис. 4 и 5);

в) энергии активации уреазы составляют при воздействии НЧ-ультразвука 16.6 и при воздействии ВЧ-ультразвука 29.7 ккал/моль, что соответствует активационному барьеру реакций радикалов НО^\cdot с группами NH_2 - и CH_2 -аминокислотных остатков Глу и Асп в молекуле уреазы;

г) типичный ингибитор свободнорадикальных реакций пропилгаллат в низких концентрациях (~0.1 мкМ) полностью останавливает УЗ-инактивацию уреазы под воздействием ВЧ-ультразвука с исходной удельной мощностью 1 Вт/см² (табл. 4), а полимерный антиоксидант поли(ДСГ) в 3 раза снижает константу скорости УЗ-инактивации фермента, концентрация которого в 25 раз выше концентрации ингибитора (табл. 5), что возможно только при радикальном механизме потери активности биокатализатора.

На основании полученных нами данных можно предположить схему УЗ-инактивации уреазы в самом общем виде:



в которой E_6 – нативный фермент-гомогексамер, E_n – тример (и/или димер), E_1 – мономер (субъединица) уреазы, $E_{\text{бден.}}$, $E_{\text{нден.}}$ и $E_{\text{ден.}}$ – необратимо денатурированные формы гексамера, тримера (димера) и мономера уреазы соответственно. В поле УЗ-кавитации одновременно может происходить диссоциация уреазы (быстро) и УЗ-деградация исходного фермента (гексамера) и его диссоциированных форм E_n и E_1 с соответствующими константами скорости.

Отличительным признаком диссоциативного механизма инактивации субъединичных белков является его проявление только при определенных концентрациях фермента и в интервале температур от 50 до 60°C, когда речь идет о термоинактивации [14–16]. В нашем случае при УЗ-инактивации уреазы один из признаков диссоциативного механизма (излом полулогарифмической анаморфозы кинетической кривой падения активности) четко проявился только при концентрации уреазы 25 нМ и температуре 50°C (рис. 4, 1). В других случаях (при повышении концентрации фермента или изменении температуры озвучиваемых растворов) изломов анаморфоз не зарегистрировано. Однако это не означает полного отсутствия стадии диссоциации гомогексамера, которая мо-

жет происходить очень быстро и не проявляться кинетически. По этой причине приведенная выше схема включает стадию диссоциации уреазы.

Следует отметить, что при УЗ-инактивации (27 кГц) другого субъединичного фермента – глюкозо-6-фосфат-дегидрогеназы (Г6ФДГ) стадия диссоциации белка при его озвучивании четко проявляется на полулогарифмических анаморфозах кинетических кривых инактивации фермента в концентрации 38.5 нМ при 35–45°C [17]. Так как сонолиз уреазы и Г6ФДГ проводился в одинаковых условиях (27 кГц, 60 Вт/см²), различия в поведении ферментов в поле УЗ-кавитации связаны только с их природой.

Схема УЗ-инактивации уреазы представляет собой совокупность последовательно-параллельных обратимых и необратимых стадий и не может быть описана системой уравнений, имеющих аналитическое решение [14, 16]. Для вычисления констант скорости определенных стадий процесса такие схемы требуют использования специальных приближенных методов [14, 15]. Экспериментально определяемые нами константы скорости $k_{ин}$, $k_{ин}^*$ и $k_{уз}$ представляют собой эффективные величины, характеризующие суммарную потерю активности гомогексамера уреазы и ее диссоциированных форм, что необходимо учитывать при анализе самих констант скорости и их зависимостей от концентрации фермента, pH среды и температуры озвучиваемых растворов.

Совершенно определенно можно утверждать, что в поле УЗ-кавитации, создаваемом низкочастотным (27 кГц) или высокочастотным (2.64 МГц) ультразвуком высокой исходной удельной мощности (20–60 Вт/см² в первом случае) или низкой мощности (1 Вт/см² – во втором), уреазы инактивируется по сложной схеме, не исключаящей диссоциацию белка; главной отличительной чертой УЗ-инактивации уреазы является превалирующая роль активных свободных радикалов в потере каталитической функции фермента. Эффективными протекторами уреазы от УЗ-деградации могут быть пропиленгаллат и полидисульфид галловой кислоты, применяя которые следует учитывать возможность окисления ингибиторов молекулярным кислородом и способность полидисульфида образовывать нековалентные комплексы с белками при pH 6–7 и выше, что приводит к уменьшению активности фермента.

Авторы выражают большую благодарность Ю.П. Лосеву, предоставившему полидисульфид галловой кислоты.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по проекту Б-98-275.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эльпинер И.Э. Ультразвук: физико-химическое и биологическое действие. М.: Гос. изд-во физико-мат. литературы, 1963. 420 с.
2. Маргулис М.А. Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. М.: Высшая школа, 1984. 272 с.
3. Margulis M.A. Sonochemistry and Cavitation. Luxembourg: Gordon and Breach, 1995.
4. Клибанов А.М., Мартинек К., Березин И.В. // Биохимия. 1974. Т. 39. № 4. С.878.
5. Berezin I.V., Klibanov A.M., Klyosov A.A., Shwyadas Y.K. // FEBS Letters. 1975. V. 49. № 3. P. 325.
6. Березин И.В., Клесов А.А., Клибанов А.М. // Антибиотики. 1976. Т. 21. № 1. С. 31.
7. Клесов А.А., Рабинович М.Л., Березин И.В. // Биоорганическая химия. 1976. Т. 2. № 6. С. 795.
8. Клесов А.А., Чурилова И.В. // Биохимия. 1980. Т. 45. № 1. С. 3.
9. Адзерихо И.Э., Мрочек А.Г., Дмитриев В.В., Кулак А.И. // Докл. НАН Беларуси. 1999. Т. 43. № 6. С. 79.
10. Пучкаев А.В., Метелица Д.И. // Биохимия. 1994. Т. 59. № 1. С. 45.
11. Пучкаев А.В., Метелица Д.И. // Там же. 1996. Т. 61. № 5. С. 826.
12. Пучкаев А.В., Метелица Д.И. // Там же. 1996. Т. 61. № 10. С. 1874.
13. Пучкаев А.В., Гирина Н.В., Власов А.П., Метелица Д.И. // Там же. 1997. Т. 62. № 9. С. 1171.
14. Полторак О.М., Чухрай Е.С. // Итоги науки и техники. Сер. Биотехнология. М.: ВИНТИ, 1987. Т. 5. С. 50.
15. Метелица Д.И., Еремин А.Н. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1921.
16. Полторак О.М., Чухрай Е.С., Торшин И.Ю. // Биохимия. 1998. Т. 63. № 3. С. 360.
17. Пучкаев А.В., Тарун Е.И., Адзерихо И.Э. и др. // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 4. С. 70.
18. Лосев Ю.П., Лосев В.И., Федулов А.С., и др. Полидисульфид галловой кислоты как биоантиоксидант. Авт. свид. 1452087 СССР, МКИ 4 С 08 G 75/14, А 61 К 31/795. Опубл. 17.04.89 г., Бюлл. изобр., № 4. 3 с.
19. Карасева Е.И., Лосев Ю.П., Метелица Д.И. // Биохимия. 1997. Т. 62. № 10. С. 1255.
20. Гринцевич Е.Э., Сенчук В.В., Пучкаев А.В., Метелица Д.И. // Там же. 2000. Т.65. № 8. С.1088.
21. Гринцевич Е.Э., Сенчук В.В., Пучкаев А.В., и др. // Биоорганич. химия. 2000. Т. 26. № 11. С. 825.
22. Еремин А.Н., Лосев Ю.П., Метелица Д.И. // Биохимия. 2000. Т. 65. № 2. С. 298.
23. Лякина В.Б., Глемжа А.А., Баратова Л.А., Черняк В.Я. // Там же. 1991. Т. 55. № 1. С. 85.
24. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. М.: Мир, 1991. С. 16, 21, 22.
25. Полторак О.М., Чухрай Е.С. Физико-химические основы ферментативного катализа. М.: Высшая школа, 1971. С. 72.
26. Плюгачева Е.И., Метелица Д.И. // Прикл. биохимия и микробиология. 1994. Т. 30. № 6. С. 842.
27. Пучкаев А.В., Гирина Н.В., Метелица Д.И. // Там же. 1999. Т. 35. № 6. С. 662.
28. Блюменфельд Л.А. Проблемы биологической физики. М.: Наука, 1974.
29. Лихтенштейн Г.И. Метод спиновых меток в молекулярной биологии. М.: Наука, 1974. С. 173.
30. Еремин А.Н. // Прикл. биохимия и микробиология. 2000. Т.36. № 4. С.449.
31. Русь О.Б., Пучкаев А.В., Иванов А.И., Метелица Д.И. // Там же. 2000. Т. 36. № 1. С. 44.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 538.956.406:547.42

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2,5-ГЕКСАНДИОЛА

© 2003 г. Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, В. И. Журавлев, В. К. Матвеев

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

Поступила в редакцию 05.04.2002 г.

Данные о дисперсии диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ 2,5-гександиола в интервале температур от 303 до 423 К проанализированы с помощью кластерной модели Диссадо–Хилла. Определены частота релаксации ω_p и параметры внутри- (n) и межкластерной (m) корреляции. Рассчитан средний дипольный момент кластеров $\bar{\mu}_c$ 2,5-гександиола, который убывал с ростом температуры от 82.1 до 10 D; среднее число молекул $\bar{\mu}_c/\mu_v$ (μ_v – дипольный момент молекулы в вакууме) в кластере 2,5-гександиола изменялось от 39 до 4.4. Определены энергетический барьер B , который преодолевается при либрации осей молекул внутри кластеров, равный 752 Дж/моль, и кажущаяся энергия активации, равная 41.0 и 37.54 кДж/моль при 413 и 423 К соответственно.

Диэлектрическая радиоспектроскопия позволяет проводить анализ строения жидких фаз на основании данных о статической диэлектрической проницаемости ϵ_s при помощи уравнения Онсагера–Кирквуда–Фрелиха [1], которое для однокомпонентных жидкостей имеет следующий вид:

$$g_{\text{exp}} = \frac{9V_m kT (\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{4\pi N_A \mu_v^2 \epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)^2}, \quad (1)$$

где ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость, μ_v – дипольный момент молекулы в вакууме, V_m – молярный объем, k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, T – температура, ϵ_∞ – диэлектрическая проницаемость, обусловленная деформационной поляризацией. Фактор корреляции g_{exp} позволяет делать качественные предположения об ориентации дипольных моментов соседних молекул в жидкости: преимущественно параллельной ($g_{\text{exp}} > 1$), антипараллельной ($g_{\text{exp}} < 1$), взаимноперпендикулярной или хаотической ($g_{\text{exp}} = 1$). Количественный анализ молекулярной структуры жидкостей возможен, если теоретическое значение g_{th} для конкретной молекулярной модели структуры выражено через ее параметры.

В настоящее время аналитические выражения для g_{th} получены в случае двухмерных молекулярных моделей цепочечной ассоциации со свободным [2] (слабоассоциированные жидкости, например, нитрилы [3]) и заторможенным [2, 4–6] (спирты, амиды) вращением вокруг межмолекулярных связей.

В рамках ассоциативной (кластерной) модели жидкостей предполагается, что за счет межмолекулярных взаимодействий образуются ассоциаты (кластеры), различающиеся как ориентацией дипольных моментов молекул μ_v , так и общим чис-

лом молекул p . В этом случае фактор корреляции g_{th} рассчитывается по уравнению [4, 5]:

$$g_{\text{th}} = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{c_p \mu_p^2}{C_0 \mu_v}, \quad (2)$$

где $c_0 = 1000/V_m$ – мольно-объемная концентрация в расчете на мономерные молекулы, c_p – мольно-объемная концентрация ассоциата (кластера), μ_p – дипольный момент ассоциата (кластера).

Присутствие двух и трех гидроксильных групп в молекулах диолов и триолов дает основание предполагать, что в жидкой фазе за счет внутри- (ВВС) и межмолекулярных (МВС) водородных связей O–H...O образуются трехмерные сетчатые структуры [2, 7–12]. В настоящее время для таких структур модель расчета g_{th} не разработана. Для определения среднего дипольного момента кластеров (сетчатых ассоциатов) $\bar{\mu}_c$ можно использовать теорию Диссадо–Хилла (ДН) [11–14], как было показано нами на примере 1,2,6-гексантриола [15] и 2,2-диметил-1,3-пропандиола (ДМПД) [16]. Она позволяет рассчитывать $\bar{\mu}_c$ на основании анализа релаксационных свойств жидкостей. В качестве основополагающего параметра используется амплитуда $(\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}})$ области дисперсии диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ жидкости [12]:

$$\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}} = \left(\frac{\omega_p}{\zeta}\right)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \frac{N_A \bar{\mu}_c^2 (1 - M_\epsilon^2)}{V_m kT} \times \left\{ 1 - \frac{T_c}{T} (1 - M_\epsilon^2) \right\}^{-1} \frac{\Gamma(1-n)}{m}, \quad (3)$$

где $\epsilon_{\infty\text{DH}}$ – высокочастотный предел области дисперсии $\epsilon^*(\omega)$, ω_p – частота релаксации, $\Gamma(1-n)$ –

Таблица 1. Значения фактора корреляции g_{exp} для 2,2-диметил-1,3-пропандиола, *n*-гексанола, 2,5-гександиола, 1,2,6-гексантриола, средняя степень ассоциации \bar{p} *n*-гексанола [36], средний дипольный момент кластера $\bar{\mu}_c$, отношение $\bar{\mu}_c/\mu_v$ для 2,2-диметил-1,3-пропандиола [16], 2,5-гександиола, 1,2,6-гексантриола [15]

T, К	<i>n</i> -гексанол		2,5-гександиол			1,2,6-гексантриол		
	g_{exp} [36]	\bar{p} [36]	g_{exp} (2)	$\bar{\mu}_c, D$ (3)	$\bar{\mu}_c/\mu_v$	g_{exp} [15]	$\bar{\mu}_c, D$ (3)	$\bar{\mu}_c/\mu_v$ [15]
303	2.96	8.32	2.23	98.2	39.0	2.21	59.7	21.6
313	2.80	7.08	2.18	69.0	27.4	2.18	48.9	17.7
323	2.66	6.02	2.14	52.1	20.7	2.15	40.6	14.7
333	2.52	5.13	2.08	41.1	16.3	2.12	33.9	12.3
343	2.39	4.40	2.02	33.3	13.2	2.08	29.0	10.5
353	2.27	3.80	1.96	27.7	11.0	2.06	25.2	9.1
363	2.15	3.34	1.90	23.5	9.3	2.02	22.1	8.0
373	2.05	2.98	1.84	20.2	8.0	2.00	19.6	7.1
383	1.95	2.71	1.78	17.7	7.0	1.96	17.5	6.3
393	1.86	2.53	1.71	15.6	6.2	1.93	16.0	5.8
403	1.78	2.41	1.67	14.8	5.9	1.89	14.5	5.3
413	1.70	2.35	1.62	12.4	4.9	1.86	13.5	4.9
423	1.63	2.32	1.56	11.2	4.4	1.84	12.6	4.6

Примечание. Для 2,2-диметил-1,3-пропандиола $g_{\text{exp}} = 1.89$ и 1.87 , $\bar{\mu}_c$ (3) = 9.72 и 9.03 D, $\bar{\mu}_c/\mu_v$ [16] = 3.89 и 3.61 при 413 и 423 К соответственно.

гауссовская функция, n и m – параметры внутри- и межкластерной корреляции соответственно, T_c – характеристическая температура.

Продольная компонента M_c единичного вектора среднего дипольного момента кластера $\bar{\mu}_c$ в явном виде не связана с параметрами конкретной равновесной геометрической молекулярной модели кластера. Зависимость M_c от структуры кластера определяется высотой энергетического барьера B , который преодолевается при либрации осей молекул внутри кластера и определяет величину M_c по уравнению [11–14]:

$$M_c = \text{th}\left(\frac{B + kT_c M_c}{kT}\right). \quad (4)$$

Средняя частота либраций осей молекул ζ равна [14]:

$$\zeta = (kT/I_r)^{1/2}, \quad (5)$$

где I_r – средний момент инерции молекулы [17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные о дисперсии 2,5-гександиола [18] в интервале температур от 303 до 423 К были проанализированы с помощью уравнения ДН [10]:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_{\infty\text{DH}}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}}} = \left(1 + i\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{n-1} \times \frac{{}_2F_1[1-n, 1-m; 2-n; (1+i\omega/\omega_p)^{-1}]}{{}_2F_1(1-n, 1-m; 2-n; 1)}, \quad (6)$$

где ${}_2F_1[\dots]$ – гауссовские гипергеометрические функции [19].

Значения параметров $\omega_p, n, m, \epsilon_{\infty\text{DH}}$ (1) определялись методом наименьших квадратов, используя алгоритм минимизации Брента [20]. Для сравнительного анализа молекулярной структуры кластеров были рассчитаны факторы корреляции g_{exp} для 2,5-гександиола, ДМПД [16] и 1,2,6-гексантриола [15, 21] по уравнению (1) (см. табл. 1). В отличие от [15, 19, 21, 22] при расчете g_{exp} использовались дипольные моменты, измеренные нами в разбавленных растворах в диоксане с учетом атомной поляризации ($\mu_v = 2.52$ D для 2,5-гександиола). Необходимые для расчета значения ϵ_{∞} ,

Таблица 2. Параметры ϵ_s , $\epsilon_{\infty\text{DH}}$, m , n , времена релаксации $\tau_{\text{DHexp}} = 1/\omega_p$ и τ_{VFTth} и кажущаяся энтальпия активации $\Delta H_{\text{DHexp}}^\ddagger$, $\Delta H_{\text{DHth}}^\ddagger$ (кДж/моль) для 2,5-гександиола

T , К	ϵ_s	$\epsilon_{\infty\text{DH}}$ (6)	m (6)	n (6)	τ_{DHexp} , с (6)	τ_{VFTth} , с (7), (8)	$\Delta H_{\text{DHexp}}^\ddagger$ (12)	$\Delta H_{\text{DHth}}^\ddagger$ (11)
303	21.8	2.66	0.999	0.448	1.27×10^{-8}	1.27×10^{-8}	71.72	74.54
313	20.4	2.65	0.996	0.424	5.03×10^{-9}	4.98×10^{-9}	68.45	70.94
323	19.2	2.65	0.999	0.404	2.27×10^{-9}	2.18×10^{-9}	65.65	67.80
333	18.0	2.65	0.999	0.388	1.10×10^{-9}	1.05×10^{-9}	63.10	64.91
343	16.8	2.60	0.999	0.373	5.71×10^{-10}	5.47×10^{-10}	60.66	62.14
353	15.7	2.57	0.999	0.359	3.12×10^{-10}	3.05×10^{-10}	58.22	59.38
363	14.7	2.57	0.999	0.346	1.79×10^{-10}	1.79×10^{-10}	55.72	56.58
373	13.7	2.56	0.999	0.332	1.09×10^{-10}	1.11×10^{-10}	53.10	53.68
383	12.8	2.56	0.999	0.317	6.92×10^{-11}	7.15×10^{-11}	50.33	50.65
393	11.9	2.56	0.995	0.301	4.70×10^{-11}	4.79×10^{-11}	47.40	47.48
403	11.2	2.53	0.999	0.285	3.28×10^{-11}	3.31×10^{-11}	44.29	44.15
413	10.5	2.55	0.947	0.268	2.37×10^{-11}	2.35×10^{-11}	41.00	40.67
423	9.8	2.98	0.936	0.251	1.74×10^{-11}	1.72×10^{-11}	37.54	37.04

плотность ρ и деформационная поляризация $P_\infty = 36.02 \text{ см}^3/\text{моль}$ 2,5-гександиола взяты из [21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения $\bar{\mu}_c$ кластеров 2,5-гександиола с помощью уравнения (5) в изученном интервале температур необходимо было выбрать значения ζ , B , T_c [12, 14]. Характеристическую температуру T_c , согласно Диссадо и Хиллу [12], следует выбирать равной температуре фазового перехода, при которой наблюдаются резкие изменения времени релаксации τ_{DH} и амплитуды области дисперсии ($\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}}$). Для ацетонитрила величина $T_c = 228 \text{ К}$ равна температуре плавления [5, 23], для ДМПД величина $T_c = 316 \text{ К}$ [24] полагалась равной температуре перехода из кристаллической твердой фазы в пластическую, а для его растворов в диоксане $T_c = 293 \text{ К}$ – критической температуре расслаивания растворов.

Для диолов и триолов резкие изменения τ_{DH} и ($\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}}$) наблюдаются вблизи температуры стеклования T_g . Данные о T_g диолов и триолов малочисленны, а для имеющихся наблюдается разброс величин T_g , например, для 1,2-пропандиола $T_g = 159.3$ [25]–172 К [26], глицерина $T_g = 183.3$ [25]–190 К [27], 1,2,6-гексантиола $T_g = 206(\pm 0.5)$ –207.7 К [28].

Для нахождения температуры стеклования T_g для 2,5-гександиола мы использовали универсальную постоянную $(T_g - T_{\infty\text{VFT}}) = 51.6 \text{ К}$, где $T_{\infty\text{VFT}}$ – постоянная эмпирического уравнения Фогеля–Флучера–Таммана (VFT) [29, 30], которая описывает нелинейную зависимость времени релаксации от температуры:

$$\tau_{\text{VFTth}} = \tau_{0\text{VFT}} \exp(U_{\text{VFTth}}^\ddagger/kT), \quad (7)$$

где $U_{\text{VFTth}}^\ddagger$ – энергия активации процесса диэлектрической релаксации,

$$U_{\text{VFTth}}^\ddagger = U_{\infty\text{VFT}}^\ddagger T/(T - T_{\infty\text{VFT}}). \quad (8)$$

Кажущаяся энергия активации $\Delta H_{\text{VFTth}}^\ddagger$ равна [29]:

$$\Delta H_{\text{VFTth}}^\ddagger = U_{\infty\text{VFT}}^\ddagger T^2/(T - T_{\infty\text{VFT}})^2. \quad (9)$$

Сравнение приведенных выше T_g с $T_{\infty\text{VFT}} = 153.24 \text{ К}$ [15] для 1,2,6-гексантиола и с $T_{\infty\text{VFT}} = 132 \text{ К}$ [28] для глицерина показывает, что и для триолов разности $(T_g - T_{\infty\text{VFT}})$ близки к 53.26–54.46 и 51–58 К соответственно. Из наблюдаемой нелинейной зависимости времени релаксации $\tau_{\text{DHexp}} = 1/\omega_{p\text{DHth}}$ (табл. 2) 2,5-гександиола от температуры с помощью уравнений (7)–(9) были найдены $\tau_{0\text{VFT}} = 5.25 \times 10^{-15} \text{ с}$, $U_{\infty\text{VFT}}^\ddagger = 17.97 \text{ кДж/моль}$, $T_{\infty\text{VFT}} = 156.11 \text{ К}$

Таблица 3. Параметры ϵ_s , $\epsilon_{\infty\text{DH}}$, m , n , времена релаксации $\tau_{\text{DHexp}} = 1/\omega_p$ и τ_{VFTth} и кажущаяся энтальпия активации $\Delta H_{\text{DHexp}}^\ddagger$, $\Delta H_{\text{DHth}}^\ddagger$ (кДж/моль) для 1,2,6-гексантириола [15]

T , К	ϵ_s	$\epsilon_{\infty\text{DH}}$ (6)	m (6)	n (6)	τ_{DHexp} , с (6)	τ_{VFTth} , с (7), (8)	$\Delta H_{\text{DHexp}}^\ddagger$ (12)	$\Delta H_{\text{DHth}}^\ddagger$ (11)
303	28.2	3.05	0.999	0.395	4.0×10^{-9}	3.49×10^{-9}	54.33	57.54
313	26.7	3.02	0.999	0.385	2.1×10^{-9}	1.71×10^{-9}	52.90	55.84
323	25.3	2.98	0.999	0.375	1.13×10^{-9}	9.08×10^{-10}	51.91	54.57
333	24.0	2.94	0.999	0.364	6.0×10^{-10}	5.18×10^{-10}	51.10	53.46
343	22.7	2.92	0.999	0.350	3.65×10^{-10}	3.14×10^{-10}	50.28	52.34
353	21.6	2.90	0.999	0.335	2.28×10^{-10}	2.00×10^{-10}	49.32	51.08
363	20.5	2.94	0.999	0.322	1.42×10^{-10}	1.33×10^{-10}	48.14	49.61
373	19.5	2.94	0.999	0.305	9.11×10^{-11}	9.16×10^{-11}	46.67	47.87
383	18.5	2.98	0.999	0.288	6.06×10^{-11}	6.52×10^{-11}	44.88	45.80
393	17.6	2.99	0.999	0.270	4.4×10^{-11}	4.78×10^{-11}	42.76	43.43
403	16.7	3.01	0.999	0.250	3.10×10^{-11}	3.59×10^{-11}	40.31	40.74
413	15.9	2.98	0.999	0.232	2.29×10^{-11}	2.76×10^{-11}	37.52	37.73
423	15.2	3.03	0.999	0.212	1.75×10^{-11}	2.16×10^{-11}	34.40	34.42

Таблица 4. Параметры уравнения (6) ϵ_s , $\epsilon_{\infty\text{DH}}$, m , n времена релаксации $\tau_{\text{DHexp}} = 1/\omega_p$

T , К	ϵ_s	$\epsilon_{\infty\text{DH}}$	m	n	$\tau_{\text{DHexp}} \times 10^{11}$, с
408	14.1	2.60	0.998	0.280	2.71
413	13.7	2.56	0.975	0.268	2.34
423	12.8	2.48	0.947	0.265	1.78

Примечание. Для указанных температур кажущаяся энтальпия активации $\Delta H_{\text{DHexp}}^\ddagger$ для 2,2-диметил-1,3-пропандиола [16] равна 40.4 кДж/моль (12).

и выбрана характеристическая температура T_c , равная $T_g = T_\infty + 50 = 206$ К.

Частота либраций осей молекул ζ оценивалась с помощью уравнения (5) для наибольшего значения I_c , вместо среднего момента инерции I_r , найденного из главных моментов инерции $I_a = 118.886$ а.е.м. \AA^2 , $I_b = 552.284$ а.е.м. \AA^2 , $I_c = 637.419$ а.е.м. \AA^2 для *транс*-конформации 2,5-гександиола на основании геометрических параметров, используемых программой Chem3D по умолчанию.

Необходимая для расчетов $\bar{\mu}_c$ величина B предполагалась независимой от температуры и

определялась с помощью уравнения DH для частоты релаксации $\omega_{p\text{DHth}}$ [12]:

$$\omega_{p\text{DHth}} = \nu_{\text{ODH}} \exp(-U_{\text{DHth}}^\ddagger/kT) \times \text{ch}\left(\frac{B + kT_c M_e}{kT}\right) \left\{ 1 - \frac{T_c}{T} (1 - M_e^2) \right\}, \quad (10)$$

где U_{DHth}^\ddagger – энергия активации процесса диэлектрической релаксации.

В отличие от эмпирического уравнения VFT (7) в уравнении DH (10) зависимость энергии активации U_{DHth}^\ddagger от $1/T$ не задана в явном виде, как

это сделано для $U_{\text{VFTth}}^\ddagger$ с помощью уравнения (7). В уравнении ДН (10) в аналитической форме представлена нелинейная зависимость времени релаксации $\tau_{\text{DNth}} = 1/\omega_{\text{pDNth}}$ от высоты барьера B и единичного вектора продольной составляющей среднего дипольного момента кластеров M_e , которые определяются их молекулярной структурой. Соответствующая модели Диссадо–Хилла кажущаяся энергия активации $\Delta H_{\text{DNth}}^\ddagger$ равна

$$\Delta H_{\text{DNth}}^\ddagger = \Delta H_{\text{DNexp}}^\ddagger + M_e \left[(B + kT_c M_e) + k \frac{T_c}{T} \frac{dM}{d(1/T)} \right] + k \left[2M_e \frac{T_c}{T} \frac{dM_e}{d(1/T)} - T_c (1 - M_e^2) \right] / [1 - T_c (1 - M_e^2) / T], \quad (11)$$

где

$$\Delta H_{\text{DNexp}}^\ddagger = k [d(\ln \tau_{\text{DNexp}}) / d(1/T)]. \quad (12)$$

При выборе величины B/kT_c учитывалось то обстоятельство, что при высоких температурах зависимость τ_{DNexp} от $1/T$ для 2,5-гександиола близка к линейной, аррениусовской, и поэтому энергия активации U_{DNth}^\ddagger и кажущаяся энергия активации $\Delta H_{\text{DNth}}^\ddagger$ слабо зависели от температуры (табл. 2). Значение B/kT_c было выбрано таким образом, чтобы в этом интервале температур были близки $\Delta H_{\text{DNexp}}^\ddagger$ и $\Delta H_{\text{DNth}}^\ddagger$ (табл. 2–4).

Энергетический барьер B , который преодолевается при либрации осей молекул внутри кластеров, равен 752 Дж/моль для 2,5-гександиола. Значения B обусловлены образованием ВВС и МВС, которые затрудняют либрации осей молекул спиртов, диолов и триолов внутри кластеров. Для 2,5-гександиола и ДМПД [16] (табл. 2, 4) при 423 К кажущиеся энергии активации близки между собой, т.е. они обусловлены процессами перестройки структуры диолов за счет разрыва и образования МВС. В твердой фазе ДМПД образует цепочечные ассоциаты [31]; изомер 2,5-гександиола (1,6-гександиол) [32, 33] и 2,5-диметил-2,5-гександиол образуют слоистые ассоциаты [34], которые, вероятно, можно принять и для 2,5-гександиола, глицерин образует каркасные ассоциаты [35], которые, по-видимому, могут наблюдаться и в 1,2,6-гексантриоле. Таким образом, можно предположить, что и в жидкой фазе 2,5-гександиола присутствуют слоистые ассоциаты, соединенные между собой цепочками.

Для 2,5-гександиола температурная зависимость $g_{\text{exp}}(T)$ имеет более плавный характер, чем для n -гексанола [36], но быстрее убывает по сравнению с g_{exp} для 1,2,6-гексантриола, что характер-

но для цепочечных ассоциатов. Можно полагать, что в слоистой структуре 2,5-гександиола преобладают цепочечные фрагменты.

Большие значения $\bar{\mu}_c$ (98.2–33.3) 2,5-гександиола по сравнению с $\bar{\mu}_c$ (59.7–29.0) 1,2,6-гексантриола [15] для $T = 303$ –343 К при близких величинах g_{exp} диола и триола (табл. 1) можно, вероятно, объяснить меньшим числом кольцевых фрагментов в слоистой структуре диола по сравнению с сетчатой структурой триола; большим числом молекул в кластере 2,5-гександиола, определяемым отношением $\bar{\mu}_c/\mu_v$ (табл. 1), и большим параметром внутрискластерной корреляции n для 2,5-гександиола, чем для 1,2,6-гексантриола.

Поскольку предполагаемый кластер 2,5-гександиола представляет собой слоистую структуру с цепочкой, соединяющей между собой слои, можно ожидать, что в результате процессов переориентации кластера как целого могут разорваться одновременно три МВС, а в случае пространственных структур 1,2,6-гексантриола возможен разрыв одновременно только двух связей О–Н...О. При 303 К время релаксации τ_{DNexp} для 2,5-гександиола в 3 раза больше чем для 1,2,6-гексантриола, энтальпия активации $\Delta H_{\text{DNexp}}^\ddagger$ для 2,5-гександиола на ~20 кДж/моль больше чем для 1,2,6-гексантриола (табл. 2, 3).

С увеличением температуры параметры n исследованных диолов и триола сближаются, одновременно сближаются времена релаксации и энтальпии активации (табл. 2–4). С повышением температуры цепочки, соединяющие слои, разрушаются намного быстрее, чем сеточные структуры (g_{exp} , табл. 4). Дисперсия смещается в область более высоких частот, характерных для процессов переориентации одной молекулы. Для такого процесса необходимо, чтобы разорвались две МВС, молекула изменила ориентацию (повернулась на определенный угол), и связи образовались вновь. Суммарная энтальпия активации таких процессов должна быть больше энтальпии разрыва и образования одной МВС в одноатомных спиртах, что и подтверждается результатами проведенных нами исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 252 с.
2. Левин В.В. // Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 176.
3. Петросян В.Г. Диэлектрическая радиоспектроскопия жидких нитрилов и их строение: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1973.
4. Дуров В.А. // Исследования строения, теплового движения и свойств жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 35.

5. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. школа, 1980. 352 с.
6. Brot P.C. // *Ann. Phys.* 1957. V. 2. P. 714.
7. McDuffie G.E., Litovitz T.A. // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. P. 1699.
8. Журавлев В.И. // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. № 1. С. 225.
9. Forsman H. // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 1989. V. 22. P. 1528.
10. Forsman H., Andersson P., Backstrom G. // *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. II.* 1986. V. 82. P. 857.
11. Dissado L.A., Hill R.M. // *Nature.* 1979. V. 279. P. 685.
12. Dissado L.A., Hill R.M. // *Philos. Mag. Part B.* 1980. V. 41. P. 625.
13. Dissado L.A., Hill R.M. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 1982. V. 78. P. 81.
14. Dissado L.A. // *Chem. Phys.* 1984. V. 91. № 2. P. 183.
15. Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Журавлев В.И. и др. // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 7. С. 1258.
16. Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Журавлев В.И. и др. // Там же. 2001. Т. 75. № 7. С. 1263.
17. Reid C.J., Evans M.W. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 1980. V. 76. № 1–3. P. 286.
18. Усачева Т.М., Журавлев В.И., Лифанова Н.В. // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. № 4. С. 637.
19. Справочник по специальным функциям / Под ред. М.А. Абрамовича, И. Стиган. М.: Наука, 1979. С. 370.
20. Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. С. 197.
21. Журавлев В.И., Гринева О.В., Лифанова Н.В., Усачева Т.М. // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71. № 12. С. 2268.
22. Усачева Т.М., Журавлев В.И., Лифанова Н.В. // Там же. 1997. Т. 71. С. 1979.
23. Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Журавлев В.И. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 11. С. 1962.
24. Tamarit J.LI., Perez-Jubindo M.A., Fuente M.R. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1997. V. 9. P. 5469.
25. Huck J. // *Phys. J. France.* 1995. V. 5. № 12. P. 1636.
26. Kojima S. // *Japan. J. Appl. Phys.* 1997. V. 36. P. 2581.
27. Bohmer R., Hinze G. // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 109. № 1. P. 241.
28. Fransson N., Backstrom G. // *Mol. Phys.* 1987. V. 61. P. 131.
29. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 536 с.
30. Бартнев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 382 с.
31. Nakano E., Hirotsu K., Shimado A. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1969. V. 42. № 11. P. 3367.
32. Lindgren M., Gustafsson T., Westerling J., Lund A. // *Chem. Phys.* 1986. V. 106. № 3. P. 441.
33. Thalladi V.R., Boese R., Weiss H.-Ch. // *Angew. Chem.* 2000. V. 39. № 5. S. 918.
34. Ulicky L., Kettmann V. // *Chem. Papers.* 1990. V. 44. № 1. P. 3.
35. Koningsveld van H. // *Rec. trav. Chim.* 1968. V. 87. № 3. P. 193.
36. Дуров В.А., Усачева Т.М. // *Журн. физ. химии.* 1982. Т. 56. № 3. С. 648.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 536.24

О ДИНАМИКЕ РАЗВИТИЯ НЕУСТОЙЧИВОСТИ МАРАНГОНИ
В ПРОЦЕССАХ МЕЖФАЗНОГО ТЕПЛОПЕРЕНОСА
В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ–ГАЗ

© 2003 г. В. А. Каминский*, В. В. Дильман**

*Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

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

Поступила в редакцию 13.05.2002 г.

Рассмотрена динамика развития неустойчивости Марангони, сопровождающая процесс межфазного теплопереноса в системе газ–жидкость. Получено дисперсионное уравнение и проанализировано его решение, дающее зависимость скорости роста амплитуды возмущений в закритической области от времени диффузии, волнового числа и физико-химических параметров системы.

Явления межфазной неустойчивости, наблюдаемые в процессах межфазного тепло- и массопереноса, представляют собой пример самоорганизации сложных динамических систем и, кроме того, представляют большой практический интерес, поскольку приводят к резкой интенсификации межфазного переноса. По механизму возникновения разделяют неустойчивости, вызванные капиллярными (Марангони) либо плотностными (Релей) эффектами, связанными в свою очередь с концентрационной или температурной локальной неоднородностью [1–3]. Изучалась также устойчивость горизонтального слоя жидкости с учетом совместного действия термокапиллярных сил и сил плавучести [1]. В большинстве работ, посвященных этим явлениям, для разных физических механизмов возникновения неустойчивости на основе линейного анализа определяются критические условия нейтральной устойчивости, т.е. определяется состояние системы, в котором инкремент нарастания возмущений равен нулю. Для нестационарных процессов такой анализ проводится в предположении о “замороженных” концентрационных и температурных полях, на фоне которых происходит развитие возмущений в первоначально устойчивой системе.

Переход системы к неустойчивому состоянию экспериментально фиксируется по моменту t_{int} , начиная с которого наблюдается интенсивный режим переноса, связанный с развитием самопроизвольных конвективных течений [4]. Обычно предполагается, что момент t_{int} можно приближенно рассматривать как момент t^* достижения системой состояния нейтральной устойчивости. Однако в момент t^* скорость нарастания возмущений равна нулю, и для появления в системе развитых наблюдаемых возмущений требуется дополнительное время для перехода системы в закритическую

область. Скорость нарастания возмущений в закритической области может быть определена на основе дисперсионного уравнения, содержащего инкремент роста возмущений.

Другая проблема, связанная с потерей устойчивости динамическими системами и имеющая общее значение, состоит в том, что, как показывает анализ критических условий, проведенный для различных систем, в первую очередь устойчивость теряют крупномасштабные моды, размер которых сопоставим с размером всей системы. В качестве хорошо известных примеров можно привести неустойчивость ламинарного потока при переходе к турбулентному течению в тех случаях, когда критерий потери устойчивости может быть получен явно (например, для течения между двумя коаксиальными цилиндрами, исследованного Тэйлором [5]), а также неустойчивость Бенара–Релея при теплопереносе через слой жидкости [1]. В то же время модели, основанные на уравнениях молекулярной динамики, показывают, что развитие возмущений сопровождается увеличением их размера и начинается от молекулярных масштабов.

Первоначально в идеально однородной системе присутствуют лишь возмущения термодинамического происхождения. Поэтому остается открытым вопрос о времени развития макровозмущений, первоначальная амплитуда которых определяется термодинамическим спектром флуктуаций. Строгое описание зарождения и эволюции крупномасштабных возмущений возможно лишь на основе существенно нелинейных моделей, учитывающих взаимодействие возмущений разного масштаба. Примером моделей такого рода могут служить кинетические уравнения образования и роста зародышей новой фазы, которые являются возму-

щением в первоначально однородной фазе. Описание изменяющихся во времени размеров зародышей новой фазы означает по существу учет взаимодействия между возмущениями разного размера. Другим примером является анализ динамических систем на основе феноменологических уравнений эволюции нелинейных возмущений, описываемых с помощью волновых пакетов [6]. В результате численных расчетов получены примеры сложного динамического поведения, однако основная трудность такого подхода состоит в построении нелинейных моделей для реальных физических систем и процессов.

Целью данной работы является получение и анализ в линейном приближении дисперсионного уравнения для определения условий нейтральной устойчивости и скорости развития термокапиллярной неустойчивости или неустойчивости Марангони в закритической области для нестационарного процесса теплопереноса в системе газ-жидкость. При этом время для нестационарного процесса становится важным параметром, определяющим условия потери устойчивости. Рассматривается тепловой поток из полубесконечного слоя жидкости в газовую фазу. Перенос в газовой фазе учитывается с помощью соответствующего параметра граничного условия. Эта задача может рассматриваться как модельная, поскольку с физической точки зрения для данного процесса необходимо также рассматривать потерю устойчивости по отношению к плотностной конвекции (неустойчивость Релея). Преимуществом выбранной постановки является то, что все параметры задачи имеют ясный физический смысл и могут быть определены из независимых экспериментов в отличие от моделей хемосорбционных процессов. Полученные результаты могут быть сравнены с соответствующими результатами анализа неустойчивости Релея для установления условий, при которых определяющую роль играет именно неустойчивость Марангони [7], и, кроме того, данная постановка задачи легко обобщается на процессы межфазной диффузии, в том числе сопровождающиеся гетерогенными химическими реакциями.

Нестационарное распределение температуры по оси z в полубесконечном слое жидкости с плоской поверхностью (ось z направлена вверх от поверхности, на которой $z = 0$), удовлетворяющее граничным условиям:

$$dT_1/dz = -hT_1, \quad z = 0 \quad T_1 = T_0, \quad z = -\infty \quad (1)$$

и начальному условию $T_1 = T_0$, является решением уравнения теплопроводности для покоящейся жидкости и в безразмерных переменных имеет вид:

$$T_1(\xi, t_1) = T_0 \exp(\tau - \xi) \operatorname{erfc}\left(\tau^{1/2} - \frac{\xi}{2\tau^{1/2}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\xi}{2\tau^{1/2}}\right), \quad (2)$$

где $\xi = hz$, $\tau = h^2\chi t_1$, χ – коэффициент теплопроводности. Время t_1 является временем межфазного переноса в диффузионном режиме в отличие от времени t , которое далее рассматривается как время развития возмущений, приводящих к конвективному режиму теплопроводности.

Механизм потери устойчивости связан с зависимостью поверхностного натяжения от температуры и развитием приповерхностных конвективных течений в результате появления локальных температурных градиентов вдоль поверхности. Физическая природа этого явления состоит в следующем. Случайные градиенты температуры вдоль поверхности вызывают соответствующие градиенты поверхностного натяжения, что порождает течения на свободной поверхности от ее более нагретых областей к менее нагретым. Вследствие условия неразрывности более нагретая жидкость “подсасывается” из глубины слоя, что усиливает случайно возникший температурный градиент и определяет положительную обратную связь. В результате в системе возникает конвективный режим переноса.

Будем рассматривать двухмерные приповерхностные течения. Принимаем линейную зависимость поверхностного натяжения σ от температуры:

$$\sigma = \sigma_0 - \varepsilon(T - T_0). \quad (3)$$

Представим далее температуру в виде суммы невозмущенной составляющей T_1 и возмущения T' : $T = T_1 + T'$. Считая T' малым возмущением, используем для него линеаризованное уравнение конвективной диффузии:

$$\frac{\partial T'}{\partial t} + V_z \frac{\partial T_1}{\partial z} \chi \Delta T', \quad (4)$$

где V_z – нормальная к поверхности составляющая скорости, а оператор Δ – двухмерный оператор: $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial z^2$, x – координата вдоль поверхности. Уравнение (4) получено в приближении двух масштабов времени, в соответствии с которым зависимость T_1 от времени считается медленной и в (4) не учитывается. Выражение для скорости приповерхностного течения получим с помощью линеаризованного уравнения двухмерного движения, записанного для функции линий тока Ψ :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu \Delta\right) \Delta \Psi = 0, \quad (5)$$

где ν – коэффициент кинематической вязкости. Составляющие скорости V_x и V_z связаны с функцией Ψ соотношениями: $V_x = \partial\Psi/\partial z$, $V_z = -\partial\Psi/\partial x$. Решение уравнения (5) ищем в виде: $\Psi(x, z, t) = \psi(z)\exp(\alpha t - ikx)$, где α – инкремент нарастания (затухания) возмущений, k – волновое число. Соответственно составляющие скорости V_x и V_z представим в виде: $V_x = v_x(z)\exp(\alpha t - ikx)$, $V_z = v_z(z)\exp(\alpha t - ikx)$. Подставляя выражение для Ψ в (5), получаем уравнение для функции $\psi(z)$:

$$\frac{d^4\psi}{dz^4} - \left(2k^2 + \frac{\alpha}{\nu}\right)\frac{d^2\psi}{dz^2} + k^2\left(k^2 + \frac{\alpha}{\nu}\right)\psi = 0. \quad (6)$$

Уравнение (6) следует дополнить граничными условиями ограниченности решения при $z \rightarrow -\infty$ и недеформируемости свободной поверхности: $\psi(z) \rightarrow 0$, $z \rightarrow -\infty$; $\psi(z) = 0$, $z = 0$. Решение (6), удовлетворяющее граничным условиям, имеет вид:

$$\psi(z) = B \left(\exp \left[\left(k^2 + \frac{\alpha}{\nu} \right)^{1/2} z \right] - \exp(kz) \right), \quad (7)$$

где B – неопределенная константа.

Решение уравнения (4) для T' по аналогии с выражением для функции Ψ ищем в виде $T' = \vartheta(z)\exp(\alpha t - ikx)$. Подставляя это выражение для T' в (4), получаем для ϑ уравнение:

$$\frac{d^2\vartheta}{dz^2} - k^2 \left(1 + \frac{\alpha}{\chi} \right) \vartheta + \frac{v_z dT_1}{\chi dz} = 0 \quad (8)$$

с граничными условиями:

$$d\vartheta/dz = -h\vartheta, \quad z = 0, \quad \vartheta = 0, \quad z = -\infty. \quad (9)$$

Решение (8), удовлетворяющее граничным условиям (9), удобно представить с помощью функции Грина $G(z, \xi)$, которая удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2 G}{dz^2} - k^2 \left(1 + \frac{\alpha}{\chi} \right) G = -\delta(z - \xi) \quad (10)$$

и граничным условиям (9)

$$\vartheta(z) = \int_{-\infty}^0 G(z, \xi) f(\xi) d\xi, \quad (11)$$

где $f(z) = \frac{v_z(z) dT_1}{\chi dz}$ – свободный член в (8). Вычисленная при $z = 0$ функция Грина равна:

$$G(0, \xi) = \frac{\exp[(K^2 + w)^{1/2} \xi]}{1 + (K^2 + w)^{1/2}}, \quad (12)$$

где K – безразмерное волновое число: $K = k/h$, $w = \alpha/(h^2\chi)$ – безразмерный инкремент нарастания возмущений.

Для получения дисперсионного уравнения используем динамическое граничное условие, связывающее градиент поверхностного натяжения, вызванный градиентом температуры вдоль поверхности, с касательным напряжением:

$$-\mu \frac{dV_x}{dz} = \frac{d\sigma}{dx} = -\varepsilon \frac{dT}{dx}, \quad z = 0. \quad (13)$$

Подстановка выражений для V_x и T' в (13) дает:

$$\frac{i\varepsilon}{2\mu} \vartheta(0) = 1. \quad (14)$$

Используя явное выражение для нормальной составляющей скорости v_z : $v_z(z) = (2iBk^2\nu/\alpha)(\exp[(k^2 + \alpha/\nu)^{1/2}z] - \exp(kz))$ и находя с помощью функции Грина по формуле (11) значение возмущения температуры на поверхности $\vartheta(0)$, после перехода к интегрированию по положительной полуоси z получаем дисперсионное уравнение в виде:

$$N_0 K^2 J / pw(1 + q_1) = 1, \quad (15)$$

где $N_0 = \frac{\varepsilon T_0}{h\mu\chi}$ – число Марангони, соответствующее начальному моменту времени $\tau = 0$,

$$J = \int_0^{\infty} \exp(-q_1\xi)(\exp(-q_2\xi) - \exp(-K\xi))m(\xi, \tau) d\xi,$$

$$q_1 = (K^2 + w)^{1/2}, \quad q_2 = (K^2 + pw)^{1/2},$$

$m(\xi, \tau) = (dT_1/d\xi)/T_0$ – безразмерный градиент невозмущенной температуры, который в соответствии с решением (2) равен ($\xi > 0$):

$$m(\xi, \tau) = -\exp(\tau + \xi) \operatorname{erfc} \left(\tau^{1/2} + \frac{\xi}{2\tau^{1/2}} \right) + \frac{1}{(\pi\tau)^{1/2}} \times \left(\exp(\tau + \xi) \exp \left(- \left(\tau^{1/2} + \frac{\xi}{2\tau^{1/2}} \right)^2 \right) - \exp \left(- \frac{\xi^2}{4\tau} \right) \right). \quad (16)$$

Уравнение нейтральной устойчивости получается из (15) предельным переходом $w \rightarrow 0$:

$$\frac{N_0 K}{1 + K} \int_0^{\infty} \xi \exp(-2K\xi) m(\xi, \tau) d\xi + 1 = 0. \quad (17)$$

При анализе уравнений (15)–(17) следует иметь в виду, что в соответствии с первоначально выбранным направлением оси z градиент невозмущенной температуры отрицателен: $m(\xi, \tau) < 0$.

Рассматриваемый процесс является нестационарным и поэтому представляет интерес проследить, как при изменении безразмерного времени τ в системе изменяются условия потери устойчивости, а в слабо закритической области установить характер изменения безразмерного инкремента w .

Проведение такого анализа на основе уравнений (15) и (17) с использованием в качестве градиента невозмущенной температуры точного диффузионного решения $m(\xi, \tau)$ достаточно громоздко, поэтому рассмотрим некоторые более простые модельные зависимости для этой функции. Функция $m(\xi, \tau)$ характеризуется значением на поверхности $m(0, \tau)$ и глубиной слоя жидкости L , в котором ее значения заметно отличаются от нуля. При анализе устойчивости в процессах межфазного переноса часто принимают упрощенные зависимости для градиента невозмущенной температуры. Так в пионерской работе [8] анализ устойчивости двухфазной системы в процессе межфазной диффузии был проведен в предположении о линейном профиле невозмущенной температуры в каждой из фаз. Важно, однако, установить зависимость условий потери устойчивости системы не только от градиента невозмущенной температуры, но и от глубины слоя, в котором эта температура является переменной. Для межфазной диффузии, сопровождающейся объемной химической реакцией, профиль невозмущенной концентрации описывался с помощью кусочно-линейной зависимости [9].

Наиболее простой модельной зависимостью является кусочно-линейная аппроксимация невозмущенного профиля температуры с постоянным градиентом в приповерхностном слое глубины L : $T_1(z) = T_s + (T_0 - T_s)z/L, 0 > z > -L$; $T_1(z) = T_0, z < -L$, где T_s – значение температуры на поверх-

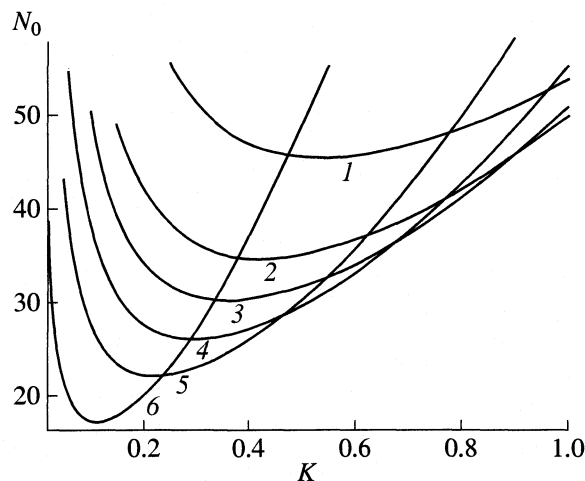


Рис. 1. Кривые нейтральной устойчивости ($w = 0$). Зависимости критического числа Марангони от безразмерного волнового числа K при различных значениях безразмерного времени τ : 1 – 1, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 5, 5 – 10, 6 – 50.

ности жидкости. Учитывая зависимость глубины слоя L от времени диффузии: $L = \tau^{1/2}/h$ и используя граничное условие (1) при $z = 0$, для безразмерного градиента m получаем

$m(\xi) = -1(1 + \tau^{1/2}), 0 > z > -\tau^{1/2}$; $m(\xi) = 0, z < -\tau^{1/2}$. Для этой модели интеграл J в дисперсионном уравнении (15) равен:

$$J_1 = \frac{(q_1 + K) \exp(-\tau^{1/2}(q_1 + q_2)) - (q_1 + q_2) \exp(-\tau^{1/2}(q_1 + K)) + (q_2 - K)}{(q_1 + q_2)(q_1 + K)} \quad (18)$$

После подстановки J_1 в (15), получаем зависимость числа Марангони N_0 от безразмерных параметров p, w, K и времени диффузии τ . Уравнение нейтральной устойчивости, соответствующее $w = 0$, для этой модели имеет вид:

$$N_{0n}^{(1)} = \frac{8K(K+1)(1 + \tau^{1/2})}{1 - \exp(-2K\tau^{1/2})(1 + 2K\tau^{1/2})} \quad (19)$$

В качестве другой приближенной модели можно рассмотреть экспоненциальную аппроксимацию невозмущенного профиля (модель 2): $T_1 = T_0 \left(1 - \frac{hL}{1 + hL}\right) \exp(z/L)$. Принимая для глубины слоя L такую же зависимость от времени, как и в модели 1: $hL = \tau^{1/2}$, для интеграла J в (15) получаем:

$$J_2 = \frac{(q_2 - K)\tau}{(1 + (q_1 + q_2)\tau^{1/2})(1 + (q_1 + K)\tau^{1/2})(1 + \tau^{1/2})} \quad (20)$$

Уравнение нейтральной устойчивости, которое получается после подстановки (20) в (15) при $w = 0$, имеет вид:

$$N_{0n}^{(2)} = \frac{2}{K\tau} (K+1)(2K\tau^{1/2} + 1)^2 (1 + \tau^{1/2}) \quad (21)$$

Заметим, что зависимости $N_{0n}^{(1)}$ и $N_{0n}^{(2)}$ от K при $\tau \gg 1$ совпадают ($N_{0n} \cong 8K(K+1)\tau^{1/2}$) и отличаются множителем $\tau^{1/2}$ от соответствующего выражения для случая, когда градиент невозмущенной температуры является постоянным во всем слое жидкости и не изменяется со временем ($N_{0n} = 8K(K+1)$). Видно, что минимум достигается при $K = 0$.

Зависимость $N_{0n}^{(1)}$ от K при различных значениях τ приведена на рис. 1. Как видно, кривые имеют минимум, значение N_{0n} в котором уменьшается, а его положение смещается в область меньших значений K при увеличении τ . Возрастание кривых нейтральной устойчивости при $K \rightarrow 0$

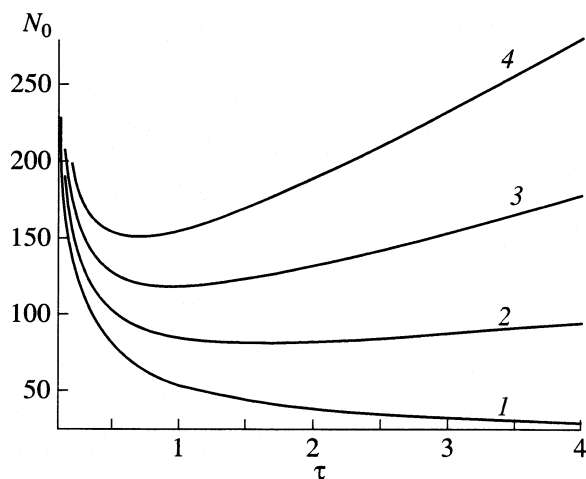


Рис. 2. Зависимости числа Марангони от безразмерного времени τ при различных значениях безразмерного инкремента w : 1 – 0, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 3.

связано с конечной глубиной слоя, в котором градиент невозмущенной температуры заметно отличается от нуля. Положение минимума на оси K приближенно можно описать соотношением $K\tau^{1/2} \approx 1$. После достижения системой состояния нейтральной устойчивости и перехода в закритическую область инкремент w хотя и становится положительным, но сначала очень мал. Поэтому на начальном этапе скорость нарастания возмущений пренебрежимо мала по сравнению со скоростью эволюции системы в результате диффузионного переноса в среде, которую можно считать неподвижной. В качестве оценки скорости эволюции невозмущенной системы можно принять: $w_0 = \left(\frac{d}{dt} \left(\int_{-\infty}^0 m(\xi, \tau) d\xi \right) \right) / T_0 = (T_0 - T_s) / T_0 \approx \tau^{1/2} / (1 + \tau^{1/2})$. После перехода системы в закритическую область, строго говоря, необходимо использовать методы нелинейного анализа эволюции динамических систем, однако при условии $w/w_0 \ll 1$ можно надеяться получить качественно правильные результаты в рамках линейного приближения. Рассмотрим теперь поведение системы в закритической области в координатах (τ, N_0) . Кривые зависимости $N_0(\tau)$ при различных значениях инкремента w представлены на рис. 2. Для параметра p использовано значение, взятое для воды при 20°C : $p = 0.142$. При этом значение волнового числа K для каждой кривой определялось соотношением $K = \tau^{-1/2}$. Видно, что кривые с $w > 0$ имеют минимум и возрастают при $\tau > \tau_{\min}$ тем быстрее, чем больше величина w . Аналогичный характер кривых, возрастающих при $\tau \rightarrow \infty$, как показы-

вает асимптотический анализ, имеет место и для зависимости $N_0(\tau)$, полученной с точным градиентом невозмущенной температуры (16). Для слоя жидкости конечной глубины развитие возмущений с размером, превышающим толщину слоя, затруднено из-за граничных условий для поля скоростей. В данном же случае такое затруднение имеет место несмотря на то, что глубина диффузионного слоя с ростом времени неограниченно возрастает. На рис. 2 изменение состояния системы следует рассматривать вдоль горизонтальных линий, соответствующих заданному числу Марангони ($N_0 = \text{const}$). После достижения состояния нейтральной устойчивости можно определить время достижения кривой с определенным значением инкремента w . Видно, что при некоторых значениях N_0 такого пересечения вообще может не быть. Модель с экспоненциальной аппроксимацией профиля невозмущенной температуры (уравнения (20), (21)) приводит к результатам, которые качественно совпадают с рассмотренными выше. Как отмечалось выше, результаты, полученные в рамках линейного анализа, требуют дополнительного обоснования. Однако они указывают, что для нестационарных процессов после достижения системой состояния нейтральной устойчивости в момент τ^* требуется определенное время, возможно сопоставимое с τ^* , по истечении которого развитая конвекция, связанная с потерей устойчивости, оказывает заметное влияние на скорость межфазного переноса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-16294).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная неустойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972.
2. Scriven L.E., Sternling C.V. // Nature. 1960. V. 187. P. 186.
3. Miller C.A., Neogi P. Interfacial Phenomena. Equilibrium and Dynamic Effects. Dekker. N.Y., Basel, 1985.
4. Дильман В.В., Найденов В.И., Олевский В.В. // Хим. пром-сть. 1992. № 8. С. 25.
5. Taylor G. // Proc. Roy. Soc. (A). 1923. V. 223. P. 289.
6. Холманов Л.П. // Теорет. основы хим. технологии. 1998. Т. 32. № 4. С. 355.
7. Nield D.A. // J. Fluid Mech. 1964. V. 19. P. 341.
8. Sterling C.V., Scriven L.E. / AIChE Journ. 1959. V. 5. P. 514.
9. Warmuzinski K., Buzek J. // Chem. Eng. Sci. 1990. V. 45. № 1. P. 243.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.196

СВОЙСТВА ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ
("КВАНТОВЫХ КОВРОВ") В ОДНОМЕРНЫХ
АНГАРМОНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

© 2003 г. В. В. Еремин, Н. А. Григоренко, Ю. Ю. Пахомова, Н. Е. Кузьменко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет

Поступила в редакцию 01.07.2002 г.

Исследованы пространственно-временные свойства волновых пакетов в ангармонических одномерных системах: бесконечной прямоугольной яме и потенциале Морзе. Рассмотрена зависимость формы исходных волновых пакетов от их спектральной ширины и энергии возбуждения. Получены аналитические оценки для исходных волновых пакетов в прямоугольной яме и в произвольном потенциале. С помощью этих оценок дано качественное описание формы пакетов. Исследованы свойства квантовых ковров – пространственно-временных распределений плотности вероятности – в бесконечной потенциальной яме и в потенциале Морзе. Предложено качественное объяснение появлению областей с повышенными ("холмы") и пониженными ("долины") значениями волновой функции. Дана теоретическая интерпретация явлению размножения холмов и долин в терминах исходных волновых пакетов.

Значительный прогресс, достигнутый в последние годы в развитии методов импульсной спектроскопии, стимулировал теоретические исследования внутримолекулярных процессов, протекающих в реальном масштабе времени. При анализе квантовой динамики модельных систем в терминах волновых пакетов было обнаружено, что во многих случаях волновые пакеты имеют универсальные свойства при заданном характере внутримолекулярных потенциалов. Характерным примером являются частичные, или дробные возрождения, теоретически предсказанные в конце 1980-х гг. [1, 2] и экспериментально обнаруженные в атомах и молекулах в середине 1990-х гг. [3, 4]. Во второй половине 1990-х гг. было открыто другое универсальное свойство волновых пакетов, а именно формирование четко выраженных структур в пространственно-временном распределении плотности вероятности в одномерных системах. Эти структуры получили название "квантовых ковров".

Квантовые ковры были обнаружены в простейшей квантово-механической системе – одномерной бесконечно глубокой потенциальной яме [5]. При анализе динамики гауссовского волнового пакета с центром у левой стенки ямы на контурном графике квадрата модуля волновой функции в пространственно-временных координатах проявились регулярные структуры, состоящие из прямых линий, характеризующихся повышенной ("холмы") и пониженной ("долины") плотностью

вероятности. Аналогичные структуры наблюдались в динамике волновых пакетов, состоящих из различного числа собственных функций с равными весами [6].

Позднее было показано, что квантовые ковры образуются не только в прямоугольной яме, но и в системах с гладкими потенциалами, в частности с потенциалами Пешля–Теллера, Розена–Морзе [7] и x^4 [8]. При этом существенной оказалась ангармоничность потенциалов, точнее нелинейность энергетического спектра системы. В квадратичном потенциале с линейным спектром образование квантовых ковров удалось наблюдать только со специально сконструированным волновым пакетом, составленным из состояний, номера которых являются полными квадратами [9].

Образование областей с повышенной и пониженной плотностью вероятности имеет интерференционную природу. Исходный волновой пакет охватывает несколько (или много) колебательных состояний, которые с течением времени приобретают различные фазы. Эти индивидуальные состояния попарно интерферируют, и каждая пара состояний вносит зависящий от времени вклад в плотность вероятности. Суперпозиции попарных интерференционных вкладов образуют линии постоянной фазы, которые получили название "межмодовых следов" и которые отвечают за формирование квантовых ковров [10]. Другой возможный подход к изучению механизма образования квантовых ковров связан с анализом динамики волновых пакетов в фазовом пространстве. Пространственно-временная плотность вероятно-

сти является линейной суперпозицией вигнеровских функций распределения вдоль определенных линий [9]. Интерференционные компоненты вигнеровских функций проявляются в регулярных структурах в зависящей от времени плотности вероятности.

Некоторые свойства квантовых ковров зависят не только от потенциала системы, но и от начальных условий, т.е. от исходного волнового пакета. Степень пространственной локализации исходного пакета, которая зависит от числа возбужденных состояний, определяет тонкую структуру ковра. Чем больше состояний в пакете, тем больше интерференционных вкладов в межмодовые следы, и тем более четко выражена структура ковра. Однородное исходное состояние в одномерной бесконечно глубокой яме, которое описывается постоянной волновой функцией с разрывом на границах, охватывает все возможные возбужденные состояния. Временная эволюция этого состояния приводит к образованию фрактальной пространственно-временной структуры [11], временная проекция которой имеет фрактальную размерность $7/4$, а пространственная – $3/2$.

В данной работе изучена зависимость свойств квантовых ковров от пространственных и спектральных характеристик исходных волновых пакетов в двух одномерных системах: бесконечно глубокой потенциальной яме и потенциале Морзе. Определены основные факторы, влияющие на характеристики ковров, и в терминах исходных волновых пакетов дана теоретическая интерпретация явлению образования и размножения “холмов” и “долин”.

ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Волновой пакет, движущийся в системе с дискретными уровнями энергии E_n и стационарными волновыми функциями Ψ_n , можно представить в виде ряда:

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n \Psi_n(x) \exp(-iE_n t) \quad (1)$$

(мы принимаем $\hbar = m = 1$), где коэффициенты c_n описывают амплитуды, а квадраты модуля $|c_n|^2$ – заселенности отдельных стационарных состояний в волновом пакете. Подставляя в это выражение $t = 0$, находим выражение для исходного волнового пакета:

$$\Psi(x, 0) = \sum_n c_n \Psi_n(x). \quad (2)$$

В данной работе мы использовали гауссовское представление для заселенностей:

$$c_n = \left(\frac{1}{\pi\gamma}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{(n-n_0)^2}{2\gamma}\right], \quad (3)$$

где квантовое число n_0 соответствует спектральному центру пакета, а параметр γ описывает ширину распределения заселенностей и эффективное число состояний в пакете [12]:

$$n_{\text{eff}} = (2\pi\gamma)^{1/2}. \quad (4)$$

Большие значения γ соответствуют спектрально широким пакетам, сильно локализованным в пространстве. Нормировка волнового пакета на единицу задает условие нормировки для заселенностей:

$$\sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (5)$$

Параметры распределения заселенностей (3) имеют четкую физическую интерпретацию. В экспериментах с фемтосекундным возбуждением молекул распределение заселенностей определяется сверткой спектрального состава лазерного импульса и вероятностей оптических переходов [13]. Параметры распределения коррелируют с параметрами лазерного импульса: центр пакета n_0 связан с несущей частотой, а ширина распределения γ – с длительностью импульса [14].

Минимальное время, за которое фазы всех компонентов пакета станут кратными 2π , называют периодом полного возрождения T_{rev} :

$$\Psi(x, T_{\text{rev}}) = \Psi(x, 0). \quad (6)$$

Пространственно-временное распределение плотности вероятности, которое представляет собой квадрат модуля $|\Psi(x, t)|^2$, симметрично относительно половины периода полного возрождения, поэтому существенные особенности динамики волновых пакетов достаточно рассматривать во временном интервале от 0 до $T_{\text{rev}}/2$ [12].

ВОЛНОВЫЕ ПАКЕТЫ В ПРЯМОУГОЛЬНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

Рассмотрим динамику волновых пакетов в одномерной бесконечно высокой прямоугольной потенциальной яме с единичной шириной:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & \text{при } 0 < x < 1, \\ \infty, & \text{при } x \leq 0 \quad x \geq 1. \end{cases} \quad (7)$$

Этот потенциал характеризуется уровнями энергии

$$E_n = \pi^2 n^2 / 2 \quad (8)$$

($n = 1, 2, \dots, \infty$) и стационарными волновыми функциями

$$\Psi_n(x) = \sqrt{2} \sin(\pi n x). \quad (9)$$

Период полного возрождения любого волнового пакета в данном потенциале составляет $T_{\text{rev}} = 4/\pi$. Если время выразить в единицах периода возро-

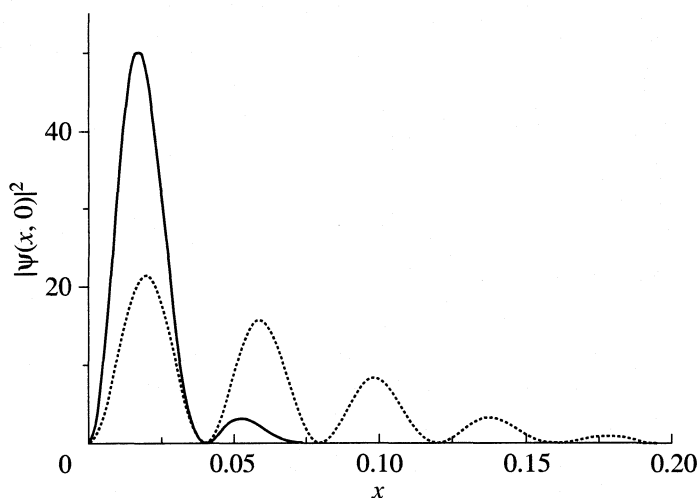


Рис. 1. Зависимости формы исходного волнового пакета (12) от ширины распределения заселенностей γ . Пунктирная линия: $\gamma = 10$, $n_0 = 25$; сплошная линия: $\gamma = 100$, $n_0 = 25$.

дения, то гауссовский волновой пакет, движущийся в бесконечной яме, имеет вид:

$$\Psi(x, t) = \left(\frac{4}{\pi\gamma}\right)^{1/4} \sum_n \sin(\pi n x) \exp\left(-\frac{(n-n_0)^2}{2\gamma} - 2\pi i n^2 t\right). \quad (10)$$

Средняя энергия этого волнового пакета равна:

$$\bar{E} = \sum_n \frac{1}{(\pi\gamma)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(n-n_0)^2}{\gamma}\right) \frac{\pi^2 n^2}{2} \approx \frac{\pi^2 (n_0^2 + \gamma/2)}{2} \quad (11)$$

и соответствует энергии спектрального центра пакета $E_{n_0} = \pi^2 n_0^2 / 2$ с поправкой, зависящей от ширины распределения заселенностей γ .

Волновому пакету (10) соответствует исходный пакет

$$\Psi(x, 0) = \left(\frac{4}{\pi\gamma}\right)^{1/4} \sum_n \sin(\pi n x) \exp\left(-\frac{(n-n_0)^2}{2\gamma}\right). \quad (12)$$

Для этого выражения можно получить достаточно точную оценку, если заменить суммирование интегрированием по n , используя нулевое приближение в формуле суммирования Пуассона:

$$\Psi(x, 0) = 2(\pi\gamma)^{1/4} \exp\left(-\frac{\pi^2 x^2 \gamma}{2}\right) \sin(\pi n_0 x). \quad (13)$$

Эта оценка позволяет объяснить осцилляции в исходном пакете, что имеет значение для интерпретации свойств квантовых ковров.

В зависимости от параметров n_0 и γ исходный волновой пакет может иметь качественно различную форму. При заданном n_0 число осцилляций в пакете определяется параметром “обрезающей экспоненты” в формуле (13): при больших γ экспонента быстро спадает с увеличением x , поэтому амплитуда колебаний пакета экспоненциально затухает, и число осцилляций уменьшается; при малых γ экспонента затухает медленно и в исходном пакете проявляются осцилляции тригонометрического множителя (рис. 1).

При заданной спектральной ширине пакета γ число осцилляций определяется спектральным центром пакета, т.е. квантовым числом центрального возбужденного состояния n_0 : при увеличении параметра n_0 синусоидальный множитель в (13) приводит к появлению частых осцилляций (рис. 2).

КВАНТОВЫЕ КОВРЫ В ПРЯМОУГОЛЬНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

На рис. 3 приведены пространственно-временные распределения (квантовые ковры), соответствующие трем волновым пакетам (10) с различными значениями параметров распределения заселенностей (3). Параметр $\gamma = 10$ описывает спектрально узкие пакеты (8 колебательных состояний), а параметр $\gamma = 100$ – спектрально широкий пакет (25 колебательных состояний). Из рис. 3 видно, что общая структура ковра является универсальной для различных исходных пакетов в заданном потенциале. Вдоль определенных прямых наблюдаются области повышенных (“холмы”) и пониженных (“долины”) значений плотности вероятности. Эти области наиболее четко выражены на диагоналях, хотя наблюдаются и многие дополнительные прямые.

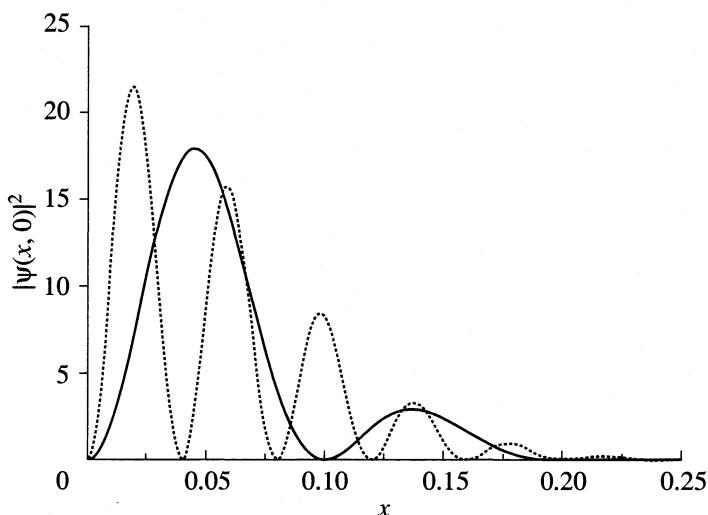


Рис. 2. Зависимости формы исходного волнового пакета (12) от спектрального центра пакета (n_0). Пунктирная линия: $n_0 = 25$, $\gamma = 10$; сплошная линия: $n_0 = 10$, $\gamma = 10$.

Для объяснения этого факта мы оценили среднее значение квадрата модуля волнового пакета вдоль холмов и долин за период полного возрождения. Основные прямые, наблюдаемые на рис. 3, описываются уравнением

$$x = l + 2kt, \quad (14)$$

где l и k – целые числа. Для главной диагонали, проходящей из правого нижнего угла в левый верхний, $l = 1$, $k = -1$. Для другой диагонали, проходящей из левого нижнего угла в правый верхний, $l = 0$, $k = 1$.

Если подставить уравнение прямых (14) в разложение для волнового пакета (1) с энергиями (8) и проинтегрировать по периоду полного возрождения, то все зависящие от времени мнимые экспоненты в двойной сумме дадут нулевой вклад, а не зависящие от времени слагаемые дадут следующий результат:

$$\int_0^1 |\Psi(l + 2kt, t)|^2 dt = \frac{1}{4} \left(2 + (-1)^{kl} \left[\sum_n (c_n c_{k-n} - c_n c_{n-k} - c_n c_{n+k}) \right] \right), \quad (15)$$

где коэффициенты c_n описывают вклад отдельных состояний в волновой пакет.

Если коэффициент перед суммой в (15) отрицательный, т.е. k и l одновременно нечетны (как это и имеет место для главной диагонали), то полученное среднее значение велико и на ковре вдоль прямой наблюдается холм (рис. 4а). Если k или l – четные (как для другой диагонали), то коэффициент перед суммой положительный, и два отрицательных слагаемых под знаком суммы уменьша-

ют среднее значение, что приводит к появлению “долины” вдоль прямой $x = l + 2kt$ (рис. 4б).

Выражение (15) справедливо для любых волновых пакетов в прямоугольном потенциале. Для волновых пакетов с гауссовским распределением заселенностей (3) сумму в (15) можно оценить по формуле суммирования Пуассона:

$$\int_0^1 |\Psi(l + 2kt, t)|^2 dt = \frac{1}{4} \left(2 + (-1)^{kl} \left[\exp\left(-\frac{(k - 2n_0)^2}{4\gamma}\right) - 2 \exp\left(-\frac{k^2}{4\gamma}\right) \right] \right). \quad (16)$$

Из этого выражения можно сделать некоторые выводы о свойствах гауссовских волновых пакетов в прямоугольном потенциале. При $k = 0$ интеграл в (16) равен $\exp(-n_0^2/\gamma)$ и почти для всех n_0 близок к нулю, если γ не слишком велико. Следовательно, среднее значение плотности вероятности вдоль любых вертикальных линий одинаково и мало, поэтому на ковре можно наблюдать вертикальные темные полосы, которые описывают долины (рис. 3).

При $k = 2n_0$ интеграл в (16) равен $3/4 - \exp(-n_0^2/\gamma) \approx 3/4$. Это означает, что плотность вероятности повышена вдоль прямых линий $x = l + 2n_0 t$, которые описывают дополнительные холмы на квантовом ковре. Для большинства значений k при небольших γ обе экспоненты в (16) малы. Это означает, что среднее значение квадрата модуля стремится к $1/2$ независимо от четности k и l , т.е. холмы и долины сливаются друг с другом и рисунок на ковре пропадает, что и наблюдается в действительности.

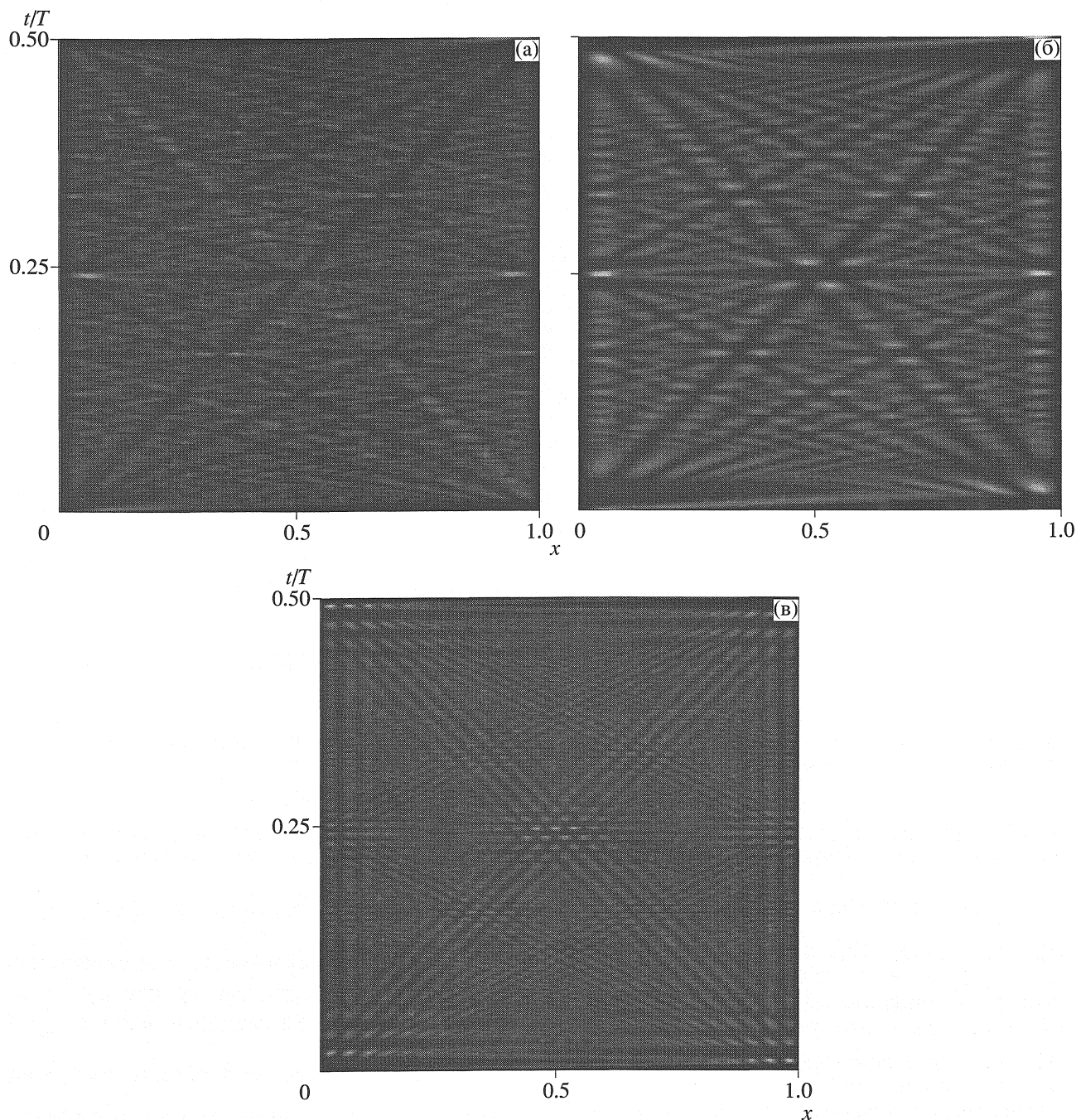


Рис. 3. Квантовые ковры (распределения $|\Psi(x, t)|^2$) в прямоугольной потенциальной яме для различных исходных волновых пакетов: а – $\gamma = 100$, $n_0 = 10$; б – $\gamma = 10$, $n_0 = 10$; в – $\gamma = 10$, $n_0 = 25$. Время выражено в единицах периода полного возрождения. Светлые области соответствуют повышенным значениям плотности вероятности.

При малых значениях n_0 , т.е. при малой энергии возбуждения исходного волнового пакета, картина распределения выглядит расплывчатой (рис. 3б). Это объясняется тем, что максимумы в исходном пакете имеют большую пространственную ширину из-за малой частоты осцилляций тригонометрического множителя (рис. 2). При увеличении n_0 картина становится более резкой и одновременно проявляется эффект размножения

параллельных лучей (рис. 3в). Этот эффект объясняется осцилляциями исходного волнового пакета (формула (13) и рис. 2, пунктирная линия).

КВАНТОВЫЕ КОВРЫ В ПОТЕНЦИАЛЕ МОРЗЕ

Реальные молекулярные системы описываются гладкими ангармоническими потенциалами.

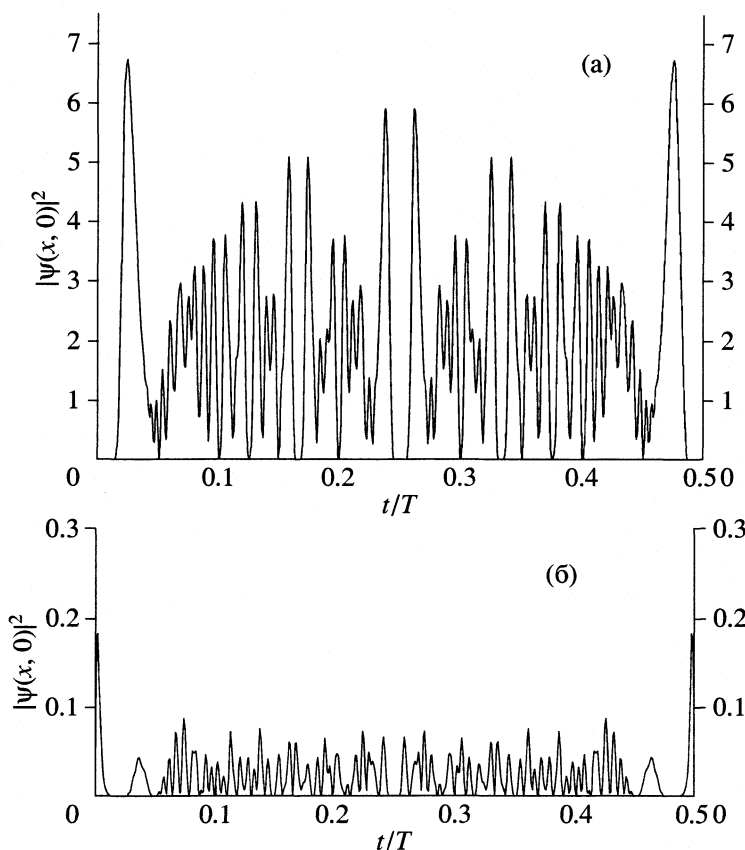


Рис. 4. Изменение плотности вероятности вдоль холмов и долин для волнового пакета с параметрами: $\gamma = 10$, $n_0 = 10$; а – холм $x = 1 - 2t$; б – долина $x = 2t$.

Для изучения квантовых ковров в двухатомной молекуле мы выбрали потенциал Морзе:

$$U(x) = D_e(1 - \exp(-\alpha(x - x_e)))^2 \quad (17)$$

с параметрами: $D_e = 25$, $x_e = 0$, $\alpha = 0.02^{0.5}$. Потенциал с такими параметрами содержит 50 связанных состояний. Период полного возрождения составляет 100 периодов колебаний.

На рис. 5 приведены пространственно-временные распределения плотности вероятности для двух гауссовских волновых пакетов, движущихся в потенциале (17). Из этого рисунка видно, что в динамике волновых пакетов в потенциале Морзе также проявляются регулярные структуры, которые имеют отдельные похожие черты. Вместе с тем, при увеличении энергии возбуждения проявляется тонкая структура ковра.

Для объяснения особенностей этих распределений мы получили оценку исходного волнового пакета. Приложение примитивного квазиклассического приближения к стационарным волновым функциям в формуле (2) и линейное разложение функционала действия в ряд по энергии вблизи центра пакета $n = n_0$ приводит к следующему приближенному выражению для начального волно-

вого пакета с гауссовским распределением заселенностей (3) в произвольном потенциале:

$$\Psi(x, 0) = (2\pi\gamma)^{1/4} \Psi_{n_0}(x) \exp(-\omega_{n_0}^2 \tau_{n_0}^2(x) \gamma / 2), \quad (18)$$

где $\Psi_{n_0}(x)$ – стационарная волновая функция, соответствующая спектральному центру пакета, $\omega_{n_0} = (\partial E_n / \partial n)_{n=n_0}$ – классическая частота; $\tau_{n_0}(x) =$

$= \int_x^b \frac{dx}{p}$ – время классического движения от точки x до правой поворотной точки b при энергии, равной энергии центра пакета.

Эта оценка, которая хорошо описывает спектрально узкие исходные волновые пакеты, позволяет объяснить зависимость формы пакетов от их средней энергии и спектральной ширины для потенциала Морзе (рис. 5). При увеличении n_0 частота осцилляций в функции $\Psi_{n_0}(x)$ растет; при этом одновременно увеличивается показатель экспоненты за счет увеличения времени классического движения, что приводит к сужению “обрезающей экспоненты” и уменьшению амплитуды осцилляций. Тонкая структура в коврах может наблюдаться только при наличии осцилляций в

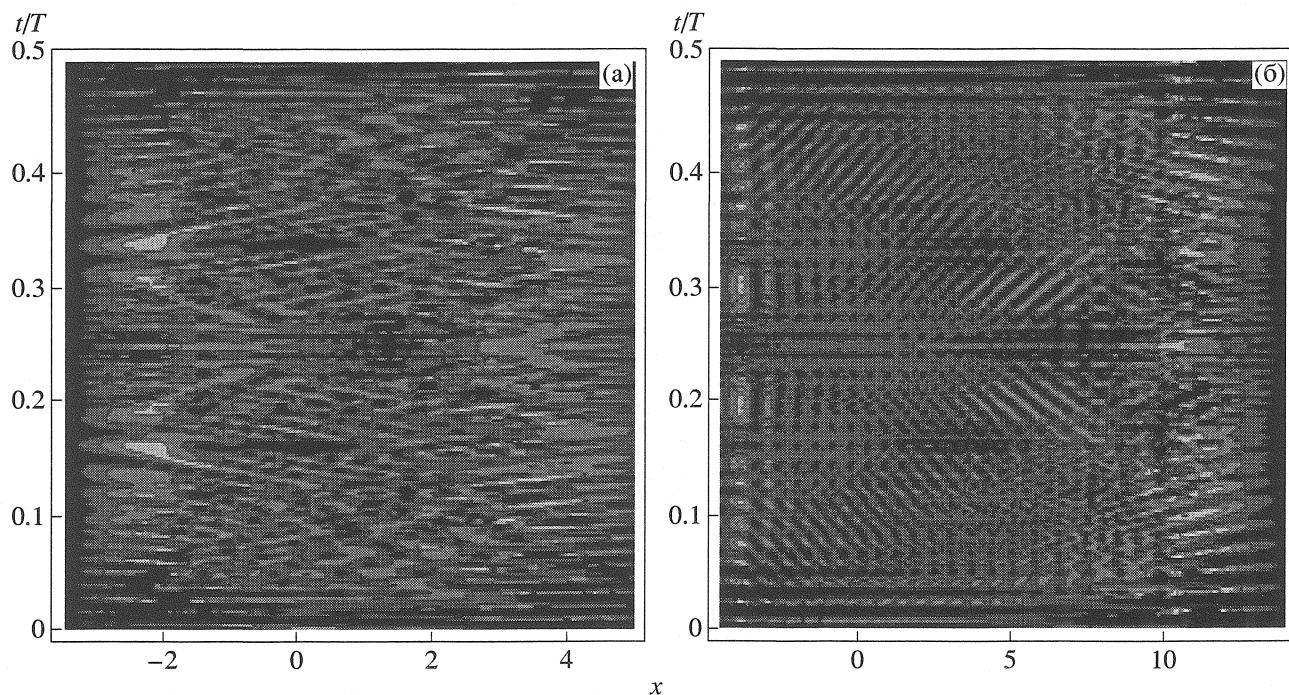


Рис. 5. Квантовые ковры (распределения $|\Psi(x, t)|^2$) в потенциале Морзе для различных исходных волновых пакетов: а – $n_0 = 5$, $\gamma = 5$; б – $n_0 = 20$, $\gamma = 5$. Время выражено в единицах периода полного возрождения. Светлые области соответствуют повышенным значениям плотности вероятности.

исходном пакете. При малых энергиях возбуждения пакета мала частота осцилляций, а при больших энергиях и большой спектральной ширине осцилляции обрезаются, поэтому тонкая структура ковра проявляется только при промежуточных значениях n_0 и небольших значениях γ (рис. 5б).

Образование регулярных пространственно-временных структур не ограничено рамками квантовой динамики одномерных волновых пакетов. Аналогично дробным возрождениям, этот эффект имеет волновую природу и проявляется во многих областях физики, в частности в оптике и электродинамике [10], поэтому анализ особенностей квантовых ковров в терминах начальных условий, т.е. исходных волновых пакетов, весьма актуален. Главный результат настоящей работы состоит в том, что дана качественная интерпретация свойств квантовых ковров в бесконечной прямоугольной яме и потенциале Морзе, и объяснена зависимость этих свойств от энергии возбуждения и спектральной ширины волновых пакетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проектов № 99-03-33283 и № 00-15-97346).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Averbukh I.Sh., Perelman N.F.* // Phys. Lett. A. 1989. V. 139. P. 449.
2. *Авербух И.Ш., Перельман Н.Ф.* // Успехи физ. наук. 1991. Т. 161. № 7. С. 41.
3. *Yeazell J.A., Mallalieu M., Stroud C.R.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. № 17. P. 2007.
4. *Vracking M.J., Villeneuve D.M., Stolow A.* // Phys. Rev. A. 1996. V. 54. № 1. P. R37.
5. *Kinzel W.* // Phys. Bl. 1995. V. 51. P. 1190.
6. *Grossman F., Rost J.-M., Schleich W.P.* // J. Phys. A: Math. Gen. 1997. V. 30. P. L277.
7. *Loinaz W., Newman T.J.* // Ibid. 1999. V. 32. P. 8889.
8. *Kaplan A.E., Stifter P., van Leeuwen K.A.H. et al.* // Phys. Scr. 1998. V. T76. P. 93.
9. *Friesch O.M., Marzoli I., Schleich W.P.* // New J. Phys. 2000. V. 2. P. 4.1.
10. *Kaplan A.E., Marzoli I., Lamb Jr.W.E., Schleich W. P.* // Phys. Rev. A. 2000. V. 61. № 032101.
11. *Berry M.V.* // J. Phys. A: Math. Gen. 1996. V. 29. P. 6617.
12. *Eryomin V.V., Vetchinkin S.I., Umanskii I.M.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 12. P. 10730.
13. *Еремин В.В., Уманский И.М., Кузьменко Н.Е., Иевлева Л.Д.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 12. С. 1991.
14. *Саркисов О.М., Уманский С.Я.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 6. С. 515.

СВОЙСТВА АДСОРБАТА В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

© 2003 г. Г. И. Березин, А. А. Прибылов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 08.02.2002 г.

Рассмотрены процессы в микропористых кристаллических адсорбентах при постоянной массе адсорбированного вещества (изостерические условия; при постоянстве объема микропор и равномерном распределении адсорбата в них такие условия эквивалентны изохорическим условиям, хорошо известным в термодинамике равновесных процессов). Основное внимание уделено неравенству давлений внутри поры и вне адсорбента. Показано, что учет этого неравенства вносит определенные поправки в термодинамические характеристики адсорбата, например, теплоту адсорбции, и позволяет раскрыть механизм деформации адсорбента в процессе адсорбции.

Один из основных постулатов теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [1] предполагает равномерное распределение адсорбата по всему объему микропор. Он имеет важное следствие, касающееся изостерических условий протекания процесса (при постоянстве массы адсорбата). Изостерические условия, дополненные постоянством объема микропор, эквивалентны изохорическим условиям, хорошо известным в термодинамике равновесных процессов. В первую очередь, это относится к микропористым адсорбентам, имеющим достаточно жесткий каркас, мало зависящий от температуры и давления. В изохорических процессах индивидуальное вещество приобретает изохорные свойства (изохорный потенциал, изохорные теплоемкость и вязкость и др.).

Рассмотрим сходства и различия между изохорными свойствами адсорбата в микропорах и изохорными свойствами обычных макросистем лабораторных размеров. Для наглядности рассмотрим процесс нагревания.

Изохорический процесс в обычной макросистеме протекает в *закрытом объеме постоянной величины*. Например, нагревание жидкости в сосуде с достаточно толстыми и прочными стенками, который она полностью заполняет. Нагревание увеличивает давление внутри сосуда, и в реальных условиях оно сопровождается его *деформацией*. Нагревание в изохорических условиях исключает фазовые переходы первого рода; плотность вещества остается постоянной, и изохора не “чувствует” характерных точек индивидуального вещества (критической, плавления).

Микропоры с адсорбатом – *системы открытые*. Они общаются и обмениваются массой адсорбата между порами и с равновесной газовой фазой. Это принципиальное отличие микропористых систем от обычных макроскопических. Отметим их сходства.

1. Наличие единой характеристической кривой в широком диапазоне температур, захватывающей также и ближнюю закритическую область, показывает, что нагревание адсорбата в изостерических условиях не чувствительно к характерным точкам вещества.

2. Адсорбция в микропорах сопровождается деформацией каркаса адсорбента. Она указывает на то, что внутри поры возникает давление, отличное от давления вне поры. Судя по экспериментальным данным о деформации достаточно жестких адсорбентов, разность давлений достигает значительных величин.

В настоящей работе основное внимание уделено расчету давлений, действующих в микропоре, и их связи с теплотами адсорбции и деформацией адсорбентов.

Давление в микропорах. Для расчета давления p использовалось универсальное термодинамическое уравнение состояния:

$$p = T(\partial S/\partial V)_T - (\partial U/\partial V)_T, \quad (1)$$

где T – температура, S и V – мольные энтропия и объем. Первый член правой части уравнения (1) определяет кинетическое давление $p_{\text{кн}}$, второй – статическое $p_{\text{ст}}$. Для конденсированного состояния величины $p_{\text{кн}}$ и $p_{\text{ст}}$ составляют тысячи атмосфер, однако, их разности значительно меньше; для нормальной жидкости, например, это давле-

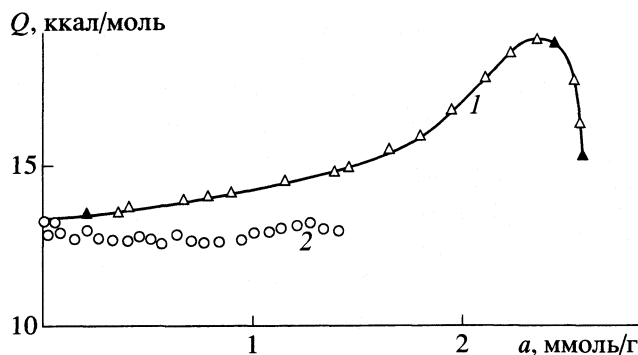


Рис. 1. Калориметрическая (1) и изостерическая (2) теплоты адсорбции *n*-пентана на цеолите NaX по данным [3]. Пояснения в тексте.

ние насыщенного пара p_s . Большинство высококипящих жидкостей при обычной температуре имеют малые величины p_s , которыми можно пренебречь, тогда

$$p_{\text{кн}} \cong p_{\text{ст}} \quad (2)$$

Необходимо при этом иметь в виду, что $p_{\text{кн}}$ и $p_{\text{ст}}$ – векторы, с близкими модулями, но противоположно направлены. В дальнейших расчетах удобно использовать выражение для кинетического давления, так как все входящие в него величины определяются в адсорбционно-калориметрических опытах:

$$p_{\text{кн}} = T(\partial S/\partial V)_T = -aT/W_0(\partial S/\partial \ln a)_{T, W_0} \quad (3)$$

где S – интегральная энтропия адсорбата, a – величина адсорбции, W_0 – суммарный объем микропор, $V = W_0/a$ – мольный объем адсорбата.

Изохорная теплота адсорбции. В большинстве работ для расчета теплоты адсорбции (при постоянной массе адсорбата – изостерической теплоты адсорбции Q_{st}) используется уравнение Клапейрона–Клаузиуса, в основу вывода которого положено равенство давлений в сосуществующих фазах. Применение его к микропористым системам некорректно, так как давление на адсорбат и давление в газовой фазе не одинаково, об этом, как отмечалось выше, свидетельствует деформация адсорбентов. В работе [2] получено выражение для изохорной теплоты адсорбции Q_v , учитывающей разность давлений на фазы:

$$Q_v = Q_{\text{st}} + Vp_{\text{кн}} \quad (4)$$

Произведение $Vp_{\text{кн}}$ увеличивается с ростом адсорбции и может составлять значительную часть от Q_{st} . На рис. 1 приведены теплоты адсорбции *n*-пентана на цеолите NaX по данным [3], позволяющее провести сопоставление экспериментальной калориметрической теплоты адсорбции

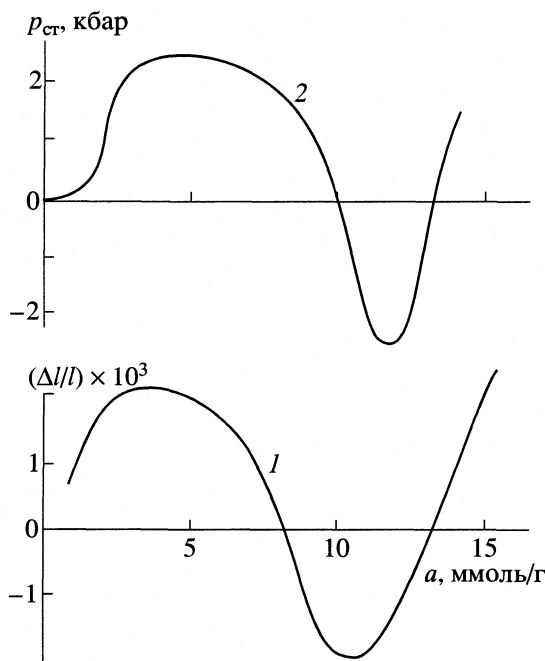


Рис. 2. Корреляция деформации цеолита NaA (1) с изменением статического давления в порах цеолита (2), рассчитанным по уравнениям (2) и (3) для системы NaA/H₂O из данных [4–6].

Q_{cal} с изостерической теплотой Q_{st} , рассчитанной из изотерм адсорбции при разных температурах. Можно с достаточным основанием предположить, что $Q_v \approx Q_{\text{cal}}$, а увеличивающаяся разность определяется вторым членом уравнения (4).

Деформация микропористых адсорбентов. О механизме действия сил в микропоре известно мало. Можно отметить, что он существенно отличается от действующего в макроскопической изохорной системе. Увеличение кинетического давления в реальном сосуде, полностью заполненном жидкостью, приводит к положительной его деформации. Для микропористых адсорбентов, как показывают опыты, увеличение адсорбции (давления) может приводить как к положительной, так и отрицательной деформации. По-видимому, деформация микропористых адсорбентов определяется иным механизмом взаимодействия адсорбата с каркасом цеолита. Оно связано с состоянием адсорбата и направлением результирующего межмолекулярного взаимодействия адсорбат–адсорбат и адсорбат–адсорбент.

Рассмотрим адсорбцию паров воды на цеолите NaA, подробно изученную в работах [4–6]. На рис. 2 приведена зависимость статического давления от величины адсорбции. Оно в основном отвечает за межмолекулярные взаимодействия в микропоре. Для его определения вначале рассчитано кинетическое давление по уравнению (4) с использованием адсорбционно-калоримет-

рических данных [4], затем с учетом уравнения (2) получено окончательное его выражение. Зависимость $p_{\text{ст}}$ от a имеет сложный вид: давление меняет знак, проходит через максимум и минимум на кривой. Вместе с тем, она хорошо коррелирует с зависимостью деформации системы $\text{H}_2\text{O}/\text{NaA}$ от величины адсорбции по данным [6], показанной так же на рис. 2. Аналогичные результаты получены для систем $\text{H}_2\text{O}/\text{NaX}$ и Kr/NaX .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32210а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1972.
2. Березин Г.И., Якубов Т.С. Изв. АН. Сер. хим. 1996. С. 1316.
3. Гаркавенко Л.Г., Джигит О.М., Киселев А.В. и др. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 334.
4. Дубинин М.М., Исирикян А.А., Рахматкариев Г.У., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 1269.
5. Мурдмаа К.О., Серпинский В.В. // Там же. 1972. С. 465.
6. Дубинин М.М., Кононюк В.Ф., Сарахов А.И. // Там же. 1972. С. 1691.

УДК 547.673.6:544.127:535.34

МЕТОД ПРОПОРЦИОНАЛЬНОГО ОТКЛИКА ДЛЯ ОТНЕСЕНИЯ π_1, π^* -ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНИЗИРОВАННЫХ ГИДРОКСИАНТРАХИНОНОВ

© 2003 г. В. Я. Файн, Б. Е. Зайцев, М. А. Рябов

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 06.06.2002 г.

Метод пропорционального отклика предложен в качестве инструмента, позволяющего безошибочно производить отнесение длинноволновых π_1, π^* -полос поглощения ионизированных гидроксидантрахинонов к состояниям, различающимся степенью ионизации и таутомерной антрахиноидной структурой.

Гидроксизамещенные 9,10-антрахинонов (I) – важнейшие органические реагенты, широко используемые в аналитической практике для качественного и количественного определения металлов спектрофотометрическим и фотометрическим методами [1]. Вид спектров поглощения металлических комплексов этих реагентов определяется спектрами лигандов [2]. Между тем, литературные данные о спектрах поглощения ионизированных соединений I и, следовательно, о характере ионизации весьма противоречивы, что нередко является следствием ошибочных отнесений полос поглощения [3]. Необходим инструмент, позволяющий обнаружить и исправить подобные ошибки. Таким инструментом могут служить эмпирические количественные закономерности, характеризующие положение π_1, π^* -полос поглощения.

Ионизированную гидроксигруппу – оксидогруппу – следует рассматривать как обычный заместитель, обладающий наивысшей среди кислородсодержащих заместителей электронодонорной активностью. Из этого следует возможность использования для оксидантрахинонов всех известных методов, определяющих количественные закономерности влияния структуры производных антрахинонов [4, 5] и среды [6–8] на спектры их поглощения, в частности различные варианты метода пропорционального отклика [4]. Ионизация моно- и дигидрокси-9,10-антрахинонов может быть количественно охарактеризована пропорциональным откликом этих соединений на замену гидроксигруппы оксидогруппой (таблица, рис. 1).

В зависимости от положения заместителя в антрахиноновом ядре различают $\pi_1, \pi^* \alpha$ - и $\pi_1, \pi^* \beta$ -полосы [19]. У α, β -дизамещенных длинноволновая полоса поглощения, ответственная за цвет со-

единения, является $\pi_1, \pi^* \alpha$ -полосой. Рассматриваемая закономерность характеризуется двумя прямыми. Прямая для $\pi_1, \pi^* \alpha$ -полос описывается уравнением

$$\lambda_{\max}(\text{O}^-), \text{нм} = (0.967 \pm 0.115)\lambda_{\max}(\text{OH}) + (95 \pm 51). (1)$$

Количество точек $N = 8$, коэффициент корреляции $r = 0.993$, стандартное отклонение $SD = 4.7$ нм.

Для $\pi_1, \pi^* \beta$ -полос соблюдается уравнение

$$\lambda_{\max}(\text{O}^-), \text{нм} = (1.40 \pm 0.30)\lambda_{\max}(\text{OH}) - (55 \pm 112), (2)$$

$N = 5$, $r = 0.993$, $SD = 2.9$ нм.

Подобная закономерность характерна и для других гидроксизамещенных антрахинонов, в том числе антрахиноидных таутомеров, например, для моно- и дизамещенных 1,10-антрахинонов (рис. 2).

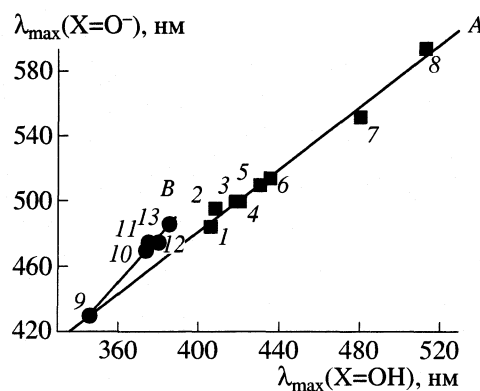


Рис. 1. Пропорциональный отклик экспериментальных величин λ_{\max} для π_1, π^* -полос поглощения моно- и дизамещенных 9,10-антрахинона на замену гидроксигруппы оксидогруппой: A – $\pi_1, \pi^* \alpha$ -полосы, B – $\pi_1, \pi^* \beta$ -полосы. Номера соответствуют таблице.

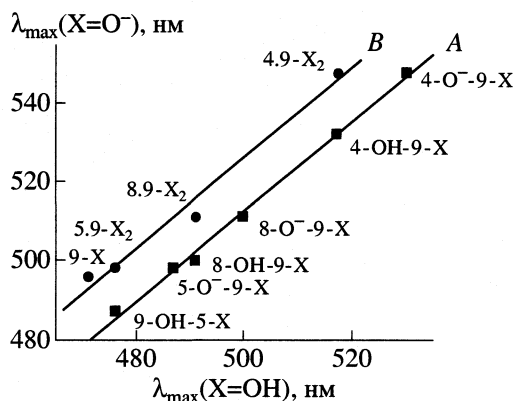


Рис. 2. Пропорциональный отклик рассчитанных методом ППП величин λ_{\max} для π_1, π^* -полос поглощения моно- и дизамещенных 1,10-антрахинона [3] на замену гидроксигруппы оксидогруппой. Указано положение заместителей в ядре 1,10-антрахинона.

Замена одной гидроксигруппы оксидогруппой (прямая A на рис. 2) характеризуется уравнением

$$\lambda_{\max}(\text{O}^-), \text{ нм} = (1.15 \pm 0.04)\lambda_{\max}(\text{OH}) - (61 \pm 20), \quad (3)$$

$$N = 6, r = 0.998, SD = 1.8 \text{ нм};$$

одновременная замена всех гидроксигрупп (прямая B) – уравнением

Положение π_1, π^* -полос поглощения гидрокси- и оксидоантрахинонов в спиртовых растворах

№	Замещенные антрахинона	λ_{\max} , нм	
		X=OH	X=O ⁻
1	1-X	406 [9]	484 [10]
2	1,6-X ₂	408 [9]	496* [11]
3	1,5-X ₂	418 [9]	500 [12]
4	1,3-X ₂	420 [9]	500 [13]
5	1,8-X ₂	430 [9]	510 [14]
6	1,2-X ₂	435 [9]	515 [12]
7	1,4-X ₂	480 [9]	552 [15]
8	1,4-X ₂	514 [9]	595 [15]
9	2,6-X ₂	346 [9]	430 [15]
10	2-X	374 [9]	470 [16]
11	2-X-3-SO ₃ ⁻	375 [17]	475 [17]
12	2,7-X ₂	380 [9]	475 [15]
13	2-X-3-CH(CH ₃) ₂	385.5 [18]	486 [18]

* Данные для 8-метил-1,6-диоксидоантрахинона.

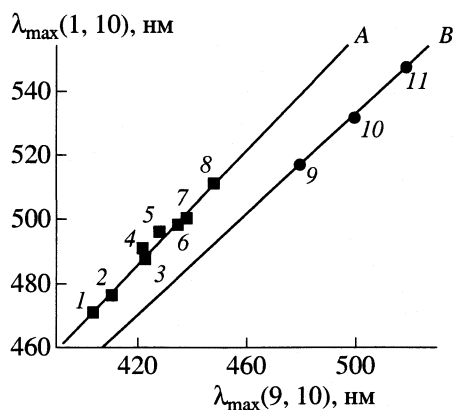


Рис. 3. Пропорциональный отклик рассчитанных методом ППП величин λ_{\max} для π_1, π^* -полос поглощения на 9,10–1,10-антрахиноидную таутомерию: 1 – 1-гидрокси-, 2 – 1,5-дигидрокси-, 3 – 5-гидрокси-1-оксидо-, 4 – 1,8-дигидрокси-, 5 – 1-оксидо-, 6 – 1,5-диоксидо-, 7 – 8-гидрокси-1-оксидо-, 8 – 1,8-диоксидо-, 9 – 1,4-дигидрокси-, 10 – 4-гидрокси-1-оксидо-, 11 – 1,4-диоксидо-9,10-антрахиноны.

$$\lambda_{\max}(\text{O}^-), \text{ нм} = (1.15 \pm 0.12)\lambda_{\max}(\text{OH}) - (50 \pm 60), \quad (4)$$

$$N = 4, r = 0.989, SD = 4.4 \text{ нм}.$$

Пропорциональный отклик величин λ_{\max} на 9,10–1,10-антрахиноидную таутомерию (рис. 3) проявляется в виде различных прямых в зависимости от расположения заместителей: 1,5-дизамещенные (точки 2, 3, 6), 1,8-дизамещенные (точки 4, 7, 8) и 1,4-дизамещенные (точки 9–11) образуют три прямые с высокими значениями $r = 0.9997, 0.996$ и 0.9994 соответственно. Первые две из них практически сливаются, образуя общую прямую (A на рис. 3) с точками 1 и 5, относящимися к 1-монозамещенным ($r = 0.989$).

Величины σ_{α}^A -констант для амино- и оксидогрупп почти идентичны (-0.99 и -1.01) [5], что хорошо объясняет очень большую близость спектров поглощения соответствующих α -амино- [9] и α -оксидо-9,10-антрахинонов. Пропорциональный отклик λ_{\max} на замену одной или обеих аминогрупп оксидогруппами отражается единой прямой (рис. 4)

$$\lambda_{\max}(\text{O}^-), \text{ нм} = (0.967 \pm 0.018)\lambda_{\max}(\text{NH}_2) + (23 \pm 9), \quad (5)$$

$$N = 11, r = 0.996, SD = 2.7 \text{ нм}.$$

Таким образом, аминоантрахиноны могут служить в качестве своеобразных модельных соединений для ионизированных I. Использование закономерностей пропорционального отклика позволяет безошибочно соотносить полосы поглощения ионизированных I с их структурой. Это, в свою оче-

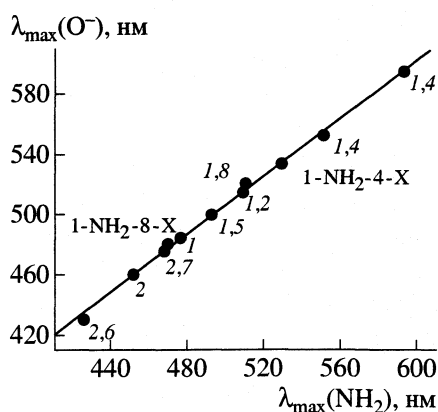


Рис. 4. Пропорциональный отклик π, π^* -полос поглощения моно- и дизамещенных 9,10-антрахинона на замену аминогрупп оксидогруппами. Растворитель – этанол. Указано положение заместителей в ядре 9,10-антрахинона.

редь, дает основание для установления структуры лигандов в металлических комплексах, образуемых реагентами I (см., например, [2]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Файн В.Я. 9,10-Антрахиноны и их применение. М.: Центр фотохимии РАН, 1999. 92 с.
2. Файн В.Я. Корреляционный анализ электронных спектров поглощения. М.: Компания Спутник+, 2002. 157 с.
3. Файн В.Я. Зайцев Б.Е., Рябов М.А. // Журн. общ. химии. В печати.
4. Файн В.Я. // Анилинокрасочн. пром-сть. 1972. Вып. 4. С. 31.
5. Файн В.Я. // Реакц. способн. орган. соед. 1973. Т. 10. Вып. 4 (38). С. 945.
6. Файн В.Я., Кувшинова Н.Н. // Там же. 1973. Т. 10. Вып. 1(35). С. 129.
7. Файн В.Я., Клиот Л.Я. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. Вып. 9. С. 1838.
8. Файн В.Я., Клиот Л.Я., Зайцев Б.Е., Родионова Г.Н. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. Вып. 4. С. 895.
9. Файн В.Я. Таблицы электронных спектров поглощения антрахинона и его производных. Л.: Химия, 1970. 168 с.
10. Morton R.A. Biochemistry of Quinones. L.; N.Y.: Acad. Press, 1965. P. 51.
11. Cameron D.W., Deutscher D.J., Feutrell G.I., Griffiths P.G. // Austral. J. Chem. 1981. V. 34. № 11. P. 2401.
12. Ковалев А.Ф., Литвиненко В.И. // Хим.-фармацевт. журн. 1969. Т. 3. № 2. С. 22.
13. Стихин В.А., Баньковский А.И., Перельсон М.Е. // Химия природ. соединений. 1968. № 5. С. 273.
14. Issa I.M., Issa R.M., Idriss K.A., Hammam A.M. // Indian J. Chem. Ser. B. 1976. V. 14. № 2. P. 117.
15. Moir J. // J. Chem. Soc. 1927. P. 1809.
16. Issa I.M., Issa R.M., Idriss K.A., Ghoneim M.M. // Egypt. J. Chem. 1975. V. 18. № 2. P. 375.
17. Broadbent A.D., Newton R.P. // Can. J. Chem. 1972. V. 50. № 3. P. 381.
18. Ruminski J.K., Przewoska K.D. // Chem. Ber. 1982. Bd. 115. № 10. S. 3436.
19. Файн В.Я. Электронные спектры поглощения производных 9,10-антрахинона. III. Монозамещенные с электронодонорными заместителями. Деп. ОНИ-ИТЭХим. Черкассы. 1990. № 163-хп-90. 182 с.

УДК 541.183+541.128

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА ПАЛЛАДИЕМ И ХЛОРОМ НА СОСТОЯНИЕ АДсорБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОРОДОМ

© 2003 г. Л. Ф. Павлова, М. Ретамосо Рохас, В. Е. Тарасова, В. Д. Ягодовский

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 11.06.2002 г.

Методами термодесорбции и водородного титрования изучено влияние добавок палладия и хлора к поверхности Ag на состояние сорбированного кислорода. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено распределение Pd⁰ в приповерхностном объеме до 8 нм вглубь и преимущественное концентрирование Cl⁻ на поверхности серебра. Отмечено, что после диссоциации первичных кластеров палладия и его равномерного распределения на поверхности Ag образуется новая подвижная форма O₍₂₎^I, более прочно связанная с поверхностью Ag и обладающая наибольшей реакционной способностью в реакции с водородом; модификаторы существенно увеличивают количество формы O^I, и препятствуют образованию формы O^{II}, локализованной на центрах выхода на поверхность растворенного кислорода. Действие Pd⁰ и Cl⁻ на состояние адсорбированного кислорода объяснено увеличением поверхностной электронной плотности серебра в окрестности атомов Pd⁰ и ионов Cl⁻, а также образованием комплексов кислорода с атомами палладия.

Известно, что промотирующие добавки хлора [1–3], щелочных и щелочноземельных металлов к серебру [4, 5] увеличивают его активность и селективность в отношении реакции парциального окисления этилена. Эти эффекты обычно связывают с влиянием модификаторов на свойства адсорбированного кислорода. В этой связи особый интерес представляет оценка модифицирующего и промотирующего действия добавок на изменение состояния реакционноспособного кислорода, сорбированного поверхностью серебра, поскольку это сводится к вопросу о том, что увеличивает селективность окисления при промотировании: образование новых активных центров селективного окисления этилена или блокирование центров неселективного протекания реакции окисления этилена. В свою очередь это связано с проявлением локальных электронных взаимодействий в системе частица промотора – поверхность серебра, а также с влиянием частиц модификатора на коллективные электронные свойства поверхности, проявляющиеся в изменении плотности электронов проводимости на поверхности серебра, не покрытой частицами модификатора.

Ранее [6] методами термодесорбции и водородного титрования были обнаружены две прочно адсорбированные формы атомарного кислорода на порошке серебра: подвижные атомы O^I, образующиеся при окислении серебра газообразным кислородом, и O^{II}, локализованные на центрах выхода растворенного кислорода на поверх-

ность, участвующие в термодесорбции до 750 К только вместе с формой O^I. Целью данной работы является изучение изменений характеристик форм адсорбированного кислорода при модифицировании поверхности серебра палладием и хлором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы, модифицированные палладием и хлором с различным соотношением этих добавок получали пропиткой порошка оксида серебра раствором PdCl₂ в соляной кислоте (PdCl₂/Ag) или раствором PdCl₂ в азотной кислоте при pH 3–4 (Pd/Ag). Из последнего раствора перед пропиткой порошка Ag₂O основное количество хлора удаляли добавкой AgNO₃ с последующим удалением осадка AgCl. После пропитки раствор выпаривали и образец нагревали в потоке гелия до 673 К для разложения Ag₂O, а затем восстанавливали в потоке водорода при 523 К. Степень восстановления контролировали для каждого образца термодесорбционными опытами в потоке гелия при высоких скоростях нагревания (60 К/мин). Восстановление заканчивали при отсутствии продуктов термодесорбции. Расчетное количество палладия в обоих образцах составляло 1 ат. %. Методика термодесорбционных опытов и водородного титрования описана в [6]. Заполнение поверхности кислородом при каждой температуре окисления (T_o) варьировалось временем обработки кислородом 5, 30 и 60 мин. При увеличении времени обработки от 30 до 60 мин количество кислорода уве-

личивалось менее, чем на 10%. Поэтому заполнение поверхности считали полным после 30 мин окисления, а для снижения степени заполнения обработку ограничивали пятью минутами.

Исследование приповерхностного слоя модифицированных образцов проводилось методом РФЭС на спектрометре X ДМ-800 с использованием излучения MgK_{α} . Относительная погрешность определения состава поверхностного слоя была от 10 до 20%. Глубина анализируемого слоя составляла ~ 3 нм. Определение состава приповерхностного слоя выполнено Н.С. Телегиной в ИОХ РАН им. Зелинского.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены результаты анализа поверхностного слоя и изучаемых образцов. Образцы Pd/Ag и PdCl₂/Ag различаются по содержанию палладия и ионов хлора в приповерхностном слое. Травление поверхности ионами Ar⁺ показало, что палладий в форме Pd⁰ довольно глубоко проникает в приповерхностный слой, а ионы Cl⁻ локализируются на поверхности. В присутствии палладия хлор достаточно прочно удерживается на поверхности, тогда как после промотирования серебра одним хлором он легко удаляется с поверхности [1]. При малой концентрации Cl⁻ поверхность обогащена атомами Pd⁰. Помимо модифицирующих добавок в приповерхностном слое обнаружены следы углеродсодержащих соединений.

На рис. 1 представлены спектры термодесорбции кислорода с поверхности образца Pd/Ag после его окисления при $T_0 = 473$ К. Кривые 1 и 2 относятся к свежевосстановленному образцу, кривые 3 и 4 были получены после нескольких опытов при $T_0 = 573$ К, а кривая 5 – после большой серии опытов, среди которых были и $T_0 = 673$ К. На кривых 1–4 видны два термодесорбционных пика с температурами максимума $T_{max} = 590$ К (форма O₍₁₎^I) и 653 К (форма O₍₂₎^I). По мере увеличения числа опытов при высоких T_0 форма O₍₁₎^I постепенно исчезает и остается только форма O₍₂₎^I. После окисления свежего образца при $T_0 = 573$ К в течении 5 и 30 мин также были зарегистрированы два термодесорбционных пика с $T_{max} = 620$ и 670 К, а после окисления при 673 К остался только высокотемпературный пик. Величины T_{max} скорости десорбции как первого так и второго пика зависят от T_0 , но не зависят от степени заполнения, что свидетельствует об однородности центров адсорбции и первом кинетическом порядке десорбции кислорода. Аналогичные зависимости получены и для образца PdCl₂/Ag, однако в термодесорбционных спектрах этого образца наблюдается только один пик. В табл. 2 приведе-

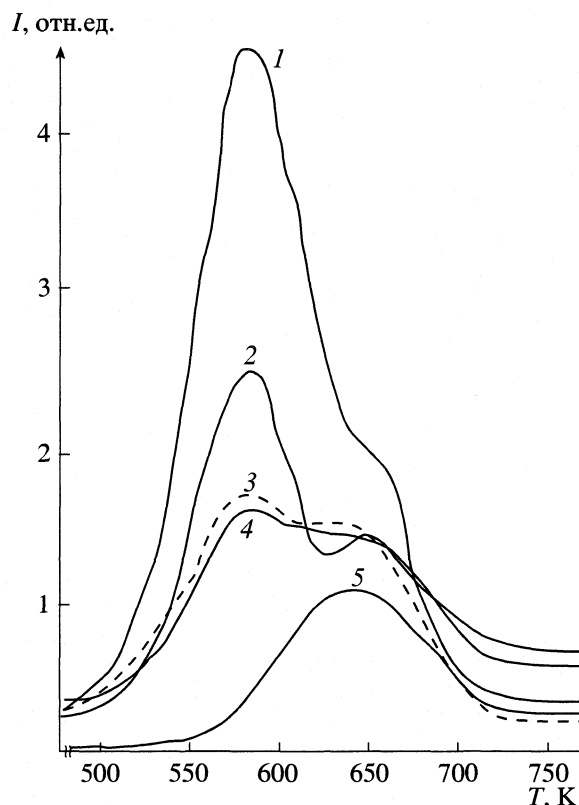


Рис. 1. Кривые термодесорбции кислорода с поверхности образца Pd/Ag после его обработки газообразным кислородом при 473 К в течение 5 (2) и 30 мин (1, 3–5). Условия см. в тексте.

ны зависимости T_{max} и количества десорбирующегося кислорода (n) от T_0 после максимального заполнения поверхности кислородом.

Изменения в спектрах термодесорбции кислорода для двух адсорбированных форм O₍₁₎^I и O₍₂₎^I

Таблица 1. Состав поверхностного слоя образцов (атомные отношения Pd и Cl к серебру) и энергии связи (E_{cb}) по данным РФЭС, $E_{cb}Ag(3d)$ –368.5 эВ

Обработка	Pd (3d)		Cl (2p)	
	E_{cb} , эВ	Состав	E_{cb} , эВ	Состав
PdCl ₂ /Ag				
I	337.4 (Pd ⁺²)	0.043	198.5 (Cl ⁻)	0.103
II	335.6 (Pd ⁰)	0.016	198.5 (Cl ⁻)	0.218
III	335.6 (Pd ⁰)	0.021	198.5 (Cl ⁻)	0.208
IV	335.5 (Pd ⁰)	0.026	198.5 (Cl ⁻)	0.125
Pd/Ag				
V	335.6 (Pd ⁰)	0.079	198.5 (Cl ⁻)	0.049
VI	335.5 (Pd ⁰)	0.107	198.5 (Cl ⁻)	0.011

Обозначения: I – до восстановления, II – после восстановления, III – после большой серии опытов, IV – после травления Ar⁺(1–2 нм), V – после опытов, VI – после травления Ar⁺ (2–5 нм).

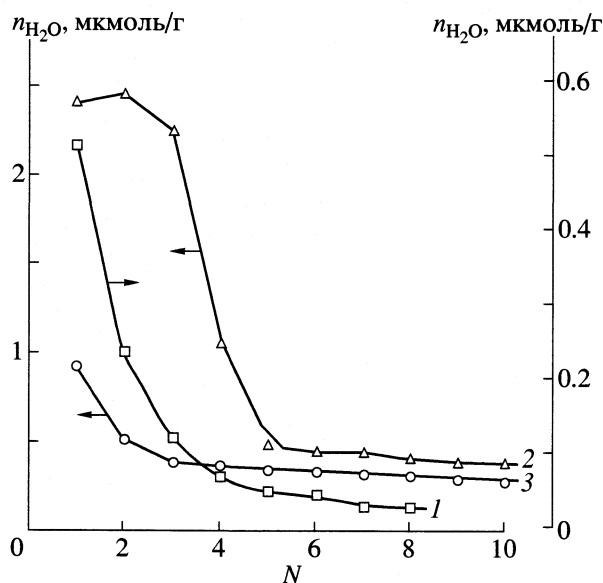


Рис. 2. Зависимости от числа импульсов H_2 (N) количества воды (n_{H_2O}), образующейся при водородном титровании при 473 К поверхности образцов, окисленных при 473 К (Pd/Ag) кривая 1, 573 К (Pd/Ag) – 2 и 523 К (PdCl₂/Ag) – 3.

на образце Pd/Ag можно объяснить следующим образом. Первоначально палладий на поверхности серебра образует кластеры, слабо влияющие на состояние поверхности серебра [7] и форма $O_{(1)}^I$ близка по свойствам форме O^I на чистом серебре. При последующих процессах нагревания и диссоциативной адсорбции кислорода эти кластеры диссоциируют и равномерно распределяются по поверхности серебра и приповерхностному слою (см. табл. 1). Подобное явление наблюдалось для кластеров серебра на поверхности палладия [8]. Атомы палладия на поверхности Pd/Ag могут образовывать поверхностные комплексы с участием кислорода (локальный эффект), а также увеличивать электронную плотность на поверхности серебра в окрестности атомов Pd, что согласно [9] будет увеличивать адсорбционный потенциал поверхности (коллективный эффект).

Оба эти фактора обеспечивают образование более прочно связанной формы $O_{(2)}^I$ и увеличивают число центров адсорбции кислорода. В случае образца PdCl₂/Ag на поверхности концентрируется значительное количество Cl^- (~20 ат. %) и, вероятно, вследствие сравнительно низкого отрицательного заряда на ионах адсорбированного хлора [10], эти ионы дают аналогичный коллективный эффект, способствующий увеличению энергии связи кислорода с поверхностью серебра. Об этом свидетельствует увеличение энергии активации десорбции (табл. 3). Количество десорбирующегося кислорода с поверхности окисленного образца PdCl₂/Ag примерно на порядок меньше, чем с образца Pd/Ag, что согласуется с предположением о вытеснении адсорбированного кислорода хлором на гранях (111) и (110) серебра [2, 4].

Зависимость количества образующейся воды при водородном титровании окисленных образцов от номера импульса водорода для обоих образцов Pd/Ag и PdCl₂ аналогична зависимости, полученной для не модифицированного серебра [6]. На рис. 2 представлены результаты водородного титрования окисленных образцов Pd/Ag и PdCl₂/Ag. Кривая 1 получена на “свежем” образце после окисления при 473 К, т.е. содержащем форму $O_{(1)}^I$ адсорбированного кислорода, а кривая 2 относится к опыту с образцом Pd/Ag, который участвовал в термодесорбционных опытах с $T_0 = 673$ К, т.е. содержащем после окисления форму $O_{(2)}^I$. Падение количества образующейся воды при прохождении импульса водорода происходит за счет расходования формы O^I поверхностного кислорода, а воспроизводимые количества воды образуются за счет растворенного кислорода, который после выхода на поверхность в форме O^II локализован на этих центрах выхода. Увеличение объема импульса от 155 до 280 мкл не изменяет количества воды, образующейся за счет формы O^II на образцах Pd/Ag и PdCl₂/Ag. Варьирование времени между импульсами водорода дало воспроизводимые результаты начиная с 12 мин для

Таблица 2. Зависимость T_{max} десорбции кислорода с Pd/Ag и с PdCl₂/Ag и количества десорбирующегося кислорода от T_0

Опыт	T_0 , К	$T_{max} O_{(1)}^I$, К	$T_{max} O_{(2)}^I$, К	n , мкмоль/г	T_0 , К	T_{max} , К	n , мкмоль/г
		Pd/Ag			PdCl ₂ /Ag		
1	473	590	650	2.9 ± 0.3	623	678	2.0 ± 0.2
2	573	620	670	4.8 ± 0.2	523	596	0.33 ± 0.03
3	673	–	740	8.4 ± 0.8	573	619	0.58 ± 0.06
4	473	–	650	1.25 ± 0.1	623	678	1.3 ± 0.1
5	673	–	748	4.2 ± 0.4			

PdCl_2/Ag и с 20 мин для образца Pd/Ag . В [6] для немодифицированного образца Ag это время необходимо для заполнения центров формы O^{II} составило 5 мин. Таким образом модификаторы снижают скорость выхода на поверхность растворенного кислорода. В указанных опытах следующий импульс водорода впускался только после заполнения поверхности формой O^{II} , поэтому количество воды, образующейся при взаимодействии H_2 с этой формой было равно числу центров локализации формы O^{II} поверхностного кислорода [6]. Количество формы O^{I} рассчитывали вычитанием из общего количества воды, образующейся при прохождении через образец импульсов водорода, тех количеств воды, которые получали за счет формы O^{I} .

Доля кислорода O^{I} (образец Pd/Ag), вступившего в реакцию с H_2 , составила при 473 К 56%, а при 573 К – 75% от количества десорбированного кислорода в термодесорбционных опытах; в этих опытах реакцию с водородом и термодесорбцию кислорода чередовали для снижения ошибки из-за спекания образцов. Повторная термодесорбция после термодесорбции или водородного титрования без окисления образцов не обнаруживала продуктов десорбции, что как и в работе [6] свидетельствует о локализованном характере формы O^{II} . Поскольку в реакцию с водородом вступает существенно меньше формы O^{I} , чем десорбируется в термодесорбционном опыте, то это свидетельствует о том, что в термодесорбции принимает участие и локализованный кислород в форме O^{II} , который не десорбируется без участия формы O^{I} вплоть до 750 К как и в случае чистого серебра [6].

В табл. 3 сопоставлены количества O^{I} (n_{I}) и O^{II} (n_{II}) форм поверхностного кислорода на немодифицированном [6] и модифицированных порошках серебра, а также приведены значения энергий активации десорбции.

Отношения $n_{\text{II}}/n_{\text{I}}$ снижаются в результате модифицирования; для Pd/Ag это происходит за счет увеличения количества $\text{O}^{\text{I}}_{(1)}$ и особенно формы $\text{O}^{\text{I}}_{(2)}$, а для образца PdCl_2/Ag резко уменьшается вследствие уменьшения количества формы O^{II} .

В связи с тем, что форма O^{I} образуется на поверхности образцов только при окислении газообразным кислородом, а форма O^{II} , образующаяся за счет растворенного кислорода, локализована на центрах выхода, свойства последней можно изучать после удаления с поверхности серебра формы O^{I} термодесорбцией или водородным титрованием. Время, необходимое для заполнения поверхности формой O^{II} , и объем импульса водорода, достаточный для полного удаления формы O^{II} , определены в предварительных опытах. На рис. 3 представлены результаты водородного титрования формы O^{II} в сериях опытов со ступенчатым из-

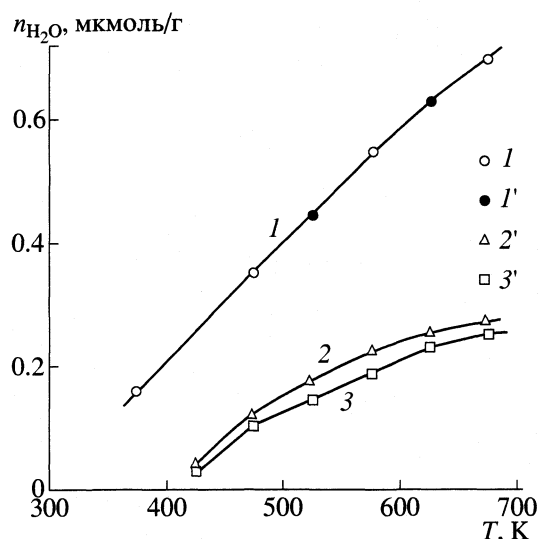


Рис. 3. Температурные зависимости количества воды ($n_{\text{H}_2\text{O}}$), образующейся при водородном титровании формы O^{II} на поверхности образцов: 1 – Pd/Ag при повышении температуры и при понижении температуры (I') в опыте и для двух последовательных опытов 2 – PdCl_2/Ag без дополнительного окисления между опытами 2' и 3'.

менением температуры. При каждой температуре производилось три импульса и на графиках представлены средние значения. Для образца Pd/Ag показана серия с повышением и затем с понижением температуры (кривая 1), а для образца PdCl_2/Ag представлены две серии опытов, которые дали близкие результаты. В связи с тем, что время между импульсами было достаточным для заполнения всех центров формы O^{II} , а объем импульса водорода достаточен для полного удаления этой формы, приведенные температурные зависимости выражают зависимость от температуры числа этих центров. Хорошая воспроизводимость числа центров в сериях опытов и при обращении изменения температуры свидетельствует о

Таблица 3. Количество форм кислорода O^{I} и O^{II} (мкмоль/г) на немодифицированном и модифицированном серебре; энергия активации десорбции кислорода, кДж/моль

Образец	T_0 , К	$T_{\text{опыта}}$, К	n_{I}	n_{II}	$E_{\text{дес}}$
Ag	473	453	0.48	0.22	72.7 ± 2.2
	523	473	0.57	0.19	78.5 ± 2.4
Pd/Ag, форма $\text{O}^{\text{I}}_{(1)}$	473	473	1.44	0.27	87.2 ± 5.5
Pd/Ag, форма $\text{O}^{\text{I}}_{(2)}$	573	473	6.95	0.373	98.3 ± 6.5
PdCl_2/Ag	523	473	0.80	0.024	106 ± 5.9

том, что при каждой температуре достигалась равновесная концентрация этих центров.

Можно предположить, что такими центрами являются дефекты структуры типа вакансий, образующихся за счет подвижности поверхностных атомов серебра, поскольку температура начала поверхностной подвижности серебра (температура Гаммана) $T_T = 0.34 T_{пл} = 420$ К [11]. В [12] наблюдали значительную диффузию серебра на поверхности стекла в присутствии кислорода. В [13] показано, что дефекты на границах между зернами не изменяются в процессе реакции окисления этилена, а дефекты упаковки зависят от процессов, происходящих на поверхности серебра. По температурным зависимостям, показанным на рис. 3, и аналогичной зависимости для немодифицированного серебра [6] оценены энергии образования вакансий – центров выхода растворенного кислорода на поверхность. Оказалось, что введение модификаторов увеличивает эту энергию от 5.5 кДж/моль для Ag до 8.2 кДж/моль для Pd/Ag и 12.6 кДж/моль для PdCl₂/Ag. Количество наиболее реакционно-способной формы адсорбированного подвижного кислорода O^I увеличивается за счет роста числа центров адсорбции с более высокой энергией связи O^I₍₂₎ вследствие, как указывалось выше, увеличения поверхностной электронной плотности при введении модификаторов Pd⁰ и Cl⁻. По этой же причине затрудняется выход растворенного кислорода (O^{II}) на поверхность и образование дефек-

тов – вакансий за счет подвижности атомов серебра, а это снижает число центров формы O^{II}.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марголис Л.Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1967. С. 363.
2. Campbell Ch.T. // J. Catal. 1986. V. 99. № 1. P. 28.
3. Kai Wu, Xuming Wel, Yuming Gao et al. // J. Catal. Lett. 1994. V. 26. № 1–2. P. 109.
4. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Высокоселективные катализаторы окисления углеводородов. М.: Химия, 1988. С. 191.
5. Spath H.T., Mayer K., Torkar K. // J. Catal. 1974. V. 35. № 1. P. 100.
6. Ретамосо Рохас М., Павлова Л.Ф., Ягодковский В.Д. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 4. С. 1012.
7. Ковалев Е.В., Елохин В.И., Мышляевцев А.В., Бельжинимаяев Б.С. // Докл. АН. Физ. химия. 2001. Т. 381. № 6. С. 795.
8. Vandoni G., Felix C., Monot R. et al. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 229. № 1–2. P. 51.
9. Ягодковский В.Д., Рей С.К. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2358.
10. Ягодковский В.Д., Рей С.К. // Там же. 1986. Т. 60. № 10. С. 2485.
11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. М.: Химия, 1977. 98 с.
12. Sears W.M., Love D.A. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. № 6. P. 2407.
13. Tsubulya S.V., Kryukova G.N., Goncharova S.N. et al. // J. Catal. 1995. V. 154. № 2. P. 194.

УДК 541.183+541.128

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА ПАЛЛАДИЕМ И ХЛОРОМ НА РЕАКЦИЮ ПРОЧНОАДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА С ЭТИЛЕНОМ

© 2003 г. Л. Ф. Павлова, М. Ретамосо Рохас, В. Е. Тарасова, В. Д. Ягодовский

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 11.06.2002 г.

Импульсным хроматографическим методом показано, что в присутствии на поверхности серебра Pd^0 и Cl^- наблюдается уменьшение активности и увеличение селективности в реакции окисления C_2H_4 прочно хемосорбированным кислородом, селективность возрастает при окислении как поверхностным кислородом O^I , так и растворенным в приповерхностном слое O^{II} . Уменьшение активности объяснено увеличением энергии связи O^I с поверхностью серебра и затруднением образования промежуточного комплекса, через который протекают реакции парциального и полного окисления этилена. Рост селективности связан с блокированием соседних с этим комплексом центров, на которых образуются хемосорбированные фрагменты, окисляющиеся до CO_2 и H_2O .

Основным катализатором получения оксида этилена является серебряный катализатор, промотированный различными добавками, поэтому большое число работ посвящено влиянию различных факторов на этот процесс [1, 2]. При изучении положительного действия добавок к серебру в реакции парциального окисления этилена возникают два вопроса: образуют ли частицы модификатора новые активные центры, на которых образуется оксид этилена, или они блокируют центры не селективного протекания реакции окисления этилена. В [3] исследовано влияние модифицирующих добавок палладия и хлора к порошку серебра на формы необратимо адсорбированного кислорода и на реакционную способность в отношении окисления водорода.

Цель данной работы – оценить влияние добавок Pd^0 и Cl^- на реакционную способность различных форм адсорбированного кислорода в реакциях парциального и глубокого окисления этилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление этилена кислородом, прочно адсорбированным на модифицированных образцах порошка серебра, проводили импульсным методом, описанным в [4]. Использовали те же два образца модифицированного порошка серебра, которые изучались в [3]: I – Ag/Pd (~10 ат. % Pd и 5 ат. % Cl^-) и II – $Ag/PdCl_2$ (~2 ат. % Pd и 21 ат. % Cl^-) в поверхностном слое. В [3] обнаружены две формы прочно адсорбированного кислорода $O^I_{(1)}$ и $O^I_{(2)}$ на поверхности образца I и $O^I_{(1)}$ в случае образца II, способные к термодесорбции, а также

форма O^{II} , локализованная на центрах выхода растворенного в приповерхностном слое кислорода. Такие же формы хемосорбированного кислорода описаны в [5] для чистого серебра. Модифицирование поверхности увеличивает энергию связи O^I с поверхностью. Форма $O^I_{(1)}$ образуется на свежем образце, а форма $O^I_{(2)}$ – после многочисленных высокотемпературных обработок образца. По-видимому, $O^I_{(1)}$ адсорбирован на поверхности с неравномерным распределением атомов Pd , образующих кластеры, а $O_{(2)}$ – на поверхности с достаточно равномерным распределением атомов палладия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучалась реакция прочно адсорбированного кислорода O^I с этиленом. С этой целью использовали свежевосстановленный образец I, окисленный при 473 К и образующий в основном форму кислорода $O^I_{(1)}$. Зависимости количеств продуктов окисления от числа импульсов C_2H_4 оказались сходными с теми, которые получены в [4] для исходного серебра $Ag_{(1)}$ и серебра, модифицированного продуктами хемосорбции этилена – $Ag_{(2)}$. На рис. 1 показаны соответствующие результаты для одной из серий опытов. При первых 5 импульсах C_2H_4 наблюдается уменьшение количества образующихся продуктов, а затем эти количества воспроизводятся. Данную зависимость можно объяснить тем, что в начальных импульсах расходуется кислород $O^I_{(1)}$ и O^{II} , а далее в реакциях при-

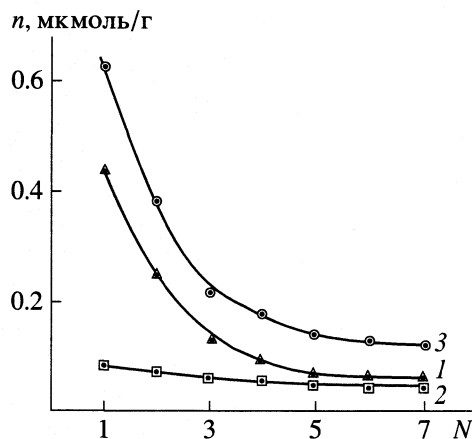


Рис. 1. Зависимости количества продуктов реакции окисления (n) при 473 К от числа импульсов этилена (N) при взаимодействии с образцом I, окисленным при 473 К: 1 – H_2O , 2 – CO_2 , 3 – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

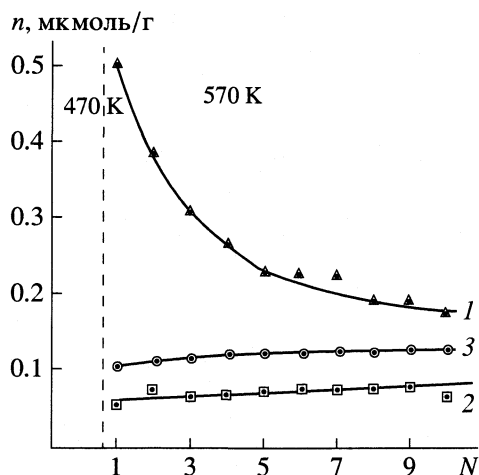


Рис. 2. Зависимости количества продуктов реакции окисления при 573 К от числа импульсов этилена на образце I, окисленном при 673 К. Обозначения см. рис. 1.

нимает участие только форма кислорода O^{II} , постоянные количества которой определяются выходом на поверхность растворенного кислорода. Время между импульсами этилена (25 мин) было достаточно для заполнения центров локализации формы O^{II} . Соотношение продуктов полного окисления $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ не соответствует стехиометрии и изменяется по мере расходования формы $\text{O}_{(1)}^{\text{I}}$ поверхностного кислорода, причем, отношение $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ в продуктах всех импульсов меньше единицы, тогда как в случае чистого серебра для первых импульсов, с участием в основном формы O^{I} отношение $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ были больше единицы [4]. Это свидетельствует о том, что полное окисление адсорбированного этилена происходит многостадийно и соотношение С и Н в медленно окисляю-

щихся продуктах не полного окисления зависят от присутствия модификаторов на поверхности.

В табл. 1 представлены доли кислорода, участвующего в реакции израсходованного на образование оксида этилена для двух температур реакции на образце I при температуре окисления $T_0 = 473$ К. Из данных табл. 1 видно, что, как и для чистого серебра [4] участие в реакции кислорода в форме $\text{O}_{(1)}^{\text{I}}$, приводит к большей селективности, чем кислорода в форме O^{II} , и эта селективность снижается при повышении температуры реакции.

Для исследования реакционной способности формы $\text{O}_{(2)}^{\text{I}}$, более прочно адсорбированного кислорода на образце I его предварительно окисляли при 673 К. Импульс этилена при 473 К дал очень мало продуктов окисления не содержащих $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Дальнейшие опыты были проведены при более высоких температурах 573 и 673 К. На рис. 2 показаны зависимости выхода продуктов от числа импульсов при 573 К. Опыты при 673 К дали аналогичные результаты. Видно, что в продуктах реакции преобладает вода, а выход $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ и CO_2 очень мал; их количества практически постоянны для всех импульсов, т.е. образуются только за счет формы O^{II} , а реакция этилена с формой $\text{O}_{(2)}^{\text{I}}$ приводит к образованию только воды. Таким образом форма $\text{O}_{(2)}^{\text{I}}$ не участвует в образовании $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Водород удаляет форму $\text{O}_{(2)}^{\text{I}}$ при 473 К при пропускании пяти импульсов [3], тогда как для удаления $\text{O}_{(2)}^{\text{I}}$ этиленом при 673 К требуется не менее 10 импульсов (см. рис. 2). Термодесорб-

Таблица 1. Доля кислорода (x), израсходованного на образование $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, от общего количества, вступившего в реакцию после окисления образца I при 473 К (N – число импульсов)

N	x (453 К)	x (473 К)
1	0.60	0.51
2	0.69	0.50
3	0.69	0.47
4	0.64	0.45
5	0.61	0.47
6	0.55	0.44
7	0.53	0.43
8	0.50	
9	0.50	
10	0.49	

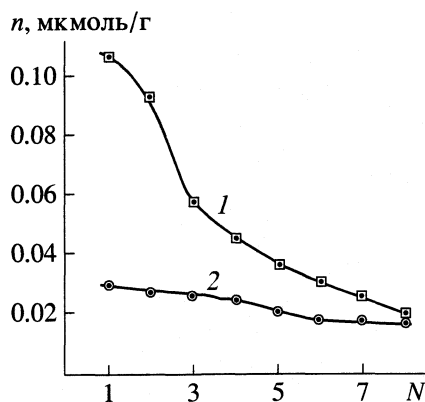


Рис. 3. Зависимости количеств продуктов реакции окисления при 473 К от числа импульсов этилена на образце II, окисленном при 523 К: 1 – C₂H₄O, 2 – H₂O.

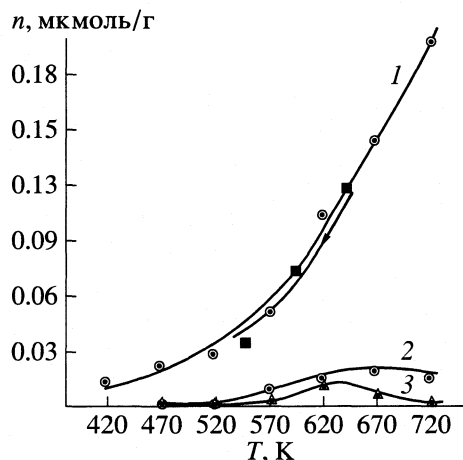


Рис. 4. Температурная зависимость количеств продуктов взаимодействия формы O^{II} на образце II с водородом (1) и этиленом (2 – H₂O), (3 – C₂H₄O).

ция после этих 10 импульсов этилена обнаружила еще заметное количество формы O₍₂₎^I.

На рис. 3 представлены количества продуктов взаимодействия импульсов этилена с поверхностным кислородом на образце II после его окисления при 573 К. Во всех опытах в продуктах окисления не был обнаружен CO₂. Количества оксида этилена и воды снижаются с увеличением числа импульсов этилена. Термодесорбция после этой серии опытов обнаружила кислород в форме O^I. Следовательно, активность в реакции кислорода в форме O^I на образце II мала.

В табл. 2 сопоставлены зависимости селективности окисления этилена адсорбированным кислородом на чистом порошке серебра Ag (1) [4], на модифицированном продуктами необратимой адсорбции этилена Ag (2) [4], а также на образцах I и II от числа импульсов этилена, т.е. по мере удаления формы O^I с поверхности. Значения селективности на всех модифицированных образцах близки и гораздо выше, чем на чистом серебре, незначительно изменяются от импульса к импульсу, что также свидетельствует о медленном удалении формы O^I, т.е. о малой активности этой формы в реакции с этиленом по сравнению с чистым серебром (табл. 2).

Активность и селективность формы поверхностного кислорода O^{II} на образце II определяли после удаления формы O^I термодесорбцией или водородным титрованием. На рис. 4 представлена температурная зависимость количеств продуктов реакций для кислорода формы O^{II} на образце II. На рис. 4 при каждой температуре приведены средние значения количеств продуктов из трех импульсов. При каждой температуре чередовались импульсы водорода и этилена и время между импульсами (12 мин) было достаточно для заполнения поверхности формой O^{II} за счет выхода на поверхность растворенного кислорода [3].

Заметные количества продуктов окисления этилена получались, начиная с 570 К. Опыты с понижением температуры в той же серии (черные точки) показали воспроизводимые при изменении температуры количества формы O^{II}, однако заметных продуктов окисления этилена при ступенчатом понижении температуры не обнаружили. Количество оксида этилена в этих сериях достигало максимума при 620 К. Для образцов серебра Ag (1) и модифицированного Ag (2) максимум наблюдается при 520 К [4].

Результаты этих опытов для указанных температур представлены в табл. 3.

На чистом серебре форма O^{II} практически полностью реагирует с импульсом этилена, на образце Ag (2) чуть больше половины, а на PdCl₂/Ag только четвертая часть (табл. 3). Селективность, наоборот, возрастает в этом ряду образцов. Описанные результаты указывают на снижение активности и увеличение селективности в присутст-

Таблица 2. Зависимость селективности окисления этилена при 473 К от числа импульсов этилена для окисленных при 473 К образцов исходного серебра и трех модифицированных образцов (для образца II T₀ = 573 К)

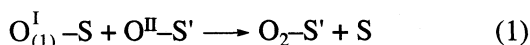
N	Ag (1)	Ag (2)	I	II
1	0.58	0.80	0.84	0.88
2	0.31	0.79	0.76	0.87
3	0.26	0.76	0.78	0.81
4	0.24	0.77	0.78	0.80
5	0.24	0.77	0.81	0.78
6	0.23	0.70	0.81	0.77
7	0.23	0.68	0.80	0.74
	0.23	0.66		0.68

Таблица 3. Количества кислорода (O_2) формы O^{II} , участвующих в реакции с водородом (n_1 , мкмоль/г) и этиленом (n_2 , мкмоль/г) и селективность реакции окисления этилена (S) для трех образцов

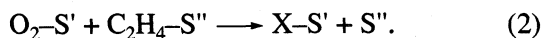
Образец	T, K	n_1	n_2	S
Ag (1)	520	0.27	0.22	0.08
Ag (2)	520	0.13	0.08	0.26
PdCl ₂ /Ag	620	0.053	0.014	0.45

вии на поверхности серебра таких модификаторов как продукты хемосорбции этилена (образец Ag (2) из [4]), атомов палладия и адсорбированных ионов хлора. Из табл. 2 видно, что основное влияние на селективность оказывают ионы Cl^- , а роль атомов палладия менее существенная, поскольку в первых импульсах на образце II, содержащем гораздо больше ионов Cl^- , чем образец I, селективность больше (табл. 2).

Можно предложить объяснение действия модификаторов, основываясь на схеме реакции, предложенной в [6], и принимая во внимание роль форм O^{I} и O^{II} в акте десорбции, которая была определена в [5]. Уменьшение активности при модифицировании, по-видимому, обусловлено увеличением энергии связи адсорбированного кислорода $O_{(1)}^{\text{I}}$ с поверхностью серебра, что было установлено ранее в [3]. В соответствии со схемой процесса поверхностная стадия, в которой участвуют формы O^{I} и O^{II} ,



протекает медленнее в присутствии модификаторов, что приводит к уменьшению скорости образования комплекса $X-S'$



Значительное увеличение селективности реакции в присутствии модификаторов согласуется с представлением о том, что реакция полного и парциального окисления C_2H_4 протекает через одно и то же промежуточное состояние $X-S'$ [2, 5]. Образование C_2H_4O происходит при распаде этого комплекса $X-S'$, из него же формируются хемосорбированные фрагменты на соседних центрах, которые через ряд последовательных стадий взаимодействия с кислородом (в форме O^{II}) превращаются в CO_2 и H_2O . Вероятность полного окисления снижается за счет блокирования частицами модификатора соседних с комплексом $X-S'$ центров, которые необходимы для окисления хемосорбированных фрагментов. Об этом свидетельствует и отсутствие стехиометрических соотношений между образующимися молекулами CO_2 и H_2O .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марголис Л.Я., Еникеев Е.Х., Исаев О.В. и др. // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. № 2. С. 181.
2. Парфенов А.Н., Аветисов А.К., Зыскин А.Г., Гельбштейн А.И. // IV Всесоюзная конф. по механизму каталитических реакций. Тез. докл. ИОХ АН СССР. Ч. 2. М. 1986. С. 17.
3. Ретамосо Рохас М., Павлова Л.Ф., Тарасова В.Е., Ягодковский В.Д. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 3.
4. Ретамосо Рохас М., Павлова Л.Ф., Ягодковский В.Д. // Там же. 1989. Т. 63. № 5. С. 1278.
5. Ретамосо Рохас М., Павлова Л.Ф., Ягодковский В.Д. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 4. С. 1012.
6. Campbell Ch.T. // J. Catal. 1986. V. 99. № 1. P. 28.

НАТАЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА СМИРНОВА

4 января исполнилось 70 лет Наталии Александровне Смирновой, заведующей кафедрой физической химии Санкт-Петербургского университета, профессору, члену-корреспонденту Российской академии наук.

Наталия Александровна родилась в Ленинграде в семье военного инженера. Во время войны она была в эвакуации, возвратилась в Ленинград в 1945 г., в 1950 г. окончила школу с золотой медалью и поступила на химический факультет ЛГУ.

Учителями Н.А. Смирновой в области термодинамики и физической химии были А.В. Сторонкин, А.Г. Морачевский, Б.П. Никольский, М.М. Шульц. Кандидатская диссертация Н.А. Смирновой (1961 г.) и труды в последующие 7 лет были посвящены проблемам термодинамики гетерогенных систем. Ею был сформулирован подход к изучению многокомпонентных, многофазных систем, позволивший существенно упростить их описание, получено обобщение правил Вревского на многофазные системы, предложено уравнение политермы взаимной растворимости жидкостей, выполнены прецизионные экспериментальные исследования фазовых равновесий.

Н.А. Смирновой внесен значительный вклад в ряд областей физической химии. Не оставляя методы феноменологической термодинамики, она начала активную работу в области молекулярно-статистической теории растворов, флюидных систем различных типов. Докторская диссертация Н.А. Смирновой (1973 г.), была посвящена молекулярно-статистическому исследованию ассоциированных растворов. В этом же году ею опубликован фундаментальный труд “Методы статистической термодинамики в физической химии” (второе издание вышло в 1982 г., было переведено за рубежом). Книга является одновременно монографией и учебным пособием, это первое руководство по статистической термодинамике, составленное химиком и для химиков. Широко используя методы статистической термодинамики, Н.А. Смирнова по существу создала новое направление, которое можно назвать “прикладная статистическая термодинамика”.

Н.А. Смирновой разработаны новые варианты квазихимических решеточных моделей растворов, позволяющие учитывать влияние размеров и формы молекул, а также характеристик межмолекулярных взаимодействий на термодинамические свойства и структуру растворов, их объемные и поверхностные свойства. Предложе-



ны групповые варианты моделей, которые нашли применение для априорного расчета равновесий жидкость–пар для целей ректификации. Получено новое уравнение состояния, основанное на дырочной квазихимической модели флюидной фазы в групповом варианте. Уравнение и модель применимы к сложным системам и позволяют проводить расчеты фазовых равновесий в очень широком интервале условий. В частности, оно может использоваться для прогнозирования состояния нефтегазовых смесей в условиях залегания, извлечения и переработки. Развита модель для описания свойств водно-органических растворов солей, а также растворимости газов, химически реагирующих с растворителем.

Н.А. Смирнова и ее сотрудники – в числе первых исследователей в нашей стране, применивших методы численного эксперимента (Монте-Карло) для решения физико-химических задач.

В последнее время основное внимание Н.А. Смирновой сосредоточено на изучении флюидных сис-

тем с надмолекулярными образованиями, свойств растворов поверхностно-активных веществ. Экспериментально и с помощью модельных подходов исследуется взаимосвязь молекулярного строения поверхностно-активных веществ с агрегативным поведением и реологическими свойствами их растворов. Разработаны методы прогнозирования фазового поведения смешанных мицеллярных растворов.

Наталья Александровна является одним из ведущих профессоров химического факультета СПбГУ. Она ведет интенсивную педагогическую деятельность – читает курсы физической химии, термодинамики, статистической термодинамики, молекулярной теории растворов. Она – соавтор учебного пособия по физической химии, вышедшего под редакцией академика Б.П. Никольского. Под руководством Н.А. Смирновой выросло много молодых ученых, среди них кандидаты и доктора наук. Для исследований Н.А. Смирновой и ее учеников характерно сочетание высокого теоретического уровня с направленностью на решение прикладных проблем. Это проявилось в ее монографии “Молекулярные теории растворов” (1988 г.), в коллективных монографиях “Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов” (1983 г.) и “Термодинамика равновесия жидкость–пар” (1989 г.), в которых Н.А. Смирновой написаны важнейшие главы.

Работы Н.А. Смирновой получили широкое международное признание. Она была приглашенным докладчиком на крупных международных конференциях, читала лекции в университетах Германии, Франции, США, Японии и многих других стран. Ею опубликованы десятки статей в ряде ведущих международных журналов, в течение многих лет Н.А. Смирнова сотрудничает с журналом “Fluid Phase Equilibria”, входила в состав его редакционной коллегии. Лейпцигский университет присвоил ей почетное звание Оствальдовского профессора.

Редакция и редакционная коллегия “Журнала физической химии” присоединяются к поздравлениям и пожеланиям коллег и друзей Натальи Александровны.

Научно-организационная деятельность Н.А. Смирновой связана с работой в Научном совете по химической термодинамике РАН, в правлении РХО им. Д.И. Менделеева, в ученых Советах СПбГУ, в редакционных коллегиях “Журнала физической химии” и “Журнала прикладной химии”, в комиссии ИЮПАК по химической термодинамике. Исследования Натальи Александровны были отмечены Государственной премией СССР (1987 г.), ей дважды присуждалась премия Санкт-Петербургского университета за лучшие научные работы года, присвоено почетное звание “Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации”. В 1997 г. Н.А. Смирнова избрана членом-корреспондентом РАН по Отделению общей и технической химии. В 2002 г. Н.А. Смирнова провела большую и успешную работу по организации в Петербурге XIV Международной конференции по химической термодинамике.

И в настоящее время, в год юбилея, Наталья Александровна сохранила на редкость высокую работоспособность. Она энергично руководит большой кафедрой, ведет интенсивную педагогическую и научную работу, руководит рядом проектов РФФИ и международных организаций, является лидером утвержденной ведущей научной школы “Термодинамика и молекулярно-статистическая теория сложных флюидных систем”, сочетая все это с заботами о семье, о внуках. Ее доброжелательность и открытость, истинная интеллигентность снискали ей особое уважение коллег.

Поздравляем Наталью Александровну с юбилеем, горячо желаем ей доброго здоровья, новых успехов в ее исключительно плодотворной деятельности.

Коллеги и друзья

Сдано в набор 23.09.2002 г.

Подписано к печати 20.01.2003 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 9.0 тыс.

Уч.-изд. л. 25.1

Бум. л. 12.0

Тираж 369 экз.

Зак. 7036

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6