

Том 77, Номер 11

ISSN 0044-4537

Ноябрь 2003



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ 77 № 11 2003 Ноябрь

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 11, 2003

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Термодинамические свойства моногидрата ураносиликата рубидия
Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. С. Бондарева, В. Е. Кортиков 1927
- Фазовое равновесие метилового спирта в области критической точки
В. И. Дворянчиков, О. И. Гордиенко, М. М. Зарицкова 1932
- Фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$
Н. А. Асрян, Т. Н. Кольцова, А. С. Алиханян, Г. Д. Нипан 1938
- Термодинамические параметры кислотной ионизации фенолов
гваяцильного ряда в системе вода–диметилсульфоксид
К. Г. Боголицын, Д. С. Косяков, Н. С. Горбова 1943
- Термодинамические свойства и аморфизация расплава Ni–P
А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева, Ю. П. Алексеева, С. Ф. Дунаев 1946
- Давление пара пиридина –“гостя” и термодинамические параметры
диссоциации соединений включения состава $[\text{MPy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$, M = Mn, Fe, Co, Ni
Э. А. Украинцева, Д. В. Солдатов, Ю. А. Дядин, П. С. Галкин, А. Н. Михеев 1957

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Механизм и кинетика термического разложения известняка
А. А. Кабанов 1961
- Цементсодержащие катализаторы в реакциях разложения
озона и окисления монооксида углерода и метана
*Г. В. Егорова, В. А. Вобликова, С. Н. Ткаченко, Л. Н. Буренкова,
Л. В. Сабитова, Е. А. Махов, Д. И. Сабитов, В. В. Лунин* 1966

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Диэлектрические свойства жидкокристаллических
n-алкилоксибензилиден-*n*-бутиланилинов в статическом магнитном поле
М. М. Анисимов, А. И. Грибков, А. С. Лагунов 1972
- Диэлектрическая проницаемость жидкокристаллических
n-алкилоксибензилиден-*n*-бутиланилинов во вращающемся магнитном поле
М. М. Анисимов, А. И. Грибков, А. С. Лагунов 1976
- Диффузия водных растворов фенола и дигидроксибензолов
через пористые стеклянные мембраны
В. Н. Пак, А. Б. Непомнящий, Т. М. Буркат 1979
- Концентрационные зависимости констант устойчивости триодидных
комплексов в водных растворах циклодекстринов, амилозы и глюкозы
А. В. Агафонов, Т. В. Волкова, А. В. Владимиров 1983
- Связь мольной изобарной теплоемкости водно-солевых
растворов с флуктуациями концентрации
Е. Б. Трейвус 1988

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Взаимодействие фуллерена C_{60} с β -бензилнафталином в циклогексене
*С. В. Блохина, Н. Ю. Боровков, Н. Ш. Лебедева,
М. В. Ольхович, Н. А. Павлычева, А. В. Шарапова* 1995
- Анализ межатомного пространства в структуре жидкого цезия
А. Г. Воронцов, А. А. Мирзоев, Б. Р. Гельчинский 2001

Расчет термодинамических свойств молекулярных флюидов с использованием многочастичных потенциалов взаимодействия <i>С. Г. Дьяконов, А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов</i>	2006
Диэлектрические свойства 4-пентилокси- и 4-гептилокси-4'-цианобифенилов и их эвтектической смеси <i>В. В. Александрыйский, И. В. Новиков, В. А. Бурмистров</i>	2015
Структура водородно-связанных кластеров в суб- и сверхкритическом метаноле <i>С. П. Кришталь, М. Г. Киселев</i>	2019
Концертный механизм переноса протона по цепи Н-связей <i>А. Н. Исаев</i>	2023

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Ионный обмен при контакте фаз водный раствор электролита–наноструктурированная агар-иммобилизованная металлосульфидная матрица <i>Р. А. Юсупов, М. Р. Гафаров, О. В. Михайлов</i>	2030
Свойства поверхности ультрадисперсных алмазов <i>А. В. Губаревич, Г. С. Ахремкова, В. А. Лапина</i>	2036
Параметры функции удерживания алкилбензолов нанопористым углеродным сорбентом <i>Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков</i>	2041
Сорбционные свойства хлорида кальция, диспергированного в порах силикагеля <i>Л. Г. Гордеева, И. С. Глазнев, В. В. Малахов, Ю. И. Аристов</i>	2048
Подвижность флюида в щелевидной микропоре: модель решеточного газа и молекулярно-динамическое моделирование <i>М. А. Мазо, А. Б. Рабинович, Ю. К. Товбин</i>	2053

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Исследование равновесных ассоциированных форм гомодимера этидия в водном растворе методом ^1H ЯМР-спектроскопии <i>А. Н. Веселков, М. П. Евстигнеев, А. Эрнандес Сантьяго, О. В. Рогова, Д. А. Веселков, Д. Б. Дэвис</i>	2060
Конформационное состояние ДНК в мультислойной пленке с катионным амфифилом <i>Л. И. Шабарчина, М. М. Монтрель, И. В. Савинцев, Б. И. Сухоруков</i>	2068

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Разделение изотопов в процессе роста ионных кристаллов из раствора <i>А. В. Бочкарев, А. Н. Трефилова, М. Ф. Бобров, Н. А. Цурков</i>	2075
Фрактальные свойства поверхности вольфрама по данным импедансной спектроскопии границы раздела металл–раствор <i>А. В. Носков, А. В. Балмасов, Н. Б. Козлова, С. А. Лилин</i>	2081
Системы бензол–перфторбензол–спирты с двумя тройными азеотропами при различных давлениях <i>Т. М. Кушнер, Г. Б. Малых</i>	2084
Основные типы эволюции тройной биазеотропии в трехкомпонентных системах при изменении давления <i>Т. В. Челюскина, Т. М. Кушнер</i>	2090

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Гетерогенные равновесия в системах Ho-Mn-O и Er-Mn-O на воздухе <i>О. М. Федорова, С. Г. Титова, Ю. В. Голиков, В. Ф. Балакирев</i>	2094
Теплоемкость твердого фосфида галлия <i>А. С. Пашикин, А. С. Малкова</i>	2097

Испарение летучего компонента из суперионных полупроводников переменного состава <i>В. М. Березин</i>	2100
Обоснование асимптотической зависимости поверхностного натяжения от радиуса частицы в макроскопической теории дисперсионных сил <i>А. И. Ванин, А. М. Асхабов</i>	2103
О стандартных энтальпиях образования нитроциклопропана и нитроспиропентана <i>С. М. Пименова, С. В. Мельханова, В. П. Колесов, Н. В. Яшин, Т. С. Кузнецова</i>	2106

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Статический метод исследования гетерогенных равновесий <i>А. М. Янкин, В. Ф. Балакирев, Л. Б. Ведмидь, О. М. Федорова</i>	2108
--	------

ХРОНИКА

Вильям Петрович Барабанов (к 70-летию со дня рождения)	2112
--	------

Сдано в набор 23.05.2003 г.	Подписано к печати 16.09.2003 г.	Формат бумаги 60 × 88 ¹ / ₈		
Офсетная печать	Усл. печ. л. 24.0	Усл. кр.-отт. 8.8 тыс.	Уч.-изд. л. 24.9	Бум. л. 12.0
	Тираж 362 экз.	Зак. 7738		

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредитель: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 77, No. 11, 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

- The Thermodynamic Properties of Rubidium Uranosilicate Monohydrate
N. V. Karyakin, N. G. Chernorukov, A. S. Bondareva, and V. E. Kortikov 1927
- Phase Equilibrium of Methanol in the Critical Point Region
V. I. Dvoryanchikov, O. I. Gordienko, and M. M. Zaripilova 1932
- Phase Equilibria in the Bi_2O_3 - SnO_2 System
N. A. Asryan, T. N. Kol'tsova, A. S. Alikhanyan, and G. D. Nipan 1938
- The Thermodynamic Parameters of the Acidic Ionization of Phenols of the Guaiacyl Series in the Water-Dimethylsulfoxide System
K. G. Bogolitsyn, D. S. Kosyakov, and N. S. Gorbova 1943
- The Thermodynamic Properties and Vitrification of Ni-P Melts
A. I. Zaitsev, N. E. Zaitseva, Yu. P. Alekseeva, and S. F. Dunaev 1946
- Vapor Pressures of the Pyridine Guest and the Thermodynamic Parameters of Dissociation of $[\text{MPy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$ Inclusion Compounds ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, and Ni}$)
E. A. Ukraintseva, D. V. Soldatov, Yu. A. Dyadin, P. S. Galkin, and A. N. Mikheev 1957
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Mechanism and Kinetics of Thermal Decomposition of Limestone
A. A. Kabanov 1961
- Cement-Containing Catalysts of the Decomposition of Ozone and the Oxidation of Carbon Monoxide and Methane
G. V. Egorova, V. A. Voblikova, S. N. Tkachenko, L. N. Burenkova, L. V. Sabitova, E. A. Makhov, D. I. Sabitov, and V. V. Lunin 1966
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- The Dielectric Properties of Liquid Crystalline *n*-Alkyloxybenzylidene-*p*-*n*-butylanilines in a Static Magnetic Field
M. M. Anisimov, A. I. Gribkov, and A. S. Lagunov 1972
- The Permittivity of Liquid Crystalline *n*-Alkyloxybenzylidene-*p*-*n*-butylanilines in a Rotating Magnetic Field
M. M. Anisimov, A. I. Gribkov, and A. S. Lagunov 1976
- The Diffusion of Aqueous Solutions of Phenol and Digidroxibenzenes through Porous Glass Membranes
V. N. Pak, A. B. Nepomnyashchii, and T. M. Burkat 1979
- The Concentration Dependences of the Stability Constants of Triiodide Complexes in Aqueous Solutions of Cyclodextrins, Amylose, and Glucose
A. V. Agafonov, T. V. Volkova, and A. V. Vladimirov 1983
- The Relation between the Molar Isobaric Heat Capacities of Aqueous Solution of Salts and Concentration Fluctuations
E. B. Treivus 1988
-

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- The Interaction of Fullerene C_{60} with β -Benzylnaphthalene in Cyclohexene
S. V. Blokhina, N. Yu. Borovkov, N. Sh. Lebedeva, M. V. Ol'khovich, N. A. Pavlycheva, and A. V. Sharapova 1995

Analysis of the Interatomic Space in Liquid Cesium <i>A. G. Vorontsov, A. A. Mirzoev, B. R. Gel'chinskii</i>	2001
Calculations of the Thermodynamic Properties of Fluids Using Many-Particle Interaction Potentials <i>S. G. D'yakonov, A. V. Klinov, and G. S. D'yakonov</i>	2006
The Dielectric Properties of 4-Pentyloxy- and 4-Heptyloxy-4'-cyanobiphenyls and Their Eutectic Mixture <i>V. V. Aleksandriiskii, I. V. Novikov, and V. A. Burmistrov</i>	2015
The Structure of H-bonded Clusters in Sub- and Supercritical Methanol <i>S. P. Krishtal' and M. G. Kiselev</i>	2019
The Concerted Mechanism of Proton Transfer over a Chain of H-Bonds <i>A. N. Isaev</i>	2023

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Ion Exchange between an Electrolyte Aqueous Solution and an Agar-Immobilized Nanocrystalline Metal Sulfide <i>R. A. Yusupov, M. R. Gafarov, and O. V. Mikhailov</i>	2030
Properties of the Surface of Ultrafine Diamonds <i>A. V. Gubarevich, G. S. Akhremkova, V. A. Lapina</i>	2036
Parameters of the Retention of Alkylbenzenes on a Nanoporous Carbon Sorbent <i>N. A. El'tekova and Yu. A. El'tekov</i>	2041
Sorption Properties of Calcium Chloride Dispersed in Silica Gel Pores <i>L. G. Gordeeva, I. S. Glaznev, V. V. Malakhov, and Yu. I. Aristov</i>	2048
Mobility of a Fluid in a Slitlike Micropore: the Lattice Gas Model and Molecular Dynamics Simulation <i>M. A. Mazo, A. B. Rabinovich, and Yu. K. Tovbin</i>	2053

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

A ^1H NMR-Spectroscopic Study of Equilibrium Associates of Ethidium Homodimer in Aqueous Solutions <i>A. N. Veselkov, M. P. Evstigneev, A. Ernandes Santiago, O. V. Rogova, D. A. Veselkov, and D. B. Davies</i>	2060
Conformations of DNA in Multilayer Films with Cationic Amphiphiles <i>L. I. Shabarchina, M. M. Montrel', I. V. Savitsev, and B. I. Sukhorukov</i>	2068

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Isotope Separation during Ionic Crystal Growth from Solution <i>A. V. Bochkarev, A. N. Trefilova, M. F. Bobrov, and N. A. Tsurkov</i>	2075
Fractal Properties of the Tungsten Surface as Evaluated from an Impedance-Spectroscopy Study of the Metal-Solution Interface <i>A. V. Noskov, A. V. Balmakov, N. B. Kozlova, and S. A. Lilin</i>	2081
Benzene-Perfluorobenzene-Alcohol Systems with Two Ternary Azeotropes at Different Pressures <i>T. M. Kushner and G. B. Malykh</i>	2084
Basic Types of Pressure-Induced Evolution of Ternary Biazetropy in Ternary Systems <i>T. V. Chelyuskina and T. M. Kushner</i>	2090

SHORT COMMUNICATIONS

Heterogeneous Equilibria in the Ho-Mn-O and Er-Mn-O Systems in Air <i>O. M. Fedorova, S. G. Titova, Yu. V. Golikova, and V. F. Balakirev</i>	2094
Specific Heat of Solid Gallium Phosphide <i>A. S. Pashinkin and A. S. Malkova</i>	2097
Evaporation of the Volatile Component from Superionic Semiconductors of Variable Compositions <i>V. M. Berezin</i>	2100

Substantiation of an Asymptotic Dependence of the Surface Tension on the Particle Radius within the Framework of the Macroscopic Theory of Dispersive Forces <i>A. I. Vanin and A. M. Askhabov</i>	2103
Standard Enthalpies of Formation of Nitrocyclopropane and Nitrospiropentane <i>S. M. Pimenova, S. V. Mel'khanova, V. P. Kolesov, N. V. Yashin, and T. S. Kuznetsova</i>	2106
<hr/>	
METHODS AND INSTRUMENTS FOR PHYSICOCHEMICAL STUDIES	
A Static Method for Studying Heterogeneous Equilibria <i>A. M. Yankin, V. F. Balakirev, L. B. Vedmid', and O. M. Fedorova</i>	2108
<hr/>	
CHRONICLE	
Vil'yam Petrovich Barabanov (On His 70th Birthday)	2112
<hr/> <hr/>	

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.631

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОНОГИДРАТА УРАНОСИЛИКАТА РУБИДИЯ

© 2003 г. Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. С. Бондарева, В. Е. Кортиков

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: egor@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 07.05.2002 г.

Методом реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования кристаллического гидрата $\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 298.15 К. С использованием метода адиабатической вакуумной калориметрии изучена температурная зависимость его теплоемкости в интервале 7–300 К. По полученным результатам рассчитаны стандартные энтропия и функция Гиббса образования изученного соединения при 298.15 К.

Силикаты урана относятся к числу наиболее распространенных минералов группы уранофана с общей формулой $\text{M}^k[\text{HSiUO}_6]_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Среди них наиболее изучены производные натрия, калия, магния и кальция [1–6]. Информация о соединениях рубидия и цезия аналогичного состава и строения ограничена лишь работой [7], в которой приведены сведения об их строении и некоторых термических свойствах. Сведения о термодинамических свойствах данных соединений в литературе отсутствуют. В данной работе приведены результаты определения стандартной энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) при 298.15 К кристаллического гидрата $\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также результаты изучения зависимости его изобарной теплоемкости (C_p) в интервале 7–300 К.

Синтез и исследование моногидрата ураносиликата рубидия методами химического анализа, рентгенографии, ИК-спектроскопии и термографии подробно описаны в [7]. Суммарное содержание примесей в исследуемом образце не превышало 1.2 мас. %.

Энтальпии химических реакций определяли в адиабатическом калориметре конструкции С.М. Скуратова, принципы работы которого подробно изложены в [8]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего, объемом 5 см³, в который помещали навески исследуемых веществ, и внешнего, объемом 15 см³, с раствором фтористоводородной кислоты (13 см³). Смешивание реагентов осуществляли путем выбивания дна внутреннего сосуда при помощи бойка. Тефлоновую ампулу помещали в тонкостенный медный цилиндр, на внешней поверхности которого расположены нагреватель ($R = 40$ Ом) и шесть спаев медьконстантановых термопар. Другие шесть спаев размещены на внутренней поверхности медного стакана с крышкой, помещаемого в адиабатическую

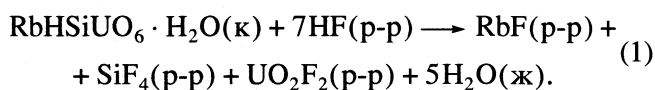
оболочку – сосуд, наполненный водой и снабженный нагревателем и мешалкой. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления и цифровым вольтметром Щ-1516, включенным в мостовую схему. Погрешность определения изменения температуры составляла $\pm 1 \times 10^{-3}$ К.

В каждом опыте находили энергетический эквивалент калориметра, используя стандартную схему измерения работы электрического тока. Время измеряли с точностью до 0.1 с, что составляло менее 0.02% от периода пропускания тока (600 с). Падение напряжения на нагревателе калориметрической ампулы и эталонной катушке сопротивления ($R = 10$ Ом) определяли с погрешностью 0.055%. Ошибка определения массы вещества была менее 0.01%.

Для оценки случайной погрешности измерений определяли стандартную энтальпию растворения KCl (марки “ос.ч.”) в бидистиллированной воде при 298.15 К (0.278 моль KCl в 1000 г H₂O). Среднее значение из результатов 11 опытов составило 17.49 ± 0.10 кДж/моль (соответствующее литературное значение 17.58 ± 0.34 кДж/моль [9]). Суммарная относительная погрешность, зависящая от величины тепловыделения, а также чистоты и однородности исследуемых образцов, не превышала 1.0–1.5%. Погрешности приведенных в работе значений $\Delta_f H^\circ(298)$ выражены доверительным интервалом с вероятностью 95%. Суммарную погрешность расчета стандартной энтальпии образования изученного соединения определяли с учетом закона сложения ошибок.

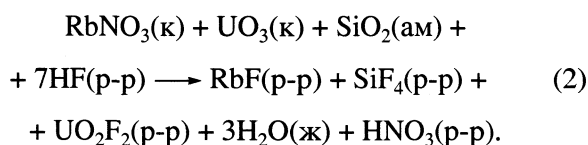
Для расчета стандартной энтальпии образования моногидрата ураносиликата рубидия была выбрана следующая термохимическая схема.

При 298.15 К определяли энтальпию растворения кристаллического $\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе фтористоводородной кислоты (табл. 1):



Средний результат из пяти параллельных измерений в расчете на 1 моль $\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составил $\Delta_r H_1^\circ(298) = -241.23 \pm 2.65$ кДж/моль. При тех же условиях определяли энтальпию растворения стехиометрической смеси кристаллических нитрата рубидия, оксида урана (VI) и аморфного мелко-

дисперсного оксида кремния квалификации “ч.д.а.”, “х.ч.” и “х.ч.” соответственно в водном растворе фтористоводородной кислоты (табл. 2):



Средний результат из пяти параллельных измерений в расчете на 1 моль стехиометрической смеси RbNO_3 , UO_3 и SiO_2 составил $\Delta_r H_2^\circ(298) = -74.63 \pm 0.52$ кДж/моль смеси (или -223.89 ± 1.56 кДж/моль каждого из компонентов стехиометрической смеси).

Таблица 1. Результаты определения энтальпии растворения кристаллического $\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе фтористоводородной кислоты при 298.15 К (соотношение реагентов 1 моль $\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 173 моль HF : 533 моль H_2O)

№	<i>m</i> , г	$\Delta T_{\text{оп}}$, К	$\Delta T_{\text{н}}$, К	<i>q</i> , Дж	C_p , Дж/К	$-\Delta_r h^\circ(298)$, Дж	$-\Delta_r H_1^\circ(298)$, кДж/моль
1	0.0304	0.121	0.138	17.76	128.72	15.58	239.06
2	0.0304	0.123	0.138	17.76	128.70	15.83	242.98
3	0.0305	0.123	0.140	17.77	126.89	15.61	238.77
4	0.0304	0.120	0.135	17.77	131.62	15.79	242.42
5	0.0304	0.123	0.138	17.76	128.68	15.83	242.94

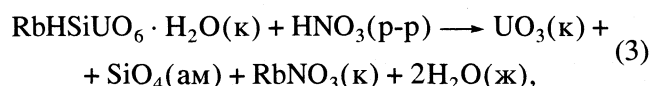
Обозначения: *m* – масса $\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\Delta T_{\text{оп}}$ – изменение температуры в процессе растворения навески $\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе HF; $\Delta T_{\text{н}}$ – изменение температуры в процессе определения энергетического эквивалента калориметра; *q* – количество энергии, выделившееся в форме теплоты в процессе определения энергетического эквивалента калориметра; C_p – энергетический эквивалент калориметра; $\Delta_r h^\circ(298)$ – энтальпия процесса растворения навески $\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе HF; $\Delta_r H_1^\circ(298)$ – энтальпия процесса растворения 1 моля $\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе HF.

Таблица 2. Результаты определения энтальпии растворения стехиометрической смеси кристаллических RbNO_3 , UO_3 и аморфного мелкодисперсного SiO_2 в водном растворе фтористоводородной кислоты при 298.15 К (соотношение реагентов – 1 моль стехиометрической смеси RbNO_3 , UO_3 и SiO_2 : 173 моль HF : 533 моль H_2O)

№	<i>m</i> , г	$\Delta T_{\text{оп}}$, К	$\Delta T_{\text{н}}$, К	<i>q</i> , Дж	C_p , Дж/К	$-\Delta_r h^\circ(298)$, Дж	$-\Delta_r H_2^\circ(298)$, кДж/моль смеси
1	0.1604	0.526	0.323	44.49	137.74	72.45	74.25
2	0.1604	0.526	0.319	44.49	139.48	73.36	75.19
3	0.1603	0.529	0.325	44.50	136.91	72.43	74.28
4	0.1604	0.527	0.319	44.49	139.47	73.50	75.32
5	0.1604	0.525	0.323	44.50	137.76	72.33	74.12

Обозначения: *m* – суммарная масса стехиометрической смеси RbNO_3 , UO_3 и SiO_2 ; $\Delta T_{\text{оп}}$ – изменение температуры в процессе растворения суммарной навески стехиометрической смеси RbNO_3 , UO_3 и SiO_2 в водном растворе HF; $\Delta T_{\text{н}}$ – изменение температуры в процессе определения энергетического эквивалента калориметра; *q* – количество энергии, выделившееся в форме теплоты в процессе определения энергетического эквивалента калориметра; C_p – энергетический эквивалент калориметра; $\Delta_r h^\circ(298)$ – энтальпия процесса растворения суммарной навески стехиометрической смеси RbNO_3 , UO_3 и SiO_2 в водном растворе HF; $\Delta_r H_2^\circ(298)$ – энтальпия процесса растворения 1 моля стехиометрической смеси RbNO_3 , UO_3 и SiO_2 в водном растворе HF.

Вычитание уравнения (2) из уравнения (1) приводит к схеме следующего процесса:



стандартная энтальпия которого по закону Гесса равна $\Delta_f H_3^\circ(298) = -17.34 \pm 3.08$ кДж/моль. По этой величине и известным стандартным энтальпиям образования кристаллических UO_3 (-1228.3 ± 3.0 кДж/моль [10]), RbNO_3 (-495.1 ± 0.5 кДж/моль [9]), аморфного мелкодисперсного SiO_2 (-896.84 ± 1.51 кДж/моль [11]), жидкой воды (-285.84 ± 0.04 кДж/моль [12]) и бесконечно разбавленного водного раствора HNO_3 (-207.40 ± 0.5 кДж/моль [13]) рассчитывали стандартную энтальпию об-

разования кристаллического моногидрата ураносиликата рубидия при 298.15 К

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{к}) = -2967.0 \pm 5.0 \text{ кДж/моль.}$$

Ранее в работе [14] нами было показано, что использование значения энтальпии образования бесконечно разбавленного водного раствора HNO_3 в термохимической схеме не вносит погрешности в величину стандартной энтальпии образования моногидрата ураносиликата рубидия.

Теплоемкость кристаллического моногидрата ураносиликата рубидия измеряли при помощи автоматизированной теплофизической установки БКТ-3 – адиабатического вакуумного калориметра с компьютерно-измерительной системой АК-6.25 производства ЗАО “Термис”, конструкция и мето-

Таблица 3. Экспериментальные значения теплоемкости C_p кристаллического моногидрата ураносиликата рубидия, Дж/(моль К)

$T, \text{К}$	C_p	$T, \text{К}$	C_p	$T, \text{К}$	C_p	$T, \text{К}$	C_p
6.75	0.2480	18.27	5.947	66.53	70.47	176.82	167.3
7.44	0.3238	18.72	6.478	68.93	73.56	182.57	170.7
8.09	0.4278	19.17	6.926	71.33	76.29	188.31	174.6
8.63	0.5042	19.63	7.472	73.74	79.29	194.04	177.9
9.17	0.6207	20.08	7.945	76.14	81.90	199.47	181.6
9.67	0.7094	21.15	9.284	78.55	84.80	204.80	184.8
10.15	0.8321	23.32	12.00	81.11	87.48	210.23	188.5
10.63	0.9307	25.41	14.63	83.20	89.94	215.66	191.4
11.09	1.088	27.39	17.28	85.69	92.46	220.90	194.9
11.54	1.203	29.52	20.12	88.53	95.67	226.62	197.7
11.99	1.376	31.40	22.52	91.06	98.51	232.33	201.0
12.43	1.513	33.34	25.29	95.75	103.1	238.04	204.0
12.86	1.716	35.70	28.58	101.54	108.5	243.76	207.1
13.28	1.869	38.16	32.09	107.34	114.0	249.46	209.8
13.61	2.059	40.54	35.40	113.14	119.0	255.15	212.9
13.94	2.242	42.93	38.65	118.94	124.2	260.84	215.3
14.31	2.484	45.30	42.04	124.74	128.7	266.52	218.4
14.74	2.758	47.82	45.48	130.54	133.4	272.19	220.8
15.18	3.126	50.21	48.92	136.35	137.7	277.86	223.8
15.62	3.480	52.61	52.15	142.14	142.4	283.52	226.3
16.07	3.888	54.81	55.29	147.94	146.4	289.18	229.0
16.51	4.257	57.21	58.42	153.73	151.1	294.84	231.6
16.95	4.687	59.31	61.34	159.52	155.0	300.51	234.4
17.40	5.092	61.72	64.38	165.30	159.4		
17.82	5.534	64.12	67.59	171.06	163.2		

дика работы с которым подробно описаны в [15]. Вещество помещали в калориметрическую ампулу – тонкостенный цилиндрический сосуд из нержавеющей стали объемом $1.5 \times 10^{-6} \text{ м}^3$. Температуру измеряли с точностью до 0.01 К железородиевым термометром сопротивления ($R = 100 \text{ Ом}$), прокалброванным в соответствии с МТШ-90. Разность температур между ампулой и адиабатической оболочкой контролировали при помощи четырехспайной медь-железо-хромелевой термо-

парой. Чувствительность термометрической схемы составляла $1 \times 10^{-3} \text{ К}$. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости калориметрической ампулы, заполненной гелием до давления 10 кПа. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости эталонных бензойной кислоты и синтетического сапфира. Погрешность измерений C_p составляла 2% при $T < 15 \text{ К}$, 0.5% при $T = 15\text{--}40 \text{ К}$ и 0.2% при $T = 40\text{--}300 \text{ К}$.

Таблица 4. Термодинамические функции кристаллического моногидрата ураносиликата рубидия

$T, \text{ К}$	C_p , Дж/(моль К)	$H(T) - H(0)$, кДж/моль	$S(T)$, Дж/(моль К)	$-[G(T) - H(0)]$, кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.0990	0.0001	0.0330	0.000041
10	0.7872	0.0020	0.2655	0.000648
15	2.983	0.0102	0.9040	0.0033
20	7.868	0.0366	2.388	0.0111
25	14.07	0.0913	4.802	0.0288
30	20.70	0.1780	7.945	0.0604
35	27.69	0.2989	11.66	0.1092
40	34.61	0.4547	15.81	0.1777
45	41.58	0.6451	20.29	0.2678
50	48.58	0.8705	25.03	0.3810
55	55.49	1.131	29.99	0.5185
60	62.20	1.425	35.09	0.6806
65	68.63	1.752	40.34	0.8698
70	74.78	2.110	45.64	1.084
75	80.67	2.500	51.01	1.326
80	86.33	2.917	56.39	1.595
90	97.11	3.835	67.19	2.213
100	107.1	4.856	77.95	2.939
110	116.3	5.974	88.60	3.772
120	124.9	7.181	99.10	4.710
130	133.0	8.471	109.4	5.753
140	140.6	9.839	119.6	6.898
150	148.2	11.28	129.5	8.144
160	155.5	12.80	139.3	9.488
170	162.6	14.39	149.0	10.93
180	169.2	16.05	158.4	12.47
190	175.5	17.78	167.8	14.10
200	181.9	19.56	176.9	15.82
210	188.2	21.41	185.9	17.64
220	194.2	23.33	194.8	19.54
230	199.8	25.30	203.6	21.53
240	205.1	27.32	212.2	23.61
250	210.2	29.40	220.7	25.78
260	215.1	31.52	229.0	28.02
270	219.9	33.70	237.2	30.36
280	224.6	35.92	245.3	32.77
290	229.3	38.19	253.3	35.26
298.15	233.3	40.08	259.7	37.35
300	234.2	40.51	261.1	37.83

Измеренная в 98 экспериментальных точках теплоемкость моногидрата ураносиликата рубидия (табл. 3) во всем изученном интервале температур (7–300 К) монотонно возрастает, не проявляя видимых аномалий. Экстраполяцию кривой теплоемкости моногидрата ураносиликата рубидия ниже интервала измерений проводили по уравнению $C_p = 7.919 \times 10^{-4} T^3$, в котором были найдены коэффициент и показатель степени обработки прямой линии в координатах $C_p/T - T^2$ методом наименьших квадратов в области температур 7–13 К. Полученное уравнение описывает экспериментальные значения C_p моногидрата ураносиликата рубидия при $T = 7-13$ К с погрешностью менее 0.5%. Приняли, что при $T < 7$ К это уравнение описывает теплоемкость шестивалентного урана с той же точностью.

Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычисляли энтальпии нагревания и абсолютные энтропии моногидрата ураносиликата рубидия. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости моногидрата ураносиликата рубидия приведены в табл. 4.

По абсолютным энтропиям кристаллического моногидрата ураносиликата рубидия (табл. 4) и соответствующих простых веществ (76.74 ± 0.21 – Rb [9], 130.520 ± 0.021 – H₂ [16], 18.83 ± 0.08 – Si [11], 50.21 ± 0.17 – U [17], 205.037 ± 0.033 Дж/(моль К) – O₂ [16]) вычисляли стандартную энтропию образования RbHSiUO₆ · H₂O:

$$\Delta_r S^\circ(298, \text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{к}) = \\ = -799.5 \pm 0.6 \text{ Дж}/(\text{моль К}).$$

По этой величине и стандартной энтальпии образования моногидрата ураносиликата рубидия рассчитывали его стандартную функцию Гиббса образования при 298.15 К:

$$\Delta_r G^\circ(298, \text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{к}) = \\ = -2729.0 \pm 5.0 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33055).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоренко Г.А., Мороз И.Х., Жильцова И.Г. // Записки Всесоюз. минералогическ. о-ва. 1975. Вып. 5. Ч. CIV. С. 559.
2. Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 219 с.
3. Stohl F.V., Smith D.K. // Amer. Mineralogist. 1981. V. 66. P. 610.
4. Vochten R., Blaton N., Peeters O. et al. // The Canadian Mineralogist. 1997. V. 35. P. 735.
5. Черноруков Н.Г., Кортиков В.Е. // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 5. С. 402.
6. Черноруков Н.Г., Кортиков В.Е. // Там же. 2001. Т. 43. С. 206.
7. Черноруков Н.Г., Кортиков В.Е. // Журн. неорг. химии. 2001. Т. 46. № 2. С. 222.
8. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 2. 434 с.
9. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. 10. Ч. 2. 441 с.
10. Наумов Г.Б., Рьженко В.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
11. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1970. Вып. 4. Ч. 1. 509 с.
12. CODATA Key Values // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 1. P. 4–17.
13. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1968. Вып. 3. 221 с.
14. Карякин Н.В., Черноруков Г.Н., Бондарева А.С., Кортиков В.Е. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1739.
15. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623.
16. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965. Вып. 1. 145 с.
17. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. 8. Ч. 1. 535 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.121/122.2:536.633.2

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ МЕТИЛОВОГО СПИРТА
В ОБЛАСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

© 2003 г. В. И. Дворянчиков, О. И. Гордиенко, М. М. Зарипилова

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

Поступила в редакцию 27.06.2002 г.

Калориметрическим методом получена зависимость изохорной теплоемкости C_V при переходе линии насыщения со стороны жидкости из двухфазного в однофазное состояние метилового спирта в интервале плотностей от 266.20 до 448.20 кг/м³ и температур от 406 до 520.2 К. Обобщением исследования изохорной теплоемкости метилового спирта в широком интервале параметров состояния выявлены закономерности в поведении теплоемкости в различных областях диаграммы состояния, на кривой фазового равновесия и в окрестности критической точки. Данные по кривой сосуществования метилового спирта аппроксимированы с учетом современных теорий в окрестности критической точки.

Получение надежных экспериментальных данных о теплофизических свойствах спиртов является важной практической задачей, обеспечивающей дальнейшее развитие прогресса [1–8]. Метиловый спирт перерабатывается, главным образом, в формальдегид, используемый для выработки пластичных масс, уротропина и мочевиноформальдегидных удобрений. Он применяется также как добавка к жидким топливам для повышения октанового числа и для приготовления растворителей. Метиловый спирт идет на выработку метакрилатов, метиламинов, а также диметилтерефталата (производство синтетического волокна – лавсана).

Цель настоящей работы – исследование поведения теплоемкости (C_V) метилового спирта в окрестности критической точки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали метиловый спирт марки “х.ч.”. Конструкция, методика измерения и подробная оценка погрешностей измерений приведены в [9, 10]. Основная идея конструкции калориметра состоит в следующем: если между двумя коаксиальными сферическими сосудами поместить слой полупроводника, то эта система будет работать как высокочувствительный термоэлемент. Термоэлемент (Cu_2O) выполняет роль датчика, регистрирующего отклонения от условий адиабатичности. В таком калориметре только внутренний тонкостенный сосуд и прилегающая к нему часть полупроводникового слоя вносят вклад в собственную теплоемкость калориметра. Полупроводниковый слой при этом играет одновременно роль буфера, передающего давление от тонкой внутренней оболочки на бо-

лее толстую внешнюю оболочку. Это позволяет увеличить прочность калориметра без увеличения его собственной теплоемкости (рис. 1). Закись меди имеет малую теплопроводность и служит теплоизоляционным слоем, что позволяет в несколько раз уменьшить тепловые потери. Внутренний сосуд калориметра изготовлен из нержавеющей стали марки 1X18H9T (толщина ~0.8 мм). Объем калориметра при нормальных условиях составляет $V_0 = 100.52 \pm 0.01$ см³. Два цилиндрических кармана предназначены для внутреннего нагревателя, термометра сопротивления и измерительных термопар. Внешняя оболочка изготовлена из того же материала, что и внутренний сосуд калориметра с толщиной стенки 8 мм; нагреватель внешней оболочки – из нихромовой проволоки диаметром 0.4 мм в керамической изоляции и бифилярно навит на поверхность оболочки. Сигнал разбаланса с интегрального термоэлемента предварительно подается на вход потенциометра, а от него на прецизионный регулятор температуры ВРТ-3.

Калориметр и экран помещались в термостат. Система поддержания адиабатичности позволяет регулировать температуру разбаланса с точностью 5×10^{-5} К, а тепловой экран – уменьшить конвективные потоки и улучшить однородность температурного поля внутри термостата. Нагреватель термостата изготовлен из нихромового провода диаметром 0.6 мм с керамической изоляцией и плотно уложен по всей поверхности термостата. Управление нагревателем осуществляется с помощью высокочувствительного регулятора температур ВРТ-3, а контроль за изменением температур – дифференциальной термопарой, подключенной к потенциометру Р-348. В качестве датчика температуры использована дифференциальная медь –

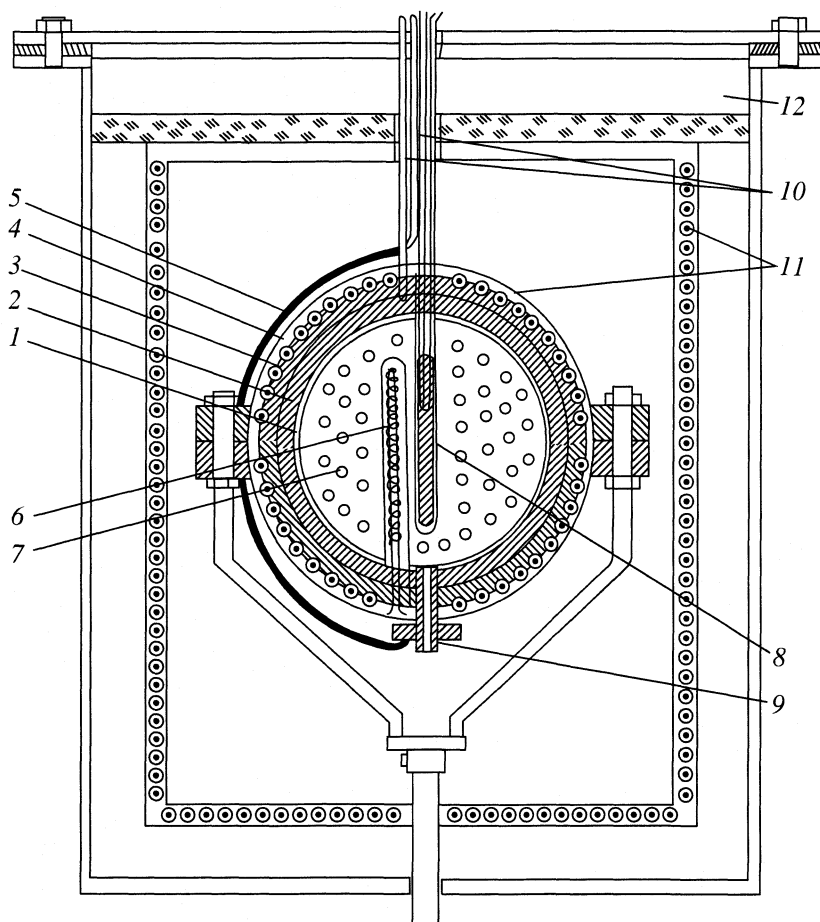


Рис. 1. Схема установки адиабатического калориметра: 1 – сосуд калориметра, 2 – термозащитный элемент, 3 – наружная оболочка, 4 – наружный нагреватель, 5 – медный кожух, 6 – карман для внутреннего нагревателя, 7 – мешалка, 8 – платиновый термометр, 9 – штуцер калориметра, 10 – стальные отводы, 11 – внешняя печь, 12 – асбестовая прокладка (теплоизолятор).

константановая термопара, изготовленная из проволоки диаметром 0.3 мм изолированной стеклотканью. При измерениях образец интенсивно перемешивается с помощью мешалки, изготовленной из тонкой перфорированной фольги из нержавеющей стали. Перемешивание осуществляется путем возвратного вращения калориметра вокруг вертикальной оси.

Теплоемкость пустого калориметра (C_0) определяли экспериментально, используя стандартное вещество с хорошо известной теплоемкостью в интервале температур от 300 до 700 К, обычно это была вода [11, 12]. При этом учитывали температурную зависимость теплоемкости в интервале от 300 до 700 К

$$C_0 = 77.48 + 0.12T,$$

где температура T , К, а теплоемкость C_0 , Дж/К.

Измерение теплоемкости проводили по квази-изохорам методом непрерывного нагрева. Такой метод позволяет с высокой точностью определить температуру фазового перехода (T_s) систе-

мы, т.е. определить данные на кривой сосуществования фаз ($T_s - \rho_s$), измерить величину скачка теплоемкости (ΔC_V) и получить надежные данные C_V в различных фазовых состояниях. Поправки на изменение объема калориметра за счет изменений температуры (ΔV_T) и давления (ΔV_p) определяли расчетным путем.

Общая ошибка измерения теплоемкости с учетом ошибок отнесения и погрешностей на неизохоричность процесса составляет: в жидкой фазе – от 0.5 до 1%, в паровой фазе – от 1 до 3.5% и в критической области – от 3 до 4%.

Организация и техника эксперимента

Исследования показывают, что примесь атмосферного воздуха при заполнении калориметра существенно сказывается на величине теплоемкости исследуемого вещества, особенно на критической и близкритической изохорах. Поэтому был разработан метод заполнения калориметра исследуемым веществом, исключающий возможность про-

Экспериментальные значения теплоемкости и температур фазового перехода для метилового спирта

$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$\rho_s, \text{ кг}/\text{м}^3$	$T_s, \text{ К}$	$C_V^{\text{дф}}$	$C_V^{\text{оф}}$	ΔC_V
2.228	448.859	500.05	4.913	3.734	1.179
2.471	404.663	509.28	7.256	3.28	3.976
2.864	349.206	511.13	8.080	3.191	4.889
3.325	300.793	512.43	10.519	3.467	7.052
3.686	271.260	506.16	12.83	5.933	6.897
3.692	270.862	502.55	12.10	5.195	6.905
3.756	266.204	501.11	9.973	5.440	4.533

никновения атмосферного воздуха в калориметр. После того, как из него был полностью откачан воздух вакуумным насосом, вентиль тройника перекрывался и калориметр заполнялся метиловым спиртом, игольчатым вентилем перекрывался капилляр заполнения. Масса исследуемого вещества в калориметре определялась по разнице веса кон-

тейнера до и после заправки калориметра на аналитических весах с точностью 0.01 г.

После заполнения калориметр помещался внутрь термостата. Кратковременным включением всей электрической системы проверялось отсутствие наведенных ЭДС в цепи термоэлемента. После этого включением нагревателей термостата и наружной печи система нагревалась до температур, при которых начинались исследования теплоемкости. Перед этим система термостатировалась в течение нескольких часов для достижения равновесного состояния.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные исследования теплоемкости метилового спирта проведены в интервале температур 406–520 К и удельных объемов $(2.228\text{--}3.757) \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$, который охватывает двухфазную область, область кривой сосуществования и однофазную область.

В таблице и на рис. 2 приведены результаты измерения теплоемкости при постоянном объеме по семи изохорам.

При переходе через пограничную кривую происходит разрыв непрерывности функции $C_V = f(T)$, являющийся следствием того, что при подходе к какой-либо точке пограничной кривой со стороны двухфазной области тепло, сообщаемое системе, будет расходоваться только на изменение температуры. В связи с этим каждой точке перехода через пограничную кривую будут соответствовать два значения теплоемкости. Одно значение $C_V^{\text{дф}}$ характеризует конец двухфазного равновесия, другое значение $C_V^{\text{оф}}$ означает начало однофазного состояния. Таким образом, при измерении C_V непрерывным методом получается “скачок” теплоемкости $\Delta C_V = C_V^{\text{дф}} - C_V^{\text{оф}}$.

Характер изменения C_V как функции температуры по изохорам и вдоль линии фазового равновесия представлен на рис. 3. Величина $C_V^{\text{дф}}$ в двухфазном состоянии монотонно растет, начиная с 500 К. Более крутой рост $C_V^{\text{дф}}$ наблюдается при температуре перехода, превышающей 508 К, и при определенной температуре для данного вещества (критической температуре) приобретает максимальное значение. Значение $C_V^{\text{оф}}$ в жидкой фазе, примыкающей к линии фазового равновесия, наоборот, уменьшается с увеличением температуры перехода вплоть до 508 К. При дальнейшем увеличении температуры перехода (и соответственно увеличению удельного объема) $C_V^{\text{оф}}$, как и $C_V^{\text{дф}}$, вначале медленно, а затем резко рас-

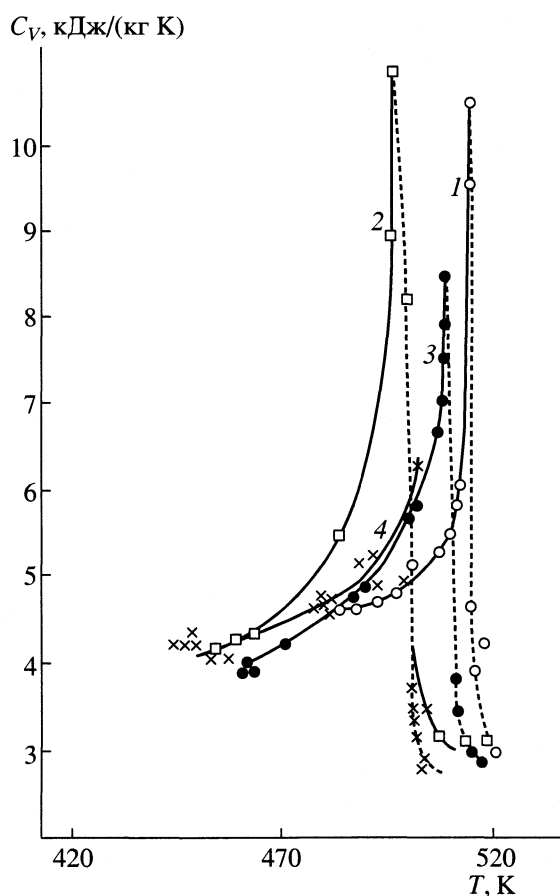


Рис. 2. Зависимости теплоемкости от температуры для метилового спирта при $\rho = 300.793$ (1), 270.862 (2), 404.663 (3), 448.859 $\text{кг}/\text{м}^3$ (4).

тет. Аналогичная картина наблюдается для других спиртов [1, 2, 4].

Характер такого изменения теплоемкости обусловлен структурными преобразованиями, происходящими в спиртах при возрастании температуры. Теплоемкость при постоянном объеме жидкостей определяет величину и характер изменения внутренней энергии системы в зависимости от температуры. Теплоемкость ассоциированных веществ всегда выше значения C_V неассоциированных жидкостей на величину δC_V , обусловленную взаимодействием молекул за счет водородной связи [4]. Этот дополнительный вклад в теплоемкость характеризует различные структурные изменения, происходящие в жидкости при увеличении параметров состояния.

При дальнейшем увеличении температуры происходит разрушение практически всех водородных связей, ослабление и исчезновение всех механизмов движения молекул, обусловленных этой связью и значение C_V резко уменьшается (рис. 3). Изменение C_V метилового спирта, характеризующееся особенностью проявления водородной связи в спиртах, вполне объясняется существующими структурными моделями [4].

Кривая сосуществования

Экспериментальные результаты редко согласуются с классической теорией (теория, изложенная Ландау). В первом приближении, как и в классической теории, термодинамические величины описываются степенными законами. Таким образом, в отличие от классической теории асимптотические зависимости физических величин вблизи критической точки ($T \rightarrow T_c, \rho \rightarrow \rho_c$) носят неаналитический (сингулярный) характер.

Предполагая равенство критических показателей выше и ниже критической температуры, для газовой и жидкой фаз используют соотношения, связывающие индексы термодинамических величин

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \tag{1}$$

$$\beta(\delta - 1) = \gamma. \tag{2}$$

Определение критических показателей невозможно без использования всего арсенала современных методов, статистической обработки результатов измерений. Более того, часто лишь математический анализ распределения погрешностей может указать область, в которой уровень систематической ошибки не превышает допустимый.

При обработке результатов эксперимента основными задачами являются: проверка адекватности используемой для описания математической модели, определение параметров модели и их доверительных интервалов. Статистические методы позволяют решать эти задачи, ограничива-

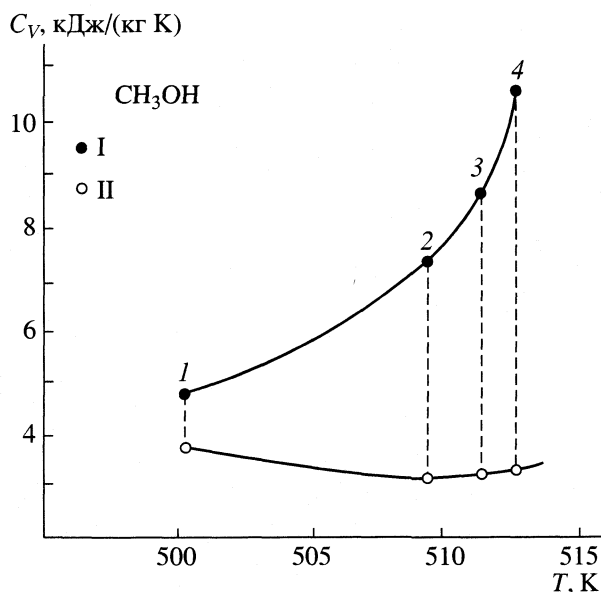


Рис. 3. Изменение двухфазного (I) и однофазного состояния (II) теплоемкости при различных значениях удельного объема для метилового спирта; $V = 2.228$ (1), 2.471 (2), 2.864 (3), 3.325 см³/г (4).

ясь двумя предположениями о характере распределения случайных ошибок [13]. Случайной величиной должна быть лишь независимая переменная, измеряемая в эксперименте, и эта случайная величина должна иметь нормальное распределение.

Для калориметрического эксперимента изменяемой величиной (функцией) является количество теплоты (Q), а независимыми переменными – температура до и после нагрева (T_1 и T_2). Для простейшей модели теплоемкости, которую дает масштабная теория,

$$C_V = A_0|\tau|^{-\alpha} + B, \tag{3}$$

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} (A_0|\tau|^{-\alpha} + B)dT, \tag{4}$$

где A_0 – критическая амплитуда,

$$\tau = (T - T_c)/T_c.$$

Выше уже отмечалось, что адиабатическая калориметрия является наиболее адекватным методом получения равновесных значений теплоемкости. Большое значение при формировании современных представлений о природе критических явлений сыграли измерения изохорной теплоемкости. В последние годы техника калориметрического эксперимента значительно усовершенствовалась, применение улучшенной конструкции адиабатических экранов и калориметра позволило значительно уменьшить градиенты температуры по калориметру и образцу. Новые высокочувств-

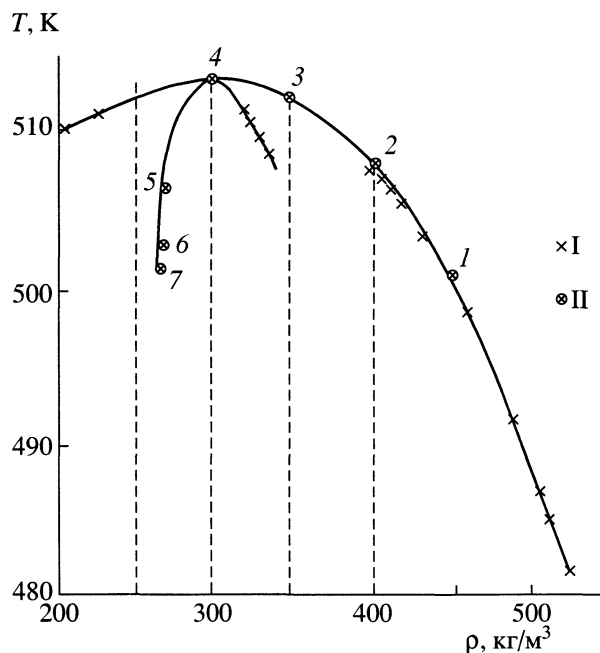


Рис. 4. Зависимости температуры перехода от плотности на кривой сосуществования для метилового спирта: I – данные, полученные по уравнениям состояния, II – экспериментальные данные.

вительные автоматические регуляторы, разработанные для системы поддержания адиабатического режима, а также автоматическая система регистрации температурного хода, позволили довести разрешение по температуре до значения порядка 10^{-4} – 10^{-5} К. Характер изменения функции $C_V = f(t)$ при переходе вещества из двухфазного состояния в однофазное позволяет определить непосредственно из эксперимента изменение функции $\rho = f(t)$ вдоль кривой фазового равновесия.

Значения плотности (удельного объема) задается условием эксперимента при выборе той или иной изохоры в зависимости от области исследования (рис. 4). Экспериментальные точки 1–4 отражают процесс перехода линии насыщения со стороны жидкости из двухфазного состояния в однофазное до критической точки; точки 5–7 – процесс разложения спирта в паровой области. В результате разложения при открытии вентиля и выпуске содержимого калориметра исследуемое вещество частично выделяется в виде газа (химический анализ его не проводился). В задачу эксперимента входило лишь непосредственное определение температуры фазового перехода при соответствующей заданной точности. Основой для фиксации и определения температуры фазового перехода является скачкообразное изменение функции $C_V = f(t)$ при $V = \text{const}$ на линии фазового равновесия ($T = T_s$). При этом переходе происходит изменение состояния вещества и, как следствие, скачкообразное изменение теплоемкости, которое

фиксируется интегральным полупроводниковым датчиком, подключенным к самописцу Н-37/1.

Результаты исследования формы кривой сосуществования фаз в однокомпонентных жидкостях и бинарных растворах получены в [4, 14, 15]. В этих работах существенное значение имеет учет асимметрии кривой сосуществования, характерным является “снижение” значений показателя β от 0.35–0.36 до 0.32–0.34. Большинство авторов оценивает лишь случайную погрешность аппроксимации, которая для индекса β составляет ~1%. Реальная погрешность с учетом возможных систематических ошибок, связанных, в частности, с неопределенностью в значениях T_c и ρ_c , обычно в несколько раз выше. Такой вывод можно сделать, сравнивая результаты, полученные в разных интервалах температуры и в разных лабораториях на одном и том же веществе. Анализ кривой сосуществования метилового спирта, проведенный нами по табличным данным, привел нас к таким результатам. Данные по кривой сосуществования метилового спирта обработаны с помощью выражения

$$\frac{\rho_1 - \rho_g}{2\rho_c} = B_0 |\mathfrak{Z}|^\beta$$

(в интервале температур от 406 до 507 К),

где $\mathfrak{Z} = (T_c - T)/T_c$, ρ_1 – плотность жидкой фазы, ρ_g – плотность паровой фазы;

$$B_0 = 1.973 \pm 0.005,$$

$$\beta = 0.310 \pm 0.001.$$

Отклонения расчетных значений $(\rho_1 - \rho_g)/2\rho_c$ от заданных составляют: средняя погрешность – 0.85%, максимальная – 5.11%, минимальная – 0.006%. Результаты исследований со стороны паровой ветви кривой сосуществования аппроксимировались выражением

$$\rho_g = \rho_c (1 + B_0 |\mathfrak{Z}|^\beta + B_1 |\mathfrak{Z}|^{\beta+\Delta})$$

(интервал температур тот же),

где $\Delta = 0.50$, $B_0 = -2.592 \pm 0.0012$, $B_1 = 1.957 + 0.021$, $\beta = 0.363 \pm 0.001$.

Отклонения $\rho_1^{\text{расч}}$ от заданных составляют: средняя погрешность – 1.26%, максимальная – 5.10%, минимальная – 0.013%. Результаты исследований со стороны жидкой ветви кривой сосуществования аппроксимировались выражением $\rho_1 = \rho_c (1 + B_0 |\mathfrak{Z}|^\beta)$. Значения показателя β :

$$\beta = 0.380 \pm 0.001,$$

$$B_0 = 2.623 \pm 0.003.$$

Отклонения $\rho_1^{\text{расч}}$ от заданных составляют: средняя погрешность – 0.19%, максимальная –

0.88%, минимальная – 0.0014%. Результаты исследований формы кривой сосуществования со стороны жидкой фазы с учетом наших данных в интервале температур от 406 до 512.80 К аппроксимировались выражением $\rho = \rho_c(1 + B|\zeta|^\beta)$. Результат точно такой же, как и в предыдущем случае, и значения β и β_0 тоже совпадают.

Учет последующих членов в формуле приводит к увеличению значения β до 0.40 в виду того, что количество экспериментальных точек, на наш взгляд, недостаточно. Универсальное значение β лежит между 0.32 и 0.34. Для чистых веществ (метилловый спирт) при аппроксимации результатов в широкой окрестности критической точки значения β несколько завышены.

Таким образом, в работе получены экспериментальные данные об изохорной теплоемкости метилового спирта в интервале температур от 406 до 520.2 К и удельного объема $(2.228-3.756) \times 10^{-3}$ м³/кг. Обобщением исследования изохорной теплоемкости метилового спирта в широком интервале параметров состояния выявлены закономерности в изменении C_V в различных областях диаграммы состояния (на кривой фазового равновесия и в окрестности критической точки). Теоретические данные хорошо согласуются с экспериментальными, полученными в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амирханов Х.И., Керимов А.М. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 8. С. 1697.
2. Керимов А.М., Алиева К.М., Гасанова Н.С., Гашимова Г.И. // Изв. АН АзССР. 1974. № 4. С. 111.
3. Арутюнов Г.С., Саркисян А.Д. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 4. С. 833.
4. Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Абулагатов И.М., Буй О.А. Теплофизические свойства спиртов. Махачкала. Даг. ФАН СССР. 1989. С. 195.
5. Григорьев Б.А., Янин Т.С., Расторгуев Ю.Л. // Тр. ГИАП. 1979. Вып. 54. С. 57.
6. Голубев И.Ф., Васильковская Т.Н., Золин В.С. // Инж.-физ. журн. 1980. Т. 38. № 4. С. 668.
7. Алтунин В.В., Коникевич Е.И. // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Стандарты, 1980. Вып. 14. С. 97.
8. Хасанишин Т.С. // Инж.-физ. журн. 1983. Т. 45. № 3. С. 461.
9. Абулагатов И.М., Дворянчиков В.И., Мурсалов Б.А., Камалов А.Н. // Докл. АН. 1999. Т. 367. № 4. С. 501.
10. Дворянчиков В.И., Абрамова Е.Г., Абдурашидова А.А. // Теплофизика и аэромеханика. 2000. Т. 7. № 4. С. 573.
11. Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Алибеков Б.Г. Изохорная теплоемкость воды и водяного пара. Махачкала: Даг. ФАН СССР, 1969. С. 216.
12. Амирханов Х.И., Алибеков Б.Г., Вихров Д.И., Мирская В.А. Изохорная теплоемкость и calorические свойства углеводородов метанового ряда. Махачкала: Даг. ФАН СССР, 1981. С. 254.
13. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973.
14. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. С. 271.
15. Анисимов М.А., Берестов А.Т., Воронов В.П. и др. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. С. 1661.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 661.82+536.7+621.384.8

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$

© 2003 г. Н. А. Асрян, Т. Н. Кольцова, А. С. Алиханян, Г. Д. Нипан

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

Поступила в редакцию 28.08.2002 г.

По данным ДТА, РФА и эффузионного метода Кнудсена в сочетании с масс-спектрометрическим анализом состава газовой фазы построены p - T - и T - x -проекции фазовой диаграммы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$. Методом геометрической термодинамики в квазибинарном приближении сконструирована p - T - x -фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$.

Согласно фазовым диаграммам системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ [1, 2] при твердофазном синтезе в этой системе образуется единственное соединение $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. По данным [1] $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ плавится конгруэнтно при 1365°C и распадается в твердой фазе при температуре ниже 600°C . Однако следует подчеркнуть, что диаграмма в [1], по-видимому, построена при использовании неравновесных образцов, о чем говорят экспериментальные точки плавления оксида висмута в области $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и SnO_2 .

Согласно [2], соединение $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ стабильно при температурах ниже 600°C и плавится конгруэнтно при 1405°C с последующей диссоциацией расплава на твердый диоксид олова и газ, обогащенный оксидом висмута. Температура эвтектики системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (2 мол. % SnO_2) составляет 825°C .

В [3] сообщается о существовании трех полиморфных модификаций $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: α - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (тетрагональная решетка: $a = 21.328 \text{ \AA}$, $c = 21.545 \text{ \AA}$) существует до 90°C , β - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (кубическая решетка: $a = 21.4 \text{ \AA}$) – между 90 и 680° и γ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (кубическая гранцентрированная решетка: $a = 10.73 \text{ \AA}$) – выше 680°C . Авторы [3–8] считают, что $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ имеет искаженную структуру пирохлора (тетрагональная решетка: $a = 21.31 \text{ \AA}$, $c = 21.53 \text{ \AA}$ [6]).

Цель данной работы – исследование фазовых равновесий и получение термодинамических характеристик системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ методами рентгеновской дифракции, ДТА и масс-спектрометрического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердофазную реакцию синтеза проводили в алуновых тиглях при 700°C на воздухе в течение 40 ч. Смеси оксидов периодически тщательно перетирали. Исходные вещества: Bi_2O_3 “ос.ч.” и SnO “х.ч.” Получены образцы системы во всем диапазоне составов от Bi_2O_3 до SnO_2 с интервалом

10 мол. %. В области эвтектики синтезированы образцы, содержащие 2.5: 5.0, 7.5 мол. % SnO_2 .

РФА выполняли на приборе ДРОН-2 (CuK_α -излучение); ДТА проводили в алуновом тигле на дериватографе Q-1500 D, Paulik–Paulik–Erdey-system в интервале температур от 20 до 1400°C с различными скоростями нагрева (2.5, 3.75, 5.0, 7.5 К/мин). Температуры фазовых превращений относили к экстремумам пиков на кривых ДТА.

Термодинамические исследования системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ в интервале температур от 1000 до 1270 К выполняли эффузионным методом Кнудсена в сочетании с масс-спектрометрическим анализом состава газовой фазы на масс-спектрометре МС-1301. В работе использовали стандартные и сдвоенные платиновые камеры с отношением площади испарения к площади эффузии ~ 300 . Температуру измеряли термопарой Pt/Pt–Rh и поддерживали постоянной с точностью до 1°C .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным РФА в данной системе после отжига образцов на воздухе при 700°C реализуются два фазовых равновесия $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{--SnO}_2$. Единственное соединение, которое образуется при таких условиях синтеза – $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (табл. 1), кристаллизуется в орторомбической сингонии ($a = 12.2620 \text{ \AA}$, $b = 3.7652 \text{ \AA}$, $c = 7.9570 \text{ \AA}$). Определенная нами структура не совпадает с традиционной приписываемой $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ искаженной структурой пирохлора (тетрагональная решетка: $a = 21.31 \text{ \AA}$, $c = 21.53 \text{ \AA}$ [6]).

Авторы [2–8], при исследовании структуры и идентификации соединения $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, относят его к типу пирохлора, ссылаясь на работу [4], автор которой, изучая двойные системы оксидов трех- и четырехвалентных металлов, установил, что при твердофазной реакции в этих системах образуются соединения $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, большинство из которых кристаллизуется в структурном типе пирохлора,

Таблица 1. Данные РФА соединения Bi₂Sn₂O₇

$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$	hkl	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$	hkl	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$
6.100	3	2 0 0	6.131	1.979	1	6 0 1	1.979
3.754	3	0 1 0	3.765	1.880	57	0 2 0	1.882
3.648	15	3 0 1	3.635	1.809	8	1 2 1	1.811
3.590	10	1 1 0	3.599	1.802	7	5 0 3	1.800
3.209	9	2 1 0	3.208	1.797	4	6 1 0	1.796
3.068	100	4 0 0	3.065			2 2 0	1.799
2.767	5	3 1 0	2.769	1.774	4	4 1 3	1.770
2.655	44	0 0 3	2.652	1.758	5	0 1 4	1.758
2.455	5	5 0 0	2.452	1.753	1	6 1 1	1.752
2.439	8	2 0 3	2.434			7 0 0	1.751
2.429	2	4 0 2	2.428			2 2 1	1.755
2.382	3	4 1 0	2.377	1.712	4	7 0 1	1.710
2.338	2	5 0 1	2.343			3 2 0	1.709
2.230	2	3 0 3	2.224	1.683	2	1 2 2	1.685
2.170	1	0 1 3	2.168	1.626	5	5 1 3	1.624
2.049	3	2 1 3	2.044	1.605	42	4 2 0	1.604
		6 0 0	2.043			7 0 2	1.603
1.993	1	5 1 1	1.989	1.540	15	2 0 5	1.540
1.985	2	0 0 4	1.989				

Таблица 2. Парциальные давления (Па) компонентов газовой фазы над системой ($T = 1163 \text{ K}$)

Состав фазы	$p(\text{Bi})$	$p(\text{BiO})$	$p \times 10^3$ (Bi ₂ O ₃)	$p \times 10^3$ (Bi ₄ O ₆)	$p(\text{O}_2)$	$p \times 10^4$ (SnO)	$a(\text{Bi}_2\text{O}_3)^*$	$a(\text{SnO}_2)$
Bi ₂ O ₃ (ж)	0.45	0.062	3.1	13.2	0.33	–	1	0
Bi ₂ Sn ₂ O ₇ (тв.) + р.	0.39	0.050	1.9	5.1	0.29	5.8×10^{-3}	0.45	6.3×10^{-2}
Bi ₂ Sn ₂ O ₇ (тв.) + + SnO ₂ (тв.)	0.08	0.0047	0.0077	7.9×10^{-5}	0.06	0.20	1.81×10^{-3}	1
SnO ₂ (тв.)					1.8×10^{-4}	3.6	0	1

* Стандартное состояние – перегретый Bi₂O₃ (тв.), р. – расплав состава 90 мол. % Bi₂O₃ и 10 мол. % SnO₂.

т.е. обладают кубической или искаженной кубической гранцентрированной решеткой. Однако в [4] также отмечено, что структура Bi₂Sn₂O₇ очень близка к искаженному кубу, тем не менее, истинная симметрия кристаллической решетки не кубическая.

Полученные нами данные РФА, обработанные с помощью стандартного пакета программ, свидетельствуют о принадлежности структуры Bi₂Sn₂O₇ к орторомбической сингонии. Этот вывод подтверждается результатами ИК-спектроскопического исследования [7]: ИК-спектр Bi₂Sn₂O₇ значительно отличается от типичных спектров станнатов, относящихся к типу пирохлора (как и спектры станнатов хрома и индия, не образующих кубической пирохлороподобной структуры).

По результатам ДТА системы в температурном интервале от 20 до 1400°C построена T - x -проекция фазовой диаграммы (рис. 1а). При анализе чистой фазы Bi₂Sn₂O₇ зарегистрирован слабый обратимый эффект при 150°C, в то время как описанные в [3] фазовые превращения при 90 и 680°C не наблюдались. Для образцов, содержащих более 40 мол. % SnO₂, плавления вплоть до температуры 1400°C не наблюдалось, а был зафиксирован слабый эндотермический эффект при 1320°C. РФА этих образцов после охлаждения не обнаружил заметных изменений в структуре. Вероятно, зарегистрированный ДТА-эффект связан с обратимым полиморфным превращением фазы Bi₂Sn₂O₇.

Насыщенный пар над образцами чистого Bi₂O₃ и системы Bi₂O₃-SnO₂ состоит главным образом из атомов висмута и молекул кислорода (табл. 2).

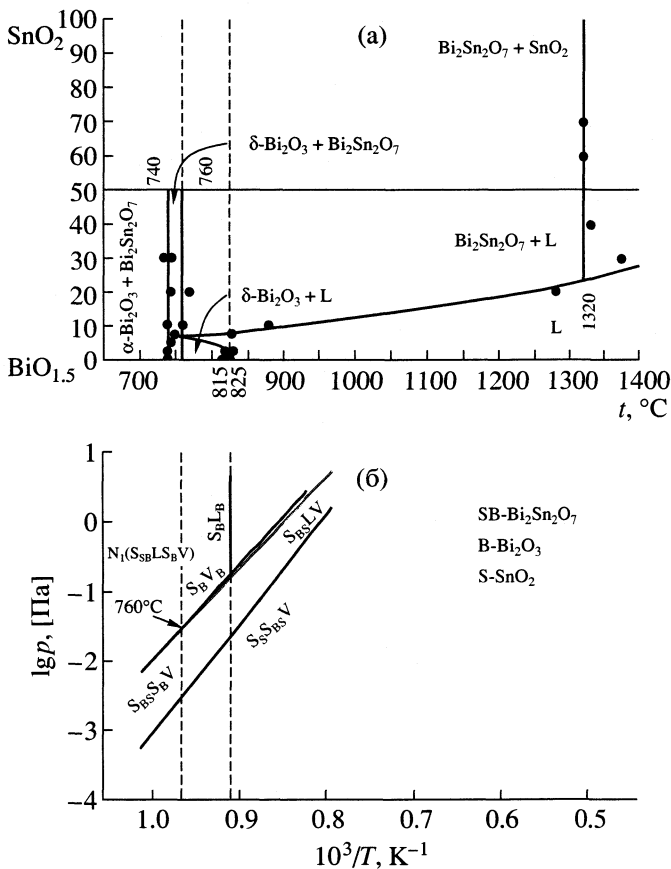
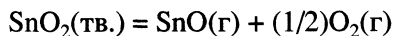


Рис. 1. Проекция $T-x$ (а) и $p-T$ (б) фазовой диаграммы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, построенные по экспериментальным данным.

Содержание остальных компонентов пара (Bi_4O_6 , Bi_3O_4 , Bi_2O_3 , Bi_2O_2 , Bi_2O , Bi_2 , BiO) не превышает 1%. Качественный состав газовой фазы над системой и чистым оксидом висмута(III) одинаков. То, что в паре над образцами системы различного состава не было обнаружено оловосодержащих молекул, означает, что соединение $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ сублимируется инконгруэнтно с образованием твердого SnO_2 и пара, состоящего преимущественно из молекул $\text{Bi}(\text{г})$ и O_2 . Таким образом, процесс паробразования в системе сопровождается “разгонкой” состава образца в сторону нелетучего продукта – SnO_2 за счет преимущественной сублимации оксида висмута.

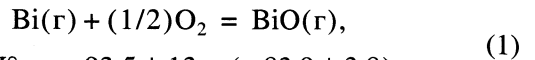
Удалось установить, что сублимация SnO_2 в присутствии даже очень небольшого количества Bi_2O_3 (1–2%) подавлена, т.е. равновесие реакции



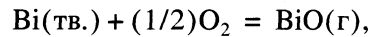
сильно смещено в сторону $\text{SnO}_2(\text{тв.})$ из-за высокого давления кислорода, образующегося при сублимации Bi_2O_3 .

По второму закону термодинамики из температурных зависимостей парциальных давлений компонентов пара найдены энтальпии (кДж/моль, 298 К)

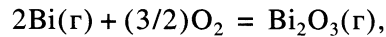
ряда газофазных и гетерогенных реакций (в скобках – данные [9])



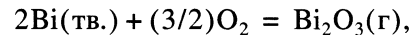
$$\Delta_f H^\circ = -93.5 \pm 13 \quad (-83.9 \pm 3.8);$$



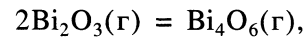
$$\Delta_f H^\circ = 113.7 \pm 15.1, \quad 118.9[10] \quad (125.7 \pm 4.3);$$



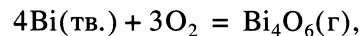
$$\Delta_f H^\circ = -648.8 \pm 13.5 \quad (-656.4 \pm 3.1);$$



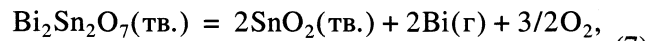
$$\Delta_f H^\circ = -234.6 \pm 14.1 \quad (-237.1 \pm 4.3);$$



$$\Delta_f H^\circ = -335.8 \pm 19.8 \quad (-361.2 \pm 10.8);$$

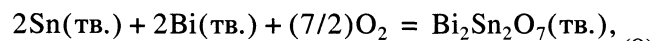


$$\Delta_f H^\circ = -804.96 \pm 24.27 \quad (-835.4 \pm 9.9);$$

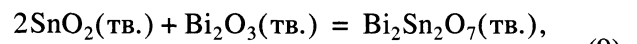


$$\Delta_f H = 1096.9 \pm 10.3.$$

Наши данные и данные [9, 10] позволили впервые рассчитать стандартную энтальпию образования $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7(\text{тв.})$, а также энтальпию образования $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7(\text{тв.})$ из оксидов



$$\Delta_f H = -1841.6 \pm 10.3;$$



$$\Delta_f H = -102.5 \pm 10.3.$$

Полученные значения $\Delta_f H_{298}^\circ$ для $\text{BiO}(\text{г})$, $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{г})$, $\text{Bi}_4\text{O}_6(\text{г})$, $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{тв.})$ удовлетворительно согласуются с известными литературными данными, что подтверждает корректность нашего исследования. Оригинальный термодинамический расчет подробно изложен в [11].

Температурные зависимости общего давления (Па) насыщенного пара в областях $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (I) и $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-SnO}_2$ (II) над $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{ж})$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{тв.})$ в интервале от 1000 до 1270 К имеют вид

$$\lg p(\text{I}) = -13178/T + 11.20,$$

$$\lg p(\text{II}) = -15833/T + 12.78,$$

$$\lg p(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{ж}) = -13615/T + 11.64,$$

$$\lg p(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{тв.}) = -13864/T + 11.86.$$

По этим уравнениям была построена $p-T$ -проекция фазовой диаграммы системы (рис. 1б).

Исходя из $p-T$ - и $T-x$ -проекций, опираясь на курнаковские принципы однозначного соответ-

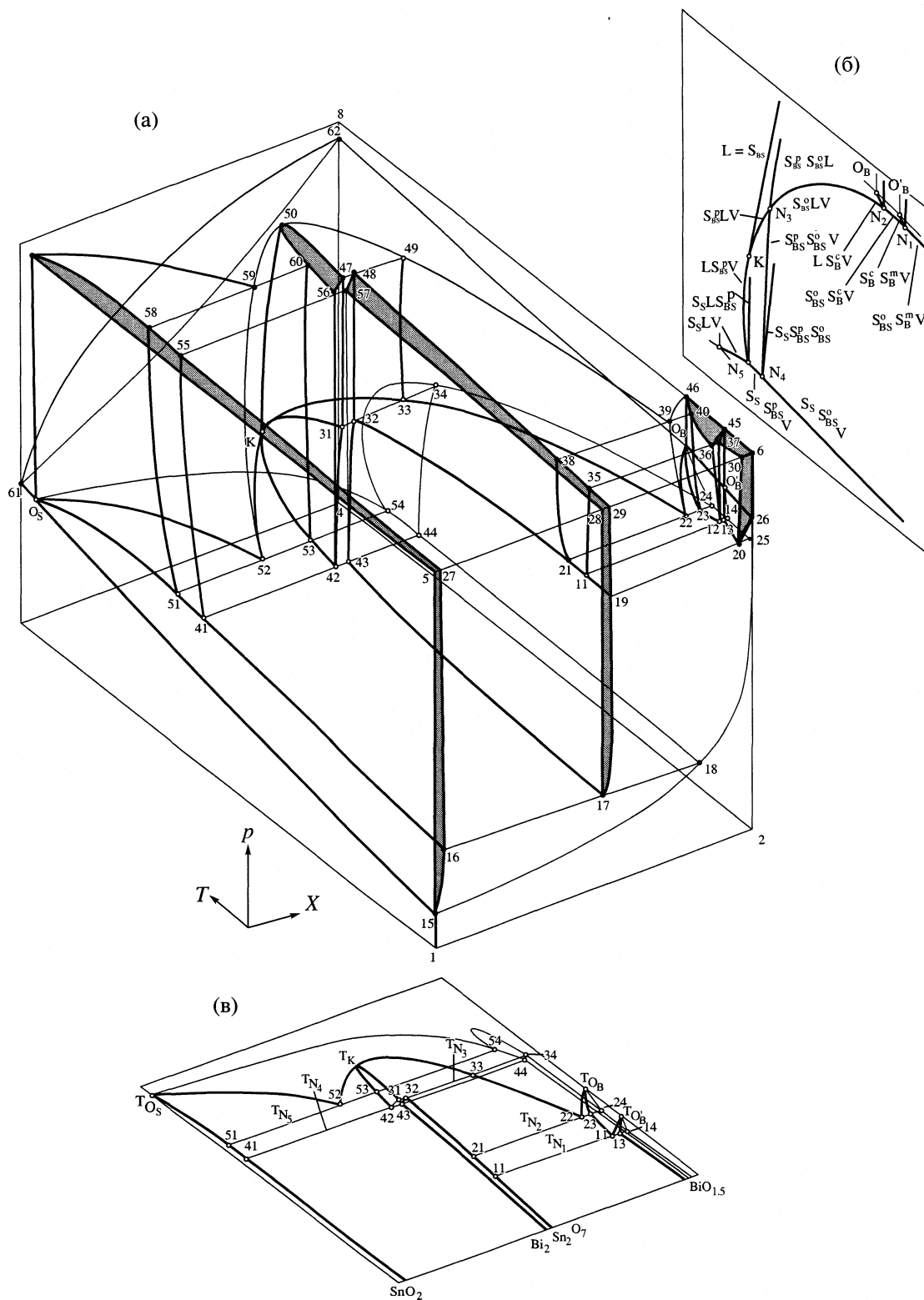


Рис. 2. Фазовая диаграмма p - T - x системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (а), p - T - (б) и T - x -проекции (в).

вия и непрерывности [12], создана непротиворечивая пространственная модель p - T - x -диаграммы (рис. 2).

Геометрическим образом фазы в (p, T, x) -пространстве бинарной системы (рис. 2а) является непрерывный гомогенный объем; поверхности двух

соседних гомогенных объемов представляют собой двухфазное равновесие; ребра трех гомогенных объемов, проецирующиеся на (p, T) -плоскости в одну линию, описывают изменение состава трех фаз в моновариантном состоянии; наконец вершины четырех объемов, проецирующиеся в одну точку на (p, T) -плоскости, являются составами четырех фаз в невариантном состоянии. На T - x -проекции p - T - x -фазовой диаграммы бинарной системы моновариантные трехфазные состояния описываются пучками из трех линий состава, а невариантные состояния – нодами, связывающими составы четырех фаз. На (p, T) -плоскости (рис. 2б) моновариантные двухфазные состояния для компонентов отличаются от моновариантных трехфазных состояний бинарной системы меньшей толщиной линий с указанием фазового состояния. На (T, x) -плоскости (рис. 2в), точки составов фаз в невариантных четырехфазных состояниях соединены нодами. Линии составов для трехфазных моновариантных состояний имеют разную толщину (наибольшая у линии солидуса, затем средняя линия ликвидуса и самая тонкая линия пара) и связывают точки невариантных составов с тройными точками компонентов. Более подробно диаграмма описана в [13].

Работа выполнена при частичной поддержке Гранта 168 шестого конкурса – экспертизы молодых ученых Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 2 / Под ред. Ф.Я. Галахова. Л.: Наука, 1986. С. 298.
2. Каргин Ю.Ф., Неляпина Н.И., Скориков В.М. // Физико-химические исследования равновесий в растворах. Ярославль: ЯГПИ им. К.Д. Ушинского, 1986. С. 81.
3. Shannon R.D., Beirlein J.D., Gillson J.L. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1980. V. 41. P. 117.
4. Roth R.S. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1956. V. 56. P. 17.
5. Levin E.M., Roth R.S. // J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A. 1964. V. 68. P. 197.
6. Vetter G., Queyroux F., Gilles J.-C. // Mater. Res. Bull. 1978. V. 13. P. 211.
7. Brisse F., Knop O. // Can. J. Chem. 1968. V. 46. P. 859.
8. Gattow G., Fricke H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1963. B. 324. S. 287.
9. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
10. Куреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. 536 с.
11. Асрян Н.А., Кольцова Т.Н., Алиханян А.С., Нипан Г.Д. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 11. С. 1351.
12. Аносов В.Я., Погодин С.А. Основные начала физико-химического анализа. М.–Л.: Изд. АН СССР, 1947. 876 с.
13. Асрян Н.А., Алиханян А.С., Нипан Г.Д. // Неорган. химия. 2003. В печати.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12.038.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КИСЛОТНОЙ ИОНИЗАЦИИ
ФЕНОЛОВ ГВЯЦИЛЬНОГО РЯДА В СИСТЕМЕ
ВОДА–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

© 2003 г. К. Г. Боголицын, Д. С. Косяков, Н. С. Горбова

Архангельский государственный технический университет

E-mail: fishim@agtu.ru

Поступила в редакцию 26.08.2002 г.

На основе данных по константам кислотной ионизации и растворимости ряда *n*-производных гваякола в системе вода–диметилсульфоксид определены величины энергии Гиббса переноса фенолов и соответствующих фенолят-анионов из воды в смешанный растворитель. Показано, что изменение сольватации фенолят-анионов оказывает определяющее влияние на кислотность фенолов гваяцильного ряда в смесях воды с апротонным растворителем.

В [1] спектрофотометрическим и потенциометрическим методами нами определены величины констант кислотной ионизации одиннадцати *n*-производных гваякола, моделирующих структурные фрагменты хвойного лигнина, в смешанных растворителях вода–диметилсульфоксид (ДМСО). На основе анализа зависимостей величин pK_a фенольных гидроксильных групп от свойств растворителя и *n*-заместителей в молекуле фенола высказано предположение о том, что значительное снижение кислотности таких соединений при переходе от воды к апротонному растворителю обусловлено прежде всего энергетической дестабилизацией соответствующих фенолят-анионов крайне слабо сольватируемых основными растворителями.

Корректное подтверждение такого вывода может быть получено на основе разделения брутто-эффекта сольватации, выражающегося в изменении pK_a , на отдельные составляющие, относящиеся к сольватации нейтральных молекул и их анионов. Цель настоящей работы – определение энергий Гиббса переноса фенолов и соответствующих фенолят-анионов из воды в смешанный растворитель и установление взаимосвязи этих параметров со строением молекулы фенола.

Растворимость исследуемых фенолов в смесях воды с ДМСО определена спектрофотометрическим методом. Анализу подвергали насыщенные растворы, полученные при температуре $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ и непрерывном перемешивании в течении 6 ч с последующим отделением осадка путем отстаивания и фильтрования. После разбавления водой записывали спектр поглощения в диапазоне от 40000 до 30000 cm^{-1} на спектрофотометре Specord-M40 в кварцевой кювете толщиной 1 см. Концентрацию полученного раствора рассчитывали по поглощению в максимуме длинноволновой полосы, соответствующей $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу в ароматическом ядре. Полученное значение пересчитывали в растворимость с использованием данных по молярным показателям поглощения соответствующих фенолов [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеризуя энергию Гиббса переноса молекул и ионов из воды в смешанный растворитель величинами единичных нулевых коэффициентов активности (γ_0) по Н.А. Измайлову [4], разность констант ионизации слабой кислоты HAn в растворителе *s* и воде можно представить уравнением

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемых соединений в экспериментах по определению растворимости использованы ванилин (“purum” Aldrich), ванилиновый спирт (“purum” Aldrich) и α -гваяцилпропанол (синтезирован по методике [2]) вследствие их ограниченной растворимости и принадлежности к различным основным типам структурных единиц лигнина.

$$\begin{aligned} \Delta pK_a &= pK_a(s) - pK_a(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= \lg \gamma_{0(\text{H}^+)} + \lg \frac{\gamma_{0(\text{An}^-)}}{\gamma_{0(\text{HAn})}}. \end{aligned} \quad (1)$$

Используя литературные данные по энергии переноса протона из воды в ее смеси с диметилсульфоксидом [5] нами рассчитаны величины

Таблица 1. Значения ΔpK_a и $\lg(\gamma_{0(Ap^-)}/\gamma_{0(HAp)})$ (в скобках) для фенолов в смешанном растворителе вода – ДМСО при концентрации ДМСО от 10 до 100 мас. %

Соединение	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Гваякол	0.30 (0.36)	0.54 (0.66)	0.84 (1.17)	1.19 (1.97)	1.64 (3.13)	2.21 (4.51)	2.98 (6.42)	4.05 (8.50)	5.65 (10.92)	8.33 (14.04)
Креозол	0.27 (0.33)	0.52 (0.64)	0.81 (1.14)	1.17 (1.95)	1.62 (3.11)	2.20 (4.60)	2.98 (6.42)	4.06 (8.51)	5.68 (10.95)	8.39 (14.10)
Ванилин	0.07 (0.13)	0.26 (0.38)	0.44 (0.77)	0.66 (1.44)	1.03 (2.52)	1.29 (3.69)	1.76 (5.20)	2.43 (6.88)	3.42 (8.69)	4.97 (10.68)
Ванилиновый спирт	0.34 (0.40)	0.57 (0.69)	0.85 (1.18)	1.19 (1.97)	1.62 (3.11)	2.17 (4.57)	2.90 (6.34)	3.92 (8.37)	5.40 (10.67)	8.00 (13.71)
Ванилиновая кислота	0.09 (0.15)	0.31 (0.43)	0.58 (0.91)	0.90 (1.68)	1.31 (2.80)	1.94 (4.24)	2.54 (5.98)	3.52 (7.97)	5.00 (10.27)	7.45 (13.16)
Ацетованилон	0.34 (0.40)	0.51 (0.63)	0.79 (1.03)	0.94 (1.72)	1.25 (2.74)	1.73 (4.03)	2.15 (5.59)	2.87 (7.32)	3.93 (9.20)	5.66 (11.37)
Эвгенол	0.25 (0.31)	0.54 (0.62)	0.83 (1.12)	1.19 (1.93)	1.64 (3.09)	2.22 (4.58)	3.00 (6.40)	4.08 (8.49)	5.71 (10.94)	8.30 (13.97)
Изоэвгенол	0.20 (0.26)	0.43 (0.55)	0.71 (1.04)	1.05 (1.83)	1.48 (2.97)	2.03 (4.43)	2.76 (6.20)	3.78 (8.23)	5.32 (10.59)	7.87 (13.58)
Пропиованилон	0.16 (0.22)	0.32 (0.44)	0.52 (0.85)	0.76 (1.54)	1.07 (2.56)	1.46 (3.86)	1.98 (5.42)	2.70 (7.15)	3.79 (9.06)	5.65 (11.36)
Феруловая кислота	0.14 (0.20)	0.34 (0.46)	0.59 (0.92)	0.89 (1.67)	1.26 (2.75)	1.84 (4.14)	2.38 (5.82)	3.27 (7.72)	4.62 (9.89)	6.71 (12.42)
α -гваяцилпропанол	0.35 (0.41)	0.59 (0.71)	0.87 (1.20)	1.22 (2.00)	1.65 (3.14)	2.20 (4.60)	2.95 (6.39)	3.98 (8.43)	5.54 (10.81)	8.13 (13.84)

$\lg(\gamma_{0(Ap^-)}/\gamma_{0(HAp)})$, характеризующие относительный вклад сольватации молекул фенолов и соответствующих фенолят-анионов в энергию Гиббса переноса системы из воды в смешанный растворитель (табл. 1). Значения $\lg(\gamma_{0(Ap^-)}/\gamma_{0(HAp)})$ для всех исследуемых фенолов положительны и, как правило, возрастают при переходе от воды к безводному ДМСО. Отсюда следует, что в смесях воды с диметилсульфоксидом, и, особенно в безводном ДМСО, молекулы этой группы фенолов сольватированы сильнее, чем соответствующие фенолят-анионы по сравнению с водным раствором, что подтверждает наши предположения о механизме

влияния апротонного растворителя на константы кислотной ионизации изучаемых фенолов [1].

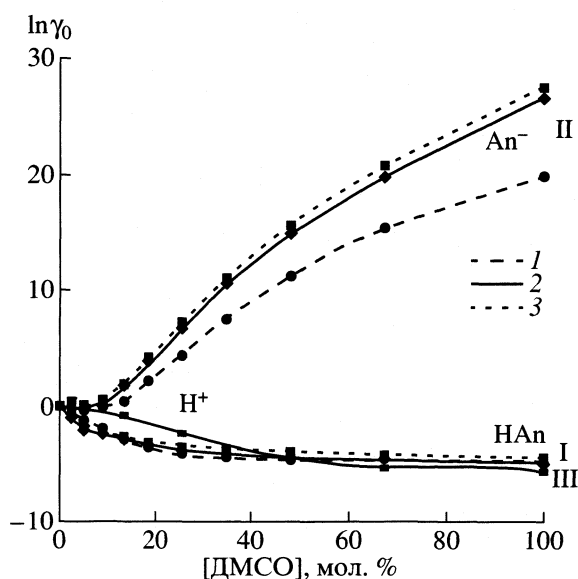
Полученный брутто-эффект сольватации разделен на составляющие путем измерения растворимости изучаемых фенолов (табл. 2) с последующим расчетом величины $\gamma_{0(HAp)}$ по методу Н.А. Измайлова как отношения растворимостей в воде и данном растворителе [6, 7].

Зависимости величин энергий переноса нейтральных молекул, фенолят-анионов и протона от состава растворителя представлены на рисунке. Приведенные данные доказывают, что изменение сольватации фенолят-анионов оказывает оп-

Таблица 2. Данные по растворимости (s , моль/л) фенолов в смешанном растворителе вода–ДМСО

[ДМСО], мас. %	s	γ_{HAn}	s	γ_{HAn}	s	γ_{HAn}
	Ванилин		Ванилиновый спирт		α -Гваяцилпропанол	
0	0.07	1.00	0.08	1.00	0.10	1.00
10	0.11	0.64	0.18	0.44	0.14	0.71
20	0.22	0.32	0.40	0.20	0.40	0.25
30	0.41	0.17	0.76	0.11	0.79	0.13
40	1.25	0.056	1.34	0.060	1.31	0.076
50	2.25	0.031	2.17	0.037	1.96	0.051
60	4.23	0.016	3.28	0.024	2.75	0.036
70	5.50	0.013	4.67	0.017	3.66	0.027
80	6.41	0.011	6.32	0.013	4.71	0.021
90	6.82	0.010	8.19	0.010	5.89	0.017
100	6.98	0.010	10.22	0.0078	7.20	0.014

ределяющее влияние на изменение кислотности фенолов гваяцильного ряда, так как энергетический эффект их пересольватации на порядок превышает аналогичный параметр для недиссоциированных молекул.



Значения энергий переноса нейтральной молекулы HAn (I), фенолят-аниона An (II) ванилина (1), ванилинового спирта (2), α -гваяцилпропанола (3) и протона H⁺ (III) из воды в смешанный растворитель вода–ДМСО.

Как и предполагалось, в исследуемом ряду фенолов анион ванилина, обладающий минимальной электронной плотностью на реакционном центре вследствие эффективной ее делокализации за счет сильного отрицательного индуктивного эффекта карбонильной группы характеризуется наименьшим снижением величины химического потенциала при переходе от воды к апротонному растворителю. В противоположность анионам, с повышением содержания органического соразтворителя в смеси для молекул слабых кислот, как и протонов, характерно снижение энергии Гиббса переноса анионов, наблюдается при концентрации ДМСО, равной ~30 мол. %, что соответствует образованию прочных ассоциатов, состоящих из двух молекул воды и одной молекулы апротонного растворителя [9]. По-видимому, с энтропийным фактором связано и наличие минимума на кривых для анионов при концентрациях ДМСО от 5 до 10 мол. %, т.е. снижение химического потенциала аниона обусловлено его разрушающим действием на структуру растворителя.

Нелинейность зависимостей, представленных на рисунке, может быть объяснена структурными особенностями смешанного растворителя. Так, перегиб кривых, характеризующих энергию Гиббса переноса анионов, наблюдается при концентрации ДМСО, равной ~30 мол. %, что соответствует образованию прочных ассоциатов, состоящих из двух молекул воды и одной молекулы апротонного растворителя [9]. По-видимому, с энтропийным фактором связано и наличие минимума на кривых для анионов при концентрациях ДМСО от 5 до 10 мол. %, т.е. снижение химического потенциала аниона обусловлено его разрушающим действием на структуру растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Архангельской области (код проекта № 02-03-97502).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Горбова Н.С., Косяков Д.С. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 3. С. 486.
2. Закис Г.Ф. Синтез модельных соединений лигнина. Рига: Зинатне, 1980. 288 с.
3. Боголицын К.Г., Боховкин И.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 31. Вып. 2. С. 283.
4. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
5. Измайлов Н.А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. № 6. С. 1364.
6. Измайлов Н.А. Избранные труды. Киев: Наукова думка, 1967. 460 с.
7. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
8. Krygowski T.M., Wrona P.K., Zielkowska U., Reichardt C. // Tetrahedron. 1985. V. 41. № 20. P. 4519.
9. Martin D., Weise A., Niclas H.-J. // Angew. Chem. Internat. Edit. 1967. V. 6. № 4. P. 318.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АМОРФИЗАЦИЯ РАСПЛАВА Ni–P

© 2003 г. А. И. Зайцев*, **, Н. Е. Зайцева*, Ю. П. Алексеева**, С. Ф. Дунаев**

*Институт металлофизики и функциональных материалов им. Г.В. Курдюмова Центрального научно-исследовательского института черной металлургии им. И.П. Бардина, Москва

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

Поступила в редакцию 25.10.2002 г.

Методом кнудсеновской масс-спектрометрии исследованы состав пара и термодинамические свойства жидких сплавов Ni–P в интервале составов 2.7–32.0 ат. % P и диапазоне температур от 1270 до 1884 К. Расчет активностей компонентов расплава Ni–P выполнен несколькими независимыми методами. В результате получен большой массив данных, насчитывающий более 450 значений активностей компонентов при разных составах и/или температурах. Установлено, что термодинамическое поведение расплава Ni–P подчиняется закономерностям идеальных ассоциированных растворов и в нем присутствуют группировки NiP, Ni₂P, Ni₃P и Ni₄P. Точность и достоверность полученных термодинамических величин и адекватность модельного описания доказаны расчетом фазовых равновесий в системе Ni–P. Произведен анализ термодинамических и кинетических факторов, влияющих на аморфизацию сплавов никеля с фосфором. Показано, что представления об ассоциации позволяют количественно описать поведение термодинамических и кинетических (вязкость) свойств расплава Ni–P вплоть до температуры их превращения в стеклообразное состояние. Установлено, что интервал аморфизации совпадает с концентрационным диапазоном доминирования ассоциативных комплексов с большой отрицательной энтропией образования.

Сведения о термодинамических свойствах расплава никель–фосфор представляют исключительный интерес как с практической, так и с теоретической точек зрения. Они составляют фундаментальную научную базу для разработки целого ряда металлических материалов, в том числе с аморфной и нанокристаллической структурами, создания новых технологий производства и рафинирования стали и сплавов, переработки вторичных ресурсов. Термодинамические исследования необходимы для понимания природы химической связи в системах с интенсивным взаимодействием между компонентами, установления ключевых параметров и количественных критериев склонности металлических сплавов к аморфизации. Однако, до настоящего времени они ограничены лишь сведениями [1] об активности фосфора на линии ликвидуса со стороны никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В предлагаемой работе методом кнудсеновской масс-спектрометрии исследованы состав пара и термодинамические свойства жидких сплавов Ni–P в интервале составов от 2.7 до 32.0 ат. % P и диапазоне температур от 1270 до 1884 К. Составы сплавов и температуры исследования выбраны таким образом, чтобы максимально широко охватить температурно-концентрационную область стабильности расплава Ni–P, не превысив при

этом верхний предел применимости эффузионной методики по давлению.

Парциальные давления компонентов насыщенного пара измеряли с помощью сдвоенных ячеек Кнудсена, изготовленных из молибдена, тантала или ниобия. Для предотвращения взаимодействия исследуемых сплавов и эталона с материалом эффузионных ячеек на их внутреннюю поверхность плазменным способом напыляли оксид циркония, оксид алюминия или диборид титана. Влияние материала ячейки на состав пара и величины парциальных давлений компонентов не наблюдалось. В качестве вещества сравнения использовали железо сверхвысокой степени чистоты (содержание примесей на уровне 10⁻⁶ %) или титан чистотой 99.9%. Во всех случаях для температурных зависимостей ионных токов (давлений пара) Fe или Ti получали воспроизводимые результаты, которые хорошо согласовывались с данными [2], банка термодинамических величин ИВТАНТЕРМО [3], а также с результатами дополнительно проведенных измерений давлений пара указанных элементов. В расчетах использовали сведения о величинах давления пара Fe, Ti из указанных источников. Сплавы синтезировали из никеля (99.9%) и красного фосфора (99.995%) в вакуумированных кварцевых ампулах. Методики приготовления образцов и проведения экспериментов были аналогичны описанным ранее [4–6]. Несмотря на относительно высокую устойчи-

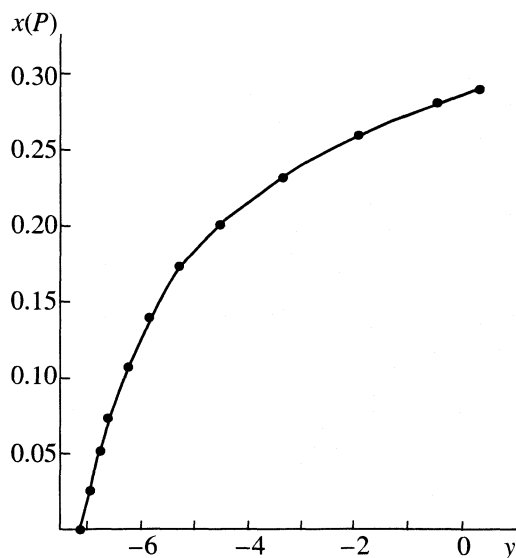


Рис. 1. Зависимость $x(P)$ от $y = \ln\{I(P^+)/I(Ni^+)\} + \ln\{x(Ni)/x(P)\}$ при 1823 К.

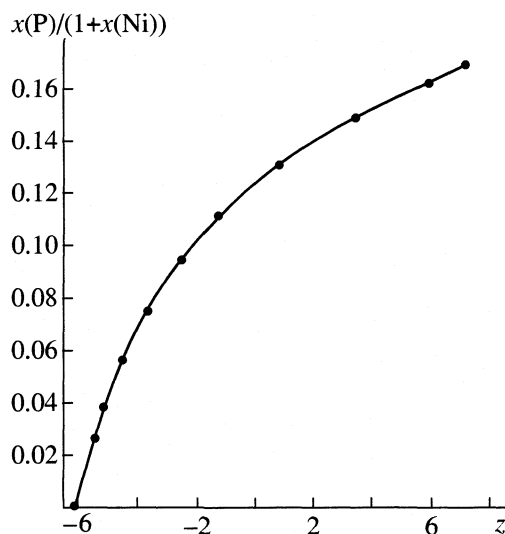


Рис. 2. Зависимость $x(P)/(1+x(Ni))$ от $z = \ln\{I(P_2^+)/I(Ni^+)\} + \ln\{x(Ni)/x^2(P)\}$ при 1823 К.

вость сплавов никеля с фосфором к гидролизу, все операции с ними производили в боксе, в защитной атмосфере сухого аргона или азота. Всего изучено 14 составов с содержанием фосфора 2.7, 5.2, 7.4, 10.7, 14.0, 17.3, 20.1, 23.2, 26.0, 28.1, 29.0, 29.3, 30.9 и 32.0 ат. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В масс-спектрах насыщенного пара над сплавами Ni-P зарегистрированы ионы P_2^+ , P^+ , Ni^+ , которые образуются при ионизации димерных и мономерных молекул фосфора и атомов никеля. Расшифровка линий масс-спектров, выполненная в соответствии с результатами [5, 6], показала, что соотношение концентраций молекул P_2 и P в паре изменяется при изменении состава сплавов и температуры исследования. При высоких температурах и низких концентрациях фосфора в паре преобладают мономерные молекулы фосфора, в то же время при понижении температуры и увеличении содержания фосфора молекулы P_2 становятся основным компонентом пара. В большей части исследованного температурно-концентрационного интервала удалось одновременно установить парциальные давления всех трех компонентов насыщенного пара Ni, P_2 и P. Их величины вычисляли по общепринятым [7] уравнениям метода кнудсеновской масс-спектрометрии с использованием атомных сечений ионизации из [8].

Активности компонентов расплава Ni-P вычисляли несколькими независимыми способами. При расчете по непосредственно измеренным величинам парциальных давлений паров Ni, P_2 , P использовали данные о давлении пара металличе-

го никеля и энергиях Гиббса фазовых превращений фосфора из [9–11]. Недостаток такого метода расчета связан с необходимостью использования сведений о сечениях ионизации газообразных молекул. Измерение над всеми исследованными сплавами интенсивностей ионных токов обоих компонентов позволило рассчитать активности никеля по уравнению Гиббса–Дюгема без их привлечения, используя выражения [12]

$$\ln \gamma(Ni) = - \int_{x(Ni)=1}^{x(Ni)=x(Ni)} x(P) \times d[\ln\{I(P^+)/I(Ni^+)\} + \ln\{x(Ni)/x(P)\}], \quad (1)$$

$$\ln \gamma(Ni) = - \int_{x(Ni)=1}^{x(Ni)=x(Ni)} [x(P)/(1+x(Ni))] \times d[\ln\{I(P_2^+)/I(Ni^+)\} + \ln\{x(Ni)/x^2(P)\}]. \quad (2)$$

Примеры вычислений по (1), (2) при 1823 К представлены на рис. 1, 2. Интегрирование проводили аналитически. Для этого функции $x(P)$ от $[\ln\{I(P^+)/I(Ni^+)\} + \ln\{x(Ni)/x(P)\}]$ и $[x(P)/(1+x(Ni))]$ от $[\ln\{I(P_2^+)/I(Ni^+)\} + \ln\{x(Ni)/x^2(P)\}]$ описывали полиномами, оптимальная степень которых оказалась в обоих случаях равной пяти. Результаты вычислений представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1, величины активностей никеля и фосфора, найденные разными способами, совпадают в пределах экспериментальной погрешности их определения (2–3%). Экстраполяция зависимостей $x(P)$ от $[\ln\{I(P^+)/I(Ni^+)\} + \ln\{x(Ni)/x(P)\}]$ и $[x(P)/(1+x(Ni))]$ от $[\ln\{I(P_2^+)/I(Ni^+)\} + \ln\{x(Ni)/x^2(P)\}]$ к условиям

Таблица 1. Активности никеля и фосфора в расплаве Ni–P, найденные разными способами (1823 К, стандартное состояние: чистые жидкие компоненты)

$x(\text{P})$	$a(\text{P})$ I	$a(\text{Ni})$ I	$a(\text{P})$ II	$a(\text{Ni})$ III	$a(\text{Ni})$ IV	$a(\text{Ni})$ V	$a(\text{P})$ V
0.027	5.32×10^{-7}	0.963		0.971		0.971	5.26×10^{-7}
0.052	1.19×10^{-6}	0.934	1.22×10^{-6}	0.939	0.939	0.939	1.20×10^{-6}
0.074	2.01×10^{-6}	0.915	1.99×10^{-6}	0.907	0.907	0.907	2.02×10^{-6}
0.107	3.99×10^{-6}	0.840	3.92×10^{-6}	0.849	0.849	0.849	3.94×10^{-6}
0.140	7.47×10^{-6}	0.768	7.61×10^{-6}	0.776	0.775	0.774	7.55×10^{-6}
0.173	1.51×10^{-5}	0.686	1.58×10^{-5}	0.680	0.678	0.678	1.54×10^{-5}
0.201	3.25×10^{-5}	0.579	3.16×10^{-5}	0.572	0.573	0.573	3.20×10^{-5}
0.232	9.12×10^{-5}	0.424	9.08×10^{-5}	0.425	0.428	0.430	9.01×10^{-5}
0.260	3.05×10^{-4}	0.282	3.14×10^{-4}	0.289	0.286	0.286	3.11×10^{-4}
0.281	9.63×10^{-4}	0.191	9.82×10^{-4}	0.189	0.187	0.188	9.71×10^{-4}
0.290	1.68×10^{-3}	0.149	1.63×10^{-3}	0.151	0.152	0.151	1.66×10^{-3}

Обозначения: I – расчет по непосредственно измеренным парциальным давлениям Ni и P, II – расчет по измеренному парциальному давлению P₂, III и IV – по уравнениям (1) и (2) соответственно, V – по предложенной модели.

$x(\text{P}) = 0$ и $[x(\text{P})/(1 + x(\text{Ni}))] = 0$ позволяет найти предельный коэффициент активности фосфора в жидком никеле $\gamma^\infty(\text{P})$. Для 1823 К найдены следующие значения $\gamma^\infty(\text{P}) = 1.64 \times 10^{-5}$ и 1.67×10^{-5} соответственно.

В результате выполненных экспериментов и расчетов получен представительный массив данных, насчитывающий более четырехсот пятидесяти значений активностей компонентов при разных составах и/или температурах. Часть результатов представлена в табл. 1 и 2. Необходимо отметить, что они получены в разных экспериментальных условиях (материал эффузионной ячейки, отношение площадей испарения и эффузионного отверстия). Последнее подтверждает наличие равновесия в эффузионной ячейке при проведении опытов.

Модельное описание термодинамических свойств расплава Ni–P. Расплав никеля с фосфором характеризуется значительными отрицательными отклонениями активностей компонентов от закона Рауля (табл. 1, 2), что свидетельствует об их интенсивном взаимодействии. В кристаллическом состоянии системы Ni–P образуется целый ряд промежуточных фаз (рис. 3). При быстром охлаждении жидкие сплавы на основе никеля переходят в стеклообразное состояние [13]. Выводы [14, 15] однозначно показывают, что как предрасположенность расплава к превращению в аморфное состояние, так и другие отмеченные выше особенности непосредственно связаны с протеканием процессов ассоциации. В химической связи между компонентами жидких смесей фосфора с

переходными металлами преобладает ковалентный вклад, а для их структурных составляющих наиболее вероятными являются следующие формы: Me, P, MeP, Me₂P, Me₃P [6, 16]. Таким образом, есть основания полагать, что термодинамическое поведение расплава Ni–P должно подчиняться закономерностям идеальных ассоциированных растворов и в нем присутствуют группировки NiP, Ni₂P, Ni₃P. Энергия Гиббса образования такого раствора выражается следующим образом:

$$\Delta_f G = \sum n(i) \Delta_f G(i) + RT \{ n(\text{Ni}_1) \ln x(\text{Ni}_1) + n(\text{P}_1) \ln x(\text{P}_1) + \sum n(i) \ln x(i) \}, \quad (3)$$

где $i = \text{Ni}_3\text{P}, \text{Ni}_2\text{P}$ и NiP ; $\Delta_f G(i) = -RT \ln K(i) = \Delta_f H(i) - T \Delta_f S(i)$ – энергия Гиббса образования одного моля ассоциативного комплекса вида i , $K(i)$ – константа равновесия соответствующей реакции образования группировок вида i ; $n(i)$, $x(i)$, $n(\text{Ni}_1)$, $n(\text{P}_1)$, $x(\text{Ni}_1)$, $x(\text{P}_1)$ – количества молей и мольные доли компонентов ассоциированного раствора. Если учесть связь между мольными долями никеля и фосфора в исходном расплаве и концентрациями компонентов ассоциированного раствора, можно получить систему уравнений, позволяющую последовательно рассчитывать активности Ni и P по известным параметрам образования ассоциативных комплексов.

В соответствии с выводами [17] параметры модели находили путем применения оптимизационной процедуры ко всему массиву данных по активностям компонентов. Минимизировали сумму квадратов невязок между рассчитанными и экс-

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

$x(\text{P})$	T, K	$a(\text{Ni})$		$a(\text{P})$	
		I	II	I	II
0.027	1780	0.964	0.971	3.81×10^{-7}	3.77×10^{-7}
0.027	1884	0.975	0.9718	8.14×10^{-7}	8.20×10^{-7}
0.052	1753	0.942	0.939	6.85×10^{-7}	6.92×10^{-7}
0.052	1876	0.938	0.939	1.77×10^{-6}	1.76×10^{-6}
0.074	1727	0.911	0.907	9.54×10^{-7}	9.43×10^{-7}
0.074	1880	0.915	0.907	3.05×10^{-7}	3.05×10^{-7}
0.107	1694	0.839	0.847	1.38×10^{-6}	1.40×10^{-6}
0.107	1873	0.845	0.849	5.59×10^{-6}	5.64×10^{-6}
0.140	1662	0.770	0.770	2.08×10^{-6}	2.06×10^{-6}
0.140	1879	0.784	0.776	1.11×10^{-5}	1.12×10^{-5}
0.173	1589	0.657	0.664	2.29×10^{-6}	2.26×10^{-6}
0.173	1704	0.680	0.671	6.34×10^{-6}	6.27×10^{-6}
0.201	1273	0.499	0.506	–	1.26×10^{-7}
0.201	1624	0.547	0.552	7.03×10^{-6}	7.09×10^{-6}
0.232	1301	0.319	0.314	–	1.08×10^{-6}
0.232	1595	0.382	0.387	1.95×10^{-5}	1.92×10^{-5}
0.260	1398	0.173	0.173	2.53×10^{-5}	2.56×10^{-5}
0.260	1874	0.294	0.297	3.89×10^{-4}	3.94×10^{-4}
0.281	1442	0.101	0.0998	1.90×10^{-4}	1.89×10^{-4}
0.281	1869	0.197	0.197	1.17×10^{-3}	1.15×10^{-3}
0.290	1444	0.0752	0.0745	4.00×10^{-4}	4.01×10^{-4}
0.290	1708	0.127	0.128	1.10×10^{-3}	1.12×10^{-3}
0.293	1440	0.0670	0.0665	5.13×10^{-4}	5.07×10^{-4}
0.293	1753	0.127	0.127	1.61×10^{-3}	1.59×10^{-3}
0.309	1407	0.0328	0.0332	1.77×10^{-3}	1.79×10^{-3}
0.309	1561	0.0531	0.0523	2.78×10^{-3}	2.81×10^{-3}
0.320	1379	0.0191	0.0192	4.39×10^{-3}	4.41×10^{-3}
0.320	1403	0.0208	0.0210	4.64×10^{-3}	4.67×10^{-3}

периментальными величинами активности Ni, P путем варьирования параметров реакций образования ассоциативных комплексов. Вычисления показали, что устойчивыми в расплаве Ni-P, кроме отмеченных выше, являются также группировки Ni₄P. Последнее обстоятельство хорошо согласуется с общей закономерностью изменения химической связи в рядах фосфидов и силицидов 3d-элементов, которая сводится к постепенному смещению плотности электронного заряда к металлу по мере заполнения 3d-уровня [18]. Термодинамические функции реакций комплексообразования представлены в табл. 3. Они позволяют описать опытные данные по активностям с точностью не хуже экспериментальной (2–3%) (табл. 2).

В табл. 3 для сравнения представлены также характеристики реакций ассоциации в расплаве Fe-P [6]. Видно, что фосфор взаимодействует с никелем интенсивнее, чем с железом.

Сопоставление с литературными данными. К настоящему времени методом электродвижущих сил с твердым электролитом определены только величины парциального давления P₂ над жидкими сплавами Ni-P, находящимися в равновесии с никелем [1]. В табл. 4 они сопоставлены с данными настоящего исследования. Видно согласие результатов, как по положению линии ликвидуса, так и по $p(\text{P}_2)$.

Термодинамика разбавленных растворов фосфора в никеле. Для металлургии большое значе-

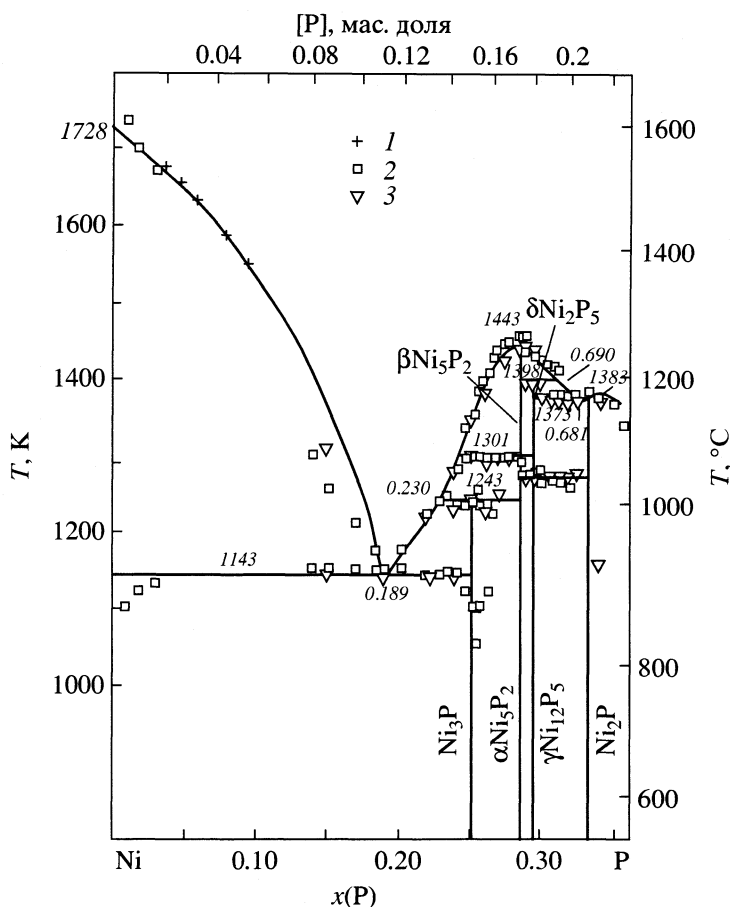


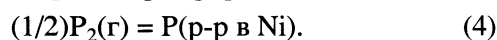
Рис. 3. Диаграмма состояния системы Ni–P. Линии – результаты расчета, точки – экспериментальные данные: 1 – [1], 2 – [23], 3 – [24].

ние имеет описание термодинамических свойств разбавленных растворов на основе никеля. Современный подход к расчетам металлургических равновесий базируется на рассмотрении реакций растворения элементов в жидком никеле. Для определения термодинамических характеристик последних, ключевое значение имеет предельный коэффициент активности γ^∞ элемента в расплавах Ni. Предложенное модельное описание тер-

Таблица 3. Термодинамические функции образования ассоциативных группировок Me_xP ($\Delta_f H$, Дж/моль; $\Delta_f S$, Дж/(моль К))

x	$-\Delta_f H$	$-\Delta_f S$	$-\Delta_f H$	$-\Delta_f S$
	Расплав Ni–P		Расплав Fe–P [3]	
1	82800	7.9	81025	1.4
2	163200	9.6	145990	15.6
3	223300	33.6	207390	53.5
4	279500	95.0	–	–

модинамических свойств жидкой фазы системы Ni–P позволяет определить $\gamma^\infty(P)$ при любой температуре. Величина $\gamma^\infty(P) = 7.75 \times 10^{-6}$ и 2.5×10^{-5} [1] для 1728 К и 1.66×10^{-6} – для 1823 К. Полученное нами значение $\gamma^\infty(P)$ несколько отличается от величины, установленной в [1]. Отмеченное расхождение, по всей видимости, связано с тем обстоятельством, что для определения $\gamma^\infty(P)$ авторам [1] потребовалась экстраполяция полученных результатов на значительный температурно-концентрационный интервал (см. табл. 1). Найденное по модели для 1823 К значение $\gamma^\infty(P)$ (см. выше) оказалось средним по сравнению с величинами, установленными при экстраполяции зависимостей (1) и (2). Поэтому установленные на основании модельного описания сведения о величине $\gamma^\infty(P)$ и данные [9, 10] использовали для расчета энергии Гиббса реакции растворения фосфора в жидком никеле



Для 1823 К получено следующее выражение:

$$\Delta_r G, \text{ Дж/моль} = -267995 + 40.49T. \quad (5)$$

Фазовые равновесия. На основании установленных в предлагаемом исследовании термодинамиче-

ских данных и модельного описания концентрационных и температурных зависимостей термодинамических функций расплава, а также найденных ранее [19] термодинамических свойств фосфидов никеля, рассчитаны фазовые равновесия в системе Ni-P. Вычисления проводили в соответствии с фундаментальными законами термодинамики путем решения систем уравнений, выражающих равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах. Процедура соответствовала общепринятой [20, 21]. Рассматривали все возможные сочетания фаз системы Ni-P. Комбинацию фаз с минимальной энергией Гиббса считали равновесной, и ее характеристики (природу и количества сосуществующих фаз) использовали для построения диаграммы состояния. Прочие сочетания фаз считали метастабильными и в расчете не учитывали. Величины энергий Гиббса фазовых превращений никеля и фосфора были заимствованы из [10]. В соответствии с данными [22] существованием твердых растворов фосфора в никеле пренебрегали. Результаты расчета представлены на рис. 3 совместно с экспериментальными данными [1, 23, 24] и сопоставлены с рекомендациями [22] в табл. 6. Из рис. 3, табл. 5 видно хорошее согласие расчета с независимыми данными, полученными методами физико-химического анализа. Следует отметить, что авторы [25], согласовывая сведения о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе Ni-P, предпочтение отдавали данным о диаграмме состояния. Однако, полученное в [25] описание фазовых равновесий оказалось не лучше, чем в настоящем исследовании. Например, температуры эвтектического превращения $L \leftrightarrow \delta\text{Ni}_{12}\text{P}_5 + \text{Ni}_2\text{P}$ и плавления Ni_2P , установленные в [25], отличаются на 5 и 4 К соответственно от рекомендаций [22] и экспериментальных данных [24], которые практически совпадают с результатами настоящего расчета.

Превращение расплава Ni-P в аморфное состояние. В легко аморфизирующихся веществах теплоемкость переохлажденной жидкости, $C_p(\text{ж})$, значительно больше теплоемкости равновесных кристаллов, $C_p(\text{кр})$ и, как следствие, при понижении температуры энтропия переохлажденной жидкости уменьшается значительно быстрее, чем энтропия кристаллов [26]. Поскольку в точке плавления энтропия кристаллов ниже энтропии жидкости, то при некоторой достаточно низкой температуре T_K энтропии вещества в двух рассматриваемых состояниях должны стать равными. Как показал Козман [26], жидкость превращается в стекло при температуре стеклования T_g , которая несколько выше T_K . Последняя по существу является нижним пределом T_g . Таким образом, при T_g энтропия жидкости (стекла) выше энтропии кристаллов. Для силикатных и алюмосиликатных стекол это различие составляет 4–17 Дж/(моль К)

Таблица 4. Величины парциального давления P_2 и координаты линии равновесия жидких сплавов Ni-P с никелем по данным настоящего исследования и [1] (данные приведены в скобках)

T, K	$x(\text{Ni})$	$p(P_2) \times 10^7, \text{Па}$
1679	0.968 (0.963)	1.62
1663	0.959	2.094 (1.21)
1659	0.957 (0.953)	2.18
1651	0.953	2.33 (1.53)
1634	0.944 (0.942)	2.47
1623	0.938	2.47 (2.05)
1612	0.933	2.40 (2.72)
1592	0.9238	2.17 (2.37)
1590	0.923 (0.923)	2.14
1579	0.918	1.97 (1.72)
1557	0.909	1.60 (1.30)
1552	0.907 (0.906)	1.52
1537	0.901	1.27 (1.19)
1518	0.894	0.985 (0.921)
1498	0.887	0.733 (0.987)
1477	0.881	0.519 (0.749)

Таблица 5. Координаты особых точек диаграммы состояния системы Ni-P

Равновесие	T, K	$x(\text{Ni})$	T, K [22]	$x(\text{Ni})$ [22]
$L \rightarrow (\text{Ni}) + \text{Ni}_3\text{P}$	1143	0.811	1143	0.81
$\text{Ni}_3\text{P} \rightarrow L + \alpha\text{Ni}_3\text{P}_2$	1243	0.770	1243	0.765
$L \rightarrow \beta\text{Ni}_3\text{P}_2$	1443	0.714	1443	0.714
$\alpha\text{Ni}_3\text{P}_2 \rightarrow \beta\text{Ni}_3\text{P}_2$	1301		1298	
$\beta\text{Ni}_3\text{P}_2 + L \rightarrow \delta\text{Ni}_{12}\text{P}_5$	1398	0.690	1398	
$\delta\text{Ni}_{12}\text{P}_5 \rightarrow \gamma\text{Ni}_{12}\text{P}_5$	1271		1273	
$L \rightarrow \delta\text{Ni}_{12}\text{P}_5 + \text{Ni}_2\text{P}$	1373	0.681	1373	0.69
$L \rightarrow \text{Ni}_2\text{P}$	1383		1383	

и практически совпадает с остаточной энтропией стекла при 0 К [27–29]. Для металлических аморфных сплавов величина остаточной энтропии достоверно не установлена.

Для рассмотрения относительной стабильности жидкости, стекла и кристаллов воспользуемся уравнением для энергии Гиббса плавления как функции температуры

$$\Delta_m G = \Delta_m H + \int_T^{T_m} \Delta C_p dT - T \left(\Delta_m S + \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT \right), \quad (6)$$

где $\Delta_m S$ и $\Delta_m H$ – энтропия и энтальпия плавления при T_m , $\Delta C_p = C_p(\text{ж}) - C_p(\text{кр})$. Видно, что разность

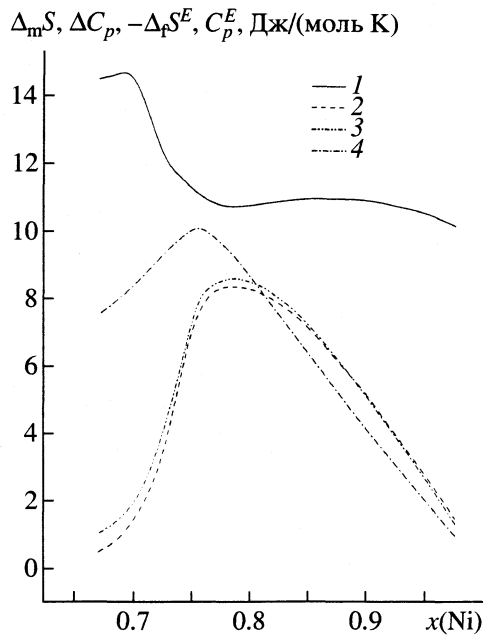


Рис. 4. Энтропия плавления $\Delta_m S$ (1), разница между теплоемкостями сплавов Ni-P в жидком и кристаллическом состояниях ΔC_p (2), избыточные теплоемкость C_p^E (3) и энтропия $\Delta_p S^E$ (4) расплава Ni-P при 1143 К.

между энергиями Гиббса жидкости и кристалла уменьшается при уменьшении $\Delta_m S$ и увеличении ΔC_p . Это, очевидно, приводит к приближению температуры стеклования к T_m и возрастанию термодинамической стабильности переохлажденной жидкости и соответственно стекла по отношению к кристаллу.

Ключевым свойством, определяющим кинетику превращения жидкости в аморфное состояние, является вязкость расплава [29, 30]. Она связана с кооперативным изменением структуры при массопереносе и, следовательно, с конфигурационной энтропией, S^{conf} [29, 30]. Вероятность кооперативного перераспределения частиц жидкости связана с величиной S^{conf} соотношением [31]

$$w(T) = A \exp(-B/TS^{\text{conf}}), \quad (7)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, а B – константа, пропорциональная энергии Гиббса барьера между различными конфигурационными состояниями. Вязкость пропорциональна времени релаксации, которое, в свою очередь, обратно пропорционально $w(T)$. Следовательно, для вязкости справедливо уравнение

$$\ln(\eta) = A_e + B_e/(TS^{\text{conf}}), \quad (8)$$

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

$$S^{\text{conf}}(T) = S^{\text{conf}}(T_g) + \int_{T_g}^T (C_p^{\text{conf}}/T) dT, \quad (9)$$

где C_p^{conf} – конфигурационная теплоемкость, а $S^{\text{conf}}(T_g)$ – конфигурационная энтропия жидкости в точке стеклования T_g . Теплоемкости вещества в кристаллическом и стеклообразном состояниях весьма близки [27–29]. Поэтому $S^{\text{conf}}(T_g)$ можно представить как разность между энтропиями переохлажденной жидкости и кристаллов при T_g , величину конфигурационной теплоемкости – как разность между теплоемкостями жидкости и кристаллов, т.е. величиной ΔC_p .

Как следует из (8), (9) зависимость вязкости от температуры не является аррениусовской. С кинетической точки зрения превращению жидкости в стекло способствует как высокая вязкость расплава, так и в большей степени ее быстрый рост при переохлаждении [32, 33]. Согласно (8), (9) это имеет место при больших значениях конфигурационной теплоемкости и малых величинах конфигурационной энтропии при T_g , т.е. при больших ΔC_p и малых $\Delta_m S$. Таким образом, и кинетические, и термодинамические стимулы аморфизации возрастают при уменьшении $\Delta_m S$ и увеличении ΔC_p .

На рис. 4 приведены рассчитанные с привлечением данных о термодинамических свойствах Ni, P [10], термодинамических функций образования фосфидов никеля из немагнитного fcc-Ni и ред V-P [19] величины $\Delta_m S$, ΔC_p , а также избыточной по отношению к аддитивной сумме C_p жидких компонентов теплоемкости C_p^E и избыточной по сравнению с идеальным раствором энтропии образования $\Delta_p S^E$ расплава для минимальной температуры стабильности жидкости Ni-P (1143 К) в исследованном диапазоне составов (рис. 3).

Выделения магнитного вклада в термодинамические свойства fcc-Ni базировалось на подходе и данных, представленных в [10]. Расплав Ni-P характеризуется большими величинами C_p^E и отрицательными во всем концентрационном интервале значениями $\Delta_p S^E$. Энтропия плавления слабо изменяется с составом, тогда как концентрационные функции ΔC_p и C_p^E имеют экстремум. Их значения совпадают (рис. 4). Последнее свидетельствует о том, что практически вся разница между теплоемкостями жидкости и кристаллов обусловлена избыточной теплоемкостью расплава. Из анализа рис. 4, следует, что наибольшую стеклообразующую способность должны иметь сплавы в диапа-

зоне составов от 15 до 25 ат. % P, где наблюдается максимум концентрационной функции ΔC_p .

Согласно современным представлениям [13, 14, 34–37] стеклообразующая способность расплавов напрямую связана с направленным ковалентным взаимодействием между компонентами или, другими словами, с процессами ассоциации, которые приводят к возникновению химического ближнего порядка в жидкости. Поэтому важно выяснить влияние характеристик реакций ассоциации на энтропию и теплоемкость расплава, а следовательно и $\Delta_m S$, ΔC_p . Согласно (3) вклад в энтропию состоит из двух термов: первого связанного с образованием ассоциативных группировок и второго – со смешением компонентов ассоциированного раствора. Образование комплексов сопровождается, как правило, большими отрицательными энтропиями [35], абсолютные величины которых возрастают с увеличением числа частиц в ассоциате (см. табл. 3). Наоборот, конфигурационный вклад всегда положителен. Понижение температуры расплава приводит к росту абсолютной величины первого вклада и падению второго. В результате энтропия образования раствора уменьшается. При температурах, близких к ликвидусу, как правило, преобладает первый вклад, причем из-за сокращения числа частиц в растворе уменьшение энтропии тем больше, чем сложнее брутто-формула ассоциата. Его доминирующая роль и обуславливает уменьшение величины $\Delta_m S$.

При условии независимости энтальпий реакций ассоциации от температуры для избыточной теплоемкости ассоциированного раствора справедливо уравнение

$$C_p^E = \sum \Delta_f H(A_i B_j) dn(A_i B_j) / dT, \quad (10)$$

где суммирование ведется по всем типам ассоциированных комплексов. Производные $dn(A_i B_j) / dT$ можно раскрыть, воспользовавшись выражениями для констант равновесия реакций ассоциации и уравнениями материального баланса, которые связывают количества молей исходных компонентов и компонентов ассоциированного раствора. Однако, уже для случая двух ассоциативных реакций получаются довольно громоздкие аналитические выражения. Поэтому с целью наглядности ограничимся раствором с одной ассоциативной реакцией. Это упрощение позволяет преобразовать (10) к виду

$$C_p^E = [\Delta_f H(A_i B_j)]^2 / \{ RT^2 [1/x(A_i B_j) + i^2/x(A_1) + j^2/x(B_1)] \}, \quad (11)$$

из которого видно, что величина C_p^E всегда положительна. Таким образом, протекание процессов ассоциации приводит к увеличению теплоемкости жидкости и соответственно разности между

теплоемкостями жидкости и кристалла. Из выражения (11) следует, что при любых термодинамических параметрах реакции ассоциации на концентрационной зависимости C_p^E обнаруживается максимум при макросоставе раствора, соответствующем составу ассоциата. Численный анализ поведения C_p^E в расплавах с несколькими ассоциативными реакциями показал, что экстремум находится в области состава комплекса, который характеризуется минимальными энтальпией и энтропией образования, причем более важно экстремальное поведение $\Delta_f S$. Влияние других ассоциативных реакций менее существенно и возрастает при повышении температуры.

Отмеченные закономерности находятся в полном соответствии с видом концентрационных функций C_p^E и ΔC_p для расплава Ni-P. Их экстремальные значения, благоприятные для аморфизации, наблюдаются в интервале составов от 15 до 25 ат. % P, когда преобладают ассоциативные группировки Ni₄P с большой по абсолютной величине отрицательной энтропией образования. Дополнительное подтверждение определяющего влияния энтропийного термина процессов ассоциации на предрасположенность расплава к переходу в стеклообразное состояние можно получить при сравнении поведения сплавов фосфора с никелем и железом.

Из табл. 3 видно, что взаимодействие P с Ni является более интенсивным по сравнению с Fe. Значения $\Delta_f S(\text{Fe}_2\text{P})$, и особенно, $\Delta_f S(\text{Fe}_3\text{P})$ отрицательны и значительно превосходят по абсолютной величине $\Delta_f S(\text{Ni}_2\text{P})$, $\Delta_f S(\text{Ni}_3\text{P})$. По сравнению со сплавами Ni-P, переходящими в стеклообразное состояние при содержании P от 15 до 22 ат. % [38, 39], наблюдаемая в системе Fe-P область аморфизации гораздо шире и заметно смещена в сторону фосфора. Согласно результатам исследований [40, 41], она соответствует интервалу 13–25.8 ат. % P, а по данным [42] распространяется вплоть до 50 ат. % P. Аналогичная ситуация наблюдается и в ряде других двойных Fe-B [43], Cu-Zr [44] и тройных Fe-Si-B [45] систем, в которых взаимодействие компонентов является гораздо менее интенсивным по сравнению с Ni-P, но при этом они испытывают переход в аморфное состояние в значительно более широких концентрационных интервалах: $0.10 \leq x(\text{B}) \leq 0.35$ (Fe-B) [46]; $0.10 \leq x(\text{B}) \leq 0.27$, $0 \leq x(\text{Si}) \leq 0.20$ (Fe-Si-B) [47]; $0.26 \leq x(\text{Cu}) \leq 0.70$ (Cu-Zr) [48]. Как свидетельствуют результаты расчета в упомянутых расплавах имеют место и более широкие диапазоны составов преобладания ассоциатов с большими отрицательными $\Delta_f S$. В частности, в жидких сплавах Cu-Zr, в которых обе присутствующие группировки имеют низкую энтропию образования: $\Delta_f S(\text{CuZr}) = -40.5$ и $\Delta_f S(\text{Cu}_2\text{Zr}) = -40.3$ Дж/моль К [44], пре-

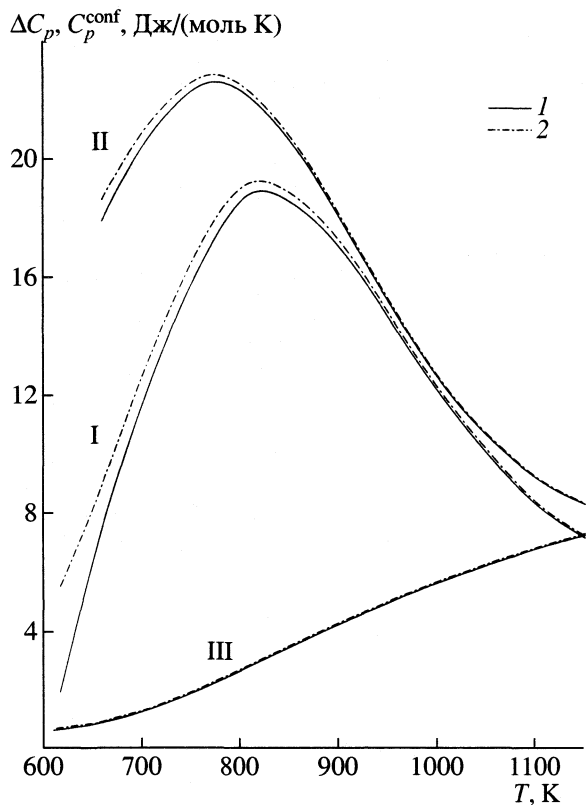


Рис. 5. Температурные зависимости ΔC_p (1) и C_p^{conf} (2) сплавов Ni-P с $x(P) = 0.15$ (I), 0.20 (II) и 0.25 (III).

вращение в стеклообразное состояние наблюдается в наиболее широком диапазоне составов.

Следующий из рис. 4 диапазон составов сплавов Ni-P, которые имеют наибольшую стеклообразующую способность (15–25 ат. % P), несколько шире экспериментально наблюдаемого интервала аморфизации 15–22 ат. % P [13, 38, 39]. Такое расхождение обусловлено недостаточностью анализа концентрационных функций $\Delta_m S$ и ΔC_p , а также конфигурационной энтропии S^{conf} и теплоемкости C_p^{conf} [15] при одной температуре. Важен также характер их изменения при вариации температуры. На рис. 5 представлены рассчитанные значения ΔC_p и C_p^{conf} для составов $x(P) = 0.15$; 0.20 и 0.25 в интервале от температуры кристаллизации аморфных сплавов Ni-P [13] до 1143 К. Величины ΔC_p и C_p^{conf} сплавов с $x(P) = 0.15$ и 0.20 возрастают при переохлаждении жидкости, в то время как, при $x(P) = 0.25$ наблюдается противоположная тенденция. Это объясняет безуспешность попыток перевода расплава последнего состава в аморфное состояние.

Отчетливое представление о концентрационной зависимости стеклообразующей способности

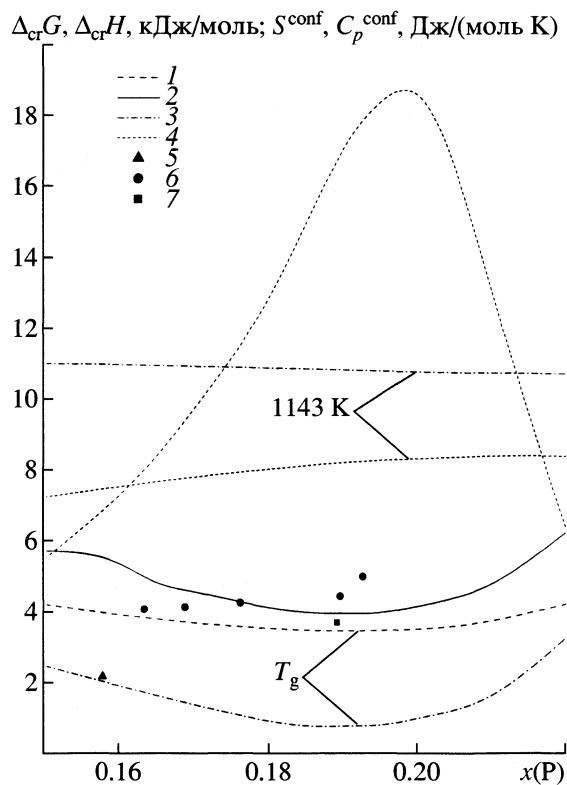


Рис. 6. Энергия Гиббса $\Delta_{cr}G$ (1), энтальпия $\Delta_{cr}H$ (2) превращения аморфных сплавов Ni-P в равновесные кристаллы при температуре кристаллизации T_{cr} , а также конфигурационная энтропия S^{conf} (3) и теплоемкость C_p^{conf} (4) жидкости Ni-P при T_g и 1143 К. Точки – результаты экспериментального определения $\Delta_{cr}H$: 5 – [38], 6 – [39], 7 – [53].

сплавов дают термодинамические функции их перехода из аморфного (переохлажденного жидкого) состояния в равновесные кристаллы при температуре кристаллизации [15]. Согласно имеющимся сведениям (см. например, [13, 38, 39, 49–53]), температуры стеклования (T_g) и кристаллизации (T_{cr}) аморфных сплавов никеля с фосфором близки. Причем последняя характеристика практически не зависит от способа получения аморфного состояния: электроосаждение, химическое осаждение, закалка из расплава [13, 38, 39, 49]. Процесс кристаллизации имеет сложный механизм и происходит в несколько этапов [13, 38, 51, 52]. Как свидетельствуют результаты расчета (рис. 6), именно в интервале аморфизации 15–22 ат. % P наблюдаются минимальные значения энергии Гиббса ($\Delta_{cr}G$) и энтальпии кристаллизации ($\Delta_{cr}H$). Высокую точность выполненного расчета подтверждает совпадение в пределах экспериментальных погрешностей вычисленных значений $\Delta_{cr}H$ с данными [38, 39, 53], полученными методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Авторы [25] путем согласования существующих данных о термодинамических свойствах и диаграмме состояния системы Ni-P определили термодинамические функции сплавов никеля с фосфором в жидком и кристаллическом состояниях. Полученное термодинамическое описание и оценки температурной функции вязкости в дальнейшем использованы для анализа процесса аморфизации на основании концепции зарождения и роста зародышей. Однако, упрощенное полиномиальное представление избыточной энергии Гиббса образования жидкой фазы, которое предполагает равенство нулю одной из ключевых характеристик (C_p^E), а также температурной функции вязкости не позволили добиться адекватных результатов. Найденный в [25] концентрационный интервал аморфизации $0.161 < x(P) < 0.192$ экспериментально наблюдаемого диапазона [13, 38, 39, 49] смещен в сторону никеля.

При описании вязкости расплава никеля с фосфором согласно (7)–(9) исходили из того, что конфигурационная энтропия в точке стеклования равна разности энтропии переохлажденной жидкости (стекла) и немагнитной составляющей энтропии кристаллической композиции [14, 15]. Соответственно конфигурационную теплоемкость находили как разность между теплоемкостью расплава и немагнитной составляющей теплоемкости кристаллов [14, 15]. Немагнитные составляющие энтропии и теплоемкости кристаллов рассчитывали путем вычитания из интегральных характеристик вкладов связанных с магнитным упорядочением Ni, которые вычисляли на основании данных [11]. Вязкость расплава Ni-P в широком температурном интервале (от температуры стеклования 650 К до 1440 К) экспериментально исследована только для состава $x(P) = 0.185$ [54]. При температурах от 1300 до 1873 К изучен еще ряд сплавов [54–56].

Из разброса высокотемпературных данных [55, 56], показывающих различный вид концентрационной функции η , следует, что в пределах экспериментальной ошибки вязкость расплава Ni-P в интервале $x(P)$ от 0.185 до 0.20 можно считать независимой от содержания фосфора. Поэтому, чтобы охватить весь температурный интервал исследований [54–56], расчет производили для состава $x(P) = 0.185$. Одновременно использовали сведения [55] для сплава Ni–20 ат. % P, а данные [56], установленные для составов $x(P) = 0.172$ и $x(P) = 0.190$, интерполировали на $x(P) = 0.185$. Выполненные вычисления показали, что данные по вязкости [54–56] могут быть описаны с точностью не хуже экспериментальной (рис. 7) с помощью уравнений (8), (9). Для параметров (8) получены значения $A_e = 86341 \pm 588$ и $B_e = -8.99 \pm 0.17$. Однако оптимальное для этого значение $S^{\text{conf}}(T_g) = 3.6$ Дж/(моль К) отличается от установленной расчетом величины 1.3 Дж/(моль К). Такое рас-

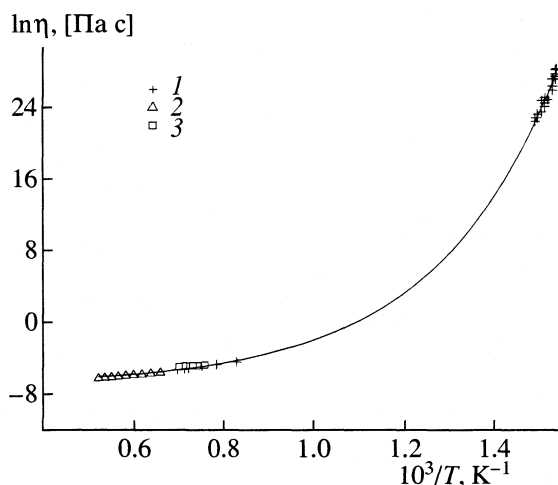


Рис. 7. Температурная зависимость вязкости расплава Ni-P при $x(P) = 0.185$: линия – расчет; точки – экспериментальные данные: 1 – [54], 2 – [56], 3 – [55].

хождение вполне укладывается в рамки погрешностей и может быть обусловлено как ограниченной точностью измерений η , особенно в области температур стеклования, так и отсутствием экспериментальных данных о теплоемкости фосфида Ni₃P, что потребовало проведения ее оценки при расчете $S^{\text{conf}}(T_g)$. Температурная зависимость вязкости не является аррениусовской (рис. 7). Скорость ее роста увеличивается при понижении температуры. Согласно (8), (9), это связано с быстрым уменьшением величины S^{conf} . Полученные результаты свидетельствуют о том, что представления об ассоциации позволяют количественно описать поведения термодинамических и кинетических (вязкость) свойств расплава Ni-P вплоть до температуры превращения в стеклообразное состояние и прогнозировать область аморфизации по концентрационному интервалу преобладания ассоциативных группировок с большой отрицательной энтропией образования. Настоящая работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-02-16715).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawabata R., Ichise E., Iwase M. // *Met. Mater. Trans.* 1995. V. 26B. P. 783.
2. Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М. // *Журн. физ. химии.* 1990. Т. 64. № 12. С. 3377.
3. Гурвич Л. В. // *Вестн. АН СССР.* 1983. № 3. С. 54.
4. Zaitsev A. I., Korolyov N. V., Mogutnov B. M. // *High Temp. Sci.* 1990. V. 28. P. 341.
5. Zaitsev A. I., Korolyov N. V., Mogutnov B. M. // *J. Chem. Thermodynamics.* 1991. V. 23. P. 11.
6. Zaitsev A.I., Dobrokhotova Zh.V., Litvina A.D., Mogutnov B.M. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. V. 93. № 4. P. 703.

7. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
8. Mann J. B. // Proc. Intern. Conf. Mass Spectroscopy / Ed. by T. Ogata, T. Hayakawa. Tokyo: Univ. Park Press, 1970. P. 814.
9. Karakaya I., Thompson W.T. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. № 3. P. 232.
10. Dinsdale A. T. // Calphad. 1991. V. 15. № 4. P. 317.
11. Зайцев А. И., Зайцева Н. Е. // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 2. С. 225.
12. Belton G.R., Fruehan R.J. // Met. Trans. 1971. V. 2. P. 291.
13. Wachtel E., Bakonyi I., Wllman N. et al. // Mater. Sci. Eng. 1991. V. A133. P. 196.
14. Zaitsev A.I., Shelkova N.E. // Z. Metallkde. 2000. B. 91. № 12. S. 992.
15. Зайцев А.И., Зайцева Н.Е. // Изв. АН. Сер. физ. 2001. Т. 65. № 10. С. 1390.
16. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Shelkova N.E. et al. // Z. Metallkde 1997. B. 88. № 1. S. 76.
17. Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М. // Расплавы. 1989. № 2. С. 9.
18. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды. М.: Металлургия, 1971. 584 с.
19. Зайцев А.И., Зайцева Н.Е. // Докл. РАН. 2002. Т. 387. № 4. С. 496.
20. Кауфман Л., Берштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972. 326 с.
21. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа. М.: Металлургия, 1984. 208 с.
22. Lee K.J., Nash P. Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys / Ed. by P. Nash. ASM International. Materials Park. OH. 1991. P. 235.
23. Konstantinow N. // Z. Anorg. Chem. 1908. B. 60. S. 405.
24. Юнко Л.М., Свирид А.А., Мучник С.В. // Порошковая металлургия. 1986. С. 768.
25. Shim J.-H., Chung H.-J., Lee D.N. // J. Alloys Comp. 1999. V. 282. P. 175.
26. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. P. 219.
27. Мазурин О.В. Строение и стабилизация неорганических стекол. Л.: Наука. 1978. 62 с.
28. Richet P., Bottinga Y. // Rev. Geophys. 1986. V. 24. № 1. P. 1.
29. Richet P. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 471.
30. Bottinga Y. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 1. P. 95.
31. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.
32. Jackle J. // Rep. Prog. Phys. 1986. V. 49. P. 171.
33. Gutzow I., Kashchiev D., Avramov I. // J. Non-Cryst. Solids. 1985. V. 73. P. 477.
34. Predel B. // Physica. 1981. V. 103B. P. 113.
35. Sommer F. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983. B. 87. S. 749.
36. Дембовский С.А., Четчикова Е.А. Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 279 с.
37. Krull H.G., Singh R.N., Sommer F. // Z. Metallkd. 2000. V. 91. № 5. S. 356.
38. Flechon J., Kuhnast F.A., Machizaud F. et al. // J. Thermal. Anal. 1978. V. 13. P. 241.
39. Cziraky A., Fogarassy B., Bakonyi I. et al. // J. Phys. Coll. 1980. V. 41. № 8. P. C8.
40. Miyazaki T., Xingbo Y., Takahashi M. // J. Magn. Magn. Mater. 1986. V. 60. P. 204.
41. Long J., Sun E. // J. Non-Cryst. Solids. 1976. V. 20. P. 285.
42. McCally R.L., Morgan T.J., Kistenmacher T.J., Moirani K. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. № 8. P. 4124.
43. Зайцев А.И., Зайцева Н.Е. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 33.
44. Зайцев А.И., Зайцева Н.Е. // Док. РАН. 2002. Т. 386. № 3. С. 350.
45. Зайцев А.И., Зайцева Н.Е. // Там же. 2002. Т. 384. № 5. С. 637.
46. Nakajima T., Kita E., Ino H. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 1279.
47. Decristofaro N., Freilich A., Fish G. // Ibid. 1982. V. 17. P. 2365.
48. Kneller E., Khan Y., Gorres U. // Z. Metallkde. 1986. B. 77. H 3. S. 152.
49. Carini J.P., Nagel S.R., Varga L.K., Schmidt T. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. № 12. P. 7589.
50. Chen H.S. // Acta Metall. 1974. V. 22. P. 1505.
51. Naka M., Inoue A., Masumoto T. // Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A. 1981. V. 24. № 2. P. 184.
52. Bakonyi I., Ebert H., Socher W. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 68. P. 47.
53. Criado A., Millan M., Conde A., Marquez R. // Mater. Lett. 1987. V. 5. № 5-6. P. 182.
54. Wang J. // Progr. Nat. Sci. 1991. V. 1. № 1. P. 16.
55. Nishi Y., Yoshihiro A. // Scr. Metall. 1985. V. 19. P. 1023.
56. Ладьянов В.И., Камаева Л.В., Бельтюков А.Л. // Тр. X Рос. конф. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. Т. 4. С. 53.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.123:536.77:541.572.7

**ДАВЛЕНИЕ ПАРА ПИРИДИНА–“ГОСТЯ” И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ПАРАМЕТРЫ ДИССОЦИАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ
СОСТАВА $[M\text{Py}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$, $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$**

© 2003 г. Э. А. Украинцева, Д. В. Солдатов, Ю. А. Дядин, П. С. Галкин, А. Н. Михеев

*Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт неорганической химии им.А.В. Николаева, Новосибирск*

E-mail: man@che.nsk.su

Поступила в редакцию 04.01.2003 г.

Статическим мембранным методом изучены температурные зависимости равновесного давления пара “гостя” (пиридина) при диссоциации соединений включения состава $[M\text{Py}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$ ($M = \text{M(II)} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) в интервале температур от 302 до 367 К. Из полученных данных найдены изменения стандартных энтальпии, энтропии и изобарно-изотермического потенциала процесса $[M\text{Py}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py(тв.)} = [M\text{Py}_4(\text{NCO})_2](\text{тв.}) + 2\text{Py(г)}$. Показано, что в изученном ряду стабильность соединения включения зависит от прочности координационных связей в молекуле комплекса–“хозяина”.

Структурные исследования соединений общего состава $M\text{X}_2 \cdot 6\text{Py}$ ($M\text{X}_2$ – соль металла(II), Py – пиридин) показали, что они имеют надмолекулярную природу и описываются формулой $[M\text{Py}_4\text{X}_2] \cdot 2\text{Py}$ [1–4]. Две молекулы пиридина – “гостя”, включенные в полости кристаллического каркаса $[M\text{Py}_4\text{X}_2]$ комплекса – “хозяина”, удерживаются в последнем лишь ван-дер-ваальсовыми силами и могут быть заменены на другие, близкие по размеру, молекулы [5, 6].

Соединения включения ряда $[M\text{Py}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$ ($M = \text{M(II)} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$) заметно отличаются между собой по своей термической устойчивости [4]. Причиной этих различий едва ли может быть разница в упаковке или взаимной комплементарности молекул “хозяина” и “гостя”, поскольку все семь соединений изоструктурны [3, 4]. В литературе нет сведений, которые позволили бы количественно оценить термодинамическую устойчивость соединений приведенного выше ряда и установить, насколько она изменяется при переходе от одного соединения к другому.

Цель работы – определение термодинамических параметров процессов диссоциации клатратов $[M\text{Py}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$ ($M = \text{M(II)} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$). Процессы диссоциации для этих четырех соединений протекают одинаково, с удалением на первой стадии в газовую фазу двух молей “гостевого” пиридина и образованием в твердой фазе комплекса – “хозяина” [4]



Поэтому различия в давлении пара пиридина над соединениями и их стабильности должны оп-

ределяться природой участвующих фаз, а не типом диссоциации.

Ранее для нахождения термодинамических характеристик клатратов вернеровских комплексов [7] нами был успешно применен тензиметрический метод – изучение температурных зависимостей давления пара “гостя” над соединениями включения [8–10]. Так, измерения в ряду клатратов $[M\text{Py}_4(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{Py}$ ($M = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$) [9, 10] показали, что величины давления пара “гостя” и значения стандартных термодинамических функций процессов диссоциации этих соединений существенно зависят от природы металла. Та же методика (чувствительная и информативная для данного класса соединений) использована и в данной работе.

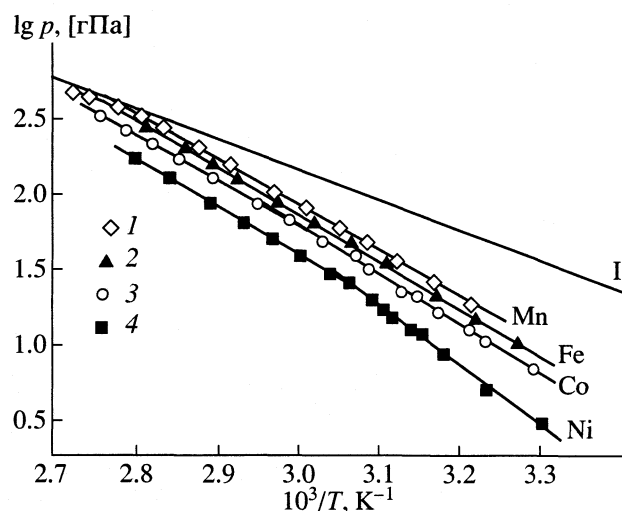
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы синтеза и анализа, кристаллическая структура и термические свойства исследованных соединений описаны ранее [3, 4]. Данные химического анализа на содержание металла в изученных нами образцах приведены в табл. 1.

Таблица 1. Данные химического анализа (мас. %) образцов $[M\text{Py}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$

M	I	II
Mn	8.92(3)	8.95
Fe	9.16(4)	9.09
Co	9.60(5)	9.54
Ni	9.45(4)	9.51

Обозначения: I – экспериментальные данные, II – расчет.



Температурные зависимости равновесного давления пара пиридина при диссоциации соединений включения $[\text{Mpy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$, $\text{M} = \text{Mn}$ (1), Fe (2), Co (3), Ni (4) и давления насыщенного пара над чистым жидким пиридином (I) [26].

Давление измеряли статическим методом с использованием мембранных нуль-манометров лужечного типа. Чувствительность мембран составляла в разных сериях опытов от 0.07 до 0.13 гПа, точность термостатирования и измерения температуры – 0.05 К. Схема установки и подробности тензиметрического эксперимента описаны в [8]. Постоянное давление устанавливалось по достижении заданной температуры за 1.5–2 ч, к состоянию равновесия подходили с обеих сторон, как “снизу”, так и “сверху”.

Таблица 2. Коэффициенты уравнений $\lg p = A - B/T$ и термодинамические параметры процесса $1/2[\text{Mpy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}(\text{тв.}) = 1/2[\text{Mpy}_4(\text{NCO})_2](\text{тв.}) + \text{Py}(\text{г})$

M	ΔT , К	n	A	$B \times 10^{-3}$	$\Delta H_{\text{cp}}^{\circ}$	ΔG_{298}°	$\Delta S_{\text{cp}}^{\circ}$, Дж/(моль К)
					кДж/моль		
Mn	311–356	11	11.06(6)	3.05(2)	58.3(4)	12.37(6)	154(1)
	356–367	3	8.3(2)	2.05(9)	39(2)	9.22(2)	101(6)
Fe	305–355	11	11.37(6)	3.17(2)	60.7(4)	13.01(6)	160(1)
Co	303–335	10	11.7(2)	3.31(6)	63(1)	13.7(1)	166(4)
	335–363	7	10.88(4)	3.04(1)	58.1(3)	13.14(2)	151(1)
Ni	302–326	9	13.6(3)	3.99(8)	76(2)	15.8(1)	203(5)
	328–357	7	11.1(1)	3.19(3)	61.1(5)	14.53(2)	156(1)

Примечание. В интервале от 356 до 367 К соединение включения не существует, и приведенные характеристики отвечают процессу испарения пиридина из насыщенного раствора комплекса – “хозяина” $[\text{Mpy}_4(\text{NCO})_2]$; n – число точек.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

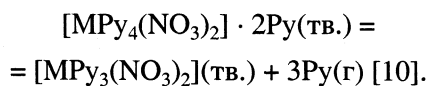
Результаты измерений давления представлены на рисунке в координатах $\lg p - 1/T$. Они обработаны линейным методом наименьших квадратов, постоянные уравнения $\lg p = A - B/T$ приведены в табл. 2. Температурные зависимости давления пара пиридина над клатратами с Mn, Co и Ni (рис. 1) имеют изломы, поэтому для каждого из них существует по два уравнения (до и после точки излома). В случае соединения с Mn излом при ~356 К отвечает плавлению клатрата. В [4] приведена температура инконгруэнтного плавления этого соединения по данным дифференциально-термического анализа, равная 361–362 К. Природа изломов для соединений с Co и Ni связана, по-видимому, с полиморфными превращениями этих клатратов. Аналогичные изломы наблюдались ранее в других подобных системах [8–10], а подробное исследование полиморфного перехода в $[\text{Cdpy}_4(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{Py}$ показало, что последний обусловлен небольшими изменениями в симметрии клатратной матрицы [11].

Для соединений включения с разными комплексами – “хозяевами” термодинамические характеристики процессов диссоциации в низкотемпературной области исследования отличаются довольно существенно (табл. 2). Термодинамическая стабильность клатратных фаз возрастает в ряду $\text{Mn} < \text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni}$. Как правило, в таком же порядке изменяется стабильность практически всех комплексов этих металлов (ряд Ирвинга–Вильямса [12]). Поскольку диссоциация соединений $[\text{Mpy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) не сопровождается разложением молекулы комплекса –

“хозяина”, найденная последовательность требует обсуждения.

Традиционно стабильность соединений включения объясняется комплементарностью между молекулами “хозяина” и “гостя” [13–17]. Устойчивость самих молекул, образующих надмолекулярную фазу, как правило, не рассматривается, однако, в данном случае стабильность молекулы “хозяина” играет, по-видимому, существенную роль. Рентгеноструктурные исследования клатрата $[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$ и комплекса – “хозяина” $[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2]$ показали, что в клатратной фазе молекула комплекса имеет более выгодную конформацию [4]. При формировании соединения включения это обстоятельство может дать дополнительный выигрыш в энергии образования данного клатрата. Подобная ситуация наблюдается и в других системах [6, 18]. Способность комплексов металлов претерпевать в ходе надмолекулярных процессов качественные изменения, обсуждалась ранее [19–23], в том числе в контексте создания материалов с новыми полезными свойствами [24, 25].

Сравнение стабильности двух серий $[\text{MPy}_4\text{X}_2] \cdot 2\text{Py}$ клатратов с $\text{X} = \text{NO}_3^-$ и NCO^- приведено в табл. 3, в которой указаны величины равновесного давления пара Py над клатратной фазой при 298 К (давление пара над жидким Py составляет 26.5 гПа [26]). Процессы диссоциации соединений в разных сериях протекают по-разному. В случае клатратов $[\text{MPy}_4(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{Py}$ (за исключением соединения с Cu) на первой ступени разложения отщепляется, помимо двух молей пиридина–“гостя”, один из пиридиновых лигандов комплекса – “хозяина”



Таким образом, процесс идет с разрывом одной из связей $\text{M}-\text{Py}$, и природа металла напрямую влияет на его термодинамические параметры. Замена NO_3^- на NCO^- понижает давление пара Py в однотипных соединениях. Другими словами, соединения включения с NCO^- более стабильны, что также подтверждает существенный вклад комплекса – “хозяина” в общую стабильность клатрата, так как изоцианатные комплексы Mn , Fe , Co и Ni (NCO^- координированы через атом азота) более устойчивы, чем нитратные (NO_3^- координированы через атом кислорода) [27, 28].

Полученные термодинамические характеристики процесса диссоциации соединений включения $[\text{MPy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$ ($\text{M} = \text{M}(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) позволяют количественно сравнить стабильность соединений этого ряда и указывают на то, что существенный вклад в их общую стабильность вно-

Таблица 3. Давление пара (гПа) пиридина над клатратами $[\text{MPy}_4\text{X}_2] \cdot 2\text{Py}$ при 298 К ($\text{X} = \text{NCO}^-, \text{NO}_3^-$)

M	NCO^-	NO_3^-
Mn	6.93	10.13
Fe	5.60	–
Co	4.27	5.87
Ni	1.73	3.07

сит устойчивость молекул комплекса – “хозяина”, образующих фазу клатрата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Солдатов Д.В., Липковски Я.* // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. С. 1070.
2. *Soldatov D.V., Ripmeester J.A.* // Supramol. Chem. 1998. V. 9. P. 175.
3. *Soldatov D.V., Dyadin Yu.A., Lipkowski J., Suwinska K.* // Mendeleev Commun. 1997. P. 100.
4. *Солдатов Д.В., Логвиненко В.А., Дядин Ю.А. и др.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. С. 935.
5. *Soldatov D.V., Dyadin Yu.A., Lipkowski J., Ogienko A.G.* // Mendeleev Commun. 1997. P. 11.
6. *Солдатов Д.В., Сувиньска К., Липковски Я., Огиенко А.Г.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. С. 964.
7. *Lipkowski J.* // Comprehensive Supramolecular Chemistry (Oxford: Pergamon). 1996. V. 6. P. 691.
8. *Ukrainitseva E.A., Dyadin Yu.A., Kislykh N.V. et al.* // J. Inclusion Phenom. 1995. V. 23. P. 23.
9. *Ukrainitseva E.A., Soldatov D.V., Dyadin Yu.A. et al.* // Mendeleev Commun. 1999. P. 123.
10. *Soldatov D.V., Ukrainitseva E.A., Logvinenko V.A. et al.* // Supramol. Chem. 2000. V. 12. P. 237.
11. *Солдатов Д.В., Колесов Б.А., Липковски Я., Дядин Ю.А.* // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. С. 976.
12. *Irving H., Williams R.J.P.* // J. Chem. Soc. 1953. P. 3192.
13. *Солдатов Д.В., Грачев Е.В., Липковски Я.* // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. С. 764.
14. *Schaeffer W.D., Dorsey W.S., Skinner D.A., Christian C.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 5870.
15. *Панченков Г.М., Коростелева А.И.* Неорганические комплексы Вернера и применение их в процессах клатрации. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1970.
16. *Gorbachuk V.V., Tsifarkin A.G., Antipin I.S. et al.* // Mendeleev Commun. 1999. P. 11.
17. *Saito Y., Watanabe K., Hashizaki K. et al.* // J. Inclusion Phenom. 2000. V. 38. P. 445.
18. *Kalchenko O.I., Perret F., Morel-Desrosiers N., Coleman A.W.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2001. P. 258.

19. *Nassimbeni L.R., Niven M.L., Zemke K.J.* // *Acta Crystallogr.* 1986. V. B42. P. 453.
20. *Дядин Ю.А., Кислых Н.В.* // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. С. 118.
21. *Дядин Ю.А.* // *Журн. координац. химии.* 1996. Т. 22. С. 427.
22. *Soldatov D.V., Ripmeester J.A., Shergina S.I. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 4179.
23. *Soldatov D.V., Ripmeester J.A.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2002. V. 141. P. 353.
24. *Nossov A.V., Soldatov D.V., Ripmeester J.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 3563.
25. *Soldatov D.V., Enright G.D., Ratcliffe C.I. et al.* // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 4322.
26. *Украинцева Э.А., Солдатов Д.В., Дядин Ю.А.* // *Журн. неорганич. химии.* 1997. Т. 42. С. 283.
27. *Pearson R.G.* // *J. Chem. Educ.* 1968. V. 45. P. 581.
28. *Pearson R.G.* // *Ibid.* 1968. V. 45. P. 643.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 543.226:541.11+541.17

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ИЗВЕСТНЯКА

© 2003 г. А. А. Кабанов

Красноярский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 24.09.2002 г.

Установлены определенное сходство и ряд различий в кинетике термического разложения кальцита-реактива и известняка. Отмечено, что в отличие от реактива, у которого после “ложного” равновесия при 60% разложения термолиз переходит в диффузионную область, разложение известняка и после него следует кинетическому механизму.

В [1–3] нами приведены новые данные по составу, физико-химическим свойствам и термической устойчивости карбоната кальция (кальцита) – реактива марки “ч.д.а.”. В [4] установлена меньшая термическая устойчивость известняка, чем реактива, что согласуется с большей концентрацией примеси гематита – катализатора разложения кальцита. Здесь же установлена большая концентрация воды в известняке, хотя непосредственно с карбонатом кальция в известняке связано вдвое меньше воды, чем в реактиве. Это также способствует снижению термической устойчивости препарата. Для получения дополнительной информации о термической устойчивости реактива-кальцита и природного известняка нами проведено изучение кинетики термического разложения известняка в изотермических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовался известняк Соломенского месторождения Кемеровской области, в котором содержится [4]: 96.2% $\text{CaCO}_3 \cdot 0.06\text{H}_2\text{O}$, 1.06% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}$, 1.06% ферригалуазита ($\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Al}_{14}[\text{OH}]_8(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot 1.74\text{H}_2\text{O}$ и 1.17% других примесей. Результаты кинетических исследований известняка сравнивались с подобными [1–3], но полученными на реактиве марки “ч.д.а.”. От препаратов отсеивалась смесь фракций с размером частиц менее 0.08 мм. Она проходила обезгаживание в течение 6 ч при 200°C, после чего стабилизировалась над P_2O_5 не менее 10 суток. Методики измерения электропроводности и кинетических исследований соответствовали работам [1–3]. Масса навесок (для изучения разложения) равнялась 0.100 г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 1 следует, что кинетическая кривая разложения известняка, как и реактива $\text{CaCO}_3 \cdot$

$0.17\text{H}_2\text{O}$ [2] имеет два участка “ложного” равновесия: при 61% и 88% разложения соответственно. Эти два участка [5, 6] известны¹ для различных карбонатных систем, кроме карбоната кальция. Для него такой же факт установлен нами [2] при $825 \pm 1^\circ\text{C}$. Появление первого “ложного” равновесия мы объясняли образованием на частичках кальцита сплошного слоя из твердого продукта разложения (CaO). Тогда для последующего разложения с удалением CO_2 должно быть достигнуто состояние с некоторой критической концентрацией CO_2 под слоем CaO . После этого газ диффундирует через слой CaO и разложение переходит в диффузионную область с линейным ходом кинетической кривой (рис. 1, 1).

Для известняка (рис. 1, 2) после “ложного” равновесия ($\alpha = 61 \pm 1\%$) последующее разложение не следует линейной зависимости, т.е. разложение остается в кинетической области. Отсюда можно сделать вывод, что объяснение природы “ложного” равновесия кальцита образованием сплошного “кожуха” из CaO на частичках кальцита не является единственным и исчерпывающим. Нелинейность кинетической кривой 2 (рис. 1) после первого равновесия свидетельствует о том, что сплошного слоя CaO на частичках кальцита в случае известняка не образуется и “ложное” равновесие, по-видимому, обусловлено влиянием H_2O и составляющих ее ионов (H^+ и OH^-) на процесс разложения. Для более полного представления этого обсудим подробнее особенности кинетики и механизма разложения известняка.

На рис. 2 представлены кинетические кривые разложения известняка при четырех температурах. При всех них достигается “ложное” равновесие, причем степень разложения известняка до

¹ В [2] нами ошибочно поставлена ссылка [4] об этой информации, которая соответствует работам [14, 22] в [2].

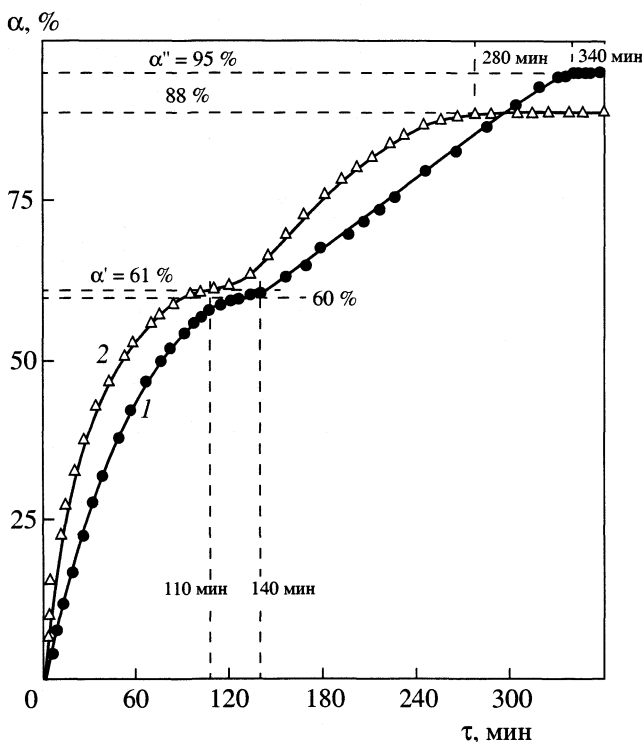


Рис. 1. Кинетика термического разложения кальцита при $825 \pm 1^\circ\text{C}$: 1 – реактив марки “ч.д.а.”, 2 – известняк; α' и α'' – степени разложения до состояния равновесия.

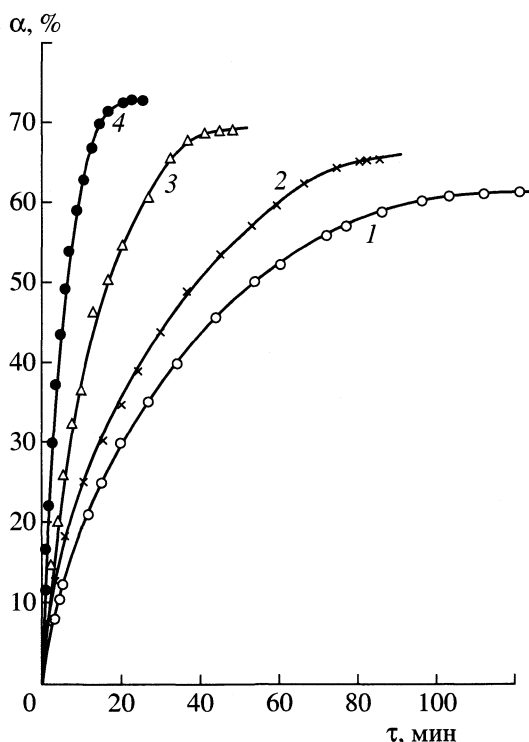


Рис. 2. Кинетические кривые известняка до “ложного” равновесия при разных температурах ($\pm 1^\circ\text{C}$): 1 – 825 , 2 – 840 , 3 – 870 , 4 – 900°C ; α – степень разложения, долговые единицы: 1 – 61, 2 – 66, 3 – 69, 4 – 73%.

этого равновесия возрастает с ростом температуры. Как и в случае реактива [2], обработку кинетических данных мы провели (рис. 2) с использованием уравнения сокращающейся сферы

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau, \quad (1)$$

где α – степень разложения в долговых единицах, k – константа скорости разложения, τ – время изотермического разложения препарата.

Из рис. 3 следует, что (1) выполняется и для известняка, но с определенной поправкой на реальный объект исследования. Дело в том, что (1) предложено в 1928 году С.З. Рогинским с предположением сохранения числа реакционных центров в течение времени разложения постоянным. Это, конечно, является идеализацией. Накопление фактов по термолизу карбонатов привело к выводу [7], что число зародышей в реальных препаратах всегда изменяется по ходу реакции. Если бы идеальная модель выполнялась, то на рис. 3 все прямые сходились бы в начале оси ординат. Наблюдаемое же отступление от этого свидетельствует об изменении числа реакционных центров по ходу разложения известняка. Причем это изменение разное при разных температурах разложения. На проведенные в работе расчеты константы скорости разложения известняка отме-

ченное отступление от идеальной модели (1) существенного влияния не оказывает. Значения k вычислены по тангенсу угла наклона прямых (рис. 3) к оси абсцисс. При этом использовались реальные фиксированные отрезки на осях координат.

Из рис. 4, построенного в аррениусовских координатах для константы скорости и максимальной скорости разложения известняка, следует, что энергия активации термического разложения известняка равна $E_a = 126 \pm 3$ кДж/моль. Это на 67 кДж/моль (на 38%) меньше аналогичного значения для реактива $\text{CaCO}_3 \cdot 0.17\text{H}_2\text{O}$ [2]. Энергия E_a для известняка оказалась сопоставимой с аналогичным значением для CdCO_3 [8, 9]. Это может послужить дополнительной основой для раскрытия особенностей термического разложения карбонатов $\text{Me}^\text{II}\text{CO}_3$, где Me – элемент II A или II B. Электропроводность известняка (рис. 5, 2) выше, чем у реактива, а ее энергия активации одинакова ($E_\sigma = 133 \pm 2$ кДж/моль). Эта величина сопоставима с E_a разложения известняка, так как отличается от нее всего на 5%.

Имеющиеся данные [1–4] и результаты настоящей работы позволяют объяснить особенности термической устойчивости и разложения известняка. Они связаны, в первую очередь, с составом известняка. В нем, как и в реактиве кальцита,

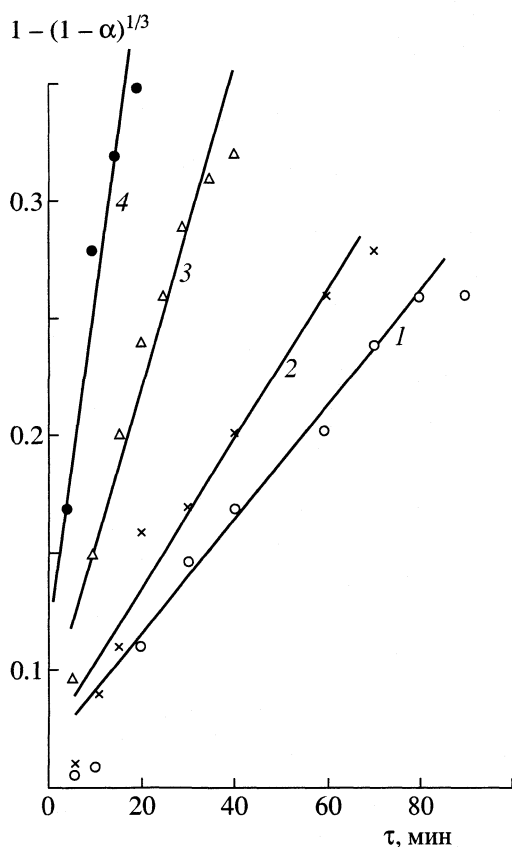


Рис. 3. Применение уравнения сокращающейся сферы для разных температур разложения известняка. Обозначения см. рис. 2.

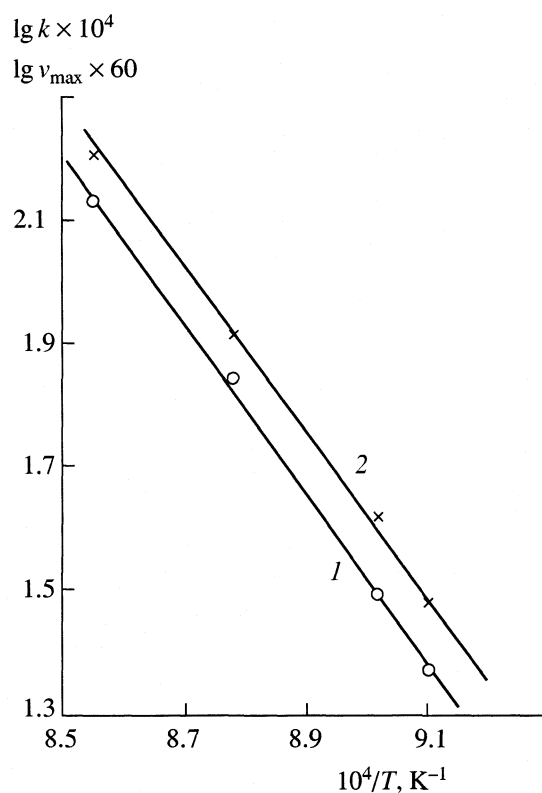


Рис. 4. Кинетические параметры разложения известняка в аррениусовских координатах. 1 – константа скорости разложения (k , мин^{-1}); v_{max} – максимальная скорость разложения, мл/мин.

есть вода, но ее в 3.1 раза больше, чем в реактиве. Причем, она локализована в трех фазах: в основном веществе (0.06 мол. долей H_2O), в гидрогематите (0.38 мол. долей H_2O) и в ферригалуазите (1.74 мол. долей H_2O). По совокупности данных [4] предположено, что основное вещество и примеси в известняке, с одной стороны, образуют отдельные кристаллические фазы, а с другой – они взаимосвязаны через поляризованные диполи воды. Последние дают как бы сетку с водородными связями, которая вбирает в себя все три фазы известняка. Тогда вода в примесях через протонный обмен может взаимодействовать с анионной подрешеткой кальцита.

При нагревании известняка, даже в вакууме 10^{-6} Торр, до температур его интенсивного (и полного) разложения вода удаляется в три этапа [4]. Последний этап синхронен изменению скорости разложения известняка в функции температуры. Только на этом этапе распадаются кислые анионы HCO_3^- . Это наводит на мысль о стабилизации анионов CO_3^{2-} за счет протонирования, что согласуется с теоретическими расчетами термодинамичес-

кой устойчивости ионов CO_3^{2-} и подобных ему многозарядных анионов. В [10] методом ЯМР изучались особенности структуры соединения CsHSeO_3 . Установлен факт, созвучный нашей гипотезе, а именно: в кристаллах гидроселенита цезия (и на подобных по аниону и щелочному катиону) есть сетка водородных связей, которые объединяют SeO_3 -группы в замкнутые димеры $[\text{HSeO}_3^-]_2$. Этот же мотив есть в [11], где изучалась протонная проводимость дейтерированных (на 25%) кристаллов NH_4HSeO_4 ; установлена протонная проводимость по цепочкам водородных связей. Это может отражать и дополнительную связь за счет обмена протонами по прыжковому механизму [2].

Кроме большего содержания H_2O , известняк содержит еще примеси соединений железа, которые при температуре интенсивного разложения известняка (825°C) разлагаются до гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). А он является [3] катализатором термического разложения кальцита, особенно в метастабильном состоянии, т.е. сразу после дегидратации гидрогематита и ферригалуазита.

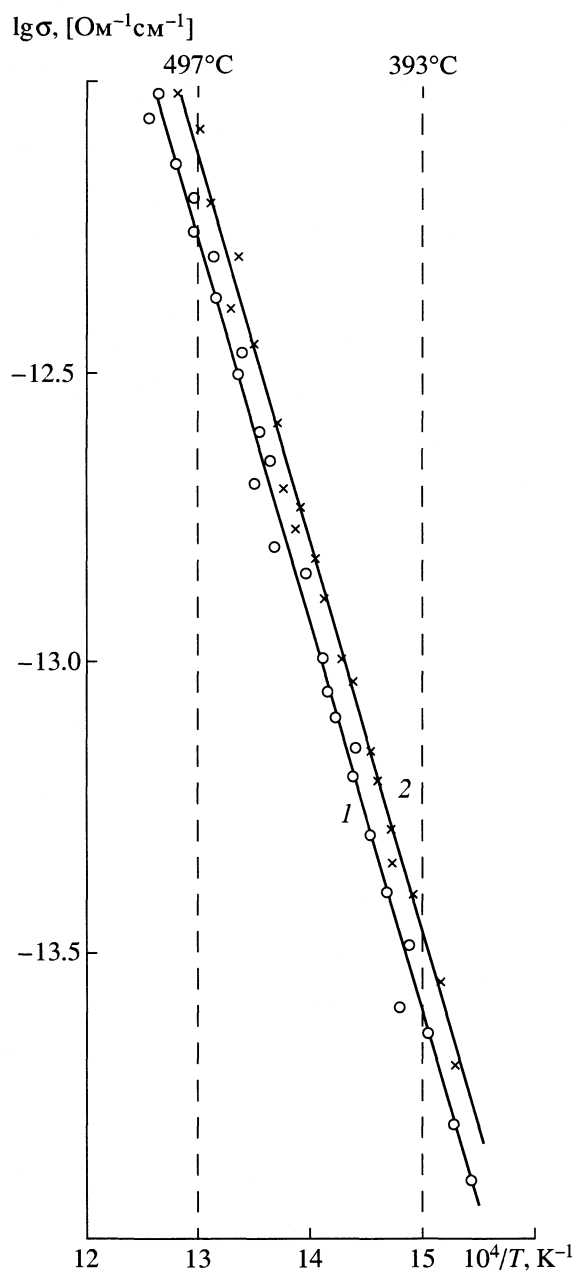
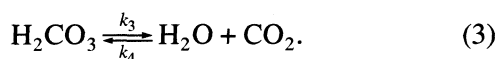
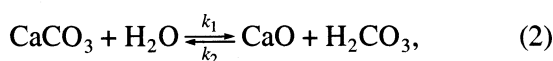


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности порошкообразных образцов кальцита толщиной 3 мм: 1 – реактив, 2 – известняк; $E_a = 1.38 \pm 0.02$ эВ (133 кДж/моль).

Механизм термического разложения реактива $\text{CaCO}_3 \cdot 0.17\text{H}_2\text{O}$ представлен в виде двух обратимых стадий [2]



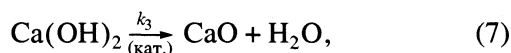
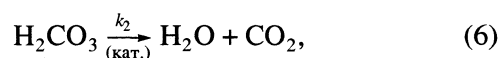
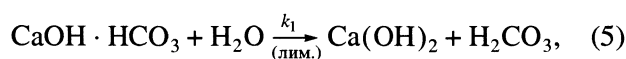
В этом механизме мы не выделяли элементарную стадию и по ряду признаков предполагали, что

$E_{a1} = E_{a3}$. Так как разложение оценивается по объему выделяемого CO_2 , применяя условие стационарности [2], получено кинетическое уравнение до установления “ложного” равновесия в виде

$$v_p = k_3[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{k_1 k_3 [\text{CaCO}_3][\text{H}_2\text{O}]}{k_2 [\text{CaO}]} \quad (4)$$

Это уравнение согласуется с давно известными фактами [6] о том, что разложение кальцита-реактива следует первому порядку (по CaCO_3) и, что CaO – ингибитор разложения кальцита, а пары H_2O – катализатор.

В случае известняка проявляется лимитирующая стадия разложения. Предполагая, что она является первой, механизм разложения известняка до “ложного” равновесия следует описывать в виде другой совокупности стадий (в отличие от реактива)



где лим. – лимитирующая стадия, кат. – катализатор ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Кинетическое уравнение разложения известняка для этого механизма будет описываться выражением

$$v = v_{\text{лим.}} = k_1[\text{CaOH} \cdot \text{HCO}_3][\text{H}_2\text{O}]. \quad (8)$$

И это уравнение следует первому порядку по основному веществу. Правда, до “ложного” равновесия мы полагаем реакционноспособной только часть основного вещества, содержащего оксигидридные группировки. Эта часть полностью расходуется до “ложного” равновесия, что коррелирует с непрерывным уменьшением скорости разложения известняка (рис. 1).

После “ложного” равновесия разложение известняка (рис. 1, 2) также хорошо описывается уравнением сокращающейся сферы (1), но константа скорости в 1.4 раза меньше, чем на первом участке разложения (до достижения “ложного” равновесия). Предполагается, что на втором участке разложения реализуется механизм разложения как в случае реактива (2), (3) с формированием к моменту равновесия сплошного “кожуха” из CaO на частичках кальцита.

Таким образом, наши результаты по кальци-ту-реактиву [3] помогают раскрытию природы термической устойчивости известняка и пониманию новых особенностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кабанов А.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 746.
2. *Кабанов А.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 227.
3. *Кабанов А.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 9. С. 1698.
4. *Кабанов А.А.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. В печати.
5. *Гарнер В.* Химия твердого состояния / Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 297.
6. *Янг Д.* Кинетика разложения твердых веществ / Пер. с англ. М.: Мир, 1969. С. 74.
7. *Болдырев В.В.* Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск: Изд. ТГУ, 1958. С. 50.
8. *Dharwadner S., Chandrasekharaiah M., Karkhanavala M.* // *Thermochim. acta.* 1978. V. 25. P. 372.
9. *Criado I., Morales I.* // *Ibid.* 1980. V. 41. № 1. P. 125.
10. *Виноградова И.С.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 2. С. 332.
11. *Иванов Ю.Н., Суховский А.А., Александрова И.П. и др.* // Физ. тв. тела. 2002. Т. 44. Вып. 6. С. 1032.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.13+541.128

ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
В РЕАКЦИЯХ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА
И ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И МЕТАНА

© 2003 г. Г. В. Егорова, В. А. Вобликова, С. Н. Ткаченко, Л. Н. Буренкова, Л. В. Сабитова,
Е. А. Махов, Д. И. Сабитов, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 24.04.2003 г.

Изучено разложение O_3 и окисление CO и CH_4 на цементсодержащих катализаторах, содержащих оксиды переходных металлов. Показана высокая эффективность катализаторов марки ГТТ (гопталюм Т) в реакции разложения озона как в сухом, так и во влажном потоке газа. Изучено влияние процессов переноса вещества в области внешней и внутренней диффузии на кинетику процесса. Определена область протекания реакции. Установлено, что в реакциях окисления наиболее активен катализатор марки ГТТ-п с увеличенными размерами пор. Добавки озона в реакционную смесь приводят к значительному увеличению активности катализаторов в реакциях окисления CO и CH_4 .

К высокоэффективным и экологически чистым технологиям, позволяющим защитить окружающую среду от выбросов токсичных и экологически вредных веществ, относятся процессы с участием гетерогенных катализаторов. В данной работе рассмотрены кинетические аспекты побочных процессов – каталитическое разложение озона, а также реакции полного окисления C_1 -соединений, в частности, метана и монооксида углерода.

Анализ литературных данных дает основание полагать, что возможность создания более активных катализаторов с высокой селективностью далеко не исчерпана. Более совершенные каталитические системы могут быть созданы как в результате подбора принципиально новых композиций, так и путем корректировки состава и технологии приготовления известных катализаторов.

В последние годы нашли широкое применение так называемые алюминатные или глиноземистые цементы, где большая часть SiO_2 в качестве носителя заменена на Al_2O_3 .

Катализаторы, созданные на основе высокоглиноземистого цемента талюма (смеси моно- и диалюминатов кальция), являются высокоактивными, термостабильными, механически прочными системами, устойчивыми к закоксовыванию, нашедшими широкое применение в химической промышленности. К настоящему времени синтезированы десятки цементсодержащих катализаторов на основе алюминатных высокоглиноземистых цементов (содержание $Al_2O_3 > 70\%$) и оксидов переходных металлов. Наиболее распространенные катализаторы в качестве активной фазы содержат Zn , Cu , Co , Ni , Mn и ряд других металлов и

их композиций. Цементсодержащие катализаторы применяются в окислительных процессах, в метанировании оксида углерода, в конверсии газообразных и жидких углеводородов, в переработке тяжелых нефтяных продуктов и нефти, в очистке газов от серусодержащих соединений, в окислительной демеркаптаннизации, в парциальном окислении органических соединений и других химических процессах.

Исчерпывающий обзор по получению, свойствам и применению цементсодержащих катализаторов дан в монографии [1].

Разложение озона

Озон – сильный и экологически чистый окислитель. Применение озона обусловлено его окислительным, дезинфицирующим и бактерицидным действиями. Однако озон является токсичным веществом – ПДК озона в рабочей зоне составляет 0.1 мг/м^3 . В связи с этим рост потребления озона в химических производствах остро ставит задачу разложения его остаточных количеств.

Наиболее оптимальным методом утилизации остаточного озона является его каталитическое разложение. Известно достаточно много катализаторов разложения озона, однако эти катализаторы либо содержат дорогостоящие компоненты, либо имеют низкую активность при работе во влажном потоке [2, 3]. В промышленности в течение длительного времени применяют катализатор разложения озона гопкалит [4], содержащий 55–56% MnO_2 , 15–26% CuO , 12–20% связующего – бентонитовой глины. Его существенные недостатки – низкая механическая прочность и значи-

тельная потеря каталитической активности при работе во влажной среде.

На химическом факультете МГУ совместно с Новомосковским институтом азотной промышленности созданы и внедрены катализаторы разложения озона на основе цементов и оксидов переходных металлов, имеющие активность в сухом потоке, близкую к гопкалиту, но их активность выше при работе во влажном потоке примерно в 2 раза [5–8]. Нами показано, что высокой активностью при сохранении механических свойств обладают цементсодержащие катализаторы, приготовленные на основе оксидов металлов переменной валентности Ni, Mn, Cu, Co, V [9, 10].

Синтез цементсодержащих катализаторов обычно проводят методом химического смешения из основных карбонатов соответствующих солей переходных металлов и высокоглиноземистого цемента с последующей гидротермальной обработкой. Формирующиеся в результате процессов гидролиза и обмена гидроксоалюминаты соответствующих металлов затем подвергаются термолизу с образованием слабокристаллизованного неупорядоченного твердого раствора $MeO \cdot Al_2O_3$, структура которого совершенствуется при температурах выше 400°C. Рентгенофазовый анализ, термографические, спектральные исследования подтверждают превращения с образованием многофазной системы с развитой поверхностью. Температура прокалики на конечной стадии синтеза существенно влияет на удельную поверхность, пористость, прочность и, в конечном счете, на активность катализаторов. В нашем случае температура составляла ~450°C.

Катализаторы формовались в виде таблеток и экструдатов. Величина удельной поверхности катализаторов не превышала 100 м²/г, в основном величина диаметра пор ~2 нм, механическая прочность – разрушающее усилие на торец 25–35 МПа, активная фаза – мелкие кристаллы оксидов соответствующих металлов.

Активность катализаторов определялась как традиционным методом по количеству разложившегося озона (молекул, молей, грамм) на единицу массы или поверхности катализатора, так и с использованием коэффициента разложения озона γ , показывающего долю активных, т.е. приводящих к разложению, столкновений молекул озона с поверхностью катализатора.

Коэффициент разложения озона (γ) определялся по формуле

$$\gamma = 4w \frac{\ln([O_3]_0/[O_3])}{us}$$

где $[O_3]_0$ и $[O_3]$ – концентрация озона на входе и выходе реактора соответственно, w – объемная скорость газового потока, u – тепловая скорость молекул озона, составляющая 360 м/с при темпе-

Таблица 1. Активность (A , г O_3 в м³/г катализатора) цементсодержащих катализаторов в процессе разложения озона (катализатор сформован в виде таблеток высотой 4 мм и диаметром 6 мм)

Состав, %				A	$\gamma \times 10^4$
Mn ₃ O ₄	CuO	Талюм	NiO		
1. Гопталюм					
30–40	20–30	30–50		1.41	1.55
2. ГТТ					
33.3	16.7	40	10	2.45	1.68
3. ГТТ-п*					
33.3	16.7	40	10	2.53	1.75
4. ГТТ-40					
13.3	6.7	40	40	3.9	2.80
5. ГТТ-Co, Co ₃ O ₄ – 40%					
13.3	6.7	40		2.7	1.84
6. ГТТ-V, V ₂ O ₅ – 5%					
12.2	6.1	40	36.7	2.6	1.80

* Катализатор приготовлен с добавлением порообразователя.

ратуре ~20°C, s – внешняя поверхность гранул катализатора [11].

Определение активности катализаторов проводилось на проточной каталитической установке [12]. Озон получался из кислорода в барьерном разряде при напряжении на озонаторе от 8 до 12 Кв, частоте тока 50 Гц. Концентрацию озона определяли методами абсорбционной спектроскопии по поглощению озона в полосе Хартли. Концентрация озона не превышала 1–2 об. %. Величина объемной скорости газа в системе менялась от 100 до 600 л/ч. В ряде опытов изучалось влияние на кинетику процесса температуры, температурный интервал составил от –43°C до 100°C. В табл. 1 приведены активности наиболее эффективных катализаторов.

Изучение кинетики разложения озона показало, что процессы переноса – внутренняя и внешняя диффузия, могут существенно осложнять процесс разложения [7]. Показано, что на исследуемых катализаторах лишь при скоростях потока газа выше 400 л/ч внешняя диффузия не влияет на кинетику процесса. При более высоких температурах для устранения влияния внешнедиффузионного торможения требуются и более высокие значения скоростей газового потока, что и подтверждают данные, приведенные на рис. 1.

Рассчитанное из экспериментальных данных значение энергии активации для внешнедиффузионной области составило $E = 5.9 \pm 0.3$ кДж/моль; для внутридиффузионной области – $E' = 15.2 \pm 0.4$ кДж/моль [7, 8].

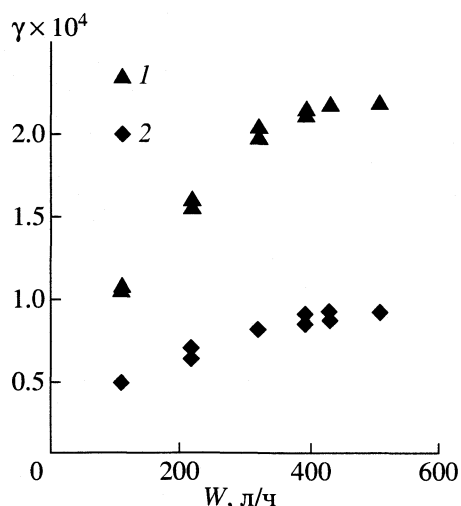


Рис. 1. Зависимости активности катализатора от скорости газового потока при 20 (1) и -20°C (2).

Исследуемые катализаторы обладали пористой структурой: удельная поверхность составляла $\sim 70 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр пор $\sim 2 \text{ нм}$. В этих условиях свободный пробег молекулы (10^{-5} – 10^{-6} см) значительно больше диаметра пор (10^{-7} см), и диффузия газа в поры носит кнудсеновский характер. Кинетика процессов внутри пор катализатора детально описана в работах [13, 14].

Для уточнения роли внутренней поверхности в процессе реакции следует оценить фактор диффузионного торможения

$$d = W_d/W = thh/h,$$

где W_d и W — скорость реакции, осложненная внутридиффузионным торможением, и скорость реакции в случае доступности всей поверхности поры, соответственно; параметр $h = L(2k/rD)^{1/2}$, где L — длина поры, r — радиус поры, D — коэффициент диффузии, k — константа скорости процесса гетерогенного разложения озона.

Значение h (фактор Тиле) можно оценить из константы скорости реакции через величину γ [7]

$$h = L/2r(3\gamma)^{1/2},$$

либо по уравнению Уиллера, связывающее h со степенью превращения озона в проточной системе [14]. В эксперименте мы определяли только эффективную величину константы скорости, так как истинное значение “рабочей” поверхности в полной мере не определено. По результатам расчетов степень доступности поверхности составила в обоих случаях величину, не превышающую $\sim (3-5) \times 10^{-4}$.

При столь низком значении искомой величины ясно, что процесс разложения озона на катализаторе идет во внутридиффузионной области — внутридиффузионное торможение настолько ве-

лико, что реакция практически не проникает в поры катализатора, а вытесняется на внешнюю поверхность катализатора, включая поверхность устьев пор.

Для увеличения доли поверхности, доступной для протекания реакции разложения озона, представляется оптимальным варьирование скоростей потока газа, геометрических размеров пор и гранул катализатора.

В настоящее время синтезированы катализаторы в виде гранул (экструдатов) малых размеров ($< 2 \text{ мм}$), позволивших увеличить активность (А — см. табл. 1) катализатора марки ГТТ-1 в 2 раза.

Разработка и внедрение катализатора марки ГТТ-1 позволило решить экологическую проблему разложения остаточного озона в десятках технологических схем с применением озона [15].

Окисление монооксида углерода

Как было показано ранее [12, 16], цементсодержащие катализаторы высокоактивны в реакции окисления монооксида углерода. В связи с этим в настоящей работе изучено поведение новых для данной реакции оксидных композитных систем переходных металлов, проявивших высокую каталитическую активность в реакции разложения озона.

Реакция окисления СО воздухом проводилась импульсным микрокаталитическим методом. Методика эксперимента и обработка результатов подробно описаны в [16]. Состав исследуемых катализаторов приведен в табл. 1. В реакциях окисления СО и метана использованы образцы 2–4, 6 (табл. 1).

Кроме того, изучено влияние добавок в реакционную смесь озона и кислорода и обработки поверхности образца озоном и кислородом. Добавки вводили в смесь СО и воздуха при температурах проведения реакции, а предварительную обработку поверхности катализатора осуществляли при разных температурах. Концентрация СО и озона в реакционной смеси варьировалась от 1 до 5 об. %. За меру активности катализатора принималось изменение степени превращения СО от температуры.

Как отмечено в [16], по мере проведения эксперимента наблюдалось снижение активности образцов и выход их работы на стабильное состояние. Наибольшее время достижения стабильной активности отмечено для ГТТ-V (с ванадием). Следует отметить, что все результаты в табл. 2 даны для катализаторов, работающих в стабильном режиме.

На рис. 2 представлена зависимость степени превращения СО от температуры для изученных катализаторов. Как видно из рис. 2, исследуемые образцы в данной реакции различаются по актив-

ности и работают в разных температурных интервалах. Наиболее активным оказался ГТТ-п: температура 100%-ного превращения СО на нем в полтора раза ниже, чем на катализаторе ГТТ-V. Добавки озона в реакционную смесь приводят к повышению активности катализаторов – наблюдается смещение кривой зависимости степени превращения от температуры в область более низких температур (рис. 2).

В табл. 2 даны кинетические характеристики изученных катализаторов: константа скорости ($K_{эф.}$) и энергия активации ($E_{набл.}$). Как видно из табл. 2, энергии активации сохраняются практически постоянными, в то время как константы скорости реакции изменяются неодинаково с изменением активности каждого образца (рис. 2). Вероятно, различное модифицирование исходного катализатора (введение нового оксида, увеличение количества имеющегося оксида, увеличение пористости образца) приводит к изменению количества активных центров без изменения их природы, что и показывают различные величины констант скорости.

Введение добавок озона в реакционную смесь увеличивает активность катализаторов ГТТ-40 и ГТТ-п, причем, возрастание активности довольно значительное, приблизительно в 2 раза по сравнению с активностью образцов, работающих без добавок озона. Наблюдается уменьшение энергии активации и возрастание константы скорости (табл. 2). Однако, высокая активность сохраняется только в присутствии промотора – озона; после его удаления наблюдается возвращение к стабильному состоянию работы катализатора. Замечена тенденция к возрастанию активности при добавках озона на ГТТ-V. Добавки кислорода в реакционную смесь практически не влияют на активность катализатора.

Обработка поверхности катализаторов озоном или кислородом при температуре 50%-ного превращения СО не влияет на поведение катализатора в реакции. После всех модифицирований катализаторы сохраняют достигнутую стабильную активность длительное время.

Как было установлено ранее [17, 18], добавки озона в реакционную смесь при температуре ~20°C приводят к появлению в ИК-спектре полос адсорбированного озона и СО. При повышении температуры адсорбированный озон удаляется с поверхности и происходит перераспределение интенсивностей уже имеющихся полос поглощения СО. Полученные данные свидетельствуют о частичной десорбции СО и восстановлении поверхности образца. В нашем случае, вероятно, происходят аналогичные изменения на поверхности катализатора. Следовательно, окисление СО происходит как на поверхности катализатора, так и в газовой фазе.

Таблица 2. Кинетические характеристики изученных катализаторов в реакции окисления монооксида углерода

Катализатор	$E_{набл.} \pm 2.0,$ кДж/моль	$K_{эф.} \pm 0.05,$ моль/(Па г с)
ГТТ	38	0.8 (80°C)
ГТТ-40	36 (25)	0.6 (1.6) (80°C)
ГТТ-п	35 (15)	2.0 (3.0) (80°C)
ГТТ-V	35	0.5 (118°C)

Примечание. В скобках приведены значения для образцов с добавкой O₃.

Для выяснения причин изменения активности цементсодержащих катализаторов при модифицировании необходимо привлечение физико-химических методов исследования поверхностных свойств катализаторов.

Окисление метана

Скорость глубокого окисления органических веществ помимо активности применяемого катализатора зависит от их химического состава, строения и молекулярной массы и при высоких температурах лимитируется стадией разрыва связи С-Н [19, 20].

Каталитическое сжигание метана представляет собой особый случай глубокого окисления на поверхности катализатора без образования пламени – так называемое каталитическое горение.

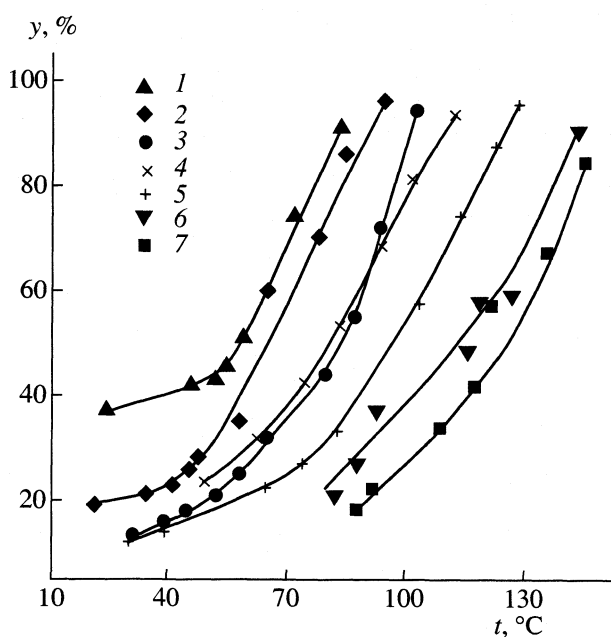


Рис. 2. Окисление СО на цементсодержащих катализаторах: 1 – ГТТ-V, 2 – ГТТ-п, 3 – ГТТ-п (добавки O₃), 4 – ГТТ-40, 5 – ГТТ-40 (добавки O₃), 6 – ГТТ, 7 – ГТТ (добавки O₃); у – степень превращения.

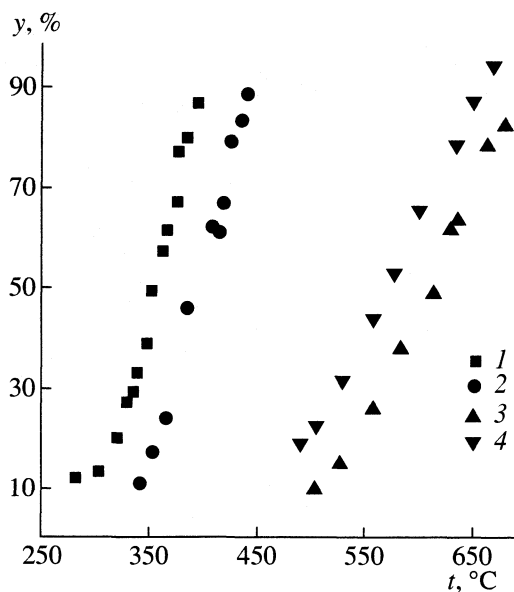


Рис. 3. Окисление метана на цементсодержащих катализаторах: 1 – ГТТ-п, 2 – ГТТ, 3 – ГТТ-V, 4 – ГТТ-V (добавки O₃); y – степень превращения.

Главное отличие метана от других углеводородов – наличие только С–Н-связи, средняя энергия которой составляет 99 ккал/моль и отсутствие С–С-связей. Энергия отрыва атома водорода еще выше – 104 ккал/моль [21]. Следовательно, реакция окисления метана должна протекать в жестких условиях (высокая температура и экзотермичность процесса) и для нее эффективны цементсодержащие катализаторы, обладающие исключительно высокой активностью, термостабильностью и механической прочностью. Как было показано в [1], некоторые из них в этой реакции превосходят даже такие известные катализаторы, как Pt–Al₂O₃ и LaCoO₃.

В настоящей работе в реакции глубокого окисления метана исследованы те же цементсодержащие образцы катализаторов, что и в реакции окисления СО (табл. 2).

Окисление метана воздухом проводили также импульсным методом. Концентрация метана в смеси варьировалась от 0.5 до 2 об. %. За меру активности, как и в окислении СО, принимали степень превращения метана.

Таблица 3. Кинетические характеристики исследованных катализаторов в реакции окисления метана

Катализатор	$E_{\text{набл}} \pm 2.0$, кДж/моль	$K_{\text{эф}} \pm 0.05$, Па моль/(г с)
ГТТ	99	1.3 (380°C)
ГТТ-п	92	3.9 (380°C)
ГТТ-V	94	1.1 (550°C)

На рис. 3 представлены температурные кривые окисления метана на выбранных образцах. Как видно из рис. 3, превращение метана происходит в различных температурных интервалах. Причем, в изученных температурных областях продуктами превращения метана являются только СО₂ и вода. Как и в реакции окисления СО наиболее активен ГТТ-п (с порообразователем), а наименее – ГТТ-V (с ванадием).

В табл. 3 приведены кинетические константы превращения метана.

Замечено, что активность образцов со временем изменяется по-разному: ГТТ и ГТТ-п работают с постоянной активностью; на степень превращения метана практически не влияют разбавление азотом и обогащение реакционной смеси кислородом. Иная картина наблюдается на ГТТ-V: активность катализатора падает, постепенно достигая стабильной активности, при этом влияющие разбавления реагентов инертным газом, добавок кислорода в реакционную смесь незначительно. Следует отметить, что энергии активации всех исследованных образцов достаточно близки, тогда как константы скорости реакции окисления метана существенно изменяются. Добавки озона в реакционную смесь с метаном приводят к значительному возрастанию активности катализатора – степень превращения при одной и той же температуре реакции увеличивается почти в 1.5–2 раза.

Как было показано в [21], реакция глубокого окисления метана протекает как в газовой фазе, так и на поверхности катализатора. Активными центрами считается подвижный кислород решетки катализатора (O²⁻) и мостиковый кислород в оксидах переходных металлов. Катализатор является генератором метильных радикалов и ускорителем реакции в газовой фазе. При введении озона в реакционную смесь, вероятно, нет прямого воздействия озона на метан, а действуют продукты распада озона, в частности, атомарный кислород. Эти литературные данные не противоречат результатам, полученным в нашей работе.

Таким образом, проведенное исследование показало, что цементсодержащие катализаторы, являясь активными в реакции разложения озона, проявляют высокую активность и в окислительных процессах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якерсон В.И., Голосман Е.З. Катализаторы и цементы. М.: Химия. 1992. 256 с.
2. Пицхелаури Е.Н., Емельянов Ю.М., Маевская Е.С. А. с. № 286987. СССР. 1970.
3. Ткаченко С.Н., Демидюк В.И., Егорова Г.В. и др. // Хим. пром-сть. 1992. № 10. С. 36.
4. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. 176 с.

5. *Ткаченко С.Н., Демидюк В.И., Попович М.П. и др.* Катализатор разложения озона. А.с.1768274(РФ). 1992.
6. Пат. 20777946 (РФ). 1997. Катализатор для разложения озона. *Ткаченко С.Н., Демидюк В.И., Попович М.П. и др.*
7. *Махов Е.А., Егорова Г.В., Ткаченко С.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1.
8. *Мартынов И.В., Ткаченко С.Н., Демидюк В.И. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. № 6. С. 355.
9. *Ткаченко С.Н., Демидюк В.И., Киреева Л.А. и др.* // Журн. физ. хим. 1993. Т. 67. № 5. С. 1076.
10. *Ткаченко С.Н., Егорова Г.В., Вобликова В.А. и др.* // Матер. Международ. научн.-техн. конф. "Современные проблемы химической технологии неорганических веществ". Одесса. 2001. Т. 1. С. 179.
11. *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 476 с.
12. *Киреева Л.А., Ткаченко С.Н., Попович М.П. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1992. Т. 33. С. 342.
13. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции. М.: Наука, 1980. 323 с.
14. *Уиллер Э.* // Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М.: Наука, 1955. 350 с.
15. *Ткаченко С.Н., Голосман Е.З., Лунин В.В.* // Катализ в пром-сти. 2001. № 2. С. 52.
16. *Уфимкин Д.П., Лунин В.В., Сабитова Л.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 1964.
17. *Уфимкин Д.П., Вобликова В.А., Буренкова Л.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 1557.
18. *Сабитова Л.В., Вобликова В.А., Буренкова Л.В., Харланов А.Н.* // Там же. 1999. Т. 73. № 11. С. 1949.
19. Проблемы кинетики и катализа. Глубокое каталитическое окисление углеводов. М.: Химия, 1992. 256 с.
20. *Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я.* Глубокое каталитическое окисление углеводов. М.: Химия, 1992. 256 с.
21. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 115 с.

УДК 53.6

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
n-АЛКИЛОКСИБЕНЗИЛИДЕН-n-БУТИЛАНИЛИНОВ
В СТАТИЧЕСКОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2003 г. М. М. Анисимов, А. И. Грибков, А. С. Лагунов

Московский педагогический университет

Поступила в редакцию 30.05.2002 г.

Измерены диэлектрические проницаемости и удельные электропроводности (проводимости) термотропных жидких кристаллов в нематической фазе. Исследованы температурные зависимости анизотропии указанных параметров “монодоменных” образцов.

Настоящая работа является продолжением исследований диэлектрических свойств жидких кристаллов (ЖК) в статических и переменных магнитных полях [1, 2]. К сожалению, молекулярный механизм электрогидродинамических неустойчивостей и связанных с ними электрооптических эффектов остается невыясненным. Представляет интерес одновременное изучение диэлектрической проницаемости (ϵ) и удельной электропроводности (σ) в приграничной области ориентационной релаксации, т.е. на стыке высокочастотной релаксации поля директора и низкочастотной ветви диэлектрической поляризации [3].

Измерительная камера состоит из термостатируемой оболочки, в которую помещается ячейка с конденсатором, зазор между его пластинами заполнен жидким кристаллом. Измерительная камера помещается в магнитное поле (0.3 Тл), индукция которого превышает индукцию насыщения (составляющую ~ 0.1 Тл). Конденсатор является элементом колебательного контура высокочастотного генератора, режим работы которого выбирается таким образом, чтобы частота и амплитуда генерируемых колебаний зависела от диэлектрической проницаемости и потерь, т.е. в конечном счете, от физико-химических свойств ЖК. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon = (C - C_n)/C_0$, где C – емкость конденсатора, заполненного ЖК, $C_n = 2.34$ пФ – паразитная емкость, $C_0 = 4.36$ пФ – емкость воздушного конденсатора. Удельная электропроводность $\sigma = KG$, где G – проводимость, K – коэффициент, определяемый размерами конденсатора.

Высокочастотный сигнал генератора поступает на амплитудный детектор и цифровой частотомер. Амплитуда напряжения, пропорциональная проводимости ЖК, подается на аналого-цифровой преобразователь. Частота, зависящая от диэлектрической проницаемости ЖК, измеряется частотомером. Аналого-цифровой преобразователь, час-

томер и компьютер объединены посредством специально разработанной схемы сопряжения. Это позволяет не только осуществлять запись результатов в автоматическом режиме, но и проводить экспресс-анализ получаемых в процессе эксперимента данных.

Объект исследования – эвтектическая смесь нематических жидких кристаллов (НЖК) Н-8, (МББА : ЭББА-2 : 1). Температура просветления НЖК (T_c) составляла 323.6 К. Измерения выполнены на частоте 1 МГц. Выбор частоты обусловлен возможностью широкого варьирования отношения времени релаксации директора и времени низкочастотной диэлектрической релаксации в Н-8 [1]. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости 1%, проводимости 5%.

Исследованы температурные и угловые зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости (рис. 1–3; ϵ_{\parallel} – диэлектрическая проницаемость, измеренная параллельно; ϵ_{\perp} – перпендикулярно директору). Видно, что $\epsilon_{\perp} > \epsilon_{\parallel}$. С ростом температуры диэлектрическая проницаемость ϵ_{\perp} линейно убывает: $(\partial\epsilon_{\perp}/\partial T) = -7.6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, а величина ϵ_{\parallel} возрастает: $(\partial\epsilon_{\parallel}/\partial T) = 1.7 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ в интер-

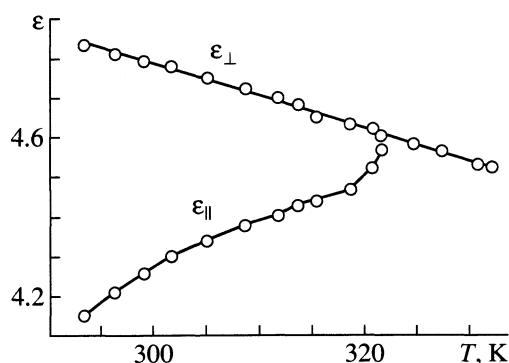


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры.

вале 294–310 К. В интервале 310–323 К коэффициент $(\partial \epsilon_{\parallel} / \partial T) = 5.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Для изотропной фазы наблюдается регулярный ход температурной зависимости диэлектрической проницаемости с коэффициентом $(\partial \epsilon_i / \partial T) = -7.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, который совпадает в пределах погрешности с коэффициентом для ϵ_{\perp} . Это приводит к выводу об идентичности молекулярных механизмов ориентационной части поляризации.

Но диэлектрическая проницаемость полярных диэлектриков определяется не только отношением квадрата дипольного момента к тепловой энергии, но и концентрацией частиц [4]. На тепловое расширение как причину уменьшения поверхностной плотности поляризационных зарядов может указывать сравнение температурных коэффициентов ϵ_{\perp} и ϵ_i и плотности НЖК. Согласно [4], $(\partial \rho / \partial T)_{\text{НЖК}} \cong -0.77 \text{ кг м}^{-3} \text{ K}^{-1}$, $(\partial \rho / \partial T)_i \cong -1.2 \text{ кг м}^{-3} \text{ K}^{-1}$. В таком случае возрастание ϵ_{\parallel} с температурой может быть только следствием “опрокидывания” планкообразных молекул относительно короткой оси при доминирующем характере диполь-дипольного взаимодействия продольных составляющих электрических моментов.

Температурная зависимость проводимости представлена на рис. 2. Видно, что $\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$. Величина σ_{\perp} убывает при увеличении температуры до 323 К: $(\partial \sigma_{\perp} / \partial T) = -5.8 \times 10^{-8} (\text{Ом м К})^{-1}$. Проводимость σ_{\parallel} переходит через максимум, а затем убывает с температурным коэффициентом $(\partial \sigma_{\parallel} / \partial T) = -4.5 \times 10^{-7} (\text{Ом м К})^{-1}$; в изотропной фазе $(\partial \sigma_i / \partial T) = -1.2 \times 10^{-8} (\text{Ом м К})^{-1}$.

Угловые зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(\theta)$ при различных температурах (табл. 1) удовлетворительно описывается соотношением:

$$\epsilon(\theta) = \epsilon_{\perp} - \Delta \epsilon \cos^2 \theta, \quad (1)$$

где θ – угол между магнитным и электрическим полем, $\Delta \epsilon = \epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}$.

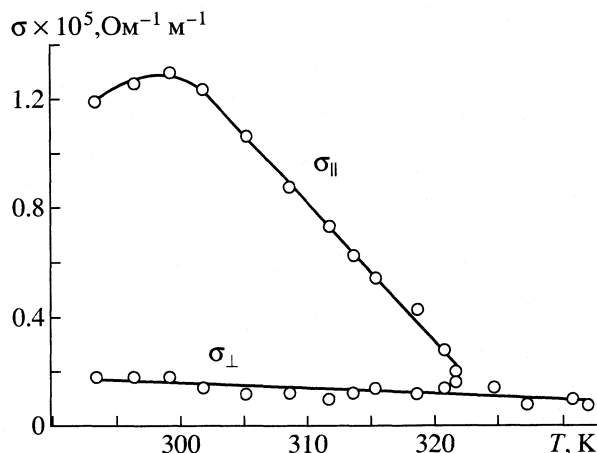


Рис. 2. Зависимости удельной проводимости от температуры.

На рис. 3а представлена зависимость $\epsilon_{\perp} - \epsilon(\theta)$ от $\cos^2 \theta$. Угловые зависимости проводимости для различных температур представлены на рис. 3б. Зависимость σ от угла θ удовлетворительно описывается соотношением:

$$\sigma(\theta) = \sigma_{\perp} + \Delta \sigma \cos^2 \theta, \quad (2)$$

где $\Delta \sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$.

В табл. 2 приведены экспериментальные и рассчитанные по соотношению (2) значения $\Delta \sigma(\theta)$.

Температурная зависимость диэлектрической анизотропии приведена на рис. 4а. С ростом температуры анизотропия диэлектрической проницаемости сначала плавно убывает, а вблизи перехода в изотропную фазу наблюдается резкое уменьшение анизотропии.

Зависимость анизотропии электропроводности от температуры представлена на рис. 4б. В области низких температур наблюдается насыщение. С повышением температуры анизотропия электропроводности линейно убывает с температурным коэффициентом $\partial(\Delta \sigma) / \partial T = -4.7 \times 10^{-7} (\text{Ом м К})^{-1}$.

Таблица 1. Диэлектрическая проницаемость Н-8 при различных значениях θ и $T = 293.3\text{--}322.5 \text{ К}$

θ , град	293.3	301.5	311.7	322.5	θ , град	293.3	301.5	311.7	322.5
0	4.15	4.30	4.41	4.49	50	4.56	4.67	4.59	4.54
10	4.18	4.32	4.42	4.49	60	4.67	4.70	4.64	4.55
20	4.24	4.44	4.45	4.50	70	4.76	4.74	4.67	4.56
30	4.33	4.52	4.49	4.51	80	4.82	4.77	4.70	4.57
40	4.45	4.60	4.55	4.52	90	4.83	4.78	4.71	4.58

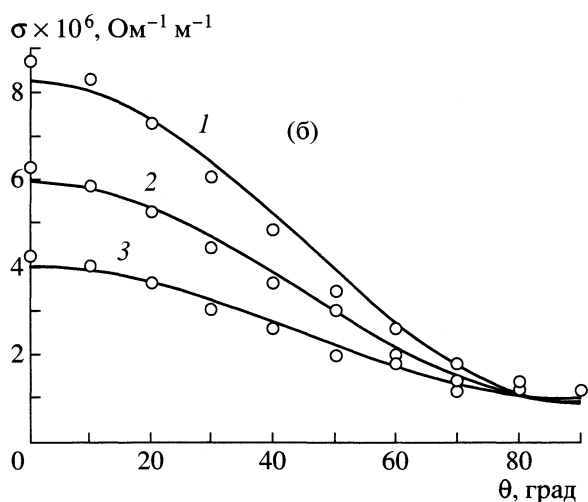
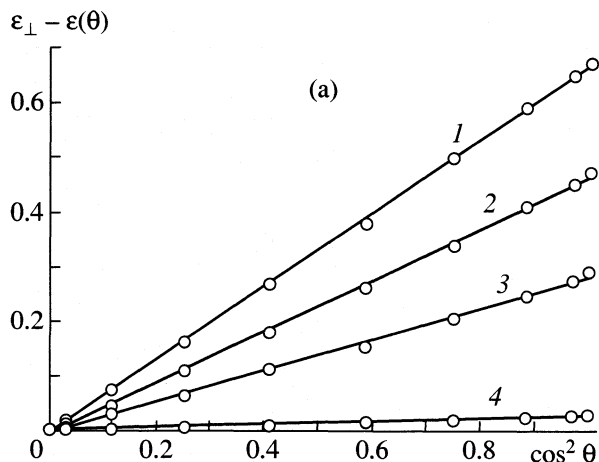


Рис. 3. Зависимости $\varepsilon_{\perp} - \varepsilon(\theta)$ от $\cos^2\theta$ и угловые зависимости проводимости при различных температурах; а: 1 – 293.3, 2 – 301.7, 3 – 311.7, 4 – 321.6 К; б: 1 – 308.6, 2 – 313.6, 3 – 318.6 К.

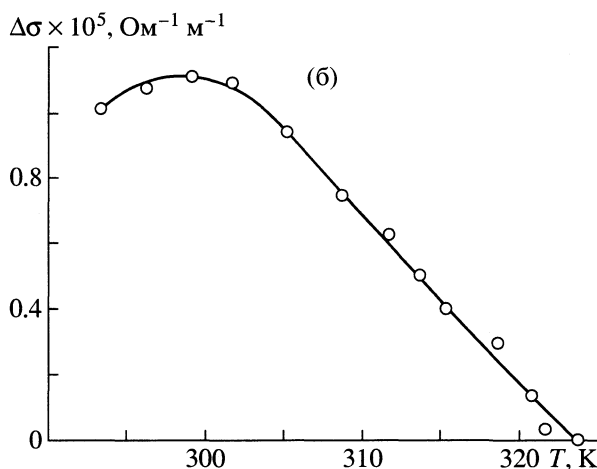
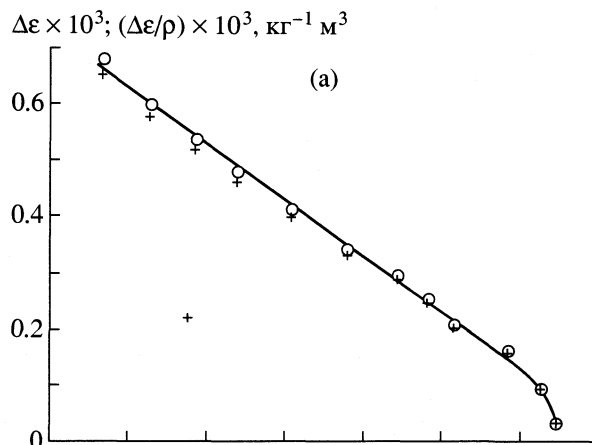


Рис. 4. Температурные зависимости анизотропии диэлектрической проницаемости (1), отношения анизотропии диэлектрической проницаемости к плотности (2) и проводимости (3).

Вблизи перехода в изотропную фазу наблюдается резкое уменьшение анизотропии проводимости. Уменьшение параметра $\Delta\varepsilon$ до нуля вблизи температуры просветления находит качественное объ-

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные по (2) значения $\Delta\sigma \cos^2\theta \times 10^6, \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$

θ, град	Опыт	Расчет	θ, град	Опыт	Расчет
0	10.15	10.15	50	3.86	4.19
10	9.74	9.84	60	2.23	2.54
20	8.93	8.96	70	1.01	1.19
30	7.51	7.61	80	0.20	0.30
40	5.68	5.96	90	0.00	0.00

яснение в рамках теории Майера–Мейера [5]. Применяв модель Онсагера [6] к анизотропным жидкостям с полярными молекулами, авторы получили зависимости $\Delta\varepsilon$ от концентрации молекул, температуры и степени ориентированности, стремящиеся к нулю для изотропной фазы.

Возникновение электрогидродинамической (ЭГД) неустойчивости в НЖК определяется не только знаком анизотропии диэлектрической проницаемости, но и целым набором констант гидродинамики анизотропных жидкостей (коэффициенты Лесли), теории ориентационной упругости (модулями Франка) и т.д. [7]. В частности, существенное значение для порога динамического рассеивания и доменообразования имеют комбинации диэлектрической проницаемости и проводимости вида $\sigma_{\parallel}\varepsilon_{\perp}$, $\sigma_{\perp}\varepsilon_{\parallel}$, $\varepsilon_{\parallel}/\varepsilon_{\perp}$ и т.д. [8]. Согласно теории, снижение порогового напряжения в значительной мере определяется отношениями $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$, $\varepsilon_{\parallel}/\Delta\varepsilon$,

Таблица 3. Значения расчетных параметров при ЭГД-неустойчивости в интервале $T = 293.3\text{--}323.8$ К

Параметр	293.3	296.3	299.7	301.7	305.9	311.7	315.3	319.5	322.1	323.8
$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$	5.5	5.5	7.1	8.7	6.2	7.8	5.0	5.7	7.0	2.5
$\epsilon_{\parallel}/(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel})$	6.1	7.0	8.1	9.0	11.2	14.8	17.9	22.3	27.4	54.7
$(\sigma_{\parallel}\epsilon_{\perp} - \sigma_{\perp}\epsilon_{\parallel}) \times 10^5, \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$	5.1	5.3	5.4	5.3	4.6	3.3	2.3	1.3	1.1	0.6

а также разностью $\sigma_{\parallel}\epsilon_{\perp} - \sigma_{\perp}\epsilon_{\parallel}$ [9]. В табл. 3 приведены значения указанных параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Емельянов В.А., Лагунов А.С., Фирсов Г.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1714.
2. Емельянов В.А., Лагунов А.С., Фирсов Г.Н. // Там же. 2001. Т. 75. № 9. С. 1082.
3. Цветков В.Н., Рюмцев Е.И. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1983. Т. 28. № 2. С. 94.
4. Вержейко М.В. Акустическая релаксация в НЖК при высоких давлениях: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МПУ, 1999.
5. Maier W., Meier G. // Z. Naturforsch. 1961. В. 16A. № 3. S. 262.
6. де Жё В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982.
7. Вистинь Л.К., Лагунов А.С., Ламекин В.Ф. Жидкие кристаллы в устройствах информатики. М.: Радио и связь, 1995.
8. Сухариер А.С. Жидкокристаллические индикаторы. М.: Радио и связь, 1991.
9. Готра З.Ю., Вистинь Л.К., Пархоменко В.В. и др. Индикаторные устройства на жидких кристаллах / Под ред. З.Ю. Готры. М.: Советское радио, 1980.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 53.6

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
n-АЛКИЛОКСИБЕНЗИЛИДЕН-n-БУТИЛАНИЛИНОВ
ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

© 2003 г. М. М. Анисимов, А. И. Грибков, А. С. Лагунов

Московский педагогический университет

Поступила в редакцию 10.07.2002 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований ориентационной релаксации диэлектрическим методом во вращающемся магнитном поле. Определены характеристические частоты динамики ориентационного движения.

Разработанный В.Н. Цветковым метод вращающегося (ротационного) магнитного поля [1] изучения динамики ориентационных процессов в нематических жидких кристаллах (НЖК) оказался не только высокоинформативным, но в отдельных случаях единственным, уникальным. Примененный для измерения механического момента [2] и анизотропии диамагнитной восприимчивости [3] метод продемонстрировал высочайшие эксплуатационные качества при определении частоты (ω_0) и времени (τ_0) ориентационной релаксации, вращательной вязкости (γ_1) – материального диссипативного коэффициента гидродинамики анизотропных жидкостей [4]. Проверка некоторых выводов теории НЖК во вращающемся магнитном поле [5–7] стала возможной при существенном усовершенствовании самого метода.

Введение акустических трактов [8] открыло широкие возможности экспресс-анализа ориентационной структуры НЖК в практически реализуемых объемах [9], при высоких давлениях [10]. Последнее обстоятельство чрезвычайно важно для развития теории сред, проявляющих одновременно свойства континуума и статистического ансамбля. В этой связи несомненный интерес представляют экспериментальные исследования динамики ориентационной структуры НЖК в условиях широкого варьирования отношения магнитной длины когерентности к линейным размерам образцов. Самостоятельный интерес представляют эксперименты при малых зазорах (d) измерительной ячейки, что успешно реализуется в методах радиодиэлектрической спектроскопии [11, 12].

В данной работе приведены результаты изменений диэлектрической проницаемости НЖК Н-8 во вращающемся магнитном поле.

Измерительная ячейка представляла собой плоский конденсатор с $d = 2$ мм, помещенный в термостат. В зазоре постоянного магнита ($\varnothing 70$ мм) до-

стигалась необходимая радиальная и осевая однородность магнитного поля индукцией 0.3 Тл. Вращение магнита осуществлялось поворотным стендом для испытания гироскопов (УПГ-56) в пределах частотного интервала 0–3.15 рад/с. Изменение частоты вращения (ω_H) производилось дискретным образом. Рабочая частота электрического поля 1 МГц соответствовала диэлектрической релаксации [11, 12] для избранного объекта (эвтектическая смесь МББА + ЭББА, 2 : 1) при $\Delta T_c \cong 2$ К ($\Delta T_c = T_c - T$, T_c – температура просветления НЖК).

На фазовой зависимости $\epsilon = f(\omega_H t)$ наблюдаются два явно выраженных режима изменения ϵ : стационарный ($\omega_H < \omega_k$, ω_k – частота смены режима (рис. 1а) и нестационарный ($\omega_H > \omega_k$, рис. 1б). Для стационарного режима характерны постоянство амплитуды $\Delta\epsilon = \epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}$ при различных ω_H и наличие фазового сдвига ϕ между направлением ϵ_{\parallel} и вектором магнитной индукции \mathbf{B} . В нестационарном режиме наблюдаются затухающая низкочастотная составляющая Ω и сильная зависимость амплитуды $\Delta\epsilon$ от частоты ω_H (рис. 2а). Зависимость носит гиперболический характер и на линейном участке $\Delta\epsilon = f(1/\omega_H)$ (рис. 2б) позволяет проверить соответствие $\omega_k \Delta\epsilon = \omega_H \Delta\epsilon(\omega_H) = \text{const}$ и рассчитать ω_k (табл. 1). Значения $\Delta\epsilon$, ω_k и время релаксации $\tau_k = 2\pi/\omega_k$ для различных температур

Таблица 1. Значения параметров $\omega_H \Delta\epsilon$ (ω_H) и ω_k (рад/с) при 293.3 К, рассчитанные по формуле: $\omega_k = \omega_H \Delta\epsilon(\omega_H) / \Delta\epsilon$

ω_H	$\omega_H \Delta\epsilon(\omega_H)$	ω_k	ω_H	$\omega_H \Delta\epsilon(\omega_H)$	ω_k
0.262	0.091	0.13	0.785	0.105	0.15
0.314	0.090	0.13	1.047	0.112	0.16
0.471	0.100	0.15	1.309	0.107	0.16
0.628	0.108	0.16	3.141	0.099	0.16

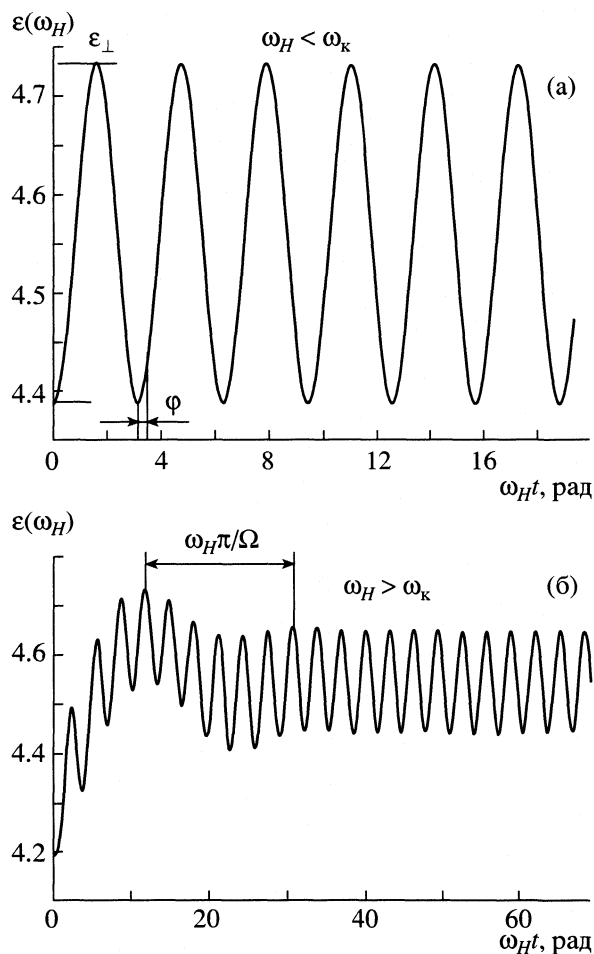


Рис. 1. Фазовые зависимости диэлектрической проницаемости в стационарном (а) и нестационарном (б) режимах.

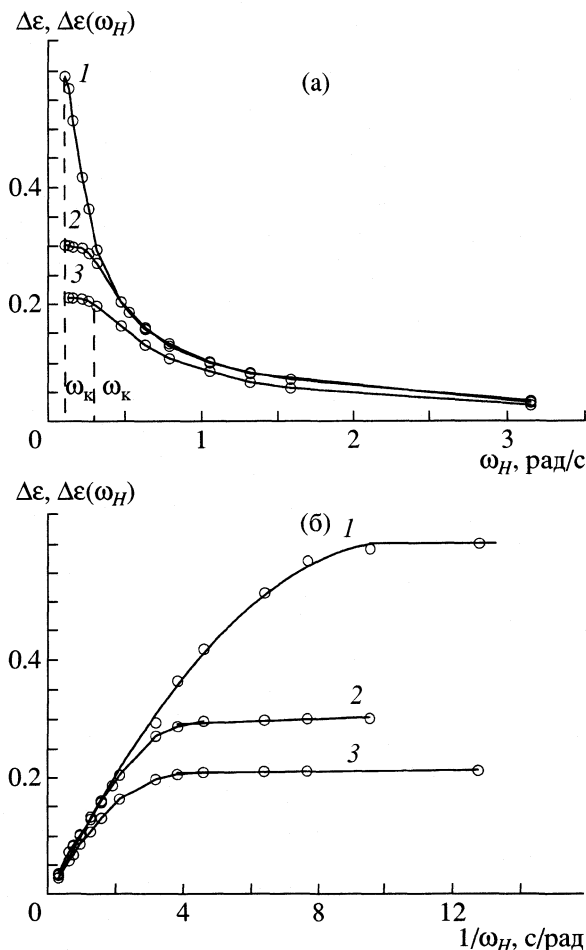


Рис. 2. Зависимости амплитуды анизотропии диэлектрической проницаемости от частоты вращения магнитного поля ω_H (а) и от $1/\omega_H$ (б) при различных температурах: 1 – 296.3, 2 – 311.7, 3 – 315.3 К.

приведены в табл. 2. Поскольку фазовый сдвиг φ совпадает с углом между осью наименьшего диамagnetизма (единичным вектором локальной оптической оси молекулярных комплексов) и вектором магнитной индукции, то, согласно теории ориентационной релаксации директора, в стац-

онарном режиме выполняется правило Цветкова [5, 6]: $\sin 2\varphi = \omega_H/\omega_{0,c}$, где $\omega_{0,c}$ – частота ориентационной релаксации, $\omega_0 = \Delta\chi H^2/\gamma_1$, $\Delta\chi$ – анизотропия диамagnetической восприимчивости, H – напряженность магнитного поля, γ_1 – вращательная вязкость. Значения $\omega_{0,c}$, определенные из графи-

Таблица 2. Значения параметров релаксации при различных температурах в интервале 293.3–319.5 К

Параметр	293	296.3	299.7	301.7	302.7	306.5	311.7	313.6	315.3	319.5
$\Delta\epsilon$	0.68	0.60	0.53	0.48	0.46	0.37	0.30	0.27	0.25	0.20
ω_k , рад/с	0.13	0.17	0.20	0.26	0.28	0.30	0.33	0.43	0.45	0.55
τ_k , с	48.3	37.0	31.4	24.2	22.4	20.9	19.0	14.6	14.0	11.4
$\omega_{0,c}$, рад/с	0.17	0.21	0.24	0.28	0.29	0.34	0.44	0.49	0.52	0.61
$\tau_{0,c}$, с	37.0	30.0	26.2	22.4	21.7	18.5	14.3	12.8	12.1	10.3
$(\gamma_1/\Delta\chi) \times 10^3$, ед. СГС	2.61	2.14	1.88	1.61	1.56	1.32	1.02	0.92	0.87	0.74
$\omega_{0,a}$, рад/с	0.23	0.28	0.33	0.36	0.41	0.47	0.6	0.74	0.82	0.97
$\tau_{0,a}$, с	27.3	22.4	19.0	17.5	15.3	13.4	10.5	8.5	7.7	6.5

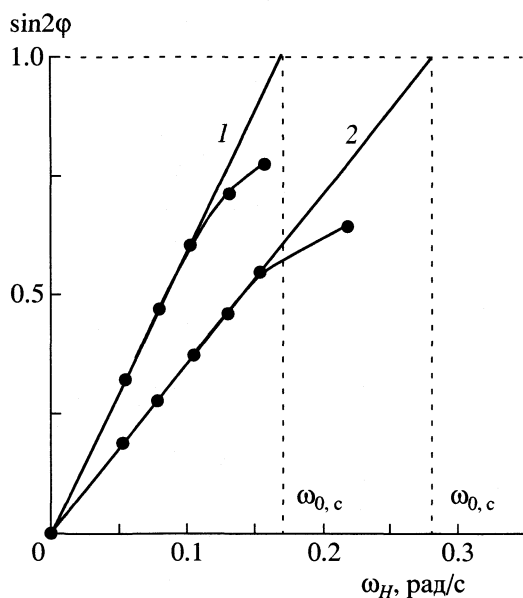


Рис. 3. Зависимости $\sin 2\varphi$ от частоты вращения поля при 293.3 (1) и 302.7 К (2).

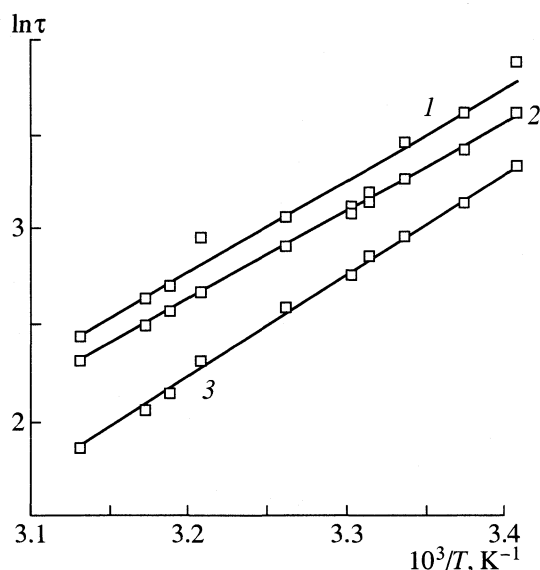


Рис. 4. Температурные зависимости $\ln \tau$; $\tau = \tau_k$ (1), $\tau_{0,c}$ (2), $\tau_{0,a}$ (3).

ка $\sin 2\varphi = f(\omega_H)$ (рис. 3), а также отношение $\gamma_1/\Delta\chi$ приведены в табл. 2.

Нарушение линейной зависимости при больших ω_H приводит к утверждению о существовании промежуточного (между стационарным и нестационарным) режима вращения директора, при котором достижение условия $\sin 2\varphi = 1$ становится невозможным.

В нестационарном режиме ($\omega_H > \omega_k$) также возможен расчет ω_0 по известным из эксперимента значениям Ω : $\omega_{0,a} = [\omega_H^2 - (\omega_H - \Omega)^2]^{1/2}$. Однако полученные значения следует считать оценочными (табл. 2), поскольку из теории вытекает существование незатухающей низкочастотной составляющей движения директора [13], что противоречит эксперименту. Температурная зависимость $\ln \tau$ (рис. 4) иллюстрирует выполнение закона Аррениуса при $\Delta E_k = 40$ кДж/моль, $\Delta E_{0,c} = 38$ кДж/моль, $\Delta E_{0,a} = 43$ кДж/моль.

Сравнение значений ω_k , $\omega_{0,c}$, $\omega_{0,a}$ (табл. 1, 2) приводит к выводу, что частоты $\omega_k \approx \omega_{0,c}$ относятся к ориентационной релаксации директора, в связи с чем имеет смысл дальнейший анализ отношения $\gamma_1/\Delta\chi$ (табл. 2) при изменяющихся термодинамических параметрах состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н. // Acta physicochimica. 1939. V. 10. № 4. P. 553.
2. Цветков В.Н. // ЖЭТФ. 1939. Т. 9. № 5. С. 602.
3. Цветков В.Н., Сосновский А. // Там же. 1943. Т. 13. № 9–10. С. 353.
4. Анисимов М.М., Лагунов А.С. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 5. С. 1316.
5. Gasparoux H., Prost J. // J. Phys. 1971. № 32. P. 953.
6. Gasparoux H., Prost J. // Phys. Lett. 1973. V. 36. № 3. P. 245.
7. Yun C.K. // Phys. Lett. 1973. A. 45. P. 119.
8. Богданов Д.Л., Лагунов А.С., Пасечник С.В. // Применение ультразвуки к исследованию вещества. М.: ВЗМИ, 1980. № 30. С. 52.
9. Богданов Д.Л., Лагунов А.С., Ларионов А.Н. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 6. С. 1494.
10. Dorrer H., Knepe H., Kuss E. // Liq. Cryst. 1986. V. 1. № 6. P. 57.
11. Емельянов В.А., Лагунов А.С., Фирсов Г.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1714.
12. Емельянов В.А., Лагунов А.С., Фирсов Г.И. // Там же. 2001. Т. 75. № 6. С. 1082.
13. Богданов Д.Л., Геворкян Э.В., Лагунов А.С. // Акуст. журн. 1980. Т. 26. № 1. С. 28.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.183:543.226

ДИФФУЗИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФЕНОЛА И ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛОВ ЧЕРЕЗ ПОРИСТЫЕ СТЕКЛЯННЫЕ МЕМБРАНЫ

© 2003 г. В. Н. Пак, А. Б. Непомнящий, Т. М. Буркат

Российской государственной педагогической университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 03.12.2002 г.

Определены коэффициенты диффузии (D) фенола и 1,2-, 1,3-, 1,4-дигидроксибензолов, характеризующие транспорт их водных растворов через стеклянные мембраны с преобладающим радиусом пор (r_n) от 70 до 4.5 нм. Установлено, что уменьшение r_n сопровождается во всех случаях снижением диффузионной подвижности в соответствии с уравнением $D = D_0 \exp(-K_n/r_n)$, где D_0 – коэффициент диффузии компонента в свободном растворе, а K_n – размерная константа, отражающая степень структурирующего действия поверхности кремнезема на граничный слой жидкости.

В предыдущих работах [1, 2] в результате определения коэффициентов диффузии (D) солей одно- и двухвалентных металлов (NaCl , CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) при прохождении их водных растворов через мембраны из пористого стекла (ПС) установлено значительное снижение величины D для пор малого радиуса ($r_n < 70$ нм). Анализ и моделирование полученных размерных зависимостей $D(r_n)$ позволили заключить, что основным фактором, ограничивающим диффузионную подвижность ионов, является структурная составляющая сил, определяющих формирование и особые свойства пристеночного слоя поровых растворов. В соответствии с этим можно предположить, что характерные особенности поведения $D(r_n)$ должны проявиться еще более заметно в случае диффузии в ПС слабо диссоциирующих веществ, т.е. в отсутствие существенных ион-электростатических взаимодействий компонентов растворов с поверхностью кремнезема. В связи с этим в данной работе исследованы одно- и двухатомные фенолы с малыми величинами констант диссоциации в воде $K_d \sim 10^{-10}$ [3] и представляющие интерес с точки зрения возможности их мембранного разделения с применением пористых стекол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики получения мембран из пористого стекла и адсорбционного определения параметров их структуры приводились неоднократно [1, 2, 4, 5]. В табл. 1 указаны преобладающие радиусы пор (r_n), пористость (δ) и удельная поверхность ($S_{уд}$) мембран, использованных в экспериментах.

Фенол, пирокатехин (1,2-дигидроксибензол), резорцин (1,3-дигидроксибензол) и гидрохинон (1,4-диоксибензол) представляли собой препараты квалификации “ч.д.а.”. Особенности измере-

ний диффузии, описанные в [1, 2], учтены в данной работе. Мембраны в виде плоских дисков диаметром 2.5 см и толщиной от 1 до 1.2 мм закрепляли между двумя ячейками, в одну из которых (приемник) заливали воду – бидистиллят, а в другую (питающую) – водный раствор фенола с концентрацией 0.1 М. О динамике диффузионного процесса судили по данным прямого фотометрического определения количеств фенолов, перешедших в ячейку-приемник. Высокие коэффициенты экстинкции полос в УФ-области обеспечивали уверенную регистрацию фенола ($\lambda_{max} = 270$ нм, $\epsilon = 1450$), пирокатехина ($\lambda_{max} = 276$ нм, $\epsilon = 2300$), резорцина ($\lambda_{max} = 274$ нм, $\epsilon = 2000$) и гидрохинона ($\lambda_{max} = 295$ нм, $\epsilon = 3100$) [6] уже через 5–10 мин протекания диффузии.

Опыты осуществляли в условиях термостатирования при 25°C и постоянного перемешивания растворов. Предварительно установлено, что разность уровней жидкости в ячейках в пределах от 10 до 20 мм не влияет на скорость диффузии. Это указывает на отсутствие заметного проявления в экспериментах гидростатического и осмотического давлений. Стационарный поток через мембраны устанавливался во всех случаях не позднее чем через 30 мин после начала опыта. Линейные зависи-

Таблица 1. Радиус пор (r_n), пористость (δ) и удельная поверхность ($S_{уд}$) стеклянных мембран

r_n , нм	δ , см ³ /см ³	$S_{уд}$, м ² /г
4.5	0.265	80
6.0	0.345	72
9.0	0.350	70
13	0.580	25
32	0.513	24
45	0.426	22
70	0.569	17

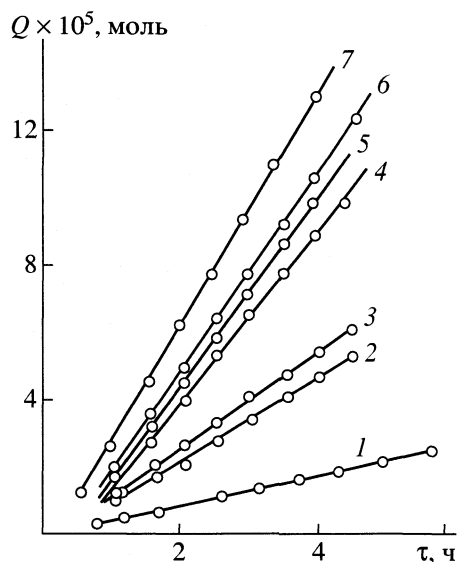


Рис. 1. Кинетические зависимости количества резорцина, продиффундировавшего при 25°C через мембраны с радиусом пор 4.5 (1), 6 (2), 9 (3), 13 (4), 32 (5), 45 (6), 70 нм (7).

мости перенесенных количеств фенолов от времени $Q(\tau)$ (рис. 1) дают величины скорости диффузии в соответствии с I законом Фика

$$dQ/d\tau = DS\delta\Delta c/h, \quad (1)$$

где $S\delta$ – свободное сечение мембраны, представляющее собой ее геометрическую площадь с поправкой на величину пористости (табл. 1), а $\Delta c/h$ – перепад концентрации раствора на входе и выходе из мембраны толщиной h .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитанные из экспериментальных данных по (1) коэффициенты диффузии представлены на

рис. 2 в зависимости от радиуса пор стекол. Как и следовало ожидать, максимальные значения D обнаруживаются в случае фенола, что становится особенно заметно при увеличении размера транспортных каналов. Повышенная диффузионная подвижность фенола по сравнению с его двухатомными производными определяется меньшими молекулярной массой и степенью его связанности в структуре порового раствора, что соответствует общим закономерностям мембранного транспорта [7, 8].

В свою очередь, в ряду дигидроксibenзолов наблюдается небольшое снижение D в ряду *ortho*-, *meta*- и *para*-изомеров, что также объясняется усилением их взаимодействия с водой по мере ослабления внутримолекулярных водородных связей. Более того, представляется, что указанной причиной обусловлено сближение величин D фенолов на фоне общего их уменьшения в области узких нанопор (рис. 2). В самом деле, в ряду ПС с радиусом, изменяющимся от 70 до 4.5 нм, коэффициент диффузии фенола, 1,2-, 1,3- и 1,4-дигидроксibenзола снижается в 3.9, 3.5, 3.2 и 3.1 раза соответственно. Таким образом, можно считать, что наибольшее “сопротивление” действию стенок пор мембран оказывает водный раствор *para*-изомера двухатомного фенола.

Пониженные значения коэффициентов диффузии веществ в поровых растворах гидрофильных тонкопористых мембран обнаруживались неоднократно [7–10]. Тем не менее, зависимости, подобные представленным на рис. 2, были установлены ранее лишь для случая электролитов [1, 2]. Дефицит надежных данных о диффузии в растворах не позволяет сопоставить полученные значения коэффициентов с “объемными” и, все же, размерный характер $D(r_p)$ свидетельствует о том, что даже на значительном удалении от поверхности ($r_p \geq 70$ нм) подвижность молекул фенолов в про-

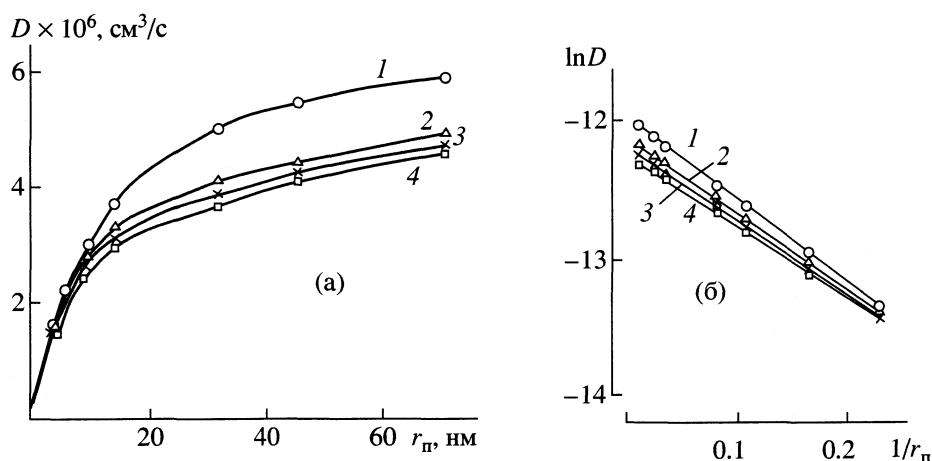


Рис. 2. Зависимости коэффициента диффузии фенола (1), пирокатехина (2), резорцина (3), гидрохинона (4) в мембранах из ПС от радиуса пор (а), линеаризация зависимостей (б).

странстве пор остается ниже, чем в свободном растворе. В данном случае можно достаточно определенно говорить о доминирующем влиянии структурной составляющей сил, а именно, водородных связей на диффузию ввиду малой значимости электростатических взаимодействий. Повторим в связи с этим, что даже в системах ПС – электролит роль двойного электрического слоя в определении диффузионной подвижности ионов представляется нам вторичной [1, 2].

Таким образом, в качестве основной причины, определяющей низкие значения D фенолов и их размерные зависимости от радиусов каналов мембран, следует рассматривать измененную структуру пристеночных слоев растворов [8, 11–14]. Трудно, однако, детализировать этот тезис достаточно общего характера. Перестройка сетки межмолекулярных водородных связей под действием поверхностных сил определяет увеличение вязкости граничных слоев [8, 11, 12]. Есть основания считать, что связанная вода обладает ограниченной растворяющей способностью [15, 16]; одной из серьезных причин этого может служить снижение ее диэлектрической проницаемости [16]. Указанные факторы несомненно имеют отношение к наблюдаемому снижению коэффициентов диффузии фенолов в кремнеземных порах малого радиуса.

Из экспериментов известен общий экспоненциальный вид зависимостей структурных сил от толщины граничного слоя [8, 11–14]. Экспоненциальный вид имеет одночастичная функция, использованная для вероятностного описания профиля концентрации растворов в поровом пространстве [16]. Ранее было показано [2] хорошее соответствие размерных особенностей диффузии электролитов в пористых стеклах соотношению

$$D = D_0 \exp(-K_n/r_n), \quad (2)$$

где D_0 – величина коэффициента в свободном растворе, а K_n – размерная константа. Асимптотика функции (2) отвечает физически оправданным условиям: $D \rightarrow D_0$ при $r_n \rightarrow \infty$ и $D \rightarrow 0$ при $r_n \rightarrow 0$.

Рис. 2 демонстрирует подчинение экспериментальных результатов по диффузии фенолов в ПС уравнению (2): линеаризация в координатах $\ln D(1/r_n)$ и обработка методом наименьших квадратов приводят к оценке величин D_0 и K_n (табл. 2). Полученные размерные константы K_n характеристичны, т.е. отражают степень влияния кремнеземной поверхности на строение и свойства определенного водного раствора. В соответствии с (2) смысл K_n сводится к выполнению правила: $D = 0.368D_0$ при $r_n = K_n$ т.е. размерная константа равна радиусу пор стеклянной мембраны, в которой коэффициент диффузии конкретного растворенного веще-

Таблица 2. Параметры уравнения (2), характеризующие диффузию фенолов в мембранах из пористого стекла

Параметр	Фенол	Дигидроксибензолы		
		1,2-	1,3-	1,4-
$D_0 \times 10^6, \text{см}^2/\text{с}$	6.25	5.32	5.30	5.20
$K_n, \text{нм}$	6.36	5.05	4.96	4.70

ства в ~ 2.7 раза меньше значения для свободного раствора.

Величины K_n , приведенные в табл. 2, дают отчетливое указание на то, что структурирующему действию стенок кремнеземных пор ПС в наибольшей степени подвержен водный раствор фенола; “дальнодействие” поверхности заметно ниже в случае диоксибензолов, при этом оно незначительно уменьшается в ряду *орто*-, *мета*-, *пара*-изомеров.

Немаловажно, что коэффициенты диффузии, измеренные в мембране с $r_n = 70$ нм, составляют для четырех исследованных растворов от 88 до 94% от величин D_0 , полученных экстраполяцией $r_n \rightarrow \infty$. Таким образом, структурирование растворов, реально ограничивающее диффузионную подвижность фенолов, убывая по экспоненте, распространяется на граничные слои толщиной более 70 нм, что в целом соответствует представлениям о них, развитых в [8, 11–14] (и многих указанных в них источниках). Упомянем в связи с этим также наши исследования электропроводности воды в пористых стеклах [17–19], особенностей протонного переноса и сопровождающей его поляризации, возникновения потенциалов при адсорбции воды на геометрически гладкой поверхности кварцевого стекла [20–23]. Во всех указанных экспериментах отчетливо проявлялась униполярная ориентация молекул воды как в тонких адсорбированных слоях, так и конденсированном в порах состоянии.

Отмеченное выше сближение коэффициентов диффузии фенолов (рис. 2) снижает возможность их мембранного разделения в порах малого радиуса. Это, в частности, служит хорошей иллюстрацией принципиального отличия механизмов мембранной и хроматографической сепарации. Отличие диффузионной подвижности компонентов растворов в мембране имеет отчетливый размерный характер, определяется степенью воздействия поверхности ПС на строение граничного слоя порового раствора значительной толщины и практически не зависит от химического (адсорбционного) сродства фенолов к кремнезему. В самом деле, во-первых, ничтожно мал путь, преодолеваемый молекулами в порах, а во-вторых, показательно то, что эффект разделения одно- и двухатомных спиртов практически нивелируется в узкопорис-

тых мембранах, имеющих максимальные величины удельной поверхности (табл. 1, рис. 2), т.е. именно там, где адсорбционные взаимодействия могли бы проявиться наиболее интенсивно.

В случае же хроматографии фенолов на силикагеле (с использованием органических элюентов) эффективность разделения определяется исключительно фактором адсорбции и реализуется в колонках большой длины [24]. Сущность обсуждаемых механизмов заключается, таким образом, в специфичности водородных связей фенолов – с водой порового раствора или гидроксильным покровом кремнезема в случаях, соответственно, мембранного или адсорбционно-хроматографического методов разделения. Неудивительно поэтому, что очередность выхода фенолов в хроматографическом режиме, так же как последовательность снижения их коэффициентов диффузии в пористых стеклах, отвечают одному ряду: фенол – пирокатехин – резорцин – гидрохинон. Следует, однако, заметить, что близость величин *D* дигидроксibenзолов не дает оснований рассчитывать на реальную возможность их мембранного разделения с использованием пористых стекол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волошина О.С., Буркат Т.М., Пак В.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1099.
2. Пак В.Н., Непомнящий А.Б., Буркат Т.М., Малькова С.В. // Журн. прикл. химии. В печати.
3. Харлампович Т.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
4. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.Н., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 276 с.
5. Буркат Т.М., Добачин Д.П. // Физ. и хим. стекла. 1991. Т. 18. № 5. С. 129.
6. Сильверстейн Р., Басслер Г., Маррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
7. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
8. Чураев Н.В. Физико-химия процессов массопереноса в пористых средах. М.: Химия, 1990. 272 с.
9. Мазурин О.В., Антропова Т.В. // Физ. и хим. стекла. 1986. Т. 12. № 4. С. 507.
10. Антропова Т.В., Цыганова Т.А., Крылова Н.Л. // Там же. 1990. Т. 16. № 5. С. 732.
11. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Вода в дисперсных системах/Под ред. Б.В. Дерягина. М.: Химия, 1989. С. 7–31.
12. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 279 с.
13. Бардасов С.А., Соболев В.Д., Чураев Н.В. // Коллоидн. журн. 1993. Т. 55. № 4. С. 8.
14. Чураев Н.В., Соболев В.Д. // Там же. 2002. Т. 64. № 4. С. 562.
15. Думанский А.В. Лиофильность дисперсных систем. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 150 с.
16. Юхновский И.Р., Курьяк И.И. Электролиты. Киев: Наукова думка, 1988. 166 с.
17. Гавронская Ю.Ю., Буркат Т.М., Пак В.Н. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1650.
18. Гавронская Ю.Ю., Пак В.Н. // Там же. 1991. Т. 65. № 4. С. 1106.
19. Гавронская Ю.Ю., Буркат Т.М., Пак В.Н. // Там же. 1991. Т. 65. № 9. С. 2479.
20. Пак В.Н., Вентов Н.Г. // Там же. 1978. Т. 52. № 3. С. 721.
21. Пак В.Н., Вентов Н.Г. // Там же. 1980. Т. 54. № 2. С. 399.
22. Пак В.Н., Вентов Н.Г. // Там же. 1982. Т. 56. № 10. С. 2573.
23. Пак В.Н., Вентов Н.Г. // Там же. 1980. Т. 6. № 3. С. 317.
24. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 359 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.8:541.49

**КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ
УСТОЙЧИВОСТИ ТРИИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ, АМИЛОЗЫ И ГЛЮКОЗЫ**

© 2003 г. А. В. Агафонов, Т. В. Волкова, А. В. Владимиров

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: ava@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 06.12.2002 г.

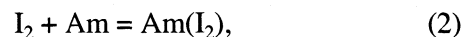
Потенциометрическим методом получены константы устойчивости трийодидных комплексов ($\lg K$) в водных растворах α - и β -циклодекстринов (ЦД) и глюкозы при 298 К. Показано, что на константы устойчивости трийодидов в растворах глюкозы влияет изменение равновесной концентрации воды, в то же время в растворах циклодекстринов увеличение устойчивости трийодид-ионов обусловлено связыванием их в комплекс с молекулами полимеров. Из концентрационной зависимости $\lg K$ рассчитаны константы устойчивости комплексов I_3^- и I_2 с α -, β -ЦД и амилозой. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод о стехиометрии реакции комплексообразования ЦД с трийодид-ионом.

Процессы комплексообразования малых молекул с биополимерами связаны со многими биомедицинскими, фармакологическими и материаловедческими проблемами и вызывают существенный научный и практический интерес [1]. Основными термодинамическими характеристиками взаимодействий биополимер-лиганд являются константы устойчивости образующихся комплексов. При анализе закономерностей комплексообразования с помощью методов статистической термодинамики показано, что изотермы адсорбции лигандов на биополимерах различаются в зависимости от числа мономерных звеньев в цепи [2]. Вместе с тем, статистические подходы рассматривают биополимеры в качестве линейных цепочек олигомеров, не учитывая реальной структуры макромолекул и возможных стерических затруднений при комплексообразовании.

Цель данной работы – сравнение комплексообразующей способности амилозы – биополимера спиралевидной структуры с макроциклическими полисахаридами – α - и β -циклодекстринами (циклогексаамилоза α -ЦД, циклогептоамилоза β -ЦД) в качестве моделей фрагментов спирали амилозы и с глюкозой – в качестве главной структурной единицы амилозы и циклодекстринов по отношению к молекуле иода и комплексному иону I_3^- , продукту равновесной реакции



Анализ данных [1, 2] показал, что в литературе отсутствуют константы равновесия процесса

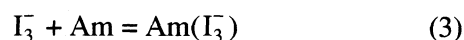


отнесенные к объектам с охарактеризованной величиной степени полимеризации или средней молекулярной массы биополимера. Вместе с тем, измеряемые на практике физико-химические характеристики комплексов иода с амилозой (молярные коэффициенты поглощения, электрохимические характеристики и др.) сильно зависят от длины ее полимерной цепи и условий эксперимента [2].

Представленные в [3, 4] термодинамические характеристики комплексообразования характеризуют равновесие



при условии равенства равновесных концентраций $[Am] = [Am(I_3)_n]$. Достоверные сведения о константах равновесия процесса



и о комплексообразовании иодид-ионов с амилозой в литературе отсутствуют.

Проведенный нами анализ данных [5, 6] показал, что циклодекстрины образуют комплексы с анионами, в том числе и с иодид-ионом. При этом константы устойчивости (в логарифмической шкале) α - и β -циклодекстринов с ионом I^- при 293 К равны 1.27 и 0.45 соответственно. В [5] отмечен рост констант устойчивости комплексов анионов с α - и β -циклодекстринами по мере уве-

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов I_3^- ($\lg K$) в водных растворах α -, β -ЦД и амилозы. Концентрации ($c \times 10^3$, моль/дм³) в расчете на мономерное звено сахара, $\lg K(c = 0) = 2.86$

$c(\alpha\text{-ЦД})$	$\lg K$	$c(\beta\text{-ЦД})$	$\lg K$	$c(\text{Am})$	$\lg K$
0.54	2.97	6.30	3.09	0.30	2.97
1.08	3.09	12.60	3.31	0.90	3.06
1.44	3.20	16.80	3.45	1.80	3.20
7.20	4.63	25.20	6.57	2.40	3.32
21.6	5.59	33.60	3.66	3.60	3.43
28.8	5.78	50.40	3.85	4.80	3.49
32.4	6.11	63.00	3.89	7.20	3.63
43.2	6.09			14.4	3.89
				17.7	4.08

личения размера аниона в ряду $Br^- < NO_3^- < I^- < SCN^- < ClO_4^-$.

Согласно данным [7] константы устойчивости комплексов иода с α -ЦД (K_α) и β -ЦД (K_β) при 298 К составляют $\lg K_\alpha = 3.92$ и $\lg K_\beta = 2.00$. Очевидно, что по мере роста размера частицы в ряду иодид-иод константы устойчивости их комплексов с α - и β -ЦД возрастают. Сведений о константах устойчивости комплексов иона трииодида с α - и β -циклодекстринами в литературе нет, что не дает возможности расширить рассматриваемый ряд и проследить роль геометрического (комплементарность) и зарядового (плотность заряда) факторов во влиянии на константы устойчивости. Данные, характеризующие взаимодействие иодида, иода и трииодидного комплекса с молекулами глюкозы в литературе отсутствуют.

Для определения констант устойчивости комплексов ион-молекулярных частиц иода с циклодекстринами нами были измерены эффективные константы равновесия процесса (1) на фоне соответствующих биополимеров и глюкозы в широком диапазоне концентраций углеводов. Константы устойчивости трииодидных комплексов и растворимость иода в растворах амилозы, определенные нами ранее [8] при 298.15 К, представлены в табл. 1, при этом в качестве реактива использовали растворимый крахмал (ТУ-2638-025-00334735-96) со средней молекулярной массой 26500, определенной вискозиметрическим методом.

Сравнение эффектов среды в константах устойчивости трииодидных комплексов, вызываемых изменением концентрации соответствующих полисахаридов в растворах, позволяет провести сопоставление эффективности данных биомолекул в качестве комплексообразователей и рас-

считать константы устойчивости образующихся комплексов на основе модельных представлений. При этом для удобства сравнения, все концентрации углеводов приведены в расчете на одно глюкозидное звено.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие реагенты: иод металлический (дважды возогнанный), иодид калия (ос.ч.), α -циклодекстрин (ICN Biomedicals Inc.), β -циклодекстрин (Sigma Chemical Co.), глюкоза (Sigma Chemical Co.). Константы устойчивости трииодидных комплексов определены по методу потенциометрического титрования. Измерения выполнены при 298.15 К в герметичной термостатируемой с точностью ± 0.01 К ячейке посредством иономера И-130. Значения ЭДС (E) обратимой цепи с переносом: $Ag/AgCl/KCl/\text{раствор}$, I^-m_1 , I_2m_2/Pt , измерили с точностью ± 0.0001 В. Титрантом являлся раствор ($I_2 + I^-$) с концентрациями $m_1(I^-) = 1.49 \times 10^{-2}$ моль/дм³ и $m_2(I_2) = 2.97 \times 10^{-3}$ моль/дм³. Величина E определялась соотношением активностей окисленной и восстановленной форм иода

$$\text{по уравнению Нернста: } E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{ред}}}.$$

С целью получения параметров уравнения Нернста, а именно: стандартного электродного потенциала (E^0) и нернстовского наклона $b = RT/zF$, провели калибровку электродной системы посредством титрования аликвоты раствора иодида с концентрацией $m_1(I^-) = 1.49 \times 10^{-2}$ моль/дм³ объемом $V = 14.91$ см³. Аналогично титровали исследуемые растворы сахаридов с таким же содержанием иодида, как и в случае калибровки.

Шаг титрования составлял от 0.5 до 2 см³. Максимальный объем добавленного титранта достигал 14 см³. Время установления равновесия составляло 2–3 мин. Вычисление констант устойчивости ($\lg K$) провели с помощью программы РНМЕТР [9, 10]. Для расчета использована матрица стехиометрических коэффициентов компонентов реакции $I_2 + I^- = I_3^-$, при этом для константы равновесия $K = [I_3^-]/[I_2][I^-]$ получено $\lg K = 2.86$. В расчет принималась вся полученная кривая титрования, причем наиболее информативный ее участок (область перегиба) был изучен подробнее путем уменьшения шага титрования. При обработке экспериментальных данных использовали общие концентрации m_1 и m_2 и величины $-\lg m_1$, рассчитанные с применением уравнения Нернста по экспериментальным значениям E в каждой точке титрования с учетом параметров E^0 и b . Величины $\lg K$, определенные в растворах циклодекстринов, амилозы и глюкозы

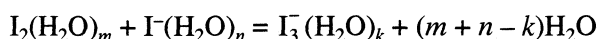
представлены в табл. 1 и 2. Погрешности вычислений констант устойчивости триодид-ионов, определенные в соответствии с алгоритмом расчета констант ($\lg K$) и их погрешностей по программе РНМЕТР, не превышали ± 0.02 единиц $\lg K$. Этот алгоритм подробно описан в [9, 10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние глюкозы на константы устойчивости триодидных комплексов крайне незначительное и начинает проявляться при относительно высоких концентрациях моносахарида (табл. 2). В данном случае наблюдаемое изменение констант устойчивости может быть вызвано изменением равновесной концентрации воды, не включенной в закон действия масс. В этом случае определяемая на практике константа равновесия процесса (1), записываемая в виде

$$K = [I_3^-] / [I_2][I^-], \quad (4)$$

отражает процесс, протекающий с участием гидратированных ионов



с константой равновесия

$$K^* = \frac{[I_3^-(H_2O)_k]}{[I_2(H_2O)_m][I^-(H_2O)_n]} [H_2O]^{(m+n-k)}. \quad (5)$$

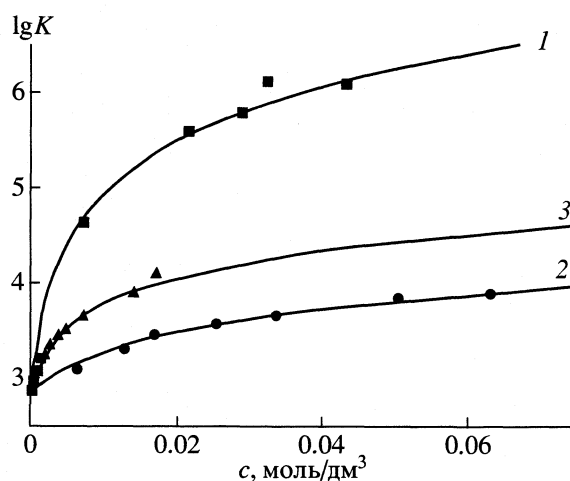
Исключение из закона действующих масс равновесной концентрации воды приводит к изменению K , рассчитываемой по (4). Нетрудно показать, что при включении в закон действующих масс равновесной концентрации воды при $(m + n - k) = 6$ константы равновесия остаются постоянными во всем диапазоне составов системы (табл. 2). Таким образом, заметных взаимодействий реагентов с глюкозой, которые могли бы отразиться на константах устойчивости I_3^- , не происходит. В то же время, переход к растворам циклодекстринов и амилозы приводит к весьма существенным изменениям констант устойчивости триодидных комплексов уже при тех концентрациях углеводов, где влияние изменения концентрации воды пренебрежимо мало (табл. 1).

Следует отметить, что α -ЦД и β -ЦД различаются диаметрами внутренней полости, которые по данным [6, 11] равны 0.52 и 0.66 нм соответственно. Диаметр канала внутри спирали амилозы по данным рентгеноструктурного анализа [12] составляет ≈ 0.5 нм, а молекулярные объемы I_2 , I^- и I_3^- ($V/10^{-30}$), вычисленные по кристаллографическим данным равны, 75.3, 45.8 и 113.1 m^3 соответственно [13].

Таблица 2. Зависимость констант устойчивости триодидных комплексов ($\lg K$) от концентрации водного раствора глюкозы ($c_{г\text{л}}$, моль/дм³)

$c_{г\text{л}}$	c_{H_2O}	$\lg K$	$\lg K + 6\lg c_{H_2O}$
0.19	54.19	2.91	13.31
0.39	52.99	2.97	13.31
0.78	50.63	3.13	13.35
1.16	48.37	3.19	13.30
1.55	46.02	3.34	13.32
1.75	44.81	3.41	13.32

Как видно из рисунка, характер возрастания констант устойчивости I_3^- для растворов α -ЦД, β -ЦД и амилозы различен. Кривая, характеризующая устойчивость I_3^- в растворе α -ЦД проходит выше, чем в β -ЦД. Аналогичная зависимость для амилозы занимает промежуточное положение. Интересно отметить, что при малых концентрациях амилозы и α -ЦД зависимости $\lg K$ от концентрации мономерных звеньев глюкозида ложатся на одну кривую. Однако по мере увеличения концентрации амилозы, возрастание устойчивости комплекса I_3^- замедляется, и кривые расходятся. Очевидно, что растворы комплексообразующих биополимеров не могут рассматриваться в качестве индифферентной среды для реакции образования триодидных комплексов. Триодидный ион в растворе связывается в комплекс с биополимером. При этом константа устойчивости триодидного



Зависимости констант устойчивости I_3^- ($\lg K$) от концентрации водных растворов α -ЦД (1), β -ЦД (2), амилозы (3) в расчете на мономерное звено сахара. Сплошные линии рассчитаны на основе моделей (9) и (10) и данных табл. 3.

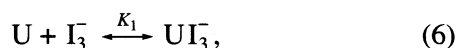
Таблица 3. Константы устойчивости комплексов I_3^- и I_2 с α - и β -ЦД и амилозой (Am) при 298.15 К

U	$\lg K_1 \pm 0.02$	$\lg K_2 \pm 0.03$	$\lg K_3$
α -ЦД	2.84 (3.62)	3.13 (3.91)	(3.92[7])
β -ЦД	2.16 (3.06)	–	(2.00[7])
Am	2.84	–	1.69 ± 0.02

Примечание. Поскольку в литературе имеются константы устойчивости циклодекстринов с другими частицами, в скобках мы привели значения для констант, рассчитанных исходя из концентраций α -ЦД и β -ЦД как шестичленного и семичленного макроциклов.

комплекса, определяемая на основе измеренной равновесной концентрации иода, а равновесных концентраций остальных реагентов – по разности, является эффективной величиной, отражающей процесс комплексообразования биополимера с трийодидом.

В общем случае этот процесс может быть представлен следующим образом (U – мономер углевода):



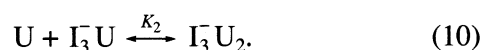
$$K_1 = \frac{[UI_3^-]}{[U][I_3^-]}, \quad (7)$$

$$[UI_3^-] = K_1[U][I_3^-], \quad (8)$$

$$K_{\text{изм}} = \frac{([I_3^-] + [UI_3^-])}{[I_2][I^-]} = \frac{[I_3^-](1 + K_1[U])}{[I_2][I^-]} = K(1 + K_1[U]). \quad (9)$$

При этом, поскольку эффективная константа устойчивости трийодидных комплексов не зависит от степени оттитрованности биополимера в растворе, то равновесную концентрацию биополимера можно заменить его аналитической концентрацией в растворе. В этом случае (9) может быть легко решено с помощью метода наименьших квадратов. Аппроксимация уравнением (9) экспериментальных данных показала, что оно адекватно описывает зависимость констант устойчивости трийодидных комплексов от содержания в растворе амилозы, β -ЦД во всем изученном нами диапазоне концентраций полисахарида, а в случае α -ЦД – только в разбавленной области. При этом величины K_1 для растворов амилозы и α -ЦД совпадали в пределах погрешности аппроксимации. Это обстоятельство позволило предположить, что при более высоких концентрациях α -ЦД изменяется стехиометрия его комплексообразования с ионом I_3^- . Расчеты показали, что зависимость состав–свойство может быть адекватно описана при дополнительном учете возможно-

сти присоединения второй молекулы α -ЦД к иону I_3^-



С учетом (10) эффективная константа устойчивости I_3^- в растворе α -ЦД может быть представлена как

$$K_{\text{изм}} = K(1 + K_1[U])(1 + K_2[U]). \quad (11)$$

При этом K_1 и K_2 легко рассчитываются из концентрационной зависимости констант устойчивости I_3^- .

Рассчитанные значения констант комплексообразования иона I_3^- с полисахаридами представлены в табл. 3. Погрешности констант, приведенные в табл. 3, соответствуют среднеквадратичным отклонениям при аппроксимации экспериментальных данных уравнениями (9)–(12).

Аналогичный подход был применен нами для интерпретации зависимости растворимости молекулярного иода в растворах амилозы. Если принять, что концентрация I_2 в насыщенном водном растворе равна S_0 , а в растворе амилозы – S , то рост растворимости может быть связан с комплексообразованием: $I_2 + U \xrightleftharpoons{K_3} I_2U$, при этом концентрация иода в насыщенном растворе равна $S = [I_2] + [I_2U]$. Или, с учетом K_3

$$S = S_0 + K_3[U]. \quad (12)$$

Обработка данных [8] по растворимости иода в растворах амилозы при 298 К в соответствии с (12), дала значение $K_3 = 49.2 \pm 4.6$ при коэффициенте корреляции 0.991.

Сопоставление констант устойчивости (табл. 3) с геометрическими размерами реагентов позволило выявить интересный факт, связанный с тем, что константы устойчивости комплексов с иодом и трийодидным ионом отличаются незначительно, а объемы этих частиц – почти в два раза. При этом устойчивость комплекса иода с α -ЦД выше, чем устойчивость I_3^- – α -ЦД. По-видимому, это может быть связано с ограничением вращательной степени свободы иона I_3^- в полости α -ЦД и отсутствием этого явления для молекулы I_2 .

Таким образом, в работе установлено, что в растворах глюкозы изменение констант устойчивости трийодид-иона связано с изменением равновесной концентрации воды. В растворах α - и β -циклодекстринов и амилозы устойчивость трийодидных комплексов изменяется весьма существенно, что обусловлено образованием ионом I_3^- комплексов с молекулами полимеров. Проведенные исследования показали, что в отличие от β -ЦД, существует возможность присоединения двух молекул

α -ЦД к триодид-иону. Судя по концентрационным зависимостям констант устойчивости I_3^- в растворах амилозы и α -ЦД, молекулу амилозы можно моделировать как цепочку, состоящую из n молекул α -ЦД.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биологически активные вещества в растворах. Структура. Термодинамика. Реакционная способность / Под ред. В.К. Абросимова, А.В. Агафонова и др. М.: Наука, 2001. 402 с.
2. Рихтер М., Аугустат З., Ширбаум Ф. Избранные методы исследования крахмала / Под ред. Л.В. Бабиченко и др. М.: Пищевая промышленность, 1975. 200 с.
3. Kuge T., Ono S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1960. V. 33. № 9. P.1269.
4. Владимиров А.В., Волкова Т.В., Агафонов А.В. // Журн. физ. хим. 2003. Т. 77. № 4. С. 690.
5. Gelb R., Schwartz L., Radeos M. et al. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 17. P. 3349.
6. Connors K.A. // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 1325.
7. Sanemasa I., Kobayashi T., Deguchi T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985. V. 58. P. 1033.
8. Владимиров А.В., Волкова Т.В. // Журн. физ. хим. 2002. Т. 76. № 12. С. 2215.
9. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Пакет универсальных программ для обработки экспериментальных данных при изучении сложных равновесий в растворах. В кн.: Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219–226.
10. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
11. Manunza B., Deiana S., Pinotre M. et al. // J. Molec. Struct. 1997. V. 419. P. 133.
12. Yu X., Houtman C., Atalla R.H. // Carbohydr. Res. 1996. V. 292. P. 129.
13. Cleaver B., Condlyffe D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1989. I. V. 85(8). P. 2453.

УДК 544.31

СВЯЗЬ МОЛЬНОЙ ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ С ФЛУКТУАЦИЯМИ КОНЦЕНТРАЦИИ

© 2003 г. Е. Б. Трейвус

Институт Земной коры при Санкт-Петербургском государственном университете

E-mail: dido@ak2244.spb.edu

Поступила в редакцию 11.12.2002 г.

Установлена типичность минимума на зависимости мольной изобарной теплоемкости растворов от концентрации. Найдено, что эта кривая пересекает аддитивную прямую теплоемкости смеси вода – солевой компонент. Указано, что причиной возрастания теплоемкости за пределами ее минимума является рост флуктуаций концентрации в растворе. Найдена корреляция между мольной теплоемкостью и точкой перегиба на кривой концентрационной восприимчивости растворов, характеризующей начало интенсивного кластерообразования в растворе. Показано, что в точке перехода водно-солевого раствора в пересыщенное состояние кривая теплоемкости не имеет особенностей.

Теплоемкость растворов является, как известно, предметом особого направления исследований в физической химии растворов [1, 2]. Несмотря на большое количество относящихся сюда работ, это свойство жидких сред остается еще недостаточно понятным. Причем мольной изобарной (далее – просто мольной) теплоемкости растворов уделены лишь единичные работы. Между тем, указанный параметр имеет ясный физический смысл: мольная теплоемкость раствора C_p^* с точностью до постоянного множителя $1/R$ (R – газовая постоянная) равна среднему квадрату флуктуаций энтропии системы $\langle \Delta S^2 \rangle$ [3]

$$C_p^* = \langle \Delta S^2 \rangle / R. \quad (1)$$

Очевидно, что теплоемкость раствора должна рассматриваться в первую очередь именно в ее связи с флуктуациями энтропии. Между тем, работы такого рода нам неизвестны. Обращалось внимание на связь изохорной теплоемкости жидких фаз с флуктуациями концентрации, однако эта связь прослежена лишь на примере отдельных бинарных смесей органических жидкостей [4].

Водно-солевые растворы рассматриваются здесь для конкретности, а также как наиболее хорошо изученные с разных сторон, хотя излагаемый их анализ должен быть справедлив, очевидно, для растворов любых кристаллизующихся веществ в любых растворителях.

Общий вид зависимости мольной теплоемкости водных растворов от концентрации солевого компонента в них представляется следующим образом. При малых содержаниях соли теплоемкость жидкой фазы определяется исключительно состоянием молекул растворителя в ней. Наличие электролита должно вести к уменьшению по-

движности любого рода (ротационного, либрационного, поступательного), присущей молекулам воды, в результате – к понижению энтропии и флуктуаций энтропии раствора, и соответственно к понижению его мольной теплоемкости (рис. 1) по сравнению с чистой водой. Однако флуктуации энтропии должны отражать флуктуации порядка любого вида, в том числе флуктуации концентрации. Поэтому увеличение количества растворенного вещества будет вести к уменьшению мольной теплоемкости только до некоторой определенной концентрации соли в растворе, так как

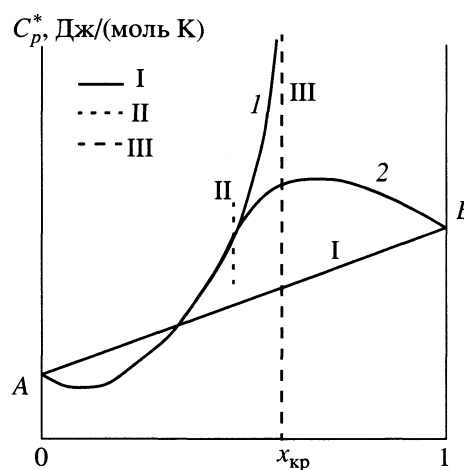


Рис. 1. Предполагаемый вид зависимости мольной изобарной теплоемкости раствора от мольной доли растворенного вещества. Точка A – теплоемкость чистого растворителя, B – теплоемкость аморфного кристаллизующегося вещества; I – аддитивная зависимость между ними, II – граница ненасыщенных и пересыщенных сред, III – линия соответствует критической концентрации раствора ($x_{кр}$).

одновременно с повышением содержания электролита возрастают флуктуации его концентрации. Начиная с некоторой концентрации солевого компонента, вклад этих флуктуаций во флуктуации энтропии раствора, т.е. и в его теплоемкость, будет преобладать над вкладом, связанным с индивидуальным состоянием молекул воды.

Таким образом, после того как концентрация соли достигнет определенного значения, мольная теплоемкость раствора начнет увеличиваться. Это увеличение является неограниченным, и на спинодали, т.е. на предельной границе устойчивости пересыщенных растворов, где флуктуации концентрации становятся бесконечно большими, должна стремиться к бесконечности и мольная изобарная теплоемкость раствора (рис. 1, 1). Вывод об обращении теплоемкости бинарной жидкой фазы в бесконечность на спинодали хорошо известен [5].

Реально наблюдаются случаи, когда концентрированные растворы, даже чрезвычайно пересыщенные, не кристаллизуются. Это, очевидно, является следствием резкого понижения подвижности молекул в них. Подобные сильно пересыщенные растворы выглядят уже как стеклообразные, почти как аморфные твердые фазы. В случае таких сред их критическое состояние не проявляется, а зависимость их мольной теплоемкости от концентрации будет соответствовать кривой 2 на рис. 1. График, аналогичный рис. 1, должен иметь место и для случая, когда теплоемкость солевого компонента меньше теплоемкости воды. Разумеется, непрерывная смесимость между водой и кристаллической солью отсутствует. Поэтому реально существование аддитивной прямой на рис. 1 можно себе представить только в случае, когда соль является либо аморфной, либо расплавленной.

Флуктуации концентрации солевого компонента в растворе описывают с помощью параметра, известного как концентрационная восприимчивость [6–8]

$$J_m = RT/\mu'_m, \quad (2)$$

где μ'_m – производная химического потенциала растворенного вещества по концентрации при данных давлении и температуре (T). Подстрочный индекс указывает на то, что величины J и μ' вычислены при выражении концентрации m в единицах моляльности.

Установлено [7, 8], что кривые J_m в их функции от концентрации имеют две точки перегиба. Первая из них, расположенная в области относительно низких концентраций, отражает изменение наклона кривой от более крутой к более пологой. Во второй точке перегиба эта кривая снова становится более крутой. Точка второго перегиба обычно приходится на концентрированные рас-

творы, зачастую непосредственно вблизи их перехода в пересыщенное состояние, однако имеются случаи, когда эта точка фиксируется при концентрации раствора, далеко отстоящей от равновесной.

Вычисленные значения параметра J_m дают больший или меньший разброс точек на графике. Кроме того, кривизна линии J_m иногда бывает незначительной на широком интервале концентраций в области ее перегиба. Поэтому надежно установить положение точки второго перегиба удастся не всегда. Если эта точка находится вблизи концентрации насыщения раствора, а сведения об активности воды в пересыщенных растворах отсутствуют, то перегиб на кривой J_m вообще иногда нет возможности выявить. Обычно точки первого и второго перегиба “разнесены” по концентрации раствора.

В [7, 8] обосновано утверждение, что второй перегиб на кривой J_m связан с началом интенсивного образования кластеров растворенного вещества в растворе, что сопровождается их непрерывным распадом и образованием вновь, т.е. резким возрастанием хаотичности раствора. Таким образом, именно в области концентраций растворов, соответствующих началу интенсивного кластерообразования, можно ожидать изменения тенденции к уменьшению мольной теплоемкости к ее росту. Однако следует учитывать то, что уровень флуктуаций концентрации может быть достаточно большим, способным вызвать смену уменьшения величины C_p^* на ее увеличение, раньше достижения указанной точки перегиба на кривой J_m . Такой рост теплоемкости особенно вероятен, если теплоемкость соли велика и значительно превышает теплоемкость воды.

Цель данной работы – установление типичного характера зависимости мольной теплоемкости раствора от концентрации солевого компонента в нем и обсуждение связи между величинами C_p^* и J_m .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ РАСТВОРОВ

Вычисление C_p^* производится по формуле

$$C_p^* = C_p(mM + 1000)/(m + 55.51), \quad (3)$$

где m – моляльная концентрация соли (моль на 1 кг H_2O), M – молекулярная масса соли (г/моль).

Значение J_m находили по уравнению (2). Величину μ'_m/RT можно вычислить двояким путем.

По одному из них используются значения коэффициента активности γ растворенного вещества

$$\frac{\mu'_m}{RT} = \frac{1}{RT} \frac{d\mu}{dm} \approx \frac{\nu}{RT} \left(\frac{1}{\gamma} \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{m_2 - m_1} + \frac{1}{m} \right), \quad (4)$$

где ν – число ионов в молекуле электролита. Подстрочные индексы 1 и 2 указывают соответственно на значения данных величин в начале и конце выбранного малого интервала концентраций.

При другом пути вычислений привлекаются сведения об активности воды a_w и уравнение Гиббса–Дюгема

$$\frac{\mu'_m}{RT} = -\frac{55.51}{m_1} \frac{da_w}{dm} \approx -\frac{55.51 \ln(a_{2w}/a_{1w})}{m_1(m_2 - m_1)}. \quad (5)$$

Найденные величины концентрационной восприимчивости относят к середине выбранного интервала значений концентрации раствора.

Как известно, коэффициент γ вычисляется на основании сведений об активности воды. Эти вычисления имеют собственную ошибку. Поэтому уравнение (5) является предпочтительным перед уравнением (4), так как в нем непосредственно фигурируют величины a_w . Однако в ряде случаев, особенно при небольших концентрациях раствора, табулированные значения γ даются при более дробном разбиении концентрации на интервалы, чем значения a_w , и приходится проводить вычисления по уравнению (4). Имеются тщательно выверенные таблицы величин γ [9] и a_w [10] для водно-солевых систем вплоть до их значений при концентрации насыщения раствора, а в ряде случаев и для пересыщенных сред. Эти таблицы остаются непревзойденными до сих пор по количеству учтенных веществ и качеству приведенных в них данных.

Результаты вычислений величин C_p^* на примере ряда водно-солевых растворов представлены в таблице. В ней m_{eq} – равновесная концентрация раствора, m_{min} – концентрация раствора при минимуме мольной теплоемкости, m_b – концентрация раствора, соответствующая второму перегибу на кривой концентрационной восприимчивости. Минимум на кривой мольной теплоемкости обнаруживается всегда, когда теплоемкость раствора изучена в достаточно большом интервале концентраций. Во многих случаях мольная теплоемкость монотонно уменьшается на всем интервале концентраций, в пределах которого она определялась. Отсутствие в этих случаях минимума свидетельствует, по нашему мнению, только о том, что теплоемкость раствора прослежена в пределах недостаточно большого диапазона концентраций. Наличие минимума на кривой мольной теплоемкости отмечалось на примере водного раствора NaNO_3 [20], нескольких йодидов одно- и двухвалентных металлов [13]. Лишь в

случае водного раствора CdI_2 отмечен монотонный рост мольной теплоемкости, начиная с чистой воды [13], что объяснено в [13] комплексобразованием в данной системе. Однако не исключено, что более тщательное изучение выявило бы наличие небольшого минимума на кривой мольной теплоемкости этого раствора в области малых концентраций CdI_2 . Такого рода минимум на кривой C_p^* характерен, например, для раствора ацетата натрия $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

Авторы [20] ограничились лишь констатацией наличия минимума, автор [13] указал на близость концентрации, при которой наблюдается минимум на кривой мольной теплоемкости, к границе полной гидратации раствора. В работах [7, 8] в качестве одного из доводов в пользу вывода о том, что второй перегиб на кривой концентрационной восприимчивости связан с началом интенсивного кластерообразования, использовался факт наличия корреляции между концентрацией в точке указанного перегиба и значениями концентрации на границе полной гидратации в растворе. Таким образом, в сущности, автор [13] близко подошел к пониманию того, что минимум на кривой мольной теплоемкости связан с началом интенсивного роста флуктуаций концентрации в растворе.

Между величинами m_b и m_{min} имеется корреляция, причем значения m_{min} систематически меньше значений m_b (таблица), что можно объяснить в свете сказанного выше. Однако есть и примеры разительного совпадения обеих концентраций.

Приведем некоторые конкретные примеры. Вопрос о том, существуют ли какие-нибудь структурные перестройки в растворе при его переходе в пересыщенное состояние, обсуждался в течение многих десятилетий. Теплоемкость раствора должна в первую очередь реагировать на все изменения в нем. Рис. 2а интересен тем, что он иллюстрирует отсутствие особенностей на кривой мольной теплоемкости раствора на границе ненасыщенных и пересыщенных сред. Аналогично ведет себя график C_p^* при концентрации насыщения раствора в случае ацетата натрия и тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Уже обращалось внимание [7, 8] на то, что какие-либо особенности отсутствуют при концентрации насыщения раствора и на кривой концентрационной восприимчивости (рис. 2б еще раз демонстрирует это). Концентрации m_b и m_{min} близки. Интервал концентраций раствора между точками первого и второго перегибов в случае данного вещества велик. То же самое имеет место и для растворов K_2SO_4 и NaNO_3 . Однако в целом это, как указывалось выше, является нетипичным.

Рис. 3 иллюстрирует случай, когда теплоемкость твердой фазы существенно меньше теплоемкости воды (теплоемкость кристаллического

Некоторые термодинамические параметры ряда водно-солевых растворов

Вещество	m_{eq}	C_p^* , Дж/(моль К)	m_{min}	a_w (или γ)	m_b
CaCl ₂	7.41	0.016–6.94 [11]	3.8	10.0 [9]	4.0
CoCl ₂	4.33	0.10–4.22 [12]	3.0	4.33 [10]	2.0
CoI ₂	6.20	0.25–5.00 [13]	3.7	9.54 [10]	3.5
Cu(NO ₃) ₂	8.04	0.11–6.78 [14]	1.5	8.04 [10]	2.2
		7.65–14.7 [15]			
KCl	4.83	0.50–4.67 [16]	~4.6	12.7 [38, 39]	4.7
		0.27–4.71 [17]			
		1.99–4.66 [18]			
KNO ₃	3.84	0.50–3.01 [19]	2.0	26.8 [37]	3.0
		0.52–3.32 [20]			
		1.11–5.40 [21]			
		0.06–2.92 [22]			
K ₂ CO ₃	8.10	0.15–4.83 [17]	2.5	7.97 [10]	–
LiNO ₃	12.4	0.15–8.20 [23]	3.0	19.5 [10]	5.0
Li ₂ SO ₄	3.19	0.25–2.60 [23]	1.2	3.20 [10]	1.7
Mg(NO ₃) ₂	5.06	0.22–2.92 [24]	1.4	5.06 [10]	–
		0.10–4.50 [25]	1.1		
MgSO ₄	3.10	0.094–3.16 [26]	2.5	4.86 [9]	2.5
		0.17–1.35 [15]			
NH ₄ Cl	7.39	0.30–7.03 [27]	7.0	7.39 [10]	5.0
				23.2 [38]	6.0
NH ₄ NO ₃	26.8	1.11–18.5 [28]	1.5	26.8 [10]	2.0
		3.08–23.4 [29]			
NaBr	9.19	0.094–7.59 [18]	4.0	20.1 [38]	5.5
		0.35–4.36 [30]			
NaC ₂ H ₃ O ₂	6.10	0.60–2.53 [31]	0.5	5.99 [10]	–
		3.14–17.1 [14]			
		0.035–2.22 [32]			
NaCl	6.15	1.00–5.92 [33]	4.0	13.5 [38, 39]	5.5
		0.10–6.04 [18]			
NaI	12.3	0.0085–12.3 [34]	3.5	12.3 [10]	5.0
		0.50–4.65 [13]			
NaNO ₃	10.8	1.00–5.99 [33]	1.2	25.0 [37, 39]	5.0
		0.62–11.0 [23]			
Na ₂ CO ₃	2.77	0.050–2.35 [17]	0.6	4.96 [9]	2.7
Na ₂ SO ₃	4.80	3.39–5.55 [14]	0.3	4.80 [10]	2.2
		0.058–4.50 [35]			
Pb(NO ₃) ₂	1.80	0.20–1.40 [24]	0.4	2.00 [9]	1.5
Zn(NO ₃) ₂	6.72	0.11–2.89 [24]	1.5	6.72 [10]	4.5
		2.00–6.55 [36]			

Примечание. Прочерки означают, что соответствующее значение величины не установлено (установить не удалось из-за неполноты исходных данных). Указаны пределы изучения a_w или γ .

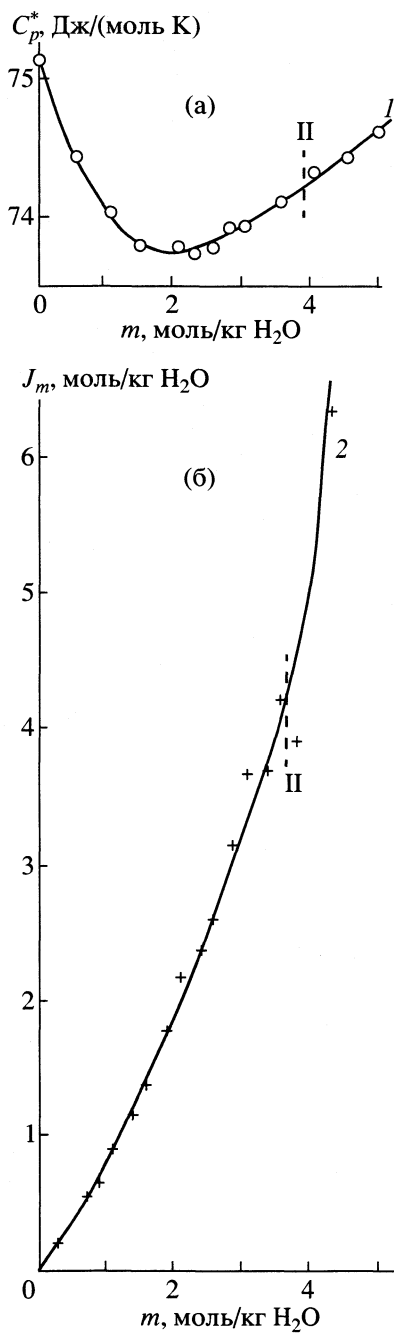


Рис. 2. Молярная теплоемкость [19–22] (а) и концентрационная восприимчивость (б) раствора KNO_3 в зависимости от содержания соли в растворе. Обозначения см. рис. 1.

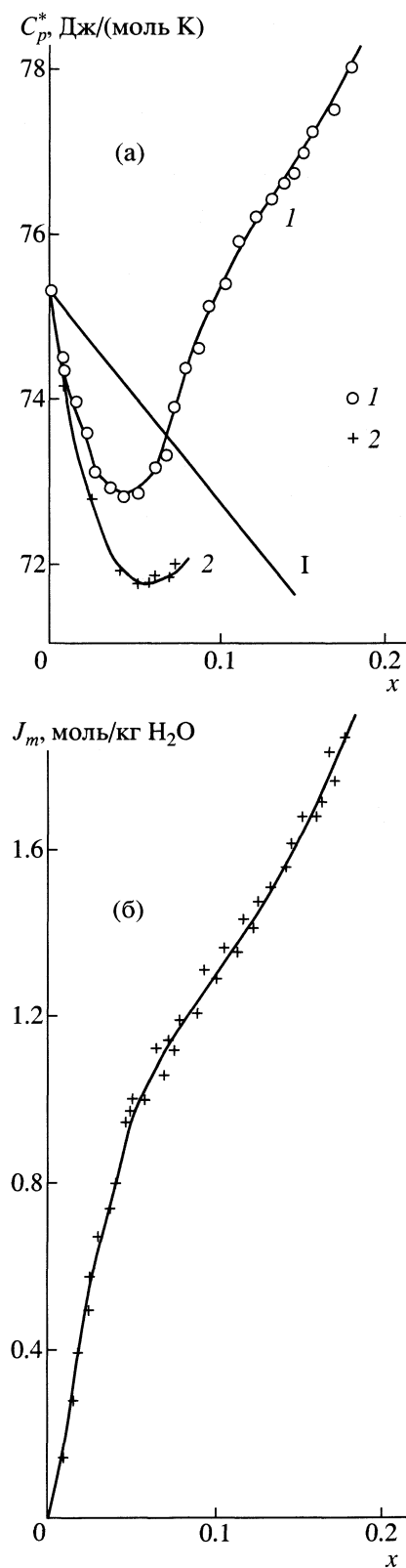


Рис. 3. Молярная теплоемкость (а) и концентрационная восприимчивость (б) водного раствора NaI в зависимости от молярной доли солевого компонента в жидкости; а: 1 – данные [13], 2 – [34], I – аддитивная теплоемкость жидкой смеси вода – кристаллическая соль.

NaI составляет 52.1 Дж/(моль К) [40]). Рис. 4, наоборот, представляет собой пример того, когда теплоемкость твердого вещества больше теплоемкости воды (теплоемкость кристаллического $NaNO_3$ равна 91.2 Дж/(моль К) [35]). Как видно на рис. 3 и 4, в обоих случаях, начиная с некоторой концентрации раствора, молярная теплоемкость жидкости становится выше той, которая следует

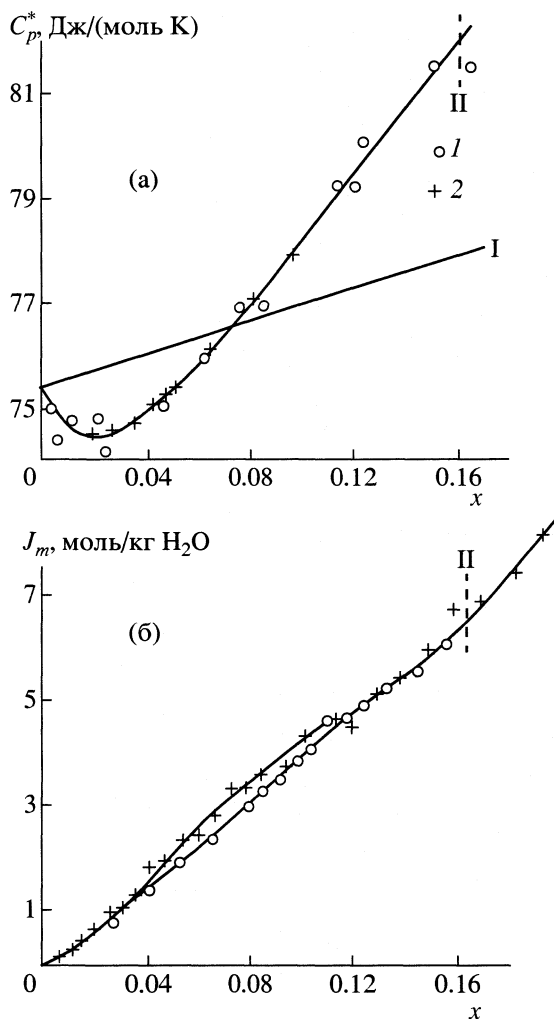


Рис. 4. Мольная теплоемкость (а) и концентрационная восприимчивость (б) водного раствора NaNO_3 в зависимости от мольной доли солевого компонента в жидкости; а: I – данные [23], 2 – [33], I – аддитивная теплоемкость жидкой смеси вода – кристаллическая соль; б: I – данные [39], 2 – [37]. Остальные обозначения см. рис. 1.

из аддитивной зависимости, т.е. ее увеличение не является результатом ее “подтягивания” до уровня теплоемкости твердой фазы.

Может возникнуть сомнение, правомочным ли является построение аддитивной прямой, соединяющей на графике точку теплоемкости жидкой воды с точкой теплоемкости кристаллического вещества, и не правильнее было бы строить такую прямую, используя значение теплоемкости аморфной твердой соли или теплоемкости расплава этого вещества при той же температуре. Для NaI и NaNO_3 такие данные отсутствуют, хотя в принципе можно получить аморфные фазы указанных веществ при комнатной температуре путем закалки их расплавов. Имеются, например, сведения о теплоемкости кристаллического $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot$

$\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и его расплава при 50°C [35]. Эти величины равны соответственно 456 и 591 Дж/(моль К). Аналогичные величины в случае $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 58°C составляют 347 и 481 Дж/(моль К) соответственно [32]. Различие между ними не может существенно повлиять на положение указанной аддитивной прямой. Теплоемкость аморфной твердой фазы должна быть меньше теплоемкости расплава того же вещества и, таким образом, ее отличие от теплоемкости кристаллического вещества в еще меньшей степени повлияет на наклон аддитивной линии.

Итак, вне зависимости от того, какое значение теплоемкости солевого компонента использовать для построения аддитивной прямой, кривая C_p^* раствора ее пересекает и неограниченно взмывает при этом. Увеличение указанной теплоемкости за точкой ее минимума, в соответствии с теоретическими представлениями, обязано повышению уровня флуктуаций концентраций в растворе одновременно с ростом содержания солевого компонента в нем. Рассматривая теплоемкость растворов, необходимо в первую очередь обращать внимание на ее связь с уровнем флуктуаций концентрации в системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
2. Латышева В.А. Водно-солевые растворы. С.-Пб.: Изд-во С.-ПбГУ, 1998. 341 с.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Ч. 1. М.: Наука, 1995. 605 с.
4. Скрипов В.П. // Термодинамика и строение растворов / Отв. ред. М.И. Шахпаронов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 43.
5. Новиков И.И. Термодинамика спинодалей и фазовых переходов. М.: Наука, 2000. 166 с.
6. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271 с.
7. Трейвус Е.Б. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 6. С. 1141.
8. Трейвус Е.Б. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 693.
9. Вознесенская И.Е. // Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. С. 172.
10. Вознесенская И.Е., Микулин Г.И. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. С. 361.
11. Totus E.J., Haba C. // Rev. Roumaine de Chim. 1996. V. 41. № 7–8. P. 533.
12. Мищенко К.П., Подгорная Е.А. // Журн. общ. химии. 1961. Т. 31. № 6. С. 1743.
13. Мальков И.В. Теплоемкость и плотность индивидуальных и смешанных водных растворов йодидов не-

- которых металлов при 298.15 К: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: 1983. 19 с.
14. Капустинский А.Ф., Стаханова М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1958. № 3. С. 7.
 15. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. М.: Химия, 1988. 414 с.
 16. Епихин Ю.А., Стаханова М.С., Каранетьяниц М.Х. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 2. С. 377.
 17. Черненькая Е.И., Браташ Е.Г. // Тр. НИПИ основной химии. 1974. Т. 34. С. 18.
 18. Tanner J.E., Lamb F.W. // J. Sol. Chem. 1978. V. 7. № 4. P. 303.
 19. Епихин Ю.А., Стаханова М.С., Каранетьяниц М.Х. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 3. С. 692.
 20. Пучков Л.В., Матвеева Р.П., Баранова Т.А. // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 2. С. 443.
 21. Tiesch J., Combet S. // J. chimie phys. et phys.-chim. biologie. 1976. V. 73. № 9–10. P. 856.
 22. Olofsson I.V. // J. Chem. Thermodynamics. 1979. V. 11. № 10. P. 1005.
 23. Пучков Л.В., Петров Г.И., Матвеева Р.П., Данкова И.С. Теплоемкость водных растворов нитратов и сульфатов лития, натрия и калия при температурах 20–90°C. Черкассы. 1978. 20 с. – Деп. НИИТЭ-ХИМ № 1717/78.
 24. Дракин С.И., Лантухова Л.В., Каранетьяниц М.Х. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 1. С. 98.
 25. Tomus E.J., Panea M. // Rev. Roumaine de Chim. 1995. V. 40. № 11–12. P. 1135.
 26. Poczopko S., Orzeszko W. // Polish J. of Chemistry. 1972. V. 46. № 2. P. 259.
 27. Мищенко К.П., Пономарева А.М. // Журн. общ. химии. 1956. Т. 26. № 5. С. 1296.
 28. Руцков А.П. // Журн. прикл. химии. 1948. Т. 21. № 8. С. 820.
 29. Сорина Г.А., Козловская Г.М., Цеханская Ю.В. и др. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 51. № 8. С. 2099.
 30. Каранетьяниц М.Х., Василёв В.А., Страхов В.Н., Михайлин Б.В. // Там же. 1979. Т. 53. № 1. С. 207.
 31. Ackermann T., Schreiner F. // Z. Elektrochem. 1958. V. 61. № 10. S. 1143.
 32. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Vlg. Chemie: Weinheim, 1967. № 21. Lief. 4. 1736 S.
 33. Епихин Ю.А., Стаханова М.С. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 9. С. 2148.
 34. Новоселов Н.П., Мищенко К.П. // Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. № 10. С. 2129.
 35. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Vlg. Chemie: Weinheim, 1966. № 21. Lief. 3. 1370 p.
 36. Calovian E., Istrate L., Tomus E.J. // Rev. Roumaine de Chim. 1993. V. 38. № 1. P. 3.
 37. Микулин Г.И., Вознесенская И.Е. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. С. 304.
 38. Cohen M.D., Flagan R.C., Seinfeld J.H. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 17. P. 4563.
 39. Tang T.N., Munkelwitz H.R., Wang N. // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 114. № 2. P. 409.
 40. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Vlg. Chemie: Weinheim, 1973. № 21. Lief. 6. 402 S.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК [541.572.7+546.26]:[536.66+543.544.45]

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}
С β -БЕНЗИЛНАФТАЛИНОМ В ЦИКЛОГЕКСЕНЕ

© 2003 г. С. В. Блохина, Н. Ю. Боровков, Н. Ш. Лебедева, М. В. Ольхович, Н. А. Павлычева,
А. В. Шарапова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 12.03.2002 г.

Калориметрическим титрованием в среде циклогексена исследовано взаимодействие фуллерена C_{60} с β -бензилнафталином. Установлено существование молекулярного комплекса эквимольного состава, характеризующегося константой устойчивости $(1.0 \pm 0.1) \times 10^4$ л/моль и энтальпией образования $\Delta H_0 = -0.640 \pm 0.062$ кДж/моль. Растворы фуллерена в β -бензилнафталине исследованы с помощью газожидкостной хроматографии; в качестве сорбатов использованы бензол, пиридин и алифатические амины. Установлено отсутствие вклада взаимодействий типа фуллерен–сорбат в величины удерживаемых объемов. Определены парциальные молярные энтальпии растворения ($\Delta_{\text{soln}} H^{\circ}$) названных соединений; их величины не зависят от состава жидкой фазы во всех случаях, кроме пиридина, для которого наблюдается 15%-ное снижение энтальпии при увеличении концентрации фуллерена от 0 до 0.033 моль/кг. Сделан вывод, что эффекты в электронных спектрах поглощения растворов фуллерена, связанные с присутствием веществ-доноров, имеют сольватохромное происхождение.

Нековалентные взаимодействия фуллеренов с органическими веществами-донорами представляют интерес в связи с возможностью использовать донорно-акцепторные комплексы фуллеренов в качестве материалов с новыми физическими свойствами [1]. Поэтому ключевой проблемой физикохимии фуллеренов является установление природы этих взаимодействий и поиск возможностей регулировать степень переноса заряда от донора к фуллерену. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, посвященный взаимодействиям фуллерена C_{60} с ароматическими углеводородами, аминами и гетероциклами различной природы. Большинство исследований в растворах выполнено с помощью электронной спектроскопии [2–9].

В работе [2] изучено взаимодействие фуллерена C_{60} с α -замещенными нафталинами. Сделан вывод, что наиболее вероятные продукты взаимодействия – “контактные” комплексы эквимольного состава, характеризующиеся константами устойчивости ~ 0.1 л/моль. Авторы [2], не конкретизируя физический смысл этих констант, воздержались от построения корреляций устойчивости комплексов с донорными свойствами нафталинов. В работах [3–5] спектральные эффекты в растворах фуллеренов, содержащих добавки метилбензолов и полициклических углеводородов, однозначно рассматриваются как свидетельство образования комплексов с переносом заряда (КПЗ) и используются для определения термодинамических характеристик предполагаемых КПЗ.

В работах [6–9] исследовано взаимодействие фуллерена C_{60} с аминами. Полосы в электронном спектре фуллерена, возникающие при введении в раствор N,N-диэтиланилина, авторы [6] отнесли к КПЗ эквимольного состава с константой устойчивости 0.07 л/моль. В [7] исследованы электронные спектры комплексов фуллерена с алкиланилинами. Установлена линейная корреляция характеристик полос, обусловленных взаимодействием, с потенциалом ионизации молекул-доноров. Спектральные эффекты, обусловленные взаимодействием фуллерена с алифатическими аминами, исследованы в [8, 9]. Как и в случае анилинов, заметные изменения в спектрах наблюдаются только при значительном избытке амина. Константа устойчивости предполагаемого КПЗ фуллерена с этиламиноом составила 1.1 л/моль [9].

Таким образом, в настоящее время сложилось представление, что “спектроскопические” константы характеризуют донорно-акцепторные взаимодействия фуллеренов. Вместе с тем ни в одной из цитированных работ не приняты во внимание факты, заставляющие усомниться в такой интерпретации. Во-первых, трактовка поглощения фуллерена C_{60} в области 430–500 нм в присутствии веществ-доноров как полосы переноса заряда противоречит данным [10] о вибронной природе поглощения фуллеренов в видимой области. Поглощение в области 430–500 нм представляет собой диффузную полосу, более близкую по своим характеристикам к вибронным спутникам, чем к полосам переноса заряда, располагающимся в ИК-области электронного спектра фуллеренов [11]. Во-вто-

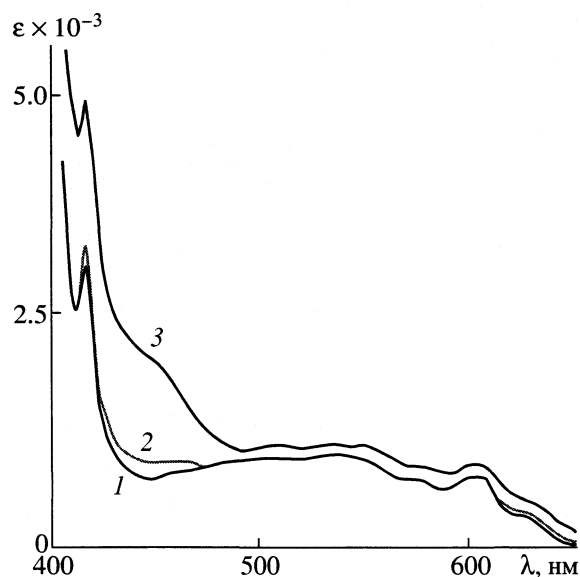


Рис. 1. Электронные спектры поглощения фуллера C_{60} в циклогексене (1) и в циклогексене с добавкой β -бензилнафталина в количестве 0.1 (2) и 1.0 моль/л (3).

рых, поскольку полосы в области 430–500 нм всегда возникают в присутствии значительного избытка вещества-донора, значения “спектроскопических” констант за редкими исключениями [12] не превышают 1 л/моль и слабо зависят как от молекулярной структуры донора, так и от природы растворителя [2]. В-третьих, определение степени переноса заряда в кристаллических комплексах фуллера C_{60} физическими методами [13–15] показывает, что во всех случаях она близка к нулю. В частности, на отсутствие переноса заряда указывает низкая проводимость комплексов [14].

Изложенное выше дает основания полагать, что поглощение фуллеренов в области 430–500 нм, возникающее в присутствии веществ-доноров, может иметь сольватохромное происхождение. Поэтому цель настоящей работы – установить, во-первых, образуют ли фуллерены КПЗ с углеводородами нафталинового ряда и алифатическими аминами в растворе, и, во-вторых, характеризуют ли “спектроскопические” константы донорно-акцепторные свойства фуллеренов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фуллерен C_{60} (ЗАО “Астрин”, С.-Петербург), содержащий 99.5% основного вещества. β -Бензилнафталин синтезировали методом Фриделя–Крафтса [16] и очищали последовательно перегонкой, хроматографией на оксиде алюминия и перекристаллизацией из ме-

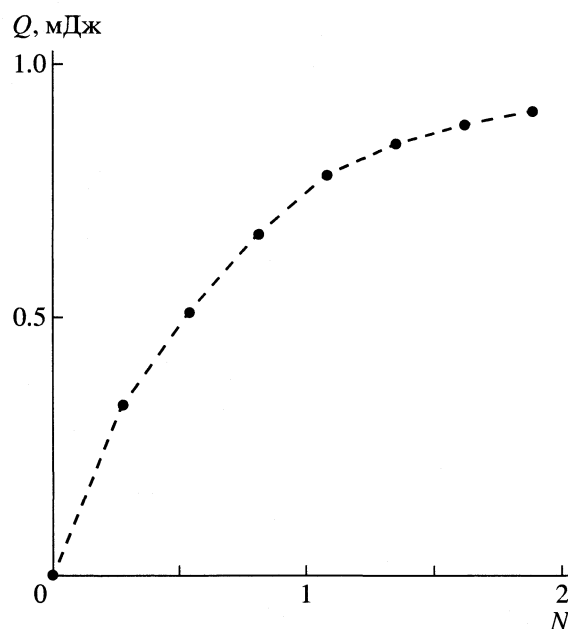


Рис. 2. Кривая calorиметрического титрования фуллера C_{60} β -бензилнафталином в циклогексене (N – молярное отношение реагентов, Q – интегральный тепловой эффект).

танола. Очищенный β -бензилнафталин представлял собой призмы, плавящиеся при 57.0–57.5°C (58°C, согласно данным [16]). Углеводороды и амины, использованные в работе, очищали фракционной перегонкой непосредственно перед использованием.

Электронные спектры растворов фуллера в циклогексене (рис. 1) регистрировали на спектрофотометре Spereord M400 (Германия). В качестве этанола использовали раствор β -бензилнафталина с той же концентрацией, что и в анализируемом растворе. Концентрация фуллера составляла 1.1×10^{-4} моль/л.

Титрование фуллера проводили при 25°C на дифференциальном изотермическом calorиметре титрования, описанном ранее [17]. В ячейку помещали 40.5 мл (32.75 г) раствора фуллера в циклогексене с концентрацией 4.9×10^{-4} моль/л. Титровали раствором β -бензилнафталина с концентрацией 0.10215 моль/л. Единичная доза раствора титранта составляла 0.0417 мл. Точность измерения единичных тепловых эффектов была не менее 0.001 мДж. Первичная обработка экспериментальной кривой титрования (рис. 2) заключалась в определении единичных тепловых эффектов, соответствующих отклику системы на введение отдельных доз, как произведение площади соответствующего пика на константу ячейки. Расчет термодинамических характеристик комплексообразования проводили при помощи компьютерной программы типа “KALORY” [18].

Абсорбцию летучих веществ-доноров растворами фуллерена в β-бензилнафталине исследовали с помощью газовой хроматографии по использованному ранее методу [19]. В качестве твердой основы насадок (табл. 1) использовали носитель марки Инертон АW (0.20–0.25 мм, Chemapol, Чехия). Насадки помещали в стальные колонки размером 1000 × 3 мм. Времена удерживания сорбатов измеряли на газовом хроматографе “Chrom-5” (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором. Измерения проводили в изотермическом режиме при пяти температурах в пределах 45–105°C. Сорбаты вводили в колонку шприцем объемом 1 мкл (Hamilton, Швейцария). Измеряли удерживаемые объемы сорбатов (V_N, табл. 2), на основании которых рассчитывали удельные удерживаемые объемы (V_g). Результаты представлены на рис. 3 и 4 в форме относительных удерживаемых объемов (V_g/V_g⁰ – 1), где V_g⁰ – объем, измеренный на колонке с чистым растворителем. Энтальпии Δ_{soln}H[∞] находили как тангенс угла наклона графиков в координатах ln V_g–1/T. Точность определения величин V_g и Δ_{soln}H[∞] – не менее 2 и 4% соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характерный признак образования КПЗ – возникновение новых полос в электронных спектрах поглощения [1]. Однако ввиду сольватохромизма, наблюдаемого в растворах фуллеренов при изменении состава растворителя [20], природу взаимодействий типа фуллерен–донор более корректно устанавливать, руководствуясь энергетическим критерием [21].

В связи с этим в настоящей работе использовали метод калориметрического титрования, позволяющий непосредственно измерять тепловые эффекты межмолекулярных взаимодействий. β-Бензилнафталин выбрали в качестве титранта по следующим соображениям. Во-первых, физические свойства этого соединения позволяют использовать его также и как растворитель, и как углеводородную основу фуллеренсодержащих композиционных материалов. Во-вторых, термохимические данные по взаимодействиям фуллеренов с нафталинами в целом крайне ограничены [22]. Сам β-бензилнафталин в соответствующей литературе [23] не упоминается. Циклогексен выбрали в качестве инертного растворителя, поскольку он имеет неароматическую природу, и его поляризуемость близка к поляризуемости алканов. Известные эксперименты по определению устойчивости фуллереновых комплексов [2–9] выполнены в ароматических растворителях, в которых фуллерен C₆₀ находился в агрегированном состоянии [24]. Разбавление раствора β-бензилнафталина в циклогексене не сопровождается тепловым эффектом,

Таблица 1. Состав неподвижных жидких фаз

№	C ₆₀ , моль/кг	Массы компонентов неподвижных фаз, г		
		инертон	β-бензилнафталин	C ₆₀
0	0	4.97760	0.6870	0
1	0.0088	4.99680	0.6852	0.00440
2	0.0332	5.00000	0.6232	0.01530

Таблица 2. Коэффициенты уравнения V_N, мл = a + bt + ct² + dt³, описывающего температурную зависимость удерживаемых объемов сорбатов жидкими неподвижными фазами состава фуллерен C₆₀–β-бензилнафталин в интервале 45–105°C

№	a	–b	c	–d × 10 ⁴
<i>трем</i> -Бутиламин				
0	163.3	3.715	0.0297	0.751
1	147.5	3.174	0.0243	0.609
2	105.4	2.043	0.0129	0.203
Пропиламин				
0	236.8	5.210	0.0406	1.024
1	227.5	5.036	0.0396	0.998
2	179.4	3.671	0.0244	0.419
Триэтиламин				
0	702.5	16.678	0.1354	3.436
1	555.8	12.123	0.0923	2.316
2	471.8	9.975	0.0676	1.187
Пиридин				
0	6377.5	155.563	1.2666	32.27
1	7689.7	225.846	2.3749	86.54
2	4151.8	112.544	1.1561	42.94
Бензол				
0	993.1	20.290	0.1475	3.668
1	1002.5	21.424	0.1618	4.051
2	890.8	18.463	0.1234	2.125

регистрируемым в пределах разрешения калориметра.

В первую очередь исследовали влияние β-бензилнафталина на электронные спектры фуллерена C₆₀. Спектральный эффект, обусловленный присутствием β-бензилнафталина (рис. 1), более интенсивен, чем в случае N,N-диэтиланилина [7]. При концентрациях донора ~1.0 моль/л наблюдается диффузная полоса в области 430–500 нм. Дальнейшее повышение концентрации β-бензилнафталина увеличивает интенсивность этой полосы на порядок.

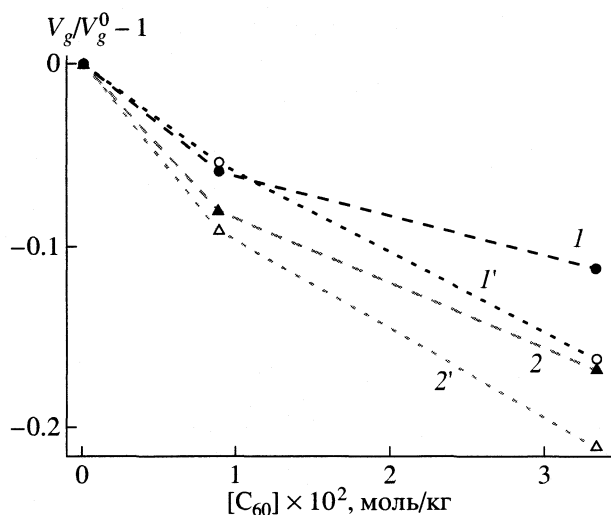


Рис. 3. Зависимости относительного удерживаемого объема бензола (1, 1') и триэтиламина (2, 2') от концентрации фуллерена C_{60} в β -бензилнафталине при 50 (1, 2) и 90°C (1', 2').

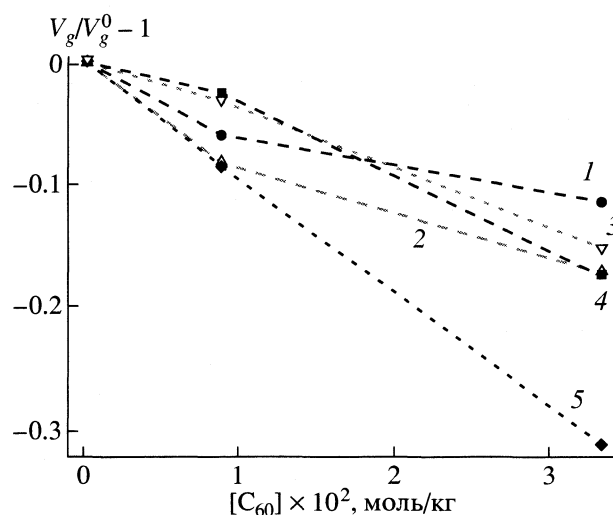


Рис. 4. Зависимости относительного удерживаемого объема бензола (1), триэтиламина (2), пропиламина (3), *tert*-бутиламина (4) и пиридина (5) от концентрации фуллерена C_{60} в β -бензилнафталине при 50°C.

Кривая калориметрического титрования (рис. 2) свидетельствует о том, что фуллерен C_{60} образует с β -бензилнафталином комплекс эквимольного состава, причем полное связывание фуллерена имеет место уже при полуторакратном избытке титранта. Рассчитанная величина константы составляет $(1.0 \pm 0.1) \times 10^4$ л/моль. Термодинамические параметры комплексообразования следующие: $\Delta H_0 = -0.640 \pm 0.062$ кДж/моль, $\Delta S_0 = 78 \pm 5$ кДж/(моль К), $\Delta G_0 = -24.0 \pm 0.5$ кДж/моль¹. Титрование сверх стехиометрического отношения сопровождается равномерным тепловыделением, величина которого на порядок ниже, чем ΔH_0 .

Порогом, разделяющим ван-дер-ваальсовы и донорно-акцепторные комплексы, считают энергию образования 10–15 кДж/моль [21], в виду чего комплекс фуллерена C_{60} с β -бензилнафталином следует отнести к первой группе. Значительная устойчивость комплекса соответствует ожидаемой на основании высокой поляризуемости составляющих его молекул. Тем не менее в электронных спектрах поглощения комплексообразование не проявляется. Следовательно, спектральные изменения (рис. 1) обусловлены не комплексообразованием, а взаимодействием комплекса фуллерена со средой.

Чтобы установить причины наблюдаемого сольватохромизма, исследовали раствор фуллерена C_{60} в β -бензилнафталине с помощью газожидкостной

хроматографии. Целесообразность ее применения обоснована следующим. До настоящего времени физико-химические исследования выполняли с помощью газодсорбционной хроматографии [25, 26], позволяющей получать информацию о поверхности твердых фуллеренов, но не о взаимодействиях на молекулярном уровне. Техника газожидкостной хроматографии дает возможность, во-первых, измерить константы устойчивости комплексов, образуемых активным компонентом бинарной неподвижной жидкой фазы (НЖФ) с молекулами сорбатов [27], во-вторых, обнаружить агрегацию молекул активного компонента по отклонениям удерживания от аддитивности, которые этой агрегацией вызваны [28]. Сорбаты (табл. 2) выбрали с таким расчетом, чтобы установить влияние структурных факторов (природа аминогруппы, геометрия алифатического фрагмента, π -дефицитность) на сорбцию малых молекул растворами фуллерена, а также проверить выводы авторов [8, 9] о возможности переноса заряда от аминов к фуллеренам в темновых условиях.

Хроматографические данные (рис. 3, 4) представлены в форме концентрационных зависимостей параметра $(V_g/V_g^0 - 1)$, который нивелирует различие в удерживании сорбатов чистым β -бензилнафталином и обращается в нуль при нулевой концентрации фуллерена в НЖФ.

Значения $(V_g/V_g^0 - 1)$ слабо зависят от природы сорбатов (рис. 3, 4), снижаясь с увеличением концентрации фуллерена. Малая величина энтальпии образования молекулярного комплекса фуллерена с β -бензилнафталином позволяет утверждать, что причиной этого является не связанное

¹ Низкая величина энтальпии получена и при титровании фуллерена C_{60} N,N-диэтиланилином в среде тетрахлорэтана. В этом случае тепловой эффект разбавления титранта почти на порядок превосходит эффект комплексообразования.

состояние фуллера в растворе, а отсутствие донорно-акцепторных взаимодействий фуллера с сорбатами. Обратная зависимость удерживаемого объема от концентрации активного компонента бинарной НЖФ описана в [27] для систем, в которых энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий сорбатов с растворителем выше, чем для сорбатов с активным компонентом НЖФ. Таким образом, величины $(V_g/V_g^0 - 1)$ для фуллеренсодержащих НЖФ определяются взаимодействием сорбатов не с фуллереном, а с β-бензилнафталином.

Во всех случаях параметр $(V_g/V_g^0 - 1)$ зависит от концентрации фуллера неаддитивно. Положительному отклонению от аддитивности способствуют, во-первых, низкая температура опыта (рис. 3, кривые 1 и 2), во-вторых, плоская форма молекулы сорбата (рис. 4, кривые 1 и 2). Структура алифатического фрагмента роли не играет (рис. 4, кривые 3 и 4). Положительное отклонение наиболее значительно в случае бензола, тогда как в случае пиридина, имеющего близкую поляризуемость, отклонение имеет противоположный знак (рис. 4, кривая 5).

Энтальпии растворения имеют близкие значения и в большинстве случаев не зависят от концентрации фуллера. Например, для бензола $\Delta_{\text{soln}}H^\infty = -30.5 \pm 0.2$ кДж/моль. Только в случае пиридина величина $\Delta_{\text{soln}}H^\infty$ снижается от -38.5 до -33.5 кДж/моль при увеличении концентрации фуллера от 0 до 0.033 моль/кг.

Эти данные показывают, что снижение удерживаемого объема сорбатов с ростом концентрации фуллера обусловлено преимущественно структурным фактом. В качестве такового можно рассматривать клеточный эффект, заключающийся в формировании развитой сольватационной сферы вокруг молекул фуллера и проводящий к упорядочиванию структуры нафталинового растворителя. На возможность изменения структуры растворителя указывает также тепловыделение при титровании фуллера β-бензилнафталином сверх стехиометрического отношения. В случае пиридина снижение удерживаемого объема обусловлено не только структурным, но и энергетическим фактором, что, по-видимому, связано с π-дефицитностью этого соединения.

Очевидно, что интенсивность клеточного эффекта и сопровождающего его сольватохромизма должна определяться не только потенциалом ионизации, но также поляризуемостью и геометрией молекул-доноров. В этом свете могут быть истолкованы противоречивые, на первый взгляд, факты. Во-первых, наличие изобестических точек в электронных спектрах системы фуллерен-фенантрен-бензол и отсутствие таковых – в спектрах системы фуллерен-антрацен-бензол [7], несмотря на существенно меньший потенциал ионизации

антрацена. Во-вторых, проявление “полос переноса заряда” при взаимодействии фуллеренов с пиреном в растворе [7] и отсутствие таковых в твердофазных бинарных системах [29]. В-третьих, значительно большая величина “константы устойчивости КПЗ” фуллера C₆₀ с π-дефицитным, но полициклическим фенотиразином [12], чем с π-избыточным, но моноядерным N,N-диэтиланилином [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-40131 и № 01-03-33172).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 23.
2. Scurlock R.D., Ogilby P.R. // J. Photochem. Photobiol. 1995. V. A91. № 1. P. 21.
3. Bhattacharya S., Nayak S.K., Chattopadnyay S.K. et al. // Spectrochim. Acta. 2001. V. A57. № 2. P. 309.
4. Bhattacharya S., Banerjee M., Mukherjee A.K. // Ibid. 2001. V. A57. № 7. P. 1463.
5. Bhattacharya S., Nayak S.K., Chattopadnyay S.K. et al. // Ibid. 2002. V. A58. № 2. P. 289.
6. Sun Ya.-P., Bunker Ch.E., Ma B. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 21. P. 9692.
7. Sibley S.P., Campbell R.L., Silber H.B. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 15. P. 5274.
8. Sun Ya.-P., Ma B., Lawson G.E. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 233. P. 57.
9. Saponjic Z.V., Nedeljkovic J.M., Dimitrijevic N.M. // Ibid. 1997. V. 277. P. 335.
10. Ajie H., Alvarez M.M., Anz S.J. et al. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 24. P. 8630.
11. Гольдшлегер Н.Ф., Лобач А.С., Астахова А.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 6. С. 1143.
12. Ghosh H.N., Palit D.K., Sapre A.V. et al. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 265. P. 365.
13. Konarev D.V., Semkin V.N., Graja A. et al. // J. Mol. Struct. 1998. V. 450. P. 11.
14. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N., Drichko N.V. et al. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 803.
15. Баженов А.В., Максимук М.Ю., Фурсова Т.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 6. С. 1459.
16. Дональдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М.: ГНТИХЛ, 1963. С. 549.
17. Лебедева Н.Ш., Михайловский К.В., Вьюгин А.И. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1140.
18. Ai-Tong Ch., Wadso I. // J. Biochem. Biophys. Met. 1982. V. 6. P. 307.
19. Сибрина Г.В., Блохина С.В., Ольхович М.В. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 3. С. 47.
20. Ghosh H.N., Sapre A.V., Mittal J.P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 22. P. 365.
21. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. С. 99.

22. *Stukalin E.B., Bogachov A.G., Avramenko N.V. et al.* // Fullerenes and Atomic Clusters. IWFAС'2001. 5th Biennial International Workshop. July 2–6, 2001. St. Petersburg, Russia. P. 104.
23. *Marcus Y., Smith A.L., Korobov M.V. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 13. P. 2499.
24. *Голубков В.В., Шахматкин Б.А., Чарыков Н.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 562.
25. *Давыдов В.Я., Рощина Т.М., Филатова Г.Н. и др.* // Там же. 1996. Т. 70. № 9. С. 1680.
26. *Papirer E., Brendle E., Ozil F. et al.* // Carbon. 1999. V. 37. P. 1265.
27. *Laub R.J., Purnell J.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 1. P. 30.
28. *Резников С.А., Сидоров Р.И., Вебер Е.Р.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 2. С. 356.
29. *Sluch M.I., Samuel I.D.W., Petty M.C.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 280. P. 315.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532:538.91

АНАЛИЗ МЕЖАТОМНОГО ПРОСТРАНСТВА
В СТРУКТУРЕ ЖИДКОГО ЦЕЗИЯ

© 2003 г. А. Г. Воронцов*, А. А. Мирзоев*, Б. Р. Гельчинский**

* Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

** Российская академия наук, Уральское отделение, Челябинский научный центр

E-mail: sas@physics.susu.ac.ru

Поступила в редакцию 25.09.2002 г.

Методом симплексов Делоне проведено исследование структуры межатомного пространства в расплаве цезия во всем диапазоне существования жидкой фазы. С помощью анализа структурного фактора симплицальных полостей и размера пор установлено наличие структурного превращения и определены его температурные границы. Найдено, что с ростом температуры отдельные поры укрупняются и сливаются так, что при температуре 1673 К появляются макроскопические поры, проходимые для отдельного атома цезия.

Уникальные свойства жидкого цезия при низких плотностях давно привлекают внимание исследователей. Необычные свойства атомной и электронной структуры при его расширении до сих пор не могут найти убедительного теоретического обоснования. Одним из наиболее интересных фактов изменения атомной структуры при нагреве является незначительное изменение длины связей совместно с существенным изменением координационного числа. Данные по дифракции нейтронов [1] показали, что расширение цезия происходит не за счет масштабных изменений, а в первую очередь за счет перестройки локальной структуры и уменьшения числа соседей. Кроме того, при плотности вдвое большей критической уже наблюдается увеличение структурного фактора при малых значениях волнового вектора. Таким образом, вдали от критической точки уже возрастает роль флуктуаций атомов и существует тенденция к образованию кластеров. Любопытно, что именно в этом диапазоне плотностей наблюдается сильное нелинейное изменение магнитной восприимчивости. Она резко возрастает с уменьшением плотности от 1.2 до 0.7 г/см³ и имеет максимум при плотности равной примерно удвоенной критической [2]. При этой же плотности температурный коэффициент $(d \lg \sigma / d \ln T)_p$ изменяет знак с отрицательного на положительный, а путь свободного пробега электрона становится сравнимым со средним межатомным расстоянием $n^{-1/3}$ [3]. Все это указывает на качественные изменения в жидкой фазе Cs уже при плотностях $\sim 2\rho_{кр}$.

В [4] показано, что конфигурации межатомного пространства в структурных моделях очень чувствительны к структурным неоднородностям. Под этим подразумевается, что модели структу-

ры, имеющие схожие функции радиального распределения атомов, можно различить, если провести исследование пустого пространства в ней. Видимо, это связано с тем, что пустоты характеризуют корреляции (взаимное расположение атомов) более высокого порядка, чем парные. Поэтому представляется интересным провести анализ межатомного пространства в моделях структуры цезия для различных температур. Для анализа пустот в имеющихся моделях использовался подход Вороного–Делоне [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модели структуры, содержащие 1000 атомов, были построены методом обратного Монте-Карло (ОМК) [6] для всех температур существования жидкой фазы цезия на основе данных дифракционного эксперимента [1]. В предыдущей работе [6] были детально описаны параметры полученных моделей и проведено сравнение структур полученных методами ОМК и молекулярной динамики с восстановленным парным потенциалом взаимодействия. Отметим, что параметры моделей, полученных двумя различными методами, имели незначительные различия, наиболее заметные в области низких температур. Кроме того, был сделан анализ параметров модели методом многогранников Вороного, что позволило уточнить ряд геометрических характеристик и провести сравнение статистических данных о структуре ближнего порядка для различных температур. Проведенный анализ выявил в расплаве Cs тенденцию к образованию при низких плотностях рыхлой структуры (низкое координационное число), что, возможно, говорит о присутствии в расплаве кла-

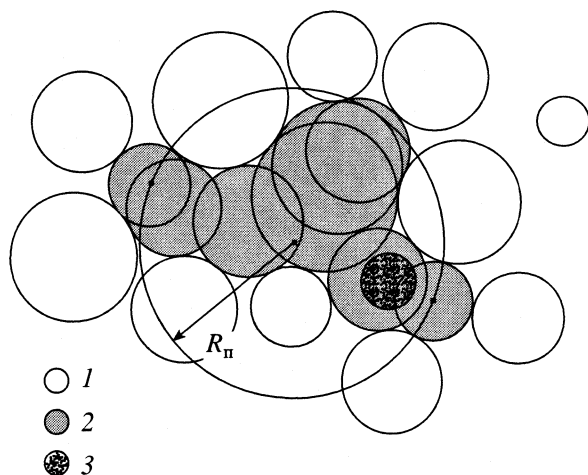


Рис 1. Двумерная иллюстрация представления поры через объединение симплицальных полостей, доступных для зонда определенного радиуса: 1 – атомная сфера, 2 – симплицальная сфера, 3 – зонд.

стеров в виде димеров, тримеров или атомных цепочек.

Для статистико-геометрического анализа структуры в имеющихся моделях использовался подход Вороного–Делоне [5]. Исходным элементом для описания межатомного (пустого) пространства является симплекс Делоне. Симплекс Делоне по определению – это тетраэдр, вершинами которого являются такие атомы, что сфера, касающаяся каждого из этих четырех атомов, не пересекается с другими атомами системы. Такое построение задает симплицальную полость (СП) – сферическую пустоту максимально возможного радиуса, а ребра тетраэдров образуют сетку связей в атомной модели. Полное разбиение пространства на симплексы Делоне позволяет найти все возможные СП и их связность. Это означает, что мы можем количественно выделять межатомные области и более сложной формы – поры, представляющие собой объединение симплицальных полостей. Порой мы называем объединение пересекающихся симплицальных полостей, доступных для зонда определенного радиуса. Радиус зонда выбирается для каждой физической задачи исходя из изучаемых свойств. Мы определили размер поры (R_p) как значение радиуса сферы, содержащей все центры симплицальных полостей (рис. 1).

Использование всего разбиения целиком оказывается очень удобным для изучения как локальных конфигураций так и пространственных корреляций в моделях структуры. Это в полной мере отвечает нашей задаче по выявлению структурных образований и их изменением при повышении температуры расплава цезия.

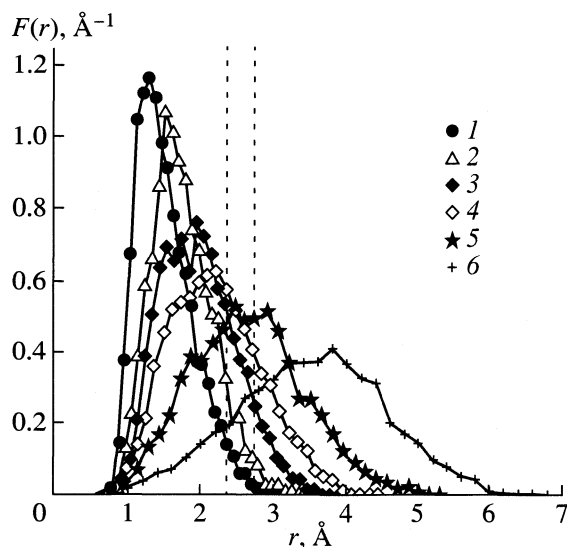


Рис. 2. Функции распределения радиусов симплицальных полостей при 323 (1), 773 (2), 1073 (3), 1373 (4), 1673 (5), 1923 К (6). Вертикальные линии – характерные радиусы цезия: ковалентный – 2.35 Å, и атомный – 2.74 Å.

ОБУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Радиусы симплицальных полостей

В модельной системе расплава Cs построены все симплексы Делоне. Функция распределения радиусов симплицальных полостей представлена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что при температурах от 323 К до 1373 К плавно повышается число СП с большим радиусом, а средний радиус СП увеличивается с 1.44 Å до 2.18 Å. При температуре ~1673 К средний радиус симплицальных полостей превосходит ковалентный радиус цезия – 2.35 Å и становится сравнимым с атомным радиусом цезия 2.74 Å. При дальнейшем повышении температуры ($T = 1923$ К) пустое пространство становится настолько обширным, что практически все СП превосходят атомные. Таким образом, распределение радиусов СП претерпевает существенные изменения и дает указания на то, что в диапазоне температур от 1373 К до 1673 К происходит качественное структурное изменение расплава. Система переходит от атомной структуры с небольшими полостями, сравнимыми по размерам с атомными, к структуре, где сосуществуют объемные поры и атомы.

Функции радиального распределения и структурный фактор для системы полостей

Атомные функции радиального распределения (ФРР) и структурный фактор (СФ) расплава цезия [1, 6] представляют собой гладкие кривые с плавными максимумами, высота которых постепенно уменьшается с повышением температуры.

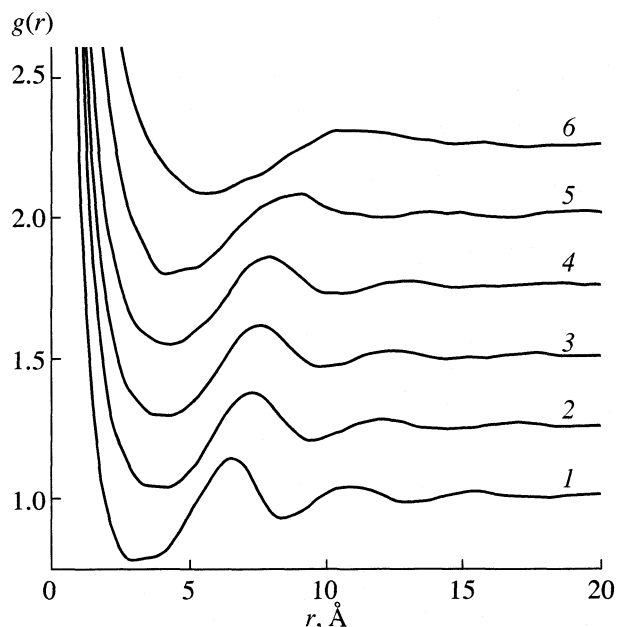


Рис. 3. Функция радиального распределения симплициальных полостей в расплаве цезия при 323 (1), 573 (2), 773 (3), 973 (4), 1173 (5), 1373 (4), 1673 (5), 1923 К (6).

Форма кривых при этом меняется плавно и не позволяет выявить какие-либо качественные изменения в расплаве.

ФРР центров симплициальных полостей – $g(r)$ приведены на рис. 3. Заметим, что максимумы ФРР при нулевых значениях r связаны с тем, что центры СП, в отличие от атомов могут располагаться как угодно близко друг к другу. Изменение положения первых максимума и минимума связано, главным образом с изменением плотности системы при нагреве. Размывание и уменьшение величины первого пика ФРР при увеличении температуры и отсутствие осцилляций при высоких температурах показывают, что структура межатомного пространства при высоких температурах становится более однородной и неупорядоченной.

Гораздо нагляднее изменения в структуре отражены на СФ симплициальных полостей. На рис. 4 показаны структурные факторы, полученные фурье-преобразованием $g(r)$. На графиках можно выделить три характерных масштаба структуры, обозначенных цифрами I–III, соответствующих пикам структурного фактора. Мы оценили характерные масштабы корреляций $X = 2\pi/q_i$ для структур $i = 1–3$, где q_i – положение i -го пика. На врезке приведена зависимость X от размера системы, где L – длина ребра куба, содержащего 1000 атомов при заданной атомной плотности. Приведены данные только для тех температур, которые позволяют точно определить положение максимума на графике.

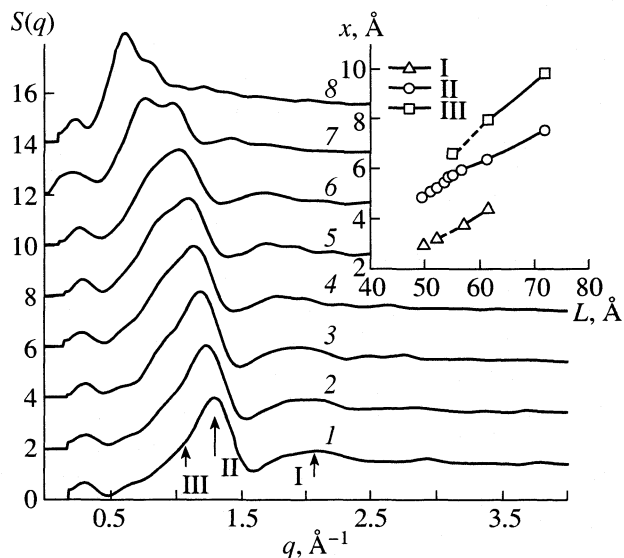


Рис. 4. Структурные факторы для симплициальных полостей в расплаве цезия при 323 (1), 573 (2), 773 (3), 973 (4), 1173 (5), 1373 (6), 1673 (7), 1923 К (8). На вставке – зависимость характерных масштабов в структуре симплициальных полостей от линейного размера системы.

Отметим, что предпик при $q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ нами не рассматривается, так как он связан с периодическими граничными условиями для куба, содержащего 1000 атомов и имеющего длину ребра от 49.5 до 72.0 Å в зависимости от плотности. В то же время пики на кривой СФ при $q > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ соответствуют расстояниям менее 12 Å и несут реальную информацию о структурных свойствах системы.

Первый пик наиболее четко сформирован около $T_{пл}$. Соответствующий ему характерный масштаб $X \sim 3 \text{ \AA}$ гораздо меньше размеров атомов Cs, что, видимо, связано с корреляциями в расположении симплициальных полостей вокруг одного атома Cs. Можно интерпретировать его, как остаточное кристаллическое упорядочение, в котором СП имеют четкое пространственное положение вокруг одного атома. Отметим, что этот пик сильно уменьшается и практически исчезает с увеличением температуры.

Второй пик присутствует при всех температурах. Исходя из его положения, можно заключить, что он отвечает за СП, разделенные атомной сферой. Корреляционная длина линейно зависит от размеров системы, что указывает на простые масштабные изменения. Можно предположить, что наличие этого пика является обычным для неупорядоченных систем и обусловлено особенностями построения Вороного–Делоне.

Возникновение третьего пика на графике структурного фактора в области высоких температур (структура III) свидетельствует о формировании с ростом температуры новой, более протяженной

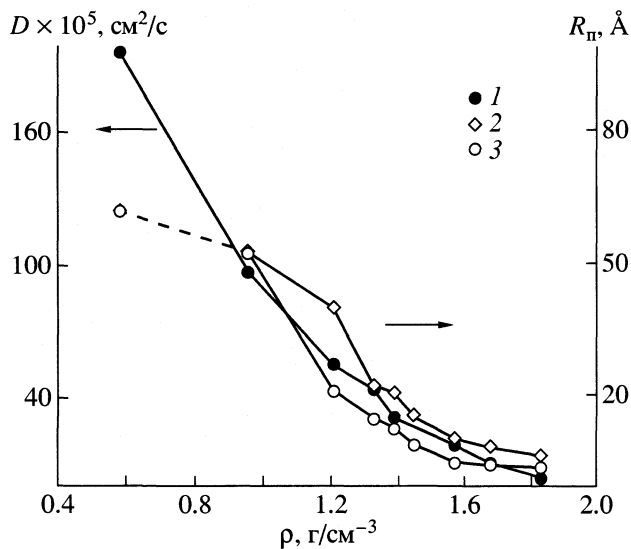


Рис. 5. Сравнение коэффициента диффузии (1) [7] с размерами максимальной поры, проходимой для атома Cs (радиус зонда $r_c = 2.35 \text{ \AA}$ (2), $r_{at} = 2.74 \text{ \AA}$ (3)) при изменении плотности расплава цезия.

пространственной структуры. При низких температурах этот пик отсутствует. Затем, при повышении температуры ($T = 1173 \text{ K}$), начинается его формирование. При 1673 K структуры II и III представлены в системе примерно одинаково, а вблизи критической температуры преобладает протяженная структура III.

Полная картина структурных превращений, происходящих при нагревании возможно такова: вскоре после плавления остаточная структура I с небольшой длиной корреляции в расположении СП распадается и при $T \sim 1173 \text{ K}$ начинается постепенное формирование новой структуры III с протяженными пустотами, окруженными атомами.

Анализ пор

Построение Ворного–Делоне позволяет исследовать поры, представляющие собой объединение пересекающихся симплициальных полосей (см. рис. 1). В пору объединяются все сферы, через которые может пройти зонд определенного радиуса. Радиусы зонда выбирались равными: r_c – ковалентному радиусу цезия, r_{at} – атомному радиусу цезия.

На рис. 5 представлены размеры максимальной поры, возникающей в системе при различных плотностях – правая шкала, и модельный коэффициент диффузии, полученный в [7] – левая шкала. Масштабы графиков одинаковы. Прежде всего, отметим образование поры, проходимой для атома цезия и пронизывающей всю систему, при плотностях ниже 1 г/см^3 (1673 K). Это, безусловно, должно повлечь значительный рост коэф-

фициента диффузии и, возможно привести к качественно новому ее механизму.

Сравнивая коэффициент диффузии, полученный в компьютерном эксперименте, с размерами пор в структуре цезия, можно заключить, что характер изменения коэффициента диффузии хорошо согласуется с изменением размера поры, проходимой для атома цезия. При плотностях меньше 1 г/см^3 размер поры уже ограничивается размерами рассматриваемой модели, а коэффициент диффузии стремительно возрастает.

Проводилось исследование размеров поры для радиуса зонда в два раза превышающих ковалентный и атомный радиусы цезия. Было показано, что при плотности цезия меньшей 1 г/см^3 начинается появление подобных пор, а при околоскритической плотности их размеры становятся существенными. Это обстоятельство может оказать сильное влияние на локализацию электронов в расплаве. Классическая металлическая связь не может существовать в подобной системе, поэтому атомы, находящиеся в такой поре будут слабо взаимодействовать с остальной системой и иметь связи скорее ковалентного характера.

О взаимосвязи структуры межатомного пространства и электронных свойств

К сожалению, мало прямых экспериментальных данных по атомным свойствам цезия при столь высоких температурах. Экспериментальные аномалии, в основном, были получены при изучении его электронных свойств. Поэтому можно указать только качественное согласие изменений нашей модели и эксперимента. Укрупнение пор и их объединение приводит к тому, что при температурах выше 1373 K появляются пустоты размером более двух атомных радиусов цезия, что косвенно указывает на возможности атома к временному отделению от остальной системы и образованию локализованного псевдоатомного состояния электрона. Данное обстоятельство непосредственно влияет на парамагнитную восприимчивость [2], электропроводность и длину свободного пробега электронов [3]. Экспериментальные данные, в свою очередь, показывают, что при плотностях $\sim 2\rho_{кр}$ происходит постепенный переход от металлического типа проводимости к проводимости полуметалла. При этих же плотностях сильно возрастает парамагнитная восприимчивость.

Хотелось бы отметить хорошее согласие расчетов электропроводности [8–10] с экспериментальными данными, и в то же время трудности в теоретическом объяснении зависимости парамагнитной восприимчивости от температуры [11–13]. Это может быть связано тем, что парамагнитная восприимчивость системы сильно зависит от ло-

кализации электронов на отдельных парамагнитных, например атомы, или диамагнитных, например Cs_2 , комплексах, в то время как электропроводность удовлетворительно описывается средними длинами связей.

Возможность образования подобных комплексов, как показали наши результаты, напрямую зависит от конфигурации пор. Поэтому парамагнитная восприимчивость расплава цезия сильно зависит от атомной структуры и для ее корректного описания нельзя ограничиваться лишь качественными моделями. Это объясняет, почему простая модель беспорядка [13], заключающаяся в том, что соседи атома были случайным образом представлены либо другими атомами, либо пустотой, дает лучшее описание поведения парамагнитной восприимчивости, чем точные электронные расчеты, проведенные без учета атомного беспорядка [11, 12].

Таким образом, в данной работе проведено исследование структуры межатомного пространства в расплаве цезия во всем диапазоне существования жидкой фазы. Анализ СФ симплицальных полостей и размера пор позволил определить наличие структурного превращения и определить его температурные границы.

На основе анализа структурного фактора симплицальных полостей в моделях расплава цезия для различных температур найдено, что в диапазоне температур 1373–1673 К происходит качественное изменение атомной структуры расплава. Система переходит от атомной структуры с небольшими, по сравнению с атомами, полостями к структуре, где сосуществуют поры большого объема и атомы. Найдено, что с ростом температуры отдельные поры укрупняются и сливаются так, что при температуре 1673 К появляются макроскопические поры, проходимые для отдельного атома цезия.

Изменение размера поры проходимой для атома цезия находится в хорошем качественном со-

гласии с изменением коэффициента диффузии, полученным при моделировании в [7]. Наши данные по анализу пустот в расплаве цезия можно рассматривать как подтверждение гипотезы о том, что переход металл–диэлектрик в цезии является следствием андерсоновской локализации электронов на отделяющихся (слабо взаимодействующих с остальной системой) атомах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-02-96443 и 00-03-32117).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Winter R., Hensel F., Bodensteiner T., Glaser W. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1987. В. 91. S. 1327.
2. Freyland W. // *Phys. Rev. B.* 1979. V. 20. P. 5104.
3. Franz G., Freyland W., Hensel F. // *J. Phys. (Paris) Colloq.* 1980. № 41. С. 8. P. 70.
4. Волошин В.П., Медведев Н.Н. // Тр. X Росс. конф. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов", Екатеринбург–Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. Т. 4. С. 122.
5. Медведев Н.Н. Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН, Изд-во СО РАН, 2000. 214 с.
6. Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Belaschenko D.K., Winter R. // *J. Non-cryst. Solids.* 1990. V. 250–252. P. 40.
7. Белащенко Д.К., Гинзбург А.С., Менделев М.И. // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 4. С. 669.
8. Redmer R. et al. // *J. Phys. Condens. Matter.* 1992. № 4. P. 1659.
9. Zhuang H-Z., Zou X.W., Jin Z.Z., Tian D.C. // *Physica. B.* 1998. V. 253. P. 68.
10. Гельчинский Б.П., Ватолин Н.А. // *Теплофизика высоких температур.* 1987. Т. 25. № 5. С. 891.
11. Warren W.W., Mattheiss L. F. // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 30. P. 3103.
12. Kelly P.J., Glotzel D. // *Ibid.* В. 1986. V. 33. P. 5284.
13. Franz Judy R. // *Ibid.* В. 1984. V. 29. P. 1565.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФЛЮИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МНОГОЧАСТИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2003 г. С. Г. Дьяконов, А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 21.10.2002 г.

Предложен метод расчета термодинамических свойств флюидов с нецентральными межмолекулярными взаимодействиями путем перехода от конфигурационной энергии с парноаддитивными межмолекулярными взаимодействиями, зависящими от угловой ориентации молекул, к конфигурационной энергии, представленной на основе многочастичных потенциалов, не зависящих от угловых переменных. В рамках теории интегральных уравнений для частичных функций распределения рассмотрены двухатомные флюиды с атом-атомным потенциалом твердых сфер, для которых конфигурационная энергия была представлена двух- и трехчастичными потенциалами межмолекулярного взаимодействия. Рассчитаны давление, изотермическая сжимаемость, химический потенциал, а также проверена термодинамическая согласованность получаемых решений. Показана удовлетворительная точность предлагаемого метода.

Основой современных подходов описания термодинамических свойств жидкостей на основе потенциалов межмолекулярного взаимодействия является теория интегральных уравнений для частичных функций распределения. Наиболее часто данной теорией рассматриваются системы, полная конфигурационная энергия которых может быть представлена в виде суммы парных межмолекулярных взаимодействий. Такое предположение оказывается справедливым для большинства реальных веществ [1]. В этом случае основной функцией, на основе которой можно определить любые равновесные макроскопические свойства газов и жидкостей, является двухчастичная функция распределения. Для ее нахождения необходимо решить уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ)

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{23})dr_3, \quad (1)$$

где h – полная корреляционная функция, c – прямая корреляционная функция, ρ – числовая плотность, r – межмолекулярное расстояние, нижние индексы обозначают условные номера частиц.

Полная корреляционная функция связана с парным потенциалом межмолекулярного взаимодействия ϕ следующим образом:

$$h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1 = \exp(-\beta\phi(r_{12}) + \omega(r_{12})) - 1, \quad (2)$$

где g – двухчастичная функция распределения, ω – термический потенциал, $\beta = 1/(k_B T)$, k_B – константа Больцмана, T – температура.

Прямая корреляционная функция имеет вид

$$c(r_{12}) = h(r_{12}) - \omega(r_{12}) + B_2(r_{12}), \quad (3)$$

где B_2 – бридж-функционал, который представляет собой бесконечный ряд неприводимых диаграмм.

Успехи данной теории при описании термодинамических свойств веществ со сферически симметричным межмолекулярным потенциалом взаимодействия способствовали смещению акцента исследований на реальные вещества, межмолекулярные потенциалы которых зависят от взаимной ориентации молекул. Размерность задачи в этом случае сильно возрастает. Так, двухчастичная функция распределения для нелинейных молекул будет зависеть от семи переменных: по три угловые переменные для каждой из молекул и одна переменная – межмолекулярное расстояние. Очевидно, расчет такой функции будет представлять значительные математические трудности, а ее табулирование – огромное неудобство. Поэтому, единственно возможный вариант решения задачи в общем виде – метод разложения двухчастичной функции распределения в ряд по сферическим гармоникам.

Если целью исследований является не получение детальных структурных характеристик вещества, а лишь расчет равновесных макроскопических свойств, то интерес будут представлять интегральные величины, полученные путем усреднения динамических функций распределения. В этом случае нет необходимости иметь данные о полной двухчастичной функции распределения, и можно попытаться определить макросвойства на основе более простой функции распределения, которая зависит от меньшего числа переменных. Например, как это

делается в теории RISM на основе атом-атомной функции распределения [2, 3].

При этом необходимо решить две проблемы: первая – построить замкнутое интегральное уравнение, подобное ОЦ для атом-атомных функций распределения, вторая – преодолеть несоответствие переменных некоторых динамических функций, зависящих от угловых переменных с полученными функциями распределения, у которой такой зависимости нет. Такое несоответствие не позволяет провести процедуру усреднения для получения соответствующих макропараметров системы, например, рассчитать давление. Несмотря на то, что данный подход является достаточно хорошо развитым и имеется большое количество его различных вариантов, окончательно решить эти задачи до сих пор не удалось.

В данной работе предлагается альтернативный вариант решения задачи определения равновесных макроскопических свойств флюидов, межмолекулярные потенциалы которых зависят от угловой переменной. Основной идеей нового метода является то, что вместо попыток сокращения размерности задачи на уровне функций распределения, можно попробовать исключить зависимость от угловых переменных в динамических функциях системы. Иными словами, основной задачей является построение процедуры перехода от системы, гамильтониан которой зависит от угловых переменных к системе с гамильтонианом, у которого такой зависимости нет. Основным условием, накладываемым на процедуру перехода, является равенство в поведении макросвойств этих систем. Возможность осуществления такого преобразования определяется прежде всего анализом поведения макросвойств систем со сферически симметричным потенциалом межмолекулярного взаимодействия.

Известно, что термодинамика модельных систем с потенциалами типа Леннард-Джонса или Букингема, которые представляют хорошие приближения к реальным потенциалам межмолекулярного взаимодействия и описывают как межмолекулярное отталкивание, так и притяжение, находится в полном согласии с поведением макросвойств реальных веществ. Так, например, у таких модельных систем существуют явления фазового перехода жидкость–пар, жидкость–твердое тело, на фазовых диаграммах есть критическая и тройные точки, смеси таких систем могут обладать существенной неидеальностью и иметь области расслаиваемости и точки азеотропии [4, 5]. Однако, как показывают исследования, оказывается невозможным подобрать фиксированные параметры модельных потенциалов так, чтобы описывать свойства реальных веществ с приемлемой точностью во всей газо-жидкофазной области состояний. Таким образом, системы с модельными

потенциалами могут использоваться для описания термодинамических свойств реальных веществ лишь в качестве нулевого приближения. Для уточнения решения необходимо ввести некоторые поправки к модельному гамильтониану системы. Рассмотрим возможный вариант решения этой задачи.

Пусть рассматривается система, взаимодействие между молекулами в которой зависит от их взаимной ориентации. Функция Гамильтона такой системы имеет вид

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \Phi_N(q_1, q_2, \dots, q_N, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N), \quad (4)$$

где p и m – импульс и масса молекулы, Φ_N – потенциальная энергия системы (N) частиц, которая зависит от координат (q) центра масс и угловых ориентаций (θ) каждой молекулы в пространстве.

Потенциальную энергию будем рассматривать в предположении парной аддитивности межмолекулярных взаимодействий, тогда

$$\begin{aligned} \Phi_N(q_1, q_2, \dots, q_N, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N) &= \\ &= \sum_{i,i>j}^N \sum_j^N \Phi_2(q_i, q_j, \theta_i, \theta_j). \end{aligned} \quad (5)$$

Допустим, существует модельная система, поведение макросвойств которой подобно системе с гамильтонианом (4), но ее потенциальная энергия не зависит от угловых переменных. Тогда

$$H^0 = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \Phi_N^0(q_1, q_2, \dots, q_N). \quad (6)$$

Форма гамильтониана позволяет провести интегрирование в пространстве импульсов и координат независимо. Причем интегрирование по импульсам тривиально и дает идеальную составляющую термодинамических функций. Поэтому будем считать, что кинетическая энергия в выражениях (4) и (6) одинакова и остается определить связь между конфигурационной энергией в (4) и в (6). Для этого рассмотрим групповое разложение конфигурационного интеграла реальной и модельной системы

$$\begin{aligned} Z_Q &= \frac{1}{N!} \int \exp \left(-\beta \sum_{i,i>j}^N \sum_j^N \Phi_2(q_i, q_j, \theta_i, \theta_j) \right) d\Gamma^N = \\ &= V^N + \frac{N(N-1)}{2!} V^{N-1} \bullet \bullet + \\ &+ \frac{N(N-1)(N-2)}{3!} V^{N-2} \triangle + \dots, \end{aligned} \quad (7)$$

здесь групповые интегралы определены следующим образом:

$$\bullet \rightarrow = \int \langle f(r_{12}, \theta_1, \theta_2) \rangle_{\theta_1, \theta_2} dr_2,$$

$$\Delta = \int \langle f(r_{12}, \theta_1, \theta_2) f(r_{13}, \theta_1, \theta_3) f(r_{23}, \theta_2, \theta_3) \rangle_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} dr_2 dr_3,$$

здесь угловые скобки означают оператор вида:

$$\langle \rangle_{\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N} = \frac{1}{\Omega^N} \int d\theta_1 d\theta_2 \dots d\theta_N, \quad f(r_{ij}, \theta_i, \theta_j) = \exp(-\beta\phi(r_{ij}, \theta_i, \theta_j)) - 1 - \text{функция Майера}, \quad \Omega - \text{нормировочный множитель}, \quad r_{ij} - \text{расстояние между центрами масс } i \text{ и } j \text{ молекул}, \quad V - \text{объем системы}.$$

Так как для модельной системы вид потенциальной энергии пока неизвестен, то запишем ее в общем виде следующим образом:

$$\Phi_N^0(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sum_{i, i > j}^N \sum_j^N \Phi_2^0(q_i, q_j) + \sum_{i, i < j < k}^N \sum_j^N \sum_k^N \Phi_3^0(q_i, q_j, q_k) + \dots$$

Тогда для группового разложения конфигурационного интеграла воспользуемся методом Урселла [1], который обладает большей общностью, чем метод Майера. Запишем:

$$\begin{aligned} Z_Q^0 &= \frac{1}{N!} \int \exp \left(-\beta \left(\sum_{i, i > j}^N \sum_j^N \Phi_2^0(q_i, q_j) + \right. \right. \\ &+ \left. \left. \sum_{i, i > j}^N \sum_j^N \sum_k^N \Phi_3^0(q_i, q_j, q_k) + \dots \right) \right) d\Gamma^N = \\ &= V^N + \frac{N(N-1)}{2!} V^{N-1} \bullet \rightarrow \bullet + \\ &+ \frac{N(N-1)(N-2)}{3!} V^{N-2} \begin{array}{c} \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \end{array} + \dots, \end{aligned} \quad (8)$$

где групповые интегралы определены как

$$\bullet \rightarrow \bullet = \int U_2(r_{12}) dr_2,$$

$$\begin{array}{c} \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \end{array} = \int U_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) dr_2 dr_3.$$

Функции Урселла имеют следующий вид:

$$U_2(r_{12}) = W_2(r_{12}) - 1,$$

$$\begin{aligned} U_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) &= W_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) - W_2(r_{12})W_2(r_{13}) - \\ &- W_2(r_{12})W_2(r_{23}) - W_2(r_{13})W_2(r_{23}) + \\ &+ W_2(r_{12}) + W_2(r_{13}) + W_2(r_{23}) - 1, \end{aligned}$$

где $W_{12\dots N} = \exp(-\beta\Phi_N^0(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{(N-1)N}))$ – больцмановский фактор. Легко увидеть, что разложение Урселла сводится к разложению Майера если

$$\Phi_N^0(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sum_{i, i > j}^N \sum_j^N \Phi_2^0(q_i, q_j).$$

Поведение макросвойств реальной и модельной системы будут одинаковы, если будут равны групповые интегралы в разложениях (7), (8) конфигурационного интеграла. Поэтому запишем следующее соотношение для перехода от реального гамильтониана к модельному

$$\begin{aligned} \langle f(r_{12}, \theta_1, \theta_2) \rangle_{\theta_1, \theta_2} &= U_2(r_{12}), \\ \langle f(r_{12}, \theta_1, \theta_2) f(r_{13}, \theta_2, \theta_3) f(r_{23}, \theta_2, \theta_3) \rangle_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} &= \\ &= U_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}), \quad (9) \\ \left\langle \prod_{i < j} f(r_{ij}, \theta_i, \theta_j) \right\rangle_{\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots, \theta_N} &= \\ &= U_N(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{(N-1)N}). \end{aligned}$$

Таким образом, вместо гамильтониана с парноаддитивным потенциалом, зависящим от угловых переменных, мы перешли к модельной системе, у которой потенциальная энергия зависит от многочастичных взаимодействий. Такой переход не имел бы никакого смысла, если бы в потенциальной энергии модельной системы пришлось рассматривать многочастичные взаимодействия большого порядка, так как размерность задачи в этом случае может оказаться больше чем исходной. Поэтому в соотношениях (9) необходимо ограничиться вкладом членов многочастичного взаимодействия небольшого числа частиц, например трех, через которые будут определяться все остальные многочастичные взаимодействия большего порядка. Такая ситуация будет соответствовать случаю, когда в некотором из уравнений (9) оператор среднего от произведения функций будет заменен на произведение средних значений функций.

Ошибку такой замены можно оценить из следующих соображений: основная угловая зависимость потенциалов межмолекулярного взаимодействия проявляется на небольших интервалах межмолекулярных расстояний, где значения больцмановского фактора значительно отличаются как от нуля, так и от единицы. Это область от твердой сердцевины до расстояния в несколько молекулярных диаметров. Поэтому наибольшее взаимное влияние угловой зависимости при усреднении будет в том случае, когда в группе молекул, рассматриваемой в операторе усреднения, все межмолекулярные расстояния лежат в этой области. Очевидно, что с увеличением числа молекул в группе реализуемость такой ситуации становится физически невозможной. Поэтому можно пред-

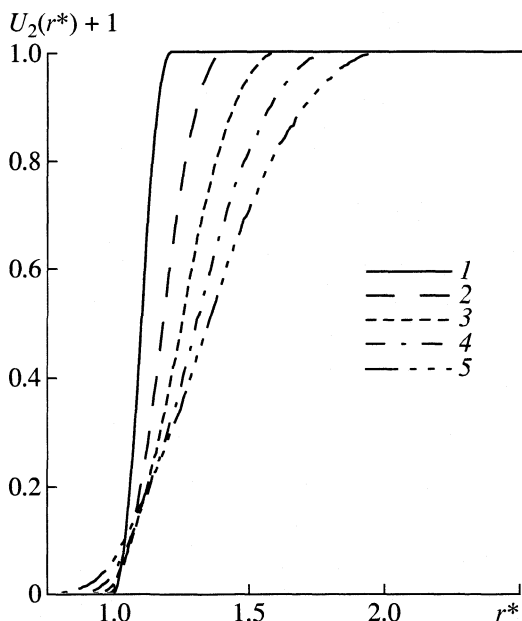


Рис. 1. Больцмановский фактор ТСГ с различными длинами связей, $L^* = L/\sigma$, L – длина связи в молекуле: $L^* = 0.2$ (1), 0.4 (2), 0.6 (3), 0.8 (4), 1.0 (5).

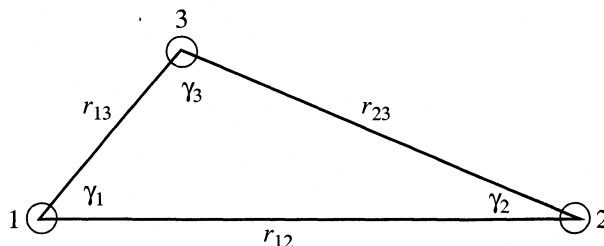


Рис. 2. Координаты при описании трехчастичных взаимодействий.

$$\begin{aligned}
 & -\Phi_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}) - \exp(-\beta\Phi^0(r_{12}) - \beta\Phi^0(r_{13})) - (10) \\
 & - \exp(-\beta\Phi^0(r_{12}) - \beta\Phi^0(r_{23})) - \\
 & - \exp(-\beta\Phi^0(r_{13}) - \beta\Phi^0(r_{23})) + \exp(-\beta\Phi^0(r_{12})) + \\
 & + \exp(-\beta\Phi^0(r_{13})) + \exp(-\beta\Phi^0(r_{23})) - 1.
 \end{aligned}$$

Для численной реализации оператора усреднения по молекулярным ориентациям использовался алгоритм одновременного случайного поворота молекул [6].

Парный потенциал извлекался из усредненного по углам больцмановского фактора

$$W_2(r_{12}) = 0 \Rightarrow \beta\Phi^0(r_{12}) = \infty, \tag{11}$$

$$W_2(r_{12}) \neq 0 \Rightarrow \beta\Phi^0(r_{12}) = -\ln(W_2(r_{12})).$$

На рис. 1 представлены рассчитанные больцмановские факторы для ТСГ с различными длинами связей. Полученные кривые по своему характеру соответствуют жидкостям с потенциалом межмолекулярного взаимодействия мягкого отталкивания. Причем с увеличением длины связи область действия межмолекулярных сил увеличивается.

Трехчастичный потенциал может быть найден согласно (10) из усредненного по углам больцмановского фактора. Его извлечение не является трудоемкой задачей, однако для расчета вириального давления необходимо знать производные трехчастичного потенциала по всем межмолекулярным расстояниям, поэтому использование таблично заданного потенциала не совсем удобно. Нами рассматривался вариант аппроксимации трехчастичного потенциала аналитической функцией. Численные исследования показали, что наиболее подходящей функцией является потенциал Аксильрода–Теллера [7], в который введены два дополнительных параметра u_2 и n

$$\Phi_3^0(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = u_1 \frac{1 + u_2 \cos\gamma_1 \cos\gamma_2 \cos\gamma_3}{(r_{12}r_{13}r_{23})^n}, \tag{12}$$

значения переменных представлены на рис. 2.

Степень в знаменателе позволяет регулировать область действия межмолекулярных сил, а

положить, что адекватное описание многочастичных групповых интегралов реальной системы возможно на основе многочастичных потенциалов взаимодействия, зависящих от небольшого числа частиц модельной системы.

В настоящей работе изложенная выше теория проверялась на флюидах, молекулы которых представляют твердосферные гантели (ТСГ), т.е. состоят из двух центров – твердых сфер, связанных жесткой связью. Межцентровые взаимодействия описывались потенциалом твердых сфер

$$\begin{aligned}
 \Phi_{\alpha\beta}(r) &= \infty, \quad r < \sigma, \\
 \Phi_{\alpha\beta}(r) &= 0, \quad r \geq \sigma,
 \end{aligned}$$

где σ – диаметр центра взаимодействия. Межмолекулярный потенциал имеет вид

$$\Phi(r_{12}, \theta_1, \theta_2) = \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}).$$

Рассматривая такие флюиды, мы ограничились двух- и трехчастичными взаимодействиями в потенциальной энергии модельного гамильтониана. В этом случае согласно (9) двух- (Φ^0) и трехчастичные (Φ_3^0) потенциалы взаимодействия определяются из следующих соотношений:

$$\begin{aligned}
 \langle f(r_{12}, \theta_1, \theta_2) \rangle_{\theta_1, \theta_2} &= \exp(-\beta\Phi^0(r_{12})) - 1, \\
 \langle f(r_{12}, \theta_1, \theta_2) f(r_{13}, \theta_1, \theta_3) f(r_{23}, \theta_2, \theta_3) \rangle_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} &= \\
 &= \exp(\beta(-\Phi^0(r_{12}) - \Phi^0(r_{13}) - \Phi^0(r_{23})) -
 \end{aligned}$$

Таблица 1. Параметры потенциала Аксильрода–Теллера

L^*	u_1	u_2	n
0.2	1.5	1.5	4
0.4	3.0	1.5	4
0.6	5.0	1.5	4
0.8	7.0	1.5	4
1.0	10.0	1.5	4

значение параметра u_2 определяет вклад трехчастичного притяжения. В оригинальном виде потенциала Аксильрода–Теллера [7] значение этих параметров равны $n = 3$, $u_2 = 3$. Для рассматриваемых флюидов значения параметров подбирались из условий адекватного описания третьего вириального коэффициента, а также совпадения функций Урсела, рассчитанных с потенциалом Аксильрода–Теллера и полученных путем процедуры усреднения по молекулярным ориентациям трех частиц. Проведенные расчеты показали, что используемая аппроксимация трехчастичного потенциала удовлетворяет этим условиям. Определенные таким образом параметры потенциала Аксильрода–Теллера для молекул с различными длинами связей приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что полученный потенциал имеет меньшую область действия и меньший вклад притяжения по сравнению с оригиналом, а также видно, что от длины связи зависит лишь один параметр потенциала.

Для флюидов с центральными парноаддитивными потенциалами межмолекулярного взаимодействия важной функцией, на основе которой определяются почти все термодинамические характеристики, является бинарная или радиальная функция распределения (2). Учет трехчастичных взаимодействий в конфигурационной энергии приводит к тому, что для расчета термодинамических свойств такой системы необходимо знать трехчастичную функцию распределения. Кроме того, необходимо учесть влияние трехчастичных взаимодействий и на бинарную функцию распределения.

Необходимо отметить, что теория интегральных уравнений для частичных функций распределения, в которой учитываются эффекты неаддитивности, в настоящее время достаточно слабо разработана. Как правило, учет трехчастичных взаимодействий производится путем добавления к парному потенциалу некоторого эффективного потенциала $\bar{\varphi}$ [8, 9]. Тогда радиальная функция распределения будет иметь вид:

$$g(r_{12}) = \exp(-\beta\varphi(r_{12}) - \bar{\beta}\bar{\varphi}(r_{12}) + \omega(r_{12})).$$

При рассмотрении диаграммного разложения конфигурационного интеграла было показано [1],

что в первом приближении эффективный потенциал может быть определен как

$$\beta\bar{\varphi}(r_{12}) = -n \int (\exp(-\beta\varphi_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) - 1) \times (f(r_{13}) + 1)(f(r_{23}) + 1) dr_3. \quad (13)$$

В [8] выражение (13) было уточнено и получено

$$\beta\bar{\varphi}(r_{12}) = -n \int (\exp(-\beta\varphi_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) - 1) \times g(r_{13})g(r_{23}) dr_3. \quad (14)$$

В выражениях (13), (14) учтены диаграммы порядка ρ . В такой постановке при выборе определенного замыкания к уравнению ОЦ задача расчета радиальной функции распределения для флюидов с трехчастичными потенциалами взаимодействия становится замкнутой.

Термодинамические свойства флюидов с трехчастичными потенциалами взаимодействия рассчитываются по известным в статистической физике соотношениям [1]. Выражение для давления имеет следующий вид:

$$P = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{6} \int_0^\infty r_{12}^2 \frac{\partial \varphi(r_{12})}{\partial r_{12}} g(r_{12}) dr_2 - \quad (15)$$

$$- \frac{\rho^3}{18} \int_0^\infty dr_2 \int_0^\infty F(r_{12}, r_{13}, r_{23}) g_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) dr_3,$$

где $F(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = \left(r_{12} \frac{\partial}{\partial r_{12}} + r_{13} \frac{\partial}{\partial r_{13}} + r_{23} \frac{\partial}{\partial r_{23}} \right) \varphi_3(r_{12},$

$r_{13}, r_{23})$, g_3 – трехчастичная функция распределения. В случае трехчастичного потенциала вида Аксильрода–Теллера (12) $F(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = -3n\varphi_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})$. Для определения трехчастичной функции распределения мы использовали суперпозиционную аппроксимацию Кирквуда

$$g_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = g(r_{12})g(r_{13})g(r_{23}) \exp(-\beta\varphi_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})). \quad (16)$$

Изотермическая сжимаемость может быть рассчитана по выражению

$$\chi_c^{-1} = \rho k_B T (1 - \rho \int c(r_{12}) dr_2). \quad (17)$$

Избыточный химический потенциал определяется соотношением

$$\mu^* = \rho \int_0^1 d\lambda \int_0^\infty \beta\varphi(r_{12}) g(r_{12}; \lambda) dr_2 + \quad (18)$$

$$+ \frac{\rho^2}{2} \int_0^1 d\lambda \int_0^\infty dr_2 \int_0^\infty \beta\varphi_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) g_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}; \lambda) dr_3,$$

где λ – параметр включения взаимодействия с выделенной частицей. Если считать двух- и трехчастичные взаимодействия линейными по λ , а также определять $\bar{\phi}$ по выражению (14), то после некоторых преобразований получим [8]

$$\begin{aligned} \mu^* = & \rho \int_0^\infty \left(\frac{1}{2} h^2(r_{12}) - c(r_{12}) - \frac{1}{2} h(r_{12})c(r_{12}) + \right. \\ & \left. + B_2(r_{12}) - \frac{1}{2} \beta \bar{\phi}(r_{12})g(r_{12}) \right) dr_2 + \\ & + \int_0^1 d\lambda \int_0^\infty h(r_{12}; \lambda) \frac{\partial B_2(r_{12}; \lambda)}{\partial \lambda} dr_2. \end{aligned} \quad (19)$$

Окончательный вид выражения для химического потенциала зависит от выбора замыкания к уравнению ОЦ. Если определять $\bar{\phi}$ по соотношению (13), то аналитически выполнить интегрирование по λ трехчастичного интеграла в выражении (18) не удается, что делает данное определение $\bar{\phi}$ неудобным при расчете химического потенциала.

В настоящей работе для систем ТСГ с различными длинами связей проводились расчеты давления, изотермической сжимаемости, химического потенциала, а также проводилась проверка термодинамической согласованности полученных решений по выражению

$$\rho \left. \frac{\partial P}{\partial \rho} \right|_T = \chi_c^{-1}.$$

Необходимые для расчета производной давления по плотности функции находились из продифференцированных по плотности уравнений (1), (13), (14).

При исследованиях использовалось два типа замыканий уравнения ОЦ: гиперцепное $B_2(r) = 0$ и Мартынова–Саркисова (МС) [10] $B_2(r) = -\frac{1}{2} \omega^2(r)$.

В последнем случае при расчете химического потенциала использовалось соотношение [11]

$$\int_0^1 d\lambda \int_0^\infty h(r_{12}; \lambda) \frac{\partial B_2(r_{12}; \lambda)}{\partial \lambda} dr_2 \approx \frac{2}{3} \int_0^\infty h(r_{12}) B_2(r_{12}) dr_2.$$

Расчеты проводились для двух вариантов потенциальной энергии модельного гамилтониана: в первом случае учитывались только двухчастичные взаимодействия, определенные по соотношениям (10), (11), во втором были добавлены трехчастичные взаимодействия вида (12). Исследовалось влияние способа определения эффективного потенциала по соотношениям (13), (14) на рассчитываемые термодинамические характеристики.

Для решения уравнения ОЦ использовался метод Лабика–Малиевского [12]. Интервал, на ко-

тором искалось решение, разбивался на 2^{11} точек с шагом $0.01r/\sigma$. Расчет эффективного потенциала по (14) проводился прямыми итерациями, внутри которых решалось уравнение ОЦ. Как показали расчеты, такой алгоритм позволяет получить решение за пять–семь прямых итераций. Трехчастичные интегралы рассчитывались в bipolarной системе координат (рис. 2)

$$I_3 = 4\pi \int_0^\infty r_{12}^2 dr_{12} \frac{2\pi}{r_{12}} \int_0^\infty r_{13} dr_{13} \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} r_{23} dr_{23},$$

где внутренний интеграл по r_{23} определялся методом “трапеций”, внешние интегралы методом Симпсона. Действие трехчастичных взаимодействий обрывалось при условии, если одно из межмолекулярных расстояний становилось больше радиуса действия парных взаимодействий.

Результаты расчетов представлены в табл. 2. Там же приводятся данные молекулярной динамики и уравнения состояния Бублика–Нежбеды (БН). Видно, что учет только двухчастичных взаимодействий в потенциальной энергии позволяет хорошо описывать термодинамические свойства ТСГ с небольшими длинами связи во всей области плотностей. Прослеживается тенденция рассогласования решения для замыкания МС с увеличением длины связи в молекуле. Это говорит о том, что замыкание МС пригодно для межмолекулярных потенциалов отталкивания с небольшим радиусом действия, например твердых сфер или пропорциональных $1/r^{12}$, с которыми, как правило, это замыкание использовалось ранее. Для длиннодействующих потенциалов отталкивания лучшую термодинамическую согласованность имеет гиперцепное замыкание. Из табл. 2 видно, что существует возможность получить термодинамически согласованное решение путем корректировки множителя в замыкании МС, но очевидно, что при этом значения термодинамических характеристик рассматриваемого флюида будут неудовлетворительными. Например, для ТСГ с длиной связи $L^* = 0.6$ и более рассчитанные значения отличаются от экспериментальных в два и более раза.

Учет трехчастичных взаимодействий существенно улучшает результат. Так, максимальная ошибка по давлению составляет ~30% для ТСГ с наибольшей длиной связи и в области высоких плотностей. Можно ожидать, что результаты улучшатся, если вместо суперпозиционной аппроксимации Кирквуда определять трехчастичную функцию распределения на основе расчета, как это было предложено в [13]. Результаты расчетов, представленные в табл. 1, позволяют утверждать, что значения давления незначительно зависят от того, по какому из выражений, (13) или (14), определяется эффективный потенциал. Термодинамическая согласованность решений существенно

Таблица 2. Термодинамические свойства твердосферных гантелей

ρ^*	Z_v [14]	Уравнение состояния БН [14]			Двухчастичные взаимодействия				Трехчастичные взаимодействия с $\bar{\phi}(r_{12})$ по (13)			Трехчастичные взаимодействия с $\bar{\phi}(r_{12})$ по (14)			
		Z_v	χ_v^*	μ^*	Z_v	χ_v^*	χ_c^*	μ^*	Z_v	χ_v^*	χ_c^*	Z_v	χ_v^*	χ_c^*	μ^*
$L^* = 0.2$															
0.231	2.01	1.98	3.43	1.77	$\frac{2.07}{2.01}$	$\frac{3.72}{3.49}$	$\frac{3.28}{3.43}$	$\frac{1.83}{1.75}$	$\frac{2.07}{2.01}$	$\frac{3.55}{3.36}$	$\frac{3.29}{3.44}$	$\frac{2.06}{2.00}$	$\frac{3.54}{3.34}$	$\frac{3.30}{3.45}$	$\frac{1.83}{1.76}$
0.308	2.59	2.54	5.13	2.69	$\frac{2.72}{2.58}$	$\frac{5.80}{5.19}$	$\frac{4.70}{5.12}$	$\frac{2.83}{2.64}$	$\frac{2.72}{2.58}$	$\frac{5.33}{4.86}$	$\frac{4.72}{5.14}$	$\frac{2.70}{2.56}$	$\frac{5.28}{4.81}$	$\frac{4.75}{4.82}$	$\frac{2.85}{2.66}$
0.385	3.36	3.30	7.70	3.86	$\frac{3.64}{3.34}$	$\frac{9.02}{7.70}$	$\frac{6.66}{7.64}$	$\frac{4.16}{3.78}$	$\frac{3.65}{3.34}$	$\frac{7.93}{6.98}$	$\frac{6.69}{7.68}$	$\frac{3.60}{3.30}$	$\frac{7.82}{6.85}$	$\frac{6.79}{7.79}$	$\frac{4.21}{3.82}$
0.462	4.45	4.34	11.64	5.41	$\frac{4.92}{4.35}$	$\frac{14.03}{11.41}$	$\frac{9.35}{11.39}$	$\frac{5.93}{5.26}$	$\frac{4.98}{4.37}$	$\frac{11.75}{9.96}$	$\frac{9.41}{11.48}$	$\frac{4.85}{4.28}$	$\frac{11.53}{9.72}$	$\frac{9.69}{11.80}$	$\frac{6.09}{5.37}$
0.54	5.95	5.81	17.92	7.51	$\frac{6.76}{5.75}$	$\frac{21.87}{17.03}$	$\frac{13.12}{17.10}$	$\frac{8.39}{7.25}$	$\frac{6.92}{5.85}$	$\frac{17.42}{14.29}$	$\frac{13.22}{17.27}$	$\frac{6.68}{5.63}$	$\frac{17.06}{13.76}$	$\frac{13.9}{18.19}$	$\frac{8.75}{7.51}$
0.617	8.02	7.89	27.92	10.36	$\frac{9.34}{7.64}$	$\frac{33.81}{25.32}$	$\frac{18.26}{25.61}$	$\frac{11.69}{9.90}$	$\frac{9.71}{7.88}$	$\frac{25.61}{20.43}$	$\frac{18.41}{25.91}$	$\frac{9.29}{7.45}$	$\frac{25.14}{19.54}$	$\frac{19.98}{28.34}$	$\frac{12.51}{10.51}$
0.694	11.17	10.96	44.54	14.40	$\frac{12.99}{10.24}$	$\frac{52.09}{37.67}$	$\frac{25.35}{38.48}$	$\frac{16.21}{13.55}$	$\frac{13.76}{10.77}$	$\frac{37.55}{29.31}$	$\frac{25.58}{39.00}$	$\frac{13.17}{10.01}$	$\frac{37.13}{27.86}$	$\frac{28.85}{45.10}$	$\frac{17.91}{14.93}$
$L^* = 0.4$															
0.191	2.04	2.03	3.56	1.85	$\frac{2.07}{2.01}$	$\frac{3.70}{3.48}$	$\frac{3.35}{3.52}$	$\frac{1.89}{1.82}$	$\frac{2.08}{2.02}$	$\frac{3.59}{3.40}$	$\frac{3.39}{3.56}$	$\frac{2.06}{2.01}$	$\frac{3.54}{3.36}$	$\frac{3.42}{3.60}$	$\frac{1.92}{1.84}$
0.255	2.64	2.63	5.38	2.82	$\frac{2.71}{2.57}$	$\frac{5.64}{5.11}$	$\frac{4.78}{5.26}$	$\frac{2.91}{2.74}$	$\frac{2.75}{2.61}$	$\frac{5.39}{4.95}$	$\frac{4.85}{5.35}$	$\frac{2.70}{2.57}$	$\frac{5.28}{4.83}$	$\frac{4.98}{5.48}$	$\frac{3.00}{2.81}$
0.319	3.49	3.43	8.14	4.08	$\frac{3.56}{3.30}$	$\frac{8.47}{7.42}$	$\frac{6.68}{7.77}$	$\frac{4.23}{3.89}$	$\frac{3.69}{3.39}$	$\frac{8.00}{7.14}$	$\frac{6.81}{7.96}$	$\frac{3.59}{3.30}$	$\frac{7.76}{6.89}$	$\frac{7.16}{8.39}$	$\frac{4.45}{4.06}$
0.383	4.59	4.54	12.42	5.74	$\frac{4.70}{4.24}$	$\frac{12.46}{10.62}$	$\frac{9.14}{11.36}$	$\frac{5.90}{5.34}$	$\frac{4.99}{4.46}$	$\frac{11.68}{10.20}$	$\frac{9.37}{11.73}$	$\frac{4.81}{4.28}$	$\frac{11.30}{9.75}$	$\frac{10.22}{12.90}$	$\frac{6.41}{5.75}$
0.446	6.21	6.11	19.03	7.93	$\frac{6.15}{5.43}$	$\frac{17.78}{14.87}$	$\frac{12.24}{16.36}$	$\frac{7.99}{7.15}$	$\frac{6.73}{5.89}$	$\frac{16.64}{14.39}$	$\frac{12.59}{17.01}$	$\frac{6.46}{5.57}$	$\frac{16.22}{13.74}$	$\frac{14.35}{19.83}$	$\frac{9.00}{7.99}$
0.51	8.42	8.35	29.99	11.00	$\frac{8.04}{6.96}$	$\frac{24.89}{20.58}$	$\frac{16.18}{23.44}$	$\frac{10.63}{9.48}$	$\frac{9.10}{7.85}$	$\frac{23.37}{20.21}$	$\frac{16.69}{24.51}$	$\frac{8.73}{7.34}$	$\frac{22.89}{19.27}$	$\frac{19.96}{30.83}$	$\frac{12.46}{11.14}$
0.574	11.67	11.66	47.95	15.36	$\frac{10.41}{8.87}$	$\frac{34.02}{27.94}$	$\frac{21.04}{33.18}$	$\frac{13.89}{12.42}$	$\frac{12.17}{10.45}$	$\frac{32.04}{28.05}$	$\frac{21.73}{34.87}$	$\frac{11.73}{9.70}$	$\frac{31.59}{26.82}$	$\frac{27.26}{48.15}$	$\frac{16.91}{15.55}$
$L^* = 0.6$															
0.167	2.13	2.11	3.77	1.99	$\frac{2.12}{2.07}$	$\frac{3.78}{3.58}$	$\frac{3.47}{3.67}$	$\frac{2.00}{1.93}$	$\frac{2.15}{2.10}$	$\frac{3.77}{3.59}$	$\frac{3.54}{3.76}$	$\frac{2.13}{2.07}$	$\frac{3.72}{3.53}$	$\frac{3.62}{3.84}$	$\frac{2.07}{1.99}$
0.223	2.78	2.76	5.77	3.05	$\frac{2.76}{2.64}$	$\frac{5.63}{5.19}$	$\frac{4.90}{5.45}$	$\frac{3.05}{2.88}$	$\frac{2.87}{2.73}$	$\frac{5.72}{5.29}$	$\frac{5.06}{5.66}$	$\frac{2.81}{2.67}$	$\frac{5.57}{5.13}$	$\frac{5.32}{5.96}$	$\frac{3.24}{3.04}$
0.279	3.67	3.65	8.84	4.42	$\frac{3.57}{3.35}$	$\frac{8.10}{7.31}$	$\frac{6.70}{7.93}$	$\frac{4.33}{4.05}$	$\frac{3.86}{3.59}$	$\frac{8.42}{7.67}$	$\frac{6.99}{8.36}$	$\frac{3.74}{3.46}$	$\frac{8.16}{7.36}$	$\frac{7.65}{9.23}$	$\frac{4.78}{4.42}$
0.335	4.95	4.89	13.60	6.25	$\frac{4.58}{4.23}$	$\frac{11.23}{10.02}$	$\frac{8.89}{11.29}$	$\frac{5.89}{5.46}$	$\frac{5.17}{4.73}$	$\frac{12.07}{10.92}$	$\frac{9.37}{12.01}$	$\frac{4.97}{4.51}$	$\frac{11.69}{10.42}$	$\frac{10.81}{14.27}$	$\frac{6.80}{6.25}$

Таблица 2. Окончание

ρ^*	Z_v [14]	Уравнение состояния БН [14]			Двухчастичные взаимодействия				Трехчастичные взаимодействия с $\bar{\phi}(r_{12})$ по (13)			Трехчастичные взаимодействия с $\bar{\phi}(r_{12})$ по (14)			
		Z_v	χ_v^*	μ^*	Z_v	χ_v^*	χ_c^*	μ^*	Z_v	χ_v^*	χ_c^*	Z_v	χ_v^*	χ_c^*	μ^*
0.391	6.69	6.63	21.15	8.72	$\frac{5.80}{5.29}$	$\frac{15.05}{13.36}$	$\frac{11.51}{15.76}$	$\frac{7.74}{7.17}$	$\frac{6.87}{6.23}$	$\frac{16.79}{15.26}$	$\frac{12.21}{17.10}$	$\frac{6.59}{5.88}$	$\frac{16.32}{14.57}$	$\frac{14.93}{21.98}$	$\frac{9.38}{8.69}$
0.446	9.23	9.10	33.15	12.08	$\frac{7.23}{6.54}$	$\frac{19.59}{17.33}$	$\frac{14.54}{21.54}$	$\frac{9.88}{9.19}$	$\frac{8.96}{8.01}$	$\frac{22.56}{20.76}$	$\frac{15.46}{23.53}$	$\frac{8.60}{7.63}$	$\frac{22.14}{20.04}$	$\frac{20.03}{33.35}$	$\frac{12.53}{11.87}$
0.502	12.87	12.82	53.57	16.96	$\frac{8.89}{7.99}$	$\frac{24.86}{21.93}$	$\frac{18.01}{28.87}$	$\frac{12.34}{11.58}$	$\frac{11.52}{10.49}$	$\frac{29.59}{27.74}$	$\frac{19.25}{31.90}$	$\frac{11.08}{9.88}$	$\frac{29.15}{27.05}$	$\frac{26.36}{50.41}$	$\frac{16.40}{16.15}$
$L^* = 0.8$															
0.154	2.26	2.23	4.11	2.20	$\frac{2.21}{2.15}$	$\frac{3.65}{3.91}$	$\frac{3.95}{3.76}$	$\frac{2.17}{2.09}$	$\frac{2.28}{2.22}$	$\frac{4.01}{3.91}$	$\frac{3.78}{4.06}$	$\frac{2.25}{2.19}$	$\frac{4.023}{3.82}$	$\frac{3.91}{4.21}$	$\frac{2.29}{2.20}$
0.206	3.01	2.98	6.42	3.40	$\frac{2.86}{2.75}$	$\frac{5.10}{5.76}$	$\frac{5.72}{5.36}$	$\frac{3.25}{3.11}$	$\frac{3.08}{2.94}$	$\frac{6.24}{5.83}$	$\frac{5.37}{6.14}$	$\frac{3.01}{2.87}$	$\frac{6.05}{5.63}$	$\frac{5.80}{6.65}$	$\frac{3.58}{3.39}$
0.257	4.05	3.98	9.92	4.95	$\frac{3.64}{3.46}$	$\frac{6.81}{8.23}$	$\frac{7.88}{7.32}$	$\frac{4.35}{4.31}$	$\frac{4.13}{3.88}$	$\frac{9.08}{8.43}$	$\frac{7.27}{8.94}$	$\frac{4.00}{3.74}$	$\frac{8.83}{8.12}$	$\frac{8.29}{10.34}$	$\frac{5.22}{4.91}$
0.309	5.48	5.42	15.51	7.05	$\frac{4.55}{4.30}$	$\frac{8.79}{11.41}$	$\frac{10.40}{9.64}$	$\frac{6.01}{5.70}$	$\frac{5.51}{5.12}$	$\frac{12.85}{11.94}$	$\frac{9.54}{12.71}$	$\frac{5.30}{4.89}$	$\frac{12.47}{11.46}$	$\frac{11.61}{16.02}$	$\frac{7.36}{6.93}$
0.36	7.52	7.42	24.25	9.87	$\frac{5.59}{5.25}$	$\frac{11.01}{15.36}$	$\frac{13.23}{12.27}$	$\frac{7.66}{7.31}$	$\frac{7.19}{6.67}$	$\frac{17.45}{16.34}$	$\frac{12.08}{17.44}$	$\frac{6.90}{6.34}$	$\frac{17.05}{15.83}$	$\frac{15.73}{24.33}$	$\frac{9.94}{9.52}$
0.412	10.54	10.38	38.80	13.88	$\frac{6.74}{6.30}$	$\frac{13.44}{20.17}$	$\frac{16.35}{15.16}$	$\frac{9.49}{9.12}$	$\frac{9.25}{8.61}$	$\frac{23.07}{21.89}$	$\frac{14.95}{23.42}$	$\frac{8.88}{8.18}$	$\frac{22.59}{21.34}$	$\frac{20.89}{36.67}$	$\frac{13.12}{12.93}$
0.463	14.88	14.72	62.86	19.54	$\frac{7.99}{7.46}$	$\frac{16.08}{25.89}$	$\frac{19.74}{18.27}$	$\frac{11.49}{11.15}$	$\frac{11.60}{10.88}$	$\frac{29.47}{28.36}$	$\frac{18.04}{30.57}$	$\frac{11.17}{10.39}$	$\frac{29.05}{28.04}$	$\frac{26.89}{53.90}$	$\frac{16.77}{17.20}$
$L^* = 1.0$															
0.15	2.46	2.43	4.63	2.53	$\frac{2.34}{2.29}$	$\frac{4.20}{4.03}$	$\frac{3.92}{4.26}$	$\frac{2.42}{2.35}$	$\frac{2.50}{2.42}$	$\frac{4.64}{4.43}$	$\frac{4.14}{4.54}$	$\frac{2.45}{2.38}$	$\frac{4.53}{4.31}$	$\frac{4.39}{4.81}$	$\frac{2.64}{2.54}$
0.20	3.36	3.30	7.39	3.93	$\frac{3.01}{2.92}$	$\frac{5.91}{5.63}$	$\frac{5.39}{6.23}$	$\frac{3.57}{3.45}$	$\frac{3.42}{3.27}$	$\frac{7.11}{6.70}$	$\frac{5.80}{6.88}$	$\frac{3.32}{3.17}$	$\frac{6.90}{6.47}$	$\frac{6.57}{7.78}$	$\frac{4.12}{3.93}$
0.25	4.62	4.51	11.68	5.78	$\frac{3.78}{3.64}$	$\frac{7.86}{7.48}$	$\frac{7.06}{8.72}$	$\frac{4.87}{4.70}$	$\frac{4.64}{4.38}$	$\frac{10.42}{9.80}$	$\frac{7.84}{9.98}$	$\frac{4.47}{4.21}$	$\frac{10.01}{9.41}$	$\frac{9.48}{12.37}$	$\frac{6.02}{5.74}$
0.30	6.40	6.23	18.45	8.28	$\frac{4.64}{4.45}$	$\frac{9.98}{9.50}$	$\frac{8.87}{11.74}$	$\frac{6.29}{6.10}$	$\frac{6.18}{5.82}$	$\frac{14.65}{13.82}$	$\frac{10.10}{13.93}$	$\frac{5.93}{5.54}$	$\frac{14.21}{13.30}$	$\frac{13.25}{19.31}$	$\frac{8.41}{8.10}$
0.35	8.95	8.69	29.32	11.72	$\frac{5.56}{5.32}$	$\frac{12.24}{11.66}$	$\frac{10.81}{15.30}$	$\frac{7.84}{7.64}$	$\frac{8.06}{7.60}$	$\frac{19.81}{18.84}$	$\frac{12.58}{18.80}$	$\frac{7.73}{7.23}$	$\frac{19.30}{18.25}$	$\frac{17.97}{29.58}$	$\frac{11.31}{11.16}$
0.40	12.64	12.30	47.22	16.57	$\frac{6.54}{6.25}$	$\frac{14.63}{13.92}$	$\frac{12.85}{19.40}$	$\frac{9.48}{9.33}$	$\frac{10.27}{9.74}$	$\frac{25.90}{24.89}$	$\frac{15.28}{24.67}$	$\frac{9.89}{9.29}$	$\frac{25.36}{24.31}$	$\frac{23.66}{44.39}$	$\frac{14.76}{15.06}$
0.45	18.06	17.73	77.58	23.60	$\frac{7.58}{7.24}$	$\frac{17.14}{16.26}$	$\frac{14.98}{24.02}$	$\frac{11.20}{11.13}$	$\frac{12.79}{12.22}$	$\frac{32.87}{31.91}$	$\frac{18.18}{31.59}$	$\frac{12.38}{11.74}$	$\frac{32.35}{31.42}$	$\frac{30.34}{65.21}$	$\frac{18.75}{19.99}$

Примечание. $\rho^* = \rho\sigma^3$, $Z_v = \beta \frac{P}{\rho}$, $\chi_c^* = \beta \frac{\chi_c^{-1}}{\rho}$, $\chi_v^* = \beta \frac{\partial P}{\partial \rho} \Big|_T$, верхние цифры – гиперцепное замыкание, нижние – замыкание МС.

зависит от способа определения $\bar{\phi}$ и оказывается, что для (14) лучше работает гиперцепное замыкание, а для (13) – МС. Особо следует отметить прекрасное согласие рассчитанных по (19) значений химического потенциала с данными, полученными из уравнения состояния БН.

Таким образом, предлагаемый метод расчета термодинамических характеристик флюидов с нецентральными межмолекулярными взаимодействиями позволяет сократить размерность рассматриваемой задачи и обладает приемлемой точностью.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-96197).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крокстон К. Физика жидкого состояния / Под ред. А.И. Осипова. М.: Мир, 1978. 400 с.
2. Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
3. Monson P.A., Morriss G.P. // Advances in Chemical Physics / Ed. by I. Prigogin, S. Rice. 1990. V. 77. P. 451.
4. Yiping Tang, Benjamin C.-Y. Lu. // Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 165. P. 183.
5. Fotouh K., Shukla K. // Ibid. 1997. V. 137. P. 1.
6. URL: <http://thera.umd.edu/ppe/old/pratan/b2.html>.
7. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 332 с.
8. Attard P. // Phys. Rev. A. 1992. V. 45. P. 3659.
9. Attard P. // Ibid. 1992. V. 45. P. 5649.
10. Martynov G.A., Sarkisov G.N. // Mol. Phys. 1983. V. 49. № 6. P. 1595.
11. Саркисов Г.Н., Вомпе А.Г., Мартынов Г.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 351. № 2. С. 218.
12. Labik S., Malijevsky A., Vonka P. // Mol. Phys. 1985. V. 56. № 3. P. 709.
13. Attard P., Stell G. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 189. P. 128.
14. Boublik T., Nezbeda I. // Collection Czech. Chem. Commun. 1986. V. 51. P. 2301.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.783

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4-ПЕНТИЛОКСИ- И 4-ГЕПТИЛОКСИ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛОВ И ИХ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ

© 2003 г. В. В. Александрыйский, И. В. Новиков, В. А. Бурмистров

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 03.12.2002 г.

Получены температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости в нематической и изотропножидкой фазах 4-пентилокси- и 4-гептилокси-4'-цианобифенилов и их эвтектической смеси. С использованием теории анизотропных диэлектриков рассчитаны продольные и поперечные компоненты эффективного дипольного момента, а также фактор диполь-дипольной корреляции Кирквуда. Проанализирована роль диполь-дипольной ассоциации в существовании так называемой "вторичной" низкотемпературной нематики.

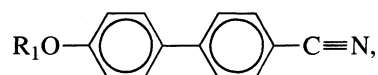
В работе [1] при изучении диамагнитных и ориентационных свойств эвтектической смеси 4-пентилокси-4'-цианобифенила (I) и 4-гептилокси-4'-цианобифенила (II) обнаружен дискретный характер температурных зависимостей анизотропии диамагнитной восприимчивости и вторых моментов спектров ЯМР ^1H . Существование двух температурных зон нематической фазы [1], подтвержденное также методом газожидкостной хроматографии [2], мы связывали с особенностями диполь-дипольной ассоциации в данной смеси при низких температурах. В [3, 4] на основании различий в текстурах, поведении в электрическом поле, способности к рассеянию света [3] и изменению дифракционной картины в рентгеноструктурном эксперименте [4] показано наличие двух температурных зон нематики для некоторых гомологов *n*-алкоксибензойных кислот, образующих смектическую фазу и отличающихся наличием в нематике кластеров со смектическим упорядочением. Образование кластеров происходит благодаря ассоциативным процессам, характерным как для алкоксибензойных кислот (за счет водородных связей), так и для цианпроизводных мезогенов, у которых обнаружена сильная диполь-дипольная корреляция [5, 6].

Представляет определенный интерес исследование диэлектрических свойств (напрямую связанных с дипольной структурой) подобных смесей, являющихся основой многих жидкокристаллических материалов [5]. Данная работа посвящена изучению диэлектрической проницаемости указанной выше смеси цианобифенилов (ЦБФ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-Пентилокси-4'-цианобифенил (I) и 4-гептилокси-4'-цианобифенил (II) перекристаллизовыва-

ли из этанола и вакуумировали до постоянства температур фазовых переходов



где $R_1 = \text{C}_5\text{H}_{11}$ (I), C_7H_{15} (II), I + II (55.3% : 44.7%).

Соединение	I	II	I + II
T_{CN} , K	326.0	327.0	300.0
T_{Nl} , K	340.5	347.5	343.5

Для измерения статической диэлектрической проницаемости (ϵ) использовался мостовой метод при фиксированной частоте 1 кГц. Образец помещали в термостатируемую (с точностью ± 0.01 K) плоскую ячейку с зазором 0.2 мм и ориентировали магнитным полем 0.2 Тл. Погрешность определения ϵ не превышала ± 0.02 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одной из важнейших характеристик жидкокристаллических (ЖК) композиций, используемых в электрооптических устройствах, является анизотропия диэлектрической проницаемости: $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, где ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp} – диэлектрическая проницаемость, измеренная параллельно и перпендикулярно директору соответственно [5, 6]. На практике, как правило, добиваются максимальных значений диэлектрической анизотропии, а также отношения $\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$ путем конструирования молекул с сильно полярными группами [5], либо добавляя сильные немогогенные добавки. Алкоксипроизводные цианобифенила обладают большими значениями анизотропии диэлектрической проницаемости, благодаря полярной группе $-\text{CN}$, имеющей дипольный момент 4.5 D [7].

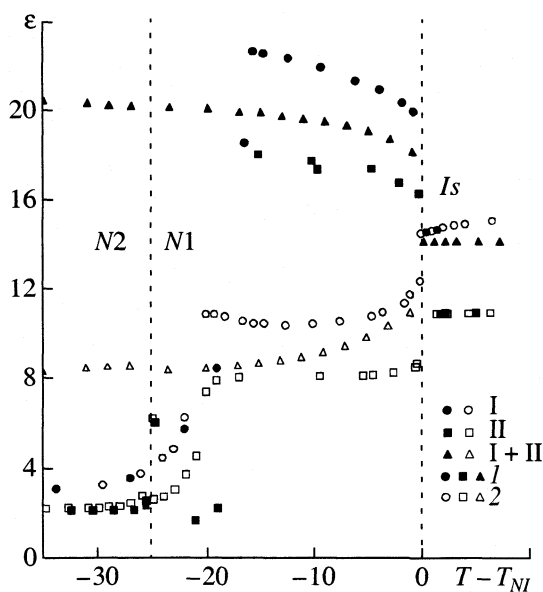


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ от приведенной температуры для I, II и эвтектической смеси I + II: 1 – ϵ_{\parallel} , 2 – ϵ_{\perp} , N1 и N2 – две зоны нематической фазы смеси по данным [1, 2].

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости в нематической фазе (N) и изотропном состоянии (Is). Использование шкалы приведенных температур $T - T_{NI}$ позволяет сравнивать данные при равном удалении от температуры просветления.

Анализ зависимостей для смеси I + II показывает, что диэлектрическая проницаемость, измеренная параллельно директору ЖК (ϵ_{\parallel}) практически аддитивна по отношению к величинам ϵ_{\parallel} индивидуальных мезогенов. В то же время перпендикулярная составляющая отклоняется от идеального поведения, особенно при низких температурах.

Между тем не удалось обнаружить достаточно отчетливого скачка при температуре, соответствующей переходу от низкотемпературной нематике N2 к обычной N1 (при $T - T_{NI} = -25$ K) [1]. Отметим лишь немонотонный характер зависимостей ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} от температуры. Можно предположить, что более резкое изменение для диамагнитной восприимчивости, отмеченное в [1], связано с влиянием сильного магнитного поля в эксперименте ЯМР (~2 Тл в отличие от используемого

Величины $\delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{\text{ext}}$ исследованных цианобифенилов при некоторых приведенных температурах

Соединение	$\delta\epsilon^{-5}$	$\delta\epsilon^{-10}$	$\delta\epsilon^{-25}$	$\delta\epsilon^{-35}$
I	0.1	0.1	–	–
I + II	1.00	1.40	1.70	1.65
II	0.20	0.40	–	–

при диэлектрических измерениях – 0.2 Тл), способствующего дополнительной стабилизации вторичной нематике за счет ориентирующего воздействия. Вместе с тем следует отметить интересное совпадение температуры скачкообразного увеличения диэлектрической проницаемости в твердой фазе II (соответствующей температуре перехода от одной кристаллической модификации к другой [8]) и границы двух нематических зон. Кроме того, экстраполированные значения ϵ_{\perp} для II в область низких температур близки к величинам ϵ_{\perp} для смеси.

Известно, что для сильно полярных алкоксихианобифенилов основной вклад в диэлектрическую анизотропию вносит эффект ближней корреляции диполей [6, 9]. Подтверждением наличия такого рода корреляций может также служить отклонение ($\delta\epsilon$) средних величин диэлектрической проницаемости (ϵ) от экстраполированных из изотропной фазы значений (ϵ_{ext}). В таблице представлены значения $\delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{\text{ext}}$ при нескольких приведенных температурах. Отметим возрастание $\delta\epsilon$ в смеси, при сравнении с индивидуальными ЖК, а также по мере удаления от нематико-изотропного перехода, что свидетельствует, по-видимому, об усилении ближних взаимодействий.

Для оценки короткодействующих взаимодействий можно использовать так называемый фактор корреляции Кирквуда [6, 9]

$$g = \mu_{\text{эфф}}^2 / \mu^2, \quad (1)$$

где $\mu_{\text{эфф}}$ – эффективный дипольный момент образца, рассчитываемый на основании теории Онзагера [6] для изотропной фазы

$$(\mu_i^{\text{эфф}})^2 = (9kT/4\pi N) \times \{(\epsilon_i - \epsilon_{\infty})(2\epsilon_i + \epsilon_{\infty}) / \epsilon_i(\epsilon_{\infty} + 2)^2\}, \quad (2)$$

где $\epsilon_{\infty} = 1.05n_i^2$, индекс i – изотропная фаза.

В случае нематической фазы мы использовали выражения Бордевижка–Де Же [6, 9], основанные на сфероидальной модели и учитывающие анизотропию диэлектрической проницаемости и формы молекул

$$(\mu_{\gamma}^{\text{эфф}})^2 = (9kT/4\pi N) \times \{(\epsilon_{\gamma} - n_{\gamma}^2)[\epsilon_{\gamma} + (n_{\gamma}^2 - \epsilon_{\gamma})\Omega_{\gamma}] / \epsilon_{\gamma}(n_{\gamma}^2 + 2)^2\}, \quad (3)$$

где $\gamma = \parallel, \perp$, а Ω – фактор формы молекулярного сфероида [6].

Компоненты молекулярного дипольного момента $\mu_{\parallel}, \mu_{\perp}$ рассчитывали из выражений [6]

$$\begin{aligned} \mu_{\parallel}^2 &= 1/3\mu^2[1 - (1 - 3\cos^2\beta)S], \\ \mu_{\perp}^2 &= 1/3\mu^2[1 + 1/2(1 - 3\cos^2\beta)S]. \end{aligned} \quad (4)$$

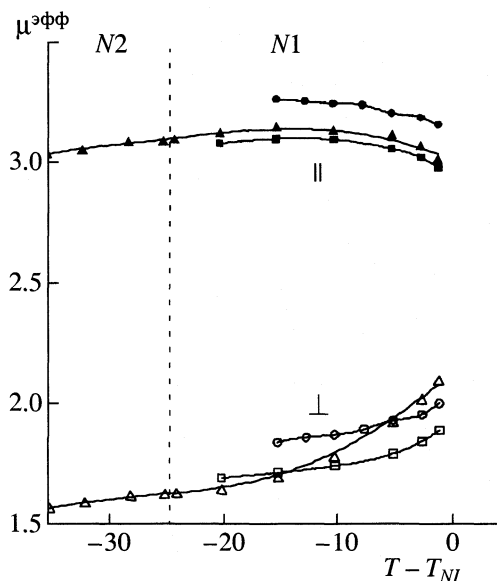


Рис. 2. Зависимости эффективного дипольного момента от приведенной температуры. Обозначения см. на рис. 1.

На рис. 2 показаны температурные зависимости эффективного дипольного момента в нематической фазе, рассчитанные по (3).

Анализ зависимостей показывает, что поведение $\mu_{||}$ для смеси в области температур, соответствующих мезофазе компонентов аддитивно лишь вблизи от нематико-изотропного перехода, а с уменьшением температуры становится близкой к значениям для II. В области же существования “вторичной” нематики происходит дальнейшее уменьшение эффективного дипольного момента. Аналогичное поведение наблюдается и для перпендикулярной составляющей μ_{\perp} . По-видимому, корреляции диполей различных по размерам молекул приводят к снижению среднего дипольного момента мезофазы за счет компенсационного эффекта при расположении молекул по типу “голова-хвост”. На это указывают величины фактора Кирквуда, рассчитанные по (1) с учетом выражений (2–4). На рис. 3 представлены температурные зависимости коэффициентов корреляции в нематической фазе ($g_{||}$, g_{\perp}), и изотропножидком состоянии (g_i).

Величины фактора Кирквуда (рис. 3) указывают на антипараллельную ассоциацию молекул в обеих фазах [9]. При этом следует отметить более сильную корреляцию молекул II, связанную, очевидно, с большей геометрической анизотропией. В изотропножидкой фазе параметр g смеси аддитивен по отношению к значениям для компонентов. То же самое поведение отметим и для параллельной составляющей в нематике. Причем наблюдается небольшой скачок при температуре, соответствующей переходу к низкотемпера-

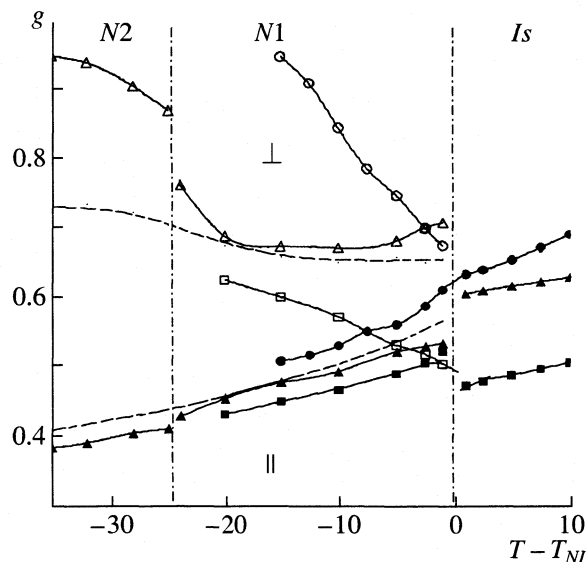


Рис. 3. Зависимости фактора корреляции от приведенной температуры. Пунктир – расчет с использованием параметра порядка, измеренного оптическим методом [10].

турной зоне нематической фазы. Более резкие изменения происходят с перпендикулярной составляющей. В нематической фазе вблизи нематико-изотропного перехода и до температур существования мезофазы индивидуальных веществ параметр g_{\perp} практически не зависит от температуры, а при уменьшении температуры ниже $(T - T_{NI}) = -25$ К резко возрастает и становится практически соизмеримым с величинами параметра корреляции для I.

Таким образом, эти данные подтверждают сделанные предположения об усилении антипараллельной ассоциации молекул в смеси при низких температурах. Необходимо отметить, что резкие изменения фактора Кирквуда проявляются в случае использования при расчетах дипольных моментов молекул параметра порядка, определенного на основании диамагнитных измерений [1]. Между тем, измерение степени упорядоченности из оптического эксперимента не обнаружило разделения нематической фазы на две температурные области [10]. (При этом необходимо учесть сделанное выше предположение о влиянии магнитного поля.) Тем не менее, расчет фактора g с использованием параметра порядка, полученного из двулучепреломления, также обнаруживает скачок при переходе $N1 \rightarrow N2$. На наш взгляд при низких температурах возможна ситуация, при которой в димеризованной форме находится преимущественно седьмой гомолог II, образующий сиботактические группы со смектическим упорядочением, что и приводит к реализации объемных, ориентационных [1] и других эффектов [2] в

нематической фазе при низких температурах для эвтектической смеси I + II.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобразования по фундаментальным исследованиям в области технических наук ТОО-9,2-702.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Койфман О.И. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1884.
2. Овечкин И.А., Бурмистров В.А., Кузнецова Н.Б. и др. // Там же. 1987. Т. 61. № 8. С. 2108.
3. Kirov N., Simova P. Vibrotional spectroscopy of liquid crystals. Sofia. 1984. 329 p.
4. Шабьшев Л.С. // Структура и свойства жидких кристаллов. Иваново. 1989. С. 32.
5. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
6. де Же В. Физические свойства жидкокристаллических материалов. М.: Мир, 1982. 152 с.
7. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 248 с.
8. Жидкие кристаллы / Под ред. С.И. Жданова. М.: Химия, 1979. 328 с.
9. Duntur D.A., Manterfield M.R., Miller W.H. et al. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1978. V. 45. P. 127.
10. Александрийский В.В., Новиков И.В., Бурмистров В.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1531.

СТРУКТУРА ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ МЕТАНОЛЕ

© 2003 г. С. П. Кришталь, М. Г. Киселев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: spk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 26.12.2002 г.

Проведено исследование структурно-энергетических изменений в метаноле в области 0.70–0.77 мол. доли водородно-связанных молекул (x_{bc}) на основе молекулярно-динамического моделирования 16 фазовых состояний метанола вблизи кривой насыщения. Анализ статистики водородных связей и изменений в либрационных спектрах под действием температуры показал, что в указанной области значений x_{bc} в метаноле происходит кооперативное разрушение цепочечных структур; при $x_{bc} < 0.70$ наблюдается уже преимущественное образование димеров наряду с мономерами. Отмечено, что результаты моделирования согласуются с данными спектроскопических исследований жидких и сверхкритических спиртов.

Широкое использование сверхкритических спиртов в химико-технологических процессах [1–3] предопределило высокий интерес к экспериментальным и теоретическим исследованиям их структуры и свойств. Свойства спиртов в суб- и сверхкритическом состоянии обусловлены особенностями строения водородно-связанных кластеров [4–6]. Авторы [7] провели анализ ИК-спектров жидких и сверхкритических этанола, 2-пропанола и 1-бутанола. Показано, что на корреляции между мольной долей водородно-связанных молекул спирта (x_{bc}) и положением полосы ИК-спектра, соответствующей растяжению ОН-связи, наблюдается излом в области $x_{bc} = 0.6–0.7$. Нами была предпринята попытка изучения вышеописанного явления на основе молекулярно-динамического (МД) моделирования суб- и сверхкритического метанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе была использована “жесткая” модель метанола Н1 [8], хорошо зарекомендовавшая себя при изучении чистого метанола при нормальных условиях (н.у.) [8] и смесей метанол–вода при нормальных [9] и сверхкритических [10] параметрах состояния. МД-моделирование проводилось в NVT-ансамбле с использованием термостата Берендсена [11]; 256 молекул метанола помещались в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями. Шаг по времени был равен 2 фс. Продолжительность каждого прогона после достижения состояния равновесия составляла 200 пс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основная цель работы заключалась в том, чтобы выяснить физические причины структурных

изменений, характеризующихся изломом на корреляции между характеристиками водородных связей. Для этого было проведено моделирование 16 фазовых состояний метанола вблизи кривой насыщения (рис. 1).

Адекватный анализ свойств водородных связей напрямую зависит от выбора критерия водородной связи. В данной работе использован смешанный геометрически-энергетический критерий, в соответствии с которым две молекулы метанола считались водородно-связанными, если выполнялись следующие условия: $R_{OH} < 0.26$ нм и

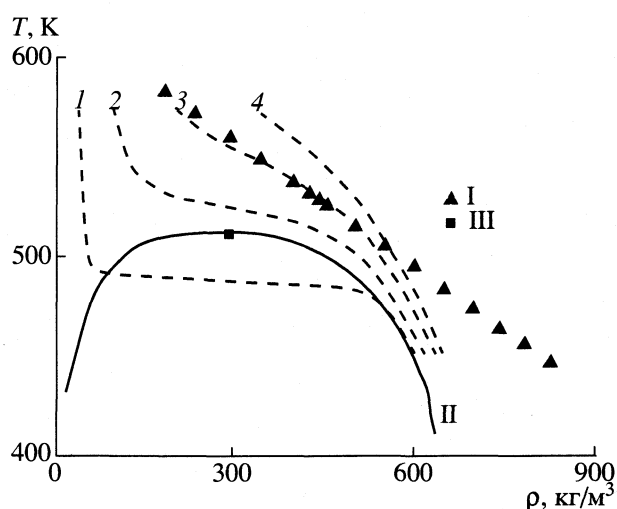


Рис. 1. Исследуемые состояния (I) на фазовой диаграмме в сравнении с кривой насыщения (II) и изоबारями 50 (1), 90 (2), 150 (3) и 200 бар (4) (фазовые значения для изобар и кривой насыщения взяты из [12]); III – критическая точка 513 К, 272 кг/см³.

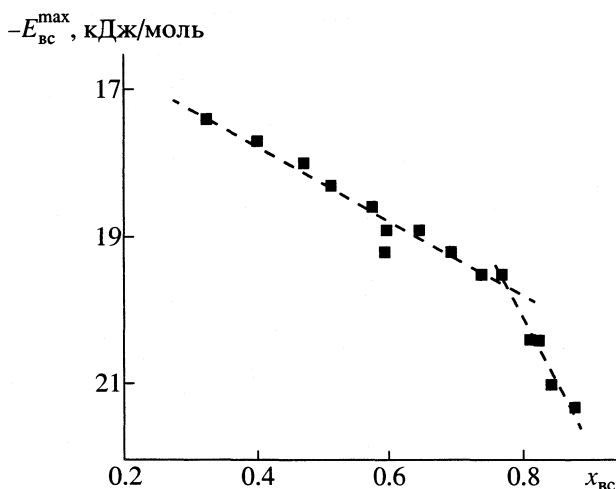


Рис. 2. Корреляция между наиболее вероятной энергией водородной связи (E_{vc}^{\max}) и мольной долей водородно-связанных молекул (x_{vc}).

$E_{vc} < -3k_B T$, где k_B – константа Больцмана. Ранее подобный критерий был успешно применен для изучения сетки водородных связей в суб- и сверх-

Таблица 1. Зависимость величины среднего числа водородных связей, приходящихся на одну молекулу метанола, (n_{vc}) от выбора критерия водородной связи

Критерий	n_{vc}
Нормальные условия (298 К, 786.6 кг/м ³ , 1 бар)	
$R_{OO} < 0.35$ нм, $R_{OH} < 0.26$ нм, $\angle HOH < 30$ град [8]	1.87
$E_{vc} < -3$ ккал/моль [14]	1.84
Данная работа	1.84
Эксперимент [4]	1.12
Сверхкритические условия (526 К, 453 кг/м ³ , 150 бар)	
$R_{OO} = 0.2-0.34$ нм, $R_{OH} = 0.14-0.34$ нм [6]	1.0
Данная работа	0.81
Эксперимент [5]	0.7

Таблица 2. Мольная доля водородно-связанных молекул (x_{vc}) и среднее число водородных связей, приходящихся на одну молекулу метанола, (n_{vc}) в зависимости от температуры

T , К	x_{vc}	n_{vc}
448	0.88	1.42
485	0.77	1.12
506	0.70	0.96
526	0.61	0.81
572	0.40	0.48
583	0.32	0.38

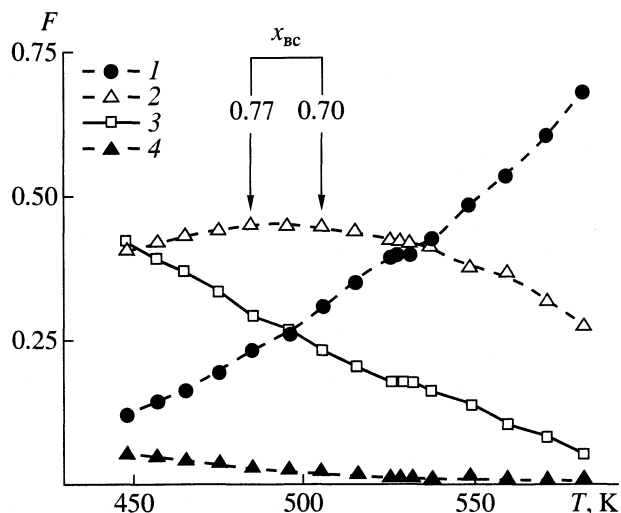


Рис. 3. Доли молекул, образующих 0 (1), 1 (2), 2 (3) и 3 (4) водородные связи, как функции температуры.

критической воде [13]. В табл. 1 приведены величины рассчитанного на основе различных критериев среднего числа водородных связей, приходящихся на одну молекулу метанола, (n_{vc}) в сравнении с его экспериментальным значением. Как видно из табл. 1, расчет n_{vc} с использованием разных критериев при н.у. приводит к довольно сходным результатам, тогда как при сверхкритических параметрах состояния удовлетворительное приближение дает только смешанный критерий, предложенный в этой работе. Имеются незначительные отличия в фазовых параметрах в работах, проведенных как при н.у., так и при сверхкритических условиях.

В табл. 2 приведены данные о температурных зависимостях x_{vc} и n_{vc} . Они свидетельствуют о разрушении водородно-связанных кластеров в метаноле при увеличении температуры. Для изучения свойств кластеров были рассчитаны распределения молекул по энергии водородной связи. На рис. 2 показана корреляция между наиболее вероятным значением энергии водородной связи (E_{vc}^{\max}) и x_{vc} . В области $x_{vc} = 0.70-0.77$ на корреляции между E_{vc}^{\max} и x_{vc} наблюдается излом, хорошо аппроксимирующийся двумя прямыми. Таким образом, наши результаты подтверждают существование эффекта, описанного в [7], для ряда простых спиртов. Для оценки влияния параметров состояния на процессы кластерообразования рассчитаны вероятности существования молекул (F_n) с n ($n = 0-3$) водородными связями (рис. 3). Как показано на рис. 3, структура субкритического метанола представляет собой смесь кластеров различной размерности. С увеличением температуры уменьшается количество молекул с двумя водородными связями и увеличивается число несвязанных молекул;

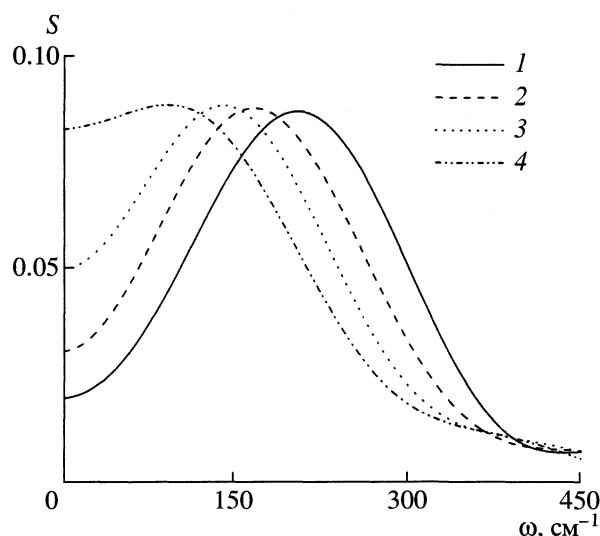


Рис. 4. Спектры либраций молекул метанола относительно оси молекулярного дипольного момента при 448 (1), 485 (2), 526 (3), 583 К (4).

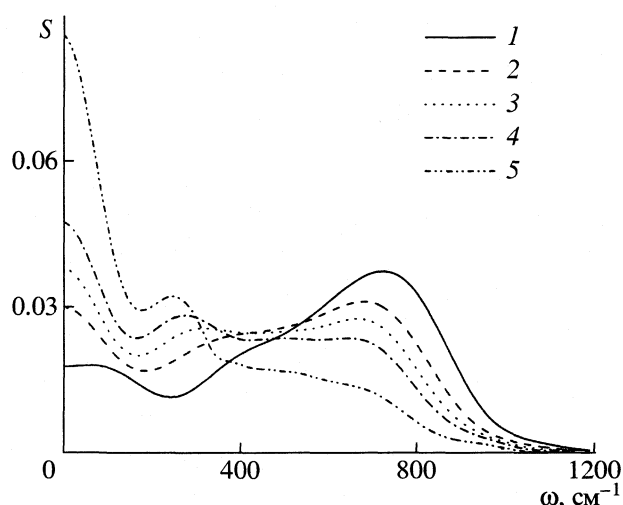


Рис. 5. Спектры либраций молекул метанола относительно оси, соединяющей атом Н и CH_3 -группу при 448 (1), 485 (2), 506 (3), 526 (4), 572 К (5).

аналогичная зависимость доли молекул с одной водородной связью имеет максимум вблизи критической температуры.

В области от 485 до 506 К ($x_{\text{вс}} = 0.70\text{--}0.77$) градиенты изменения долей несвязанных молекул и молекул с двумя водородными связями практически одинаковы; значительного изменения доли молекул с одной водородной связью не происходит. Это показывает, что механизм разрушения водородно-связанных кластеров в метаноле при данных значениях $x_{\text{вс}}$ заключается в отрыве под действием температуры концевых молекул от кластеров различного размера, за исключением димеров. Другими словами, при данных условиях происходит кооперативный распад цепочечных структур. При 506 К, т.е. при $x_{\text{вс}} = 0.70$, среднее число водородных связей на одну молекулу метанола ≈ 1 , что свидетельствует о преимущественном образовании димеров при $x_{\text{вс}} < 0.70$, однако образование небольшого количества цепочек молекул также имеет место. Это подтверждается результатами спектроскопических исследований [15]: при 523 К и плотности 9.6–64 кг/м³ в метаноле существует равновесие между димерами и мономерами, при 523 К и плотности более 480 кг/м³ оно начинает смещаться в сторону образования более крупных ассоциатов.

Чувствительной величиной к изменениям в параметрах водородных связей являются либрационные спектры. Нами рассчитаны спектры либраций молекул относительно оси молекулярного дипольного момента (рис. 4) и оси, соединяющей атом Н и CH_3 -группу (рис. 5). Уменьшение частоты максимума спектра либраций молекул относительно оси дипольного момента при увеличении

температуры свидетельствует о разрушении водородных связей между молекулами метанола. Однако данный пик проявляется при всех изученных параметрах состояния, что говорит о существовании некоторого количества кластеров в сверхкритическом метаноле. Изменения в либрациях молекул относительно оси Н– CH_3 имеют более сложный характер. В температурном интервале от 448 до 506 К происходит уменьшение интенсивности максимума в области 640–740 см⁻¹, что связано с разрушением кластеров при данных условиях. В окрестности критической температуры данный максимум исчезает, в то же время в интервале от 485 до 583 К наблюдается образование пика меньшей интенсивности в области 250–350 см⁻¹, что свидетельствует о доминировании димеров и тримеров среди водородно-связанных ассоциатов в сверхкритическом метаноле. Область от 485 до 506 К является переходной между двумя различными структурными состояниями метанола.

Таким образом, можно утверждать, что в метаноле происходит кооперативное разрушение цепочечных структур в области $x_{\text{вс}} = 0.70\text{--}0.77$ и преимущественное образование димеров, находящихся в равновесии с мономерами, при $x_{\text{вс}} < 0.70$; этим процессам соответствует появление излома на корреляции между характеристиками водородных связей. Данный вывод согласуется с результатами [7], которые показали, что в случае ряда простых спиртов только димеры и мономеры существуют при $x_{\text{вс}} < 0.6$, в то время как при $x_{\text{вс}} > 0.6\text{--}0.7$ наблюдается образование более сложных водородно-связанных комплексов, имеющее ярко выраженный кооперативный характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kiran E., Brennecke J.F.* Supercritical Fluid Engineering Science. Washington D. C.: ACS, 1993.
2. *Jessop P.G., Ikariya T., Noyori R.* // Science. 1995. V. 269. P. 2065.
3. *McHugh M. A., Krukonis V.J.* Supercritical Fluid Extraction. Boston: Butterworth, 1996.
4. *Bai S., Yonker C.R.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 8641.
5. *Hoffmann M.M., Conradi M.S.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 263.
6. *Yamaguchi T., Benmore C.J., Soper A.K.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 8976.
7. *Barlow S.J., Bondarenko G.V., Gorbaty Y.E., Poliakoff M.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 10452.
8. *Haughney M., Ferrario M., McDonald I.R.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4934.
9. *Носков С.Ю., Киселев М.Г., Колкер А.М.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. № 2. С. 304.
10. *Kiselev M., Noskov S., Puhovski Y. et al.* // J. Mol. Graph. and Modell. 2001. V. 19. P. 412.
11. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulations of Liquids. London: Clarendon Press, 1987.
12. *Зубарев В.Н., Багдонас А.В.* // Теплоэнергетика. 1969. № 16. С. 88.
13. *Krishtal S., Kiselev M., Puhovski Y., Kerdcharoen T., Hannongbua S., Heinzinger K.* // Z. Naturforsch. 2001. B. 56a. S. 579.
14. *Jorgensen W.L.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1276.
15. *Bulgarevich D.S., Otake K., Sako T., Sugeta T., Takebayashi Y., Kamizawa C., Shintani D., Tsturumi C.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 1995.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

КОНЦЕРТНЫЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА
ПО ЦЕПИ Н-СВЯЗЕЙ

© 2003 г. А. Н. Исаев

Российская академия наук,

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 10.01.2003 г.

С использованием неэмпирического и полуэмпирического квантово-химических методов проведены расчеты барьера переноса протона в Н-связанных молекулярных комплексах $H_2O \cdots X - H^+ \cdots Y \cdots H_2O$, где X и $Y = NH_3, H_2O$ и SH_2 , для различного положения протонов групп X и Y , участвующих в образовании боковых Н-связей. Найдено, что барьер переноса линейно зависит от параметра $\Delta\mu$, определяемого как изменение величины, аналогичной дипольному моменту системы в реакции переноса протона. Полученный результат объяснен вкладом электростатических сил в энергию межмолекулярного взаимодействия при переходе протона от донора (D) к акцептору (A). Выявлен концертный механизм протонной проводимости по цепи Н-связей $D \cdots (H_2O)_n \cdots A$, в основе которого лежит электростатический контроль процесса согласованного обмена протонов молекулами воды. Показано, что существенной особенностью механизма является то, что барьер реакции не зависит от протона, который инициирует процесс, причем трансляционная подвижность молекул воды протонного канала играет в процессе ключевую роль. Обсуждена природа каталитической эффективности биохимических систем при переносе протона по данному механизму в активном центре ферментов.

Перенос протона от одного атома к другому назван “наиболее общей и важной реакцией в химии” [1]. Эта элементарная реакция играет ключевую роль в огромном количестве процессов, включая кислотно-основную нейтрализацию, электрофильное присоединение и множество ферментативных реакций [2, 3]. В настоящей работе мы фокусируем внимание на переносе протона, происходящем вдоль Н-связей, которые характерны для органических систем и биомолекул таких как белки, и в частности ферменты. Особенностью переноса протона в ферментативных системах является кооперативность процесса. Рентгеноструктурный анализ активного центра (АЦ) ферментов показывает существование сетки Н-связей, кооперативные взаимодействия которых определяют кинетику процесса. Молекулы воды в АЦ часто образуют Н-связанную цепочку – канал переноса протона от донора к акцептору. Геометрия протонного канала, соединяющего реакционноспособные группы, может быть такова, что образующие его молекулы воды ориентированы определенным образом. Высокая каталитическая эффективность ферментов приводит к выводу, что перенос протона в биохимических системах может проходить по механизму, отличному от характерного для газовой фазы или раствора. Ответ на вопрос, какие свойства Н-связей позволяют достигать столь высокой эффективности “ферменту-машине”, следует искать в кооперативности процессов, протекающих в АЦ фермента.

Решение этой проблемы – важная задача экспериментальной и теоретической химии. Квантово-химические расчеты модельных систем, являющихся прототипами реальных систем с переносом протона, позволяют получить информацию, которую невозможно получить из эксперимента или дополняющую экспериментальные данные. Данные квантово-химических расчетов, выполненных в работе [4] по изучению механизма протонной проводимости в АЦ карбоангидразы, привели к предположению о существовании электростатического контроля работы системы с переносом протона фермента. В основе механизма лежат кооперативные взаимодействия Н-связей, причем работа “электростатического мотора” определяется трансляционной подвижностью молекул воды протонного канала.

В настоящей работе проведены расчеты простых молекулярных комплексов с Н-связями, в которых гидроксильные и аминогруппы, характерные для Н-связей в биомолекулах, моделировались гидридами H_2O и NH_3 . Как было показано в [5], алкильные группы, непосредственно связанные с атомами O и N, приводят только к незначительным отличиям в расчетных характеристиках молекулярных комплексов. Рассматривалась также группа SH_2 с целью сравнения атомов второго и третьего периодов. Цель проведенных расчетов – найти возможную связь барьера переноса протона и относительной стабильности форм $XH \cdots Y$ и $X \cdots HY$ (X и Y – группы, между которыми проис-

ходит перенос протона) с особенностями зарядового распределения на атомах комплекса.

КРИТЕРИЙ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Особенность структуры АЦ ферментов заключается в наличии ионных групп или ионов металла, участвующих в работе систем с переносом протона. По этой причине в настоящей работе мы уделяем основное внимание рассмотрению ионных комплексов с Н-связями. Одним из объектов интенсивного экспериментального и теоретического изучения в последние годы служит протонное реле карбоангидразы. Расчеты *ab initio* потенциальных кривых переноса протона в молекулярном комплексе, моделирующем систему с переносом протона карбоангидразы, выявили концертный механизм протонной проводимости [4, 6], когда переходным состоянием реакции переноса протона является структура с наименьшим значением величины μ , определяемой аналогично дипольному моменту

$$\mu = \sum q_i r_i, \quad (1)$$

где q_i и r_i – расчетные эффективные заряды на атомах молекулярного комплекса и радиус-векторы атомов соответственно.¹

Расчеты Н-связанных молекулярных комплексов ставили целью ответить на вопрос о физическом смысле данного критерия переходного состояния. Понятно, что в молекулярных комплексах, несущих заряд, величина μ не является инвариантом и не может быть, строго говоря, определена как дипольный момент, имеющий смысл только для электронейтральных систем. Однако разность значений μ , определенных для любых двух состояний молекулярной системы при ее движении вдоль координаты реакции переноса протона, не зависит от выбора системы координат. Действительно, пусть, например, в первой системе координат для исходной структуры $\mu(1)_н = \sum q_{i(н)} r_{i(н)}$, а для продукта $\mu(1)_п = \sum q_{i(п)} r_{i(п)}$. Тогда их разность

$$\begin{aligned} \Delta\mu(1) &= \mu(1)_н - \mu(1)_п = \\ &= \sum q_{i(н)} r_{i(н)} - \sum q_{i(п)} r_{i(п)}. \end{aligned} \quad (2)$$

¹ Заметим, что квантово-химический расчет учитывает помимо дипольного момента точечных зарядов также дипольные моменты [7], связанные с расхождением центров положительного и отрицательного зарядов (сдвигом электронной плотности от ядра атома).

Во второй системе соответствующие величины определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu(2)_н &= \sum q_{i(н)}(r_i + a)_{(н)}, \\ \mu(2)_п &= \sum q_{i(п)}(r_i + a)_{(п)}, \end{aligned} \quad (3)$$

следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta\mu(2) &= \mu(2)_н - \mu(2)_п = \\ &= \sum q_{i(н)} r_{i(н)} + \sum q_{i(н)} a - \sum q_{i(п)} r_{i(п)} - \sum q_{i(п)} a = (4) \\ &= \sum q_{i(н)} r_{i(н)} - \sum q_{i(п)} r_{i(п)} = \Delta\mu(1), \end{aligned}$$

так как $\sum q_{i(н)} = \sum q_{i(п)} = \text{const}$ – величина заряда молекулярной системы. В общем случае для двух данных состояний $\Delta\mu$ – инвариантная величина.

Результаты [4] указывают на возможную связь изменения величины μ при движении системы вдоль координаты реакции и барьера переноса протона. Их объяснение представляется достаточно очевидным, если допустить, что изменение напряженности E электростатического поля, в котором происходит перенос протона, при движении протона от донора к акцептору невелико. В этом случае величина

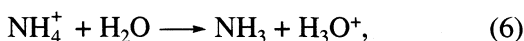
$$A = E(\mu_н - \mu_п) = E\Delta\mu \quad (5)$$

определяет работу электростатических сил, совершаемую при переносе протона, которая должна быть пропорциональна разности значений μ для исходной структуры и продукта переноса протона.² При $A > 0$ ($\Delta\mu < 0$) барьер переноса должен уменьшаться, а при $A < 0$ ($\Delta\mu > 0$) – увеличиваться, так как направление перемещения протона в последнем случае противоположно вектору напряженности. Таким образом, можно ожидать, что величина барьера переноса протона меняется линейно с изменением $\Delta\mu$. Очевидно также, что значение $\Delta\mu$ зависит как от геометрической и электронной структуры молекул, атомы которых образуют данную Н-связь, так и от распределения электронной плотности в среде, окружающей эти молекулы.

ПЕРЕНОС ПРОТОНА В ЗАРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ С Н-СВЯЗЯМИ

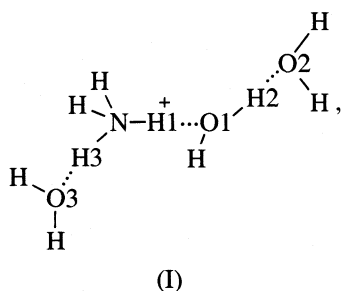
Для оценки значения структурного фактора были проведены квантово-химические расчеты простых ионных молекулярных комплексов. В табл. 1 приведены величины активационного барьера E^\ddagger в реакции переноса протона

² В электронейтральных и заряженных системах уменьшению барьера переноса протона и положительной работе в соотношении (5) отвечает $E > 0$ и $E < 0$ соответственно.



рассчитанные неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в разных базисах для длины Н-связи $R(\text{N}\cdots\text{O}) = 3.2 \text{ \AA}$. Движение протона от донора к акцептору сопровождается изменением пространственного положения центров положительного и отрицательного зарядов. В переходном состоянии реакции (6) происходит совмещение зарядовых центров, при котором μ принимает нулевое значение. Из табл. 1 видно, как с расширением базиса, включением поляризационных и диффузных функций меняются расчетная величина μ для комплекса $\text{NH}_4^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$ и барьер переноса протона. С увеличением μ барьер переноса также увеличивается. Подобная зависимость отмечается и при других расстояниях $R(\text{N}\cdots\text{O})$, характерных для образования Н-связи.

Как изменение структуры комплекса при взаимодействии с молекулами среды влияет на величины μ и E^\ddagger ? Рассмотрим комплекс



в котором акцептор и донор протона образуют дополнительные боковые Н-связи с молекулами воды. Сдвигая протоны Н2 и Н3 вдоль линии Н-связи, можно моделировать изменение $\Delta\mu(\mu_n - \mu_n)$ и провести сравнение соответствующих величин барьера переноса протона. На рис. 1 представлены результаты расчетов для комплекса I, выполненных полуэмпирическим методом PM3 [8] для $R(\text{N}\cdots\text{O1}) = 2.8$ и 3.0 \AA с оптимизацией остальных геометрических параметров (длины связей $\text{O1}\cdots\text{O2}$ и $\text{N}\cdots\text{O3}$ были приняты равными 3.0 \AA). Расчетные величины $\Delta\mu_i$ и E_i^\ddagger для прямой и обратной реакций $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ переноса протона Н1 в комплексе I (A и B – формы комплекса I, в которых протонирована молекула аммиака и воды соответственно) получены для различных значений $r(\text{O1}-\text{H2})$ и $r(\text{N}-\text{H3})$ при последовательном удлинении связи $\text{O1}-\text{H2}$ или $\text{N}-\text{H3}$ с шагом 0.1 \AA . Как видно из рис. 1, точки с координатами $x_i = \Delta\mu_i$ и $y_i = E_i^\ddagger$ лежат на прямой, которая задает линейную функцию вида $E^\ddagger = k\Delta\mu + b$. Величина b определяет “внутренний барьер” переноса протона, когда работа электростатических сил равна нулю. С уменьшением $R(\text{N}\cdots\text{O1})$ внутренний барьер переноса протона понижается. Например, для реакции $\text{B} \longrightarrow \text{A}$ при

Таблица 1. Зависимость активационного барьера (E^\ddagger , ккал/моль) реакции (6) переноса протона от величины μ молекулярного комплекса $\text{NH}_4^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$ для $R(\text{N}\cdots\text{O}) = 3.2 \text{ \AA}$ по данным ab initio расчетов

Базис	μ, D	E^\ddagger	Базис	μ, D	E^\ddagger
4-31G	4.21	41.8	6-31+ G*	4.56	49.8
6-31G	4.22	43.4	6-31G**	4.57	50.6
6-31 + G	4.27	45.7	6-31 + G**	4.60	51.1
6-31G*	4.54	49.0			

$R(\text{N}\cdots\text{O1}) = 2.8 \text{ \AA}$, он равен всего 3 ккал/моль, и при меньших длинах Н-связи происходит безбарьерный перенос протона к атому N. Так, в расчетах с оптимизацией межатомного расстояния $\text{N}\cdots\text{O1}$ получается потенциальная кривая с одним минимумом только для формы A комплекса I, в которой протон Н1 принадлежит молекуле аммиака.

Как показывает сравнение зависимостей E^\ddagger от $\Delta\mu$ для прямой и обратной реакций, внутренний барьер переноса протона от аммиака к воде существенно выше, что определяется большим сродством к протону молекулы аммиака по сравнению с молекулой воды. По этой причине даже при увеличении межатомного расстояния $\text{O1}-\text{H2}$ до 2 \AA полезная работа электростатических сил ($A > 0$) оказывается недостаточной для его компенсации, и барьер переноса в направлении $\text{A} \longrightarrow \text{B}$ остается значительным (~ 20 ккал/моль при $R(\text{N}\cdots\text{O1}) = 3.0 \text{ \AA}$). На рис. 2 представлены зависимости E^\ddagger от $\Delta\mu$ для комплекса I, построенные с использованием той же процедуры для $R(\text{N}\cdots\text{O1}) = 3.0 \text{ \AA}$ по данным расчетов неэмпирическим методом ССП

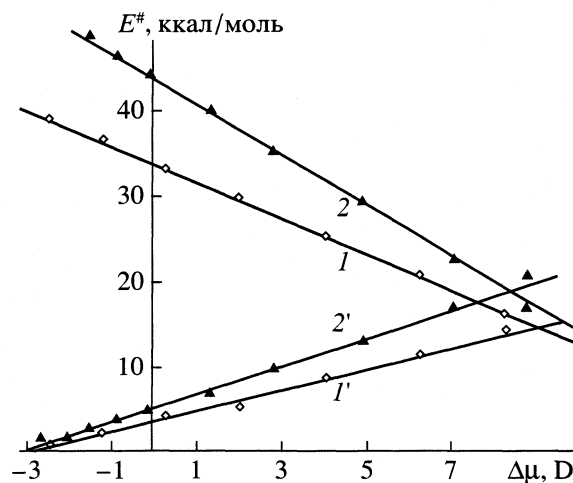


Рис. 1. Зависимости барьера переноса протона E^\ddagger в комплексе I от величины $\Delta\mu = \mu(\text{B}) - \mu(\text{A})$ для $R(\text{N}\cdots\text{O1}) = 2.8$ (1, 1') и 3.0 \AA (2, 2') (расчет полуэмпирическим методом PM3); 1, 2 – перенос протона в направлении $\text{A} \longrightarrow \text{B}$, 1', 2' – в направлении $\text{B} \longrightarrow \text{A}$.

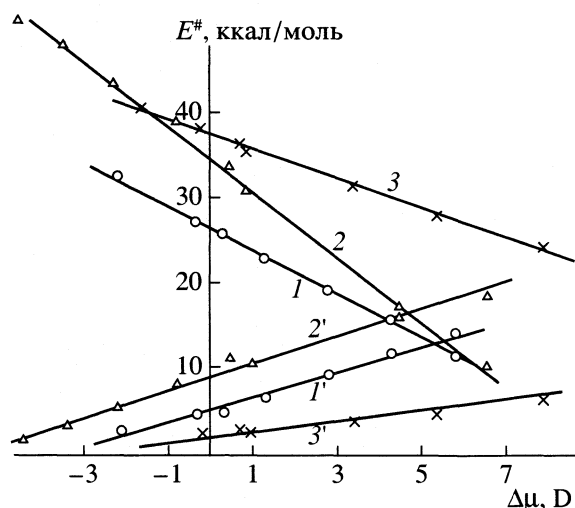


Рис. 2. Зависимости $E^\#$ от $\Delta\mu$ для комплексов I (1, 1'), II (2, 2') и III (3, 3') при $R(X\cdots Y) = 3.0 \text{ \AA}$ (расчет неэмпирическим методом B3LYP/6-31 + G**) 1-3 – перенос протона в направлении A \rightarrow B, 1'-3' – B \rightarrow A.

МО ЛКАО в базисе 6-31 + G** с учетом электронной корреляции методом функционала плотности в варианте B3LYP. Хотя полуэмпирический и неэмпирический методы предсказывают различную электронную структуру комплекса I (а именно различные эффективные заряды на атомах), положение прямых, полученных для двух разных наборов значений $E^\#$ и $\Delta\mu$ (полуэмпирический и неэмпирический расчеты), оказывается весьма сходным.

Выполненные расчеты раскрывают существование механизма влияния подвижности молекул воды и протонов Н-связей на свойства потенциальной кривой переноса протона. Из рис. 1 становится понятным, как положение протонов Н2 и Н3 боковых Н-связей связано с величиной барьера переноса протона Н1. Так, при постепенном удалении протона Н2 от атома кислорода О1 значение

Таблица 2. Влияние положения соседних с донором и акцептором протона молекул воды на барьер переноса протона в молекулярном комплексе I ($R(N\cdots O1) = 3.0 \text{ \AA}$)

R_1	R_2	$\Delta\mu, D$	$E_1^\#$	$E_2^\#$
2.6	3.4	3.26	53.1	0.5
3.4	3.4	1.96	50.4	1.4
3.0	3.0	1.94	49.9	1.5
2.6	2.6	1.74	48.7	1.8
3.4	2.6	0.62	45.1	3.5

Обозначения: $R(O3\cdots N) = R_1, R(O1\cdots O2) = R_2 \text{ \AA}; \Delta\mu = \mu(A) - \mu(B)$.

$E_1^\#$ и $E_2^\#$ – барьеры переноса протона в направлении A \rightarrow B и B \rightarrow A соответственно, ккал/моль.

μ для формы А комплекса I уменьшается, а для формы В – увеличивается. Как следствие барьер переноса для прямой реакции (A \rightarrow B) понижается, для обратной (B \rightarrow A) – растет.

Сходным образом влияние на барьер переноса положения молекул воды, образующих Н-связи с донором и акцептором, определяется изменением величины $\Delta\mu$ (см. табл. 2). Уменьшение расстояния между донором протона и концевой молекулой воды в комплексе I от 3.4 до 2.6 \AA при неизменной длине двух других Н-связей приводит к увеличению барьера в направлении A \rightarrow B на 3 ккал/моль. Сближение молекулы воды с акцептором протона имеет обратный эффект понижения барьера на ~ 5 ккал/моль. В обоих случаях изменение расчетной величины $\Delta\mu$ весьма показательно. Заметим, что одновременное укорочение обеих боковых Н-связей в комплексе I до 2.6 \AA слабо влияет на $\Delta\mu$ и на величину барьера.

Представляется интересным и важным, что все точки с координатами $\Delta\mu_i$ и $E_i^\#$, рассчитанными для различного положения боковых молекул воды относительно акцептора и донора в комплексе I при $R(N\cdots O1) = 3.0 \text{ \AA}$, принадлежат графику той же линейной функции $E^\# = k\Delta\mu + b$, которая описывает зависимость $E^\#$ от $\Delta\mu$ при сдвиге протонов Н2 и Н3. Точки, полученные в расчетах с различной фиксированной длиной боковых Н-связей и расчетах с оптимизацией длины, лежат на одной прямой. Этот факт позволяет сделать вывод, что внутренний барьер переноса протона определяется исключительно расстоянием между донором и акцептором для гетероатомов данного типа, и изменение конфигурации окружения не очень сильно влияет на “квазинапряженность” E поля, в котором происходит перенос протона.

Каковы пределы изменения геометрии молекулярного комплекса, в которых соотношение (5) остается справедливым? Согласно расчетам, при сдвиге протона Н2 вдоль линии Н-связи на расстояние от атома кислорода О1, большее 2 \AA , отмечается отклонение точек с соответствующими координатами $\Delta\mu_i$ и $E_i^\#$ от продолжения прямой. Аналогично удаление протона Н3 от атома N также приводит к отклонению от линейности. При больших расстояниях $r(O1\cdots H2)$ и $r(N\cdots H3)$ центральную молекулу воды и молекулу аммиака можно считать депротонированными. Дальнейшее увеличение межатомных расстояний $O1\cdots O2$ и $N\cdots O3$ не меняет значений эффективных зарядов на атомах комплекса, поскольку в данном случае концевые молекулы воды могут рассматриваться как изолированные. По этой причине значение $\Delta\mu$ остается практически постоянным. В комплексе $NH_4^+ \cdots H_2O$ отклонение от линейности появляется уже при $r(N-H), r(O-H) > 1.3 \text{ \AA}$, при которых на-

чинается гетеролитический разрыв валентной связи. При дальнейшем удалении протона от гетероатома значение $\Delta\mu = \mu(A) - \mu(B)$ для комплекса не меняется.

Очевидно, что внутренний барьер переноса протона и “квазинапряженность” поля, которая определяет угол наклона (угловой коэффициент k) графика функции $E^\#(\Delta\mu)$, зависят от природы (типа) гетероатомов водородной связи. Хорошо известно, что к образованию Н-связи способны только атомы электроотрицательных элементов, стоящих в верхнем правом углу Периодической системы. Соединения таких элементов проявляют кислотные свойства, т.е. способны отдавать и присоединять протон. Характеристикой легкости отрыва протона является показатель pK_a молекулы (группы). Близость значений pK_a групп X и Y, образующих Н-связь, предполагает примерное равенство внутренних барьеров переноса протона в обоих направлениях. Именно этот случай реализуется в системах с переносом протона (протонных реле) ферментов; при этом очень часто одна из групп несет заряд. Такой тип Н-связи, свойства которой стали предметом дискуссии [9–11], получил название низко-барьерной водородной связи (ЛВНВ).

Понятно, что с расхождением значений pK_a барьер переноса протона в направлении группы с меньшим pK_a возрастает, а в обратном – уменьшается, и наконец, начиная с некоторой разности значений pK_a , потенциальная кривая переноса протона с двумя минимумами переходит в кривую с одним минимумом для протонированной группы с большим значением pK_a . Можно ожидать, что подобная эволюция формы потенциальной кривой при малом расстоянии $r(X\cdots Y)$ между гетероатомами Н-связи будет наблюдаться уже при незначительном различии pK_a . Поскольку с удлинением Н-связи внутренний барьер переноса протона в обоих направлениях заметно возрастает, при больших $r(X\cdots Y)$ даже при заметно различающихся значениях pK_a групп X и Y возможно существование обеих протонированных форм А и В. Другими словами, чем сильнее отличаются значения pK_a групп X и Y, тем больше должна быть длина Н-связи, при которой возможно существование обеих протонированных форм А и В молекулярного комплекса.

Для рассмотренных нами групп значения pK_a возрастают в ряду $H_3S^+ < H_3O^+ < NH_4^+$. Сродство к протону молекул сероводорода, воды и аммиака, найденное в расчетах V3LYP/6-31 + G**, равно 144.0, 170.7 и 212.8 ккал/моль соответственно. По данным расчетов в комплексе $H_2O\cdots H_3O^+\cdots H_2S\cdots H_2O$ (II) перенос протона к молекуле H_2S невозможен уже при $r(O\cdots S) < 3.4 \text{ \AA}$, а в комплексе $H_2O\cdots NH_4^+\cdots H_2S\cdots H_2O$

(III) – при $r(N\cdots S) < 3.5 \text{ \AA}$. Зависимости $E^\#$ от $\Delta\mu$ для прямой и обратной реакций переноса протона в молекулярных комплексах II и III представлены на рис. 2. Их сравнение с графиком для комплекса I позволяет сделать следующие выводы. Внутренний барьер переноса протона к молекуле H_2S (реакция $A \rightarrow B$ в принятой схеме) существенно выше в силу малого сродства последней к протону. При этом для комплекса III внутренний барьер больше, чем для комплекса II, по причине большего сродства к протону донорной группы. Для реакции $B \rightarrow A$ барьер тем меньше, чем больше сродство к протону акцепторной группы. Для одного и того же акцептора барьер понижается с увеличением разности значений pK_a донорной и акцепторной групп.

Наклоны прямых также различаются. Чем ближе значения pK_a (сродство к протону) донорной и акцепторной групп, тем больше угол наклона прямой. С расхождением значений pK_a групп X и Y угол наклона прямой уменьшается. Так, наиболее полого идет зависимость $E^\#$ от $\Delta\mu$ для комплекса III.

Точка пересечения прямых отвечает равенству барьеров переноса протона для прямой и обратной реакций. Из рис. 2 видно, что чем сильнее различаются значения pK_a групп X и Y, тем больше значение $\Delta\mu$, при котором достигается равенство барьеров для обоих направлений. При равенстве значений pK_a точка пересечения прямых должна лежать на оси Oy, а величина $E^\#$ для прямой и обратной реакций должна быть равна внутреннему барьеру. Именно этот случай реализуется в протонных реле ферментов, что, по-видимому, обеспечивает наивысшую каталитическую эффективность.

Расчеты комплекса $H_2O\cdots H_2O\cdots SH^-\cdots H_2O$, где одна из групп – анион, также показывают линейную зависимость величины $E^\#$ от $\Delta\mu$. В случае электронейтрального комплекса прямая зависимости $E^\#$ от $\Delta\mu = \mu(A) - \mu(B) > 0$ для реакции $XH^+ + Y^- \rightarrow X + HY$ ($A \rightarrow B$) должна пересекать ось y ниже начала координат, что означает безбарьерный перенос протона с образованием формы В.

СОГЛАСОВАННЫЙ ПЕРЕНОС НЕСКОЛЬКИХ ПРОТОНОВ

В биохимических системах и, в частности, в активном центре ферментов очень часто существует выделенный канал переноса протона в виде цепочки Н-связей, соединяющей донор и акцептор. Кван-

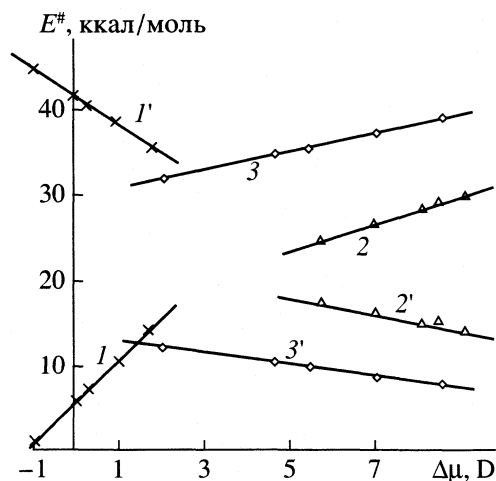
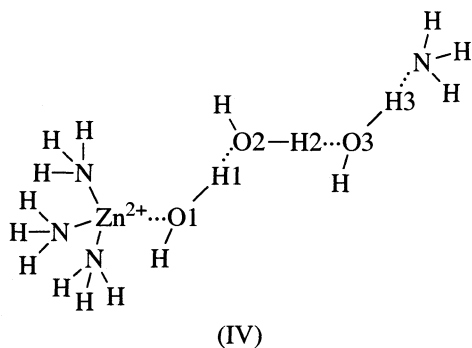


Рис. 3. Влияние расстояния между катионом металла и молекулой воды на барьер согласованного переноса протонов в комплексе V для прямой $A \rightarrow B$ (1–3) и обратной $B \rightarrow A$ (1'–3') реакций; Me = Zn^{2+} (1, 1'), Li^+ (2, 2') и Na^+ (3, 3').

тово-химические расчеты молекулярного комплекса, моделирующего систему с переносом протона



в АЦ карбоангидразы, свидетельствуют в пользу концертного механизма согласованного сдвига протонов Н-связей по такой цепочке. Работа подобного протонного реле контролируется изменением величины $\Delta\mu$ [4].

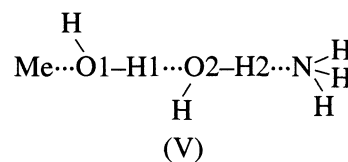
Схематично процесс можно представить следующим образом. Сдвиг протона Н1 от донора к акцептору сопровождается сближением центров положительного и отрицательного зарядов и уменьшением величины μ системы. Одновременно с этим уменьшается межатомное расстояние $O2 \cdots O3$, так как по мере приближения протона Н1 к атому $O2$, Н-связь $O2-H2 \cdots O3$ становится более прочной. С уменьшением расстояния $O2 \cdots O3$ уменьшается внутренний барьер переноса протона Н2, сдвиг которого к следующей в цепочке молекуле воды приводит к увеличению μ . При некотором расстоянии $\mu(O2-H1)$ полезная работа электростатических сил по переносу протона Н2 к атому $O3$ оказывается больше внутреннего барьера, что означает самопроизвольный переход протона от донора к акцептору. По той же причине переход

протона Н2 к последней молекуле воды делает энергетически выгодным перенос протона Н3 к молекуле аммиака. Таким образом, перенос протона вдоль цепи Н-связей от донора к акцептору может быть описан как одностадийный процесс каскадного согласованного сдвига протонов. Механизм протонного обмена имеет электростатический контроль, в соответствии с которым последовательный перенос протонов приводит к дополнительной электростатической стабилизации молекулярной системы.

Отметим здесь, что величины μ для обеих протонированных форм комплекса IV найдены примерно равными. При равенстве pK_a донорной и акцепторной групп это отвечает наименьшему одинаковому барьеру переноса протона для прямой и обратной реакций. В расчетах [6] этот барьер составляет ~ 10 ккал/моль.

Наиболее важным следствием линейной зависимости E^\ddagger от $\Delta\mu$ является тот факт, что барьер переноса не должен зависеть от протона, который инициирует процесс, поскольку барьер определяется разностью величин μ для исходной структуры и продукта переноса. Это подтверждают расчеты комплекса IV, в которых процесс моделировался путем сдвига одного из протонов Н1, Н2 или Н3. Во всех трех случаях барьер реакции был найден одинаковым.

Представляет интерес вопрос, как на барьер переноса протона влияет природа катиона. Известно, что АЦ ферментов включают катионы двух- и трехвалентных металлов. На рис. 3 показана зависимость E^\ddagger от $\Delta\mu$, найденная для согласованного переноса протонов Н1 и Н2 вдоль цепи Н-связей в молекулярном комплексе



при изменении расстояния между катионом металла Me (Li^+ , Na^+ , Zn^{2+}) и атомом кислорода $O1$ ($R(O1 \cdots O2) = 3.0 \text{ \AA}$). Видно, что при увеличении расстояния $Me \cdots O1$ в случае двухзарядного катиона Zn барьер переноса по цепи в направлении от катиона ($A \rightarrow B$) растет намного быстрее, чем для однозарядных катионов Li и Na. Сближение с молекулой воды электронодефицитного иона Zn^{2+} должно заметным образом уменьшать сродство к протону гидроксильной группы и сближать значения pK_a донорной и акцепторной групп (молекула аммиака в реакции $A \rightarrow B$). Эффект ионов Li^+ и Na^+ оказывается намного более слабым. Положение прямых зависимости E^\ddagger от $\Delta\mu$ для прямой и обратной реакций определяется теми же правилами, что и для реакций переноса протона в комплексах I–III (см. рис. 2 и 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32957).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Proton-Transfer Reactions/Eds. E.F. Caldin, Gold V. L.: Chapman and Hall, 1975.
2. Stryer L. Biochemistry. San Francisco: Freeman. 1981.
3. Silverman D.N., Vincent S.H. // CRC Crit. Rev. Biochem. 1983. V. 14. P. 207.
4. Isaev A.N. // J. Mol. Structure (Theochem). 2002. V. 582. P. 195.
5. Scheiner S. // Acc. Chem. Res. 1985. V. 18. P. 174.
6. Isaev A., Scheiner S. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 6420.
7. Atkins P.W. Quanta. Handbook of Concepts./Ed by P.W. Atkins, J.S.E. Holker, A.K. Holliday. Oxford: Clarendon Press, 1974.
8. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209.
9. Warshel A., Papazyan A., Kollman P.A. // Sci. 1995. V. 269. P. 102.
10. Cleland W.W., Kreevoy M.M. // Ibid. 1995. V. 269. P. 104.
11. Frey P.A. // Ibid. 1995. V. 269. P. 104.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.24

ИОННЫЙ ОБМЕН ПРИ КОНТАКТЕ ФАЗ ВОДНЫЙ РАСТВОР
ЭЛЕКТРОЛИТА–НАНОСТРУКТУРИРОВАННАЯ
АГАР-ИММОБИЛИЗОВАННАЯ МЕТАЛЛОСУЛЬФИДНАЯ МАТРИЦА

© 2003 г. Р. А. Юсупов, М. Р. Гафаров, О. В. Михайлов

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 21.01.2002 г.

Выведено неэмпирическое уравнение, описывающее двухстадийный процесс обмена ионов металлов при контакте фаз агар-иммобилизованная матрица сульфида металла (MS-АИМ)–водный раствор иона металла (M'). В качестве примера, подтверждающего справедливость этого уравнения, приведены экспериментальные данные по кинетике изоморфного ионного обмена $Zn(II)/Ag(I)$ в ZnS-АИМ. Установлено, что ионный обмен проходит в две стадии: первая – диффузия иона металла M' в MS-АИМ и сорбция его на поверхности нанокристаллов сульфида металла, вторая – диффузия иона металла в глубь нанокристаллов MS.

Ранее нами были изучены процессы обмена ионов металлов при контакте фаз водный раствор иона металла – тонкая поликристаллическая пленка сульфида металла (ТПП MS) [1, 2]. В этих работах было обнаружено, что подобный процесс протекает в три стадии (ионный обмен на поверхности ТПП MS, по границам микрокристаллов ТПП MS и внутри этих микрокристаллов) и предложены уравнения, описывающие каждую из стадий. При этом отмечалось, что в области концентраций сорбирующегося иона металла $>10^{-5}$ моль/л скорость процесса сорбции практически не зависит от концентрации иона металла, и что данный факт напрямую связан с насыщением поверхности ТПП MS сорбируемым ионом и ее малой сорбционной емкостью на данной стадии процесса. Априори можно ожидать, что в металлосульфидных полимер-иммобилизованных матричных системах и в частности металлосульфидных агар-иммобилизованных (MS-АИМ) с наноструктурной организацией иммобилизованного вещества аналогичный процесс ионного обмена вследствие изолированности нанокристаллов MS и легкости доступа иона металла к ним должен протекать значительно быстрее, нежели в ТПП MS. Более того, его скорость в MS-АИМ будет существенно зависеть от концентрации иона металла в контактирующем с матрицей растворе. Цель настоящей работы – экспериментальная проверка этих предположений, а также математическое описание указанного выше процесса ионного обмена, представляющееся необходимым для целенаправленного управления им.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Как известно, агар представляет собой полисахарид, построенный в основном из строго чередующихся остатков 3-О-замещенной β -D-галактопиранозы и 4-О-замещенной α -L-галактопиранозы [3] и относится к категории полимеров, иммобилизация вещества в котором осуществляется под действием межмолекулярных сил [4]. Опираясь на данные по структуре полимер-иммобилизованных систем подобного типа вообще [4] и, прежде всего желатин-иммобилизованных матриц, иммобилизация вещества в которых также осуществляется за счет сил межмолекулярного взаимодействия [5], можно по аналогии с ними утверждать, что MS-АИМ представляет собой систему межмолекулярных пустот, заполненных сульфидом соответствующего металла с наноструктурным уровнем организации. Эти изолированные друг от друга нанокристаллы MS и выполняют функцию реакционных центров. Реакционная же система в нашем случае включает в себя водный раствор, содержащий ионы сорбируемого металла M' (например $Ag(I)$), контактирующего с металлосульфидной АИМ. В первом приближении можно постулировать, что MS-АИМ представляет собой плоскость с толщиной l [см] и бесконечной длиной, окруженную указанным выше раствором с обеих сторон (рис. 1). Примем также, что в процессе сорбции концентрация ионов M' в контактирующем с иммобилизованной матрицей растворе поддерживается постоянной и равной c_M [моль/л].

Можно утверждать, что массоперенос M' как в растворе, так и в MS-АИМ практически полностью осуществляется за счет самодиффузии воды (в последнем случае, однако, необходимо учитывать подавление диффузии полимерным связую-

щим иммобилизованной матрицы, что, как мы увидим далее, можно сделать посредством введения специального поправочного коэффициента K_{pm} . В MS-АИМ на определенной глубине l концентрация M' становится практически равной нулю благодаря сорбции их нанокристаллами MS (иначе говоря, внутри металлосульфидной АИМ начиная с наружного слоя образуется реакционная зона, которая по мере уменьшения числа реакционных центров продвигается в глубь АИМ со стороны контакта фаз (в данном случае с обеих сторон иммобилизованной матрицы). С учетом этого обстоятельства можно с хорошим приближением считать, что поступление ионов M' в MS-АИМ при подобном двустороннем контакте матрицы с раствором описывается первым уравнением Фика:

$$dm_{\text{диф}}/d\tau = -2Dsdc/dl. \quad (1)$$

Если принять, что $dm_{\text{диф}}/d\tau$ имеет размерность [мг/с], коэффициент самодиффузии воды D [см²/с], площадь s [см²], то размерность dc/dl окажется равной [мг/см³], поскольку c_M имеет размерность [моль/л] или [ммоль/см³]. Умножив ее на атомную массу иона металла (A), получим для концентрации размерность [мг/см³], тогда при допущении линейного распределения концентрации в реакционной зоне: $dc/dl = c_M A/l$. В конечном итоге диффузионный поток M' на 1 см² поверхности MS-АИМ в любой момент времени t (т.е. удельный диффузионный поток) окажется равным:

$$dm_{\text{диф}}/d\tau \text{ мг/(с см}^2\text{)} = -2Dc_M A/l. \quad (2)$$

С учетом упомянутой выше поправки (K_{pm}) на уменьшение диффузии молекул воды за счет наличия нанокристаллов MS и полимерного связующего иммобилизованной матрицы будем иметь

$$dm_{\text{диф}}/d\tau = -2DK_{pm}c_M A/l. \quad (3)$$

На начальной стадии реакции в MS-АИМ идет процесс сорбции M' на поверхности нанокристаллов MS. Удельная скорость этой стадии ($dm/d\tau$) пропорциональна удельному диффузионному потоку M' и количеству MS на поверхности нанокристаллов, соответствующему 1 см² поверхности MS-АИМ и толщине реакционной зоны l . Как нетрудно заметить, указанное количество MS определяется выражением $(\alpha(M_1 - m)l/l)$, где M_1 – количество нанокристаллов MS по всей глубине MS-АИМ и соответствующее 1 см² поверхности [мг/см²], α – доля сульфида металла на поверхности отдельно взятого нанокристалла MS от общего количества сульфида металла в этом нанокристалле (зависящая прежде всего от размера последнего). В этой связи скорость сорбции ионов M' агар-иммобилизованной матрицей на начальной стадии процесса определится уравнением:

$$dm/d\tau = k(dm_{\text{диф}}/d\tau)\alpha(M_1 - m)l/l, \quad (4)$$

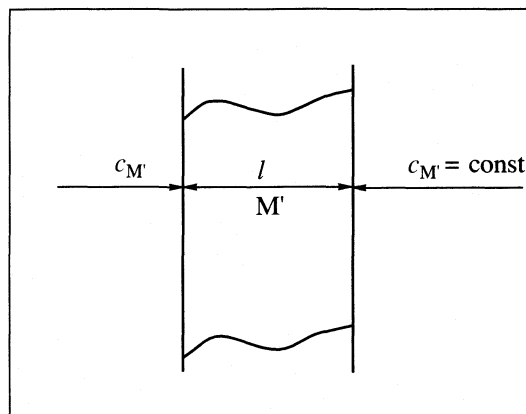


Рис. 1. Реакционное пространство MS-АИМ/раствор M' .

где k – константа скорости реакции, учитывающая ионный обмен M/M' на поверхности нанокристаллов MS. Сочетая выражения (3) и (4), получаем

$$dm/d\tau = -2kDK_{pm}c_M A\alpha(M_1 - m)/l, \quad (5)$$

из которого отчетливо видно, что величина $dm/d\tau$ не зависит от l . После разделения переменных имеем

$$dm/\alpha(M_1 - m) = -2kDK_{pm}c_M(A/l)d\tau. \quad (6)$$

Введя обозначение $-2kDK_{pm}c_M(A/l) = B$, будем иметь

$$dm/\alpha(M_1 - m) = -Bd\tau \quad (7)$$

и далее после интегрирования (7):

$$\ln(\alpha(M_1 - m)) = -B\tau + \text{const}. \quad (8)$$

Константа интегрирования в (8) определится из граничных условий [$\tau = 0, m = 0$], $\ln(\alpha M_1) = \text{const}$ и после несложных преобразований:

$$\begin{aligned} \ln(\alpha(M_1 - m) - \ln(\alpha M_1)) &= -B\tau, \\ \ln(1 - m/\alpha M_1) &= -B\tau, \end{aligned} \quad (9)$$

$$1 - m/\alpha M_1 = \exp(-B\tau)$$

будем иметь

$$m = \alpha M_1(1 - \exp(-B\tau)). \quad (10)$$

Далее необходимо учесть вклад второй стадии процесса ионного обмена – проникновение M' в глубь нанокристаллов MS, на значимость которой уже обращалось внимание в работе [1], где получено уравнение, описывающее процесс передачи ионов с одного слоя микрокристаллов (m_1) на другой слой (m_2):

$$M = m_2[1 - \exp(-m_1 W_3 \tau/m_2)], \quad (11)$$

где M – количество сорбированных ионов M' за счет второй стадии на момент времени t , W_3 – константа диффузии ионов металлов внутри кристалла [с⁻¹]. Как нетрудно заметить, максимальное

количество M при достаточно большом времени реакции равно $m_2 = (1 - \alpha)M_1$. Накопившееся за время реакции количество ионов M' на поверхности нанокристаллов соответствует значению $m_1 = m$, и тогда (11) приобретает вид

$$M = (1 - \alpha)M_1 \{ 1 - \exp[-\alpha M_1 (1 - \exp(-B\tau))] \} \times W_3 t / (1 - \alpha)M_1 \} \quad (12)$$

Поскольку суммарное накопление M' в MS-АИМ (M_Σ) определяется вкладом в него как первой, так и второй из указанных стадий процесса сорбции, то $M_\Sigma = m + M$ и окончательно будем иметь

$$M_\Sigma = \alpha M_1 [1 - \exp(-B\tau)] + (1 - \alpha)M_1 \times \{ 1 - \exp[-\alpha M_1 (1 - \exp(-B\tau))] \} W_3 \tau / (1 - \alpha)M_1 \} \quad (13)$$

С учетом того, что в нашем случае MS-АИМ фактически имеет форму, близкую к сферической, в уравнение Фика разумно ввести поправку на данную геометрическую форму иммобилизованной матрицы $r = (l/2)(6/\pi^2)$, в результате чего выражение (13) трансформируется в уравнение

$$M_\Sigma = \alpha M_1 [1 - \exp(-6/\pi^2)kDK_{pm}c_M A \tau / r] + (1 - \alpha)M_1 \{ 1 - \exp(-\alpha M_1 [1 - \exp(-6/\pi^2)k \times DK_{pm}c_M A \tau / r]) W_3 \tau / (1 - \alpha)M_1 \} \} \quad (14)$$

Если принять, что нанокристалл MS имеет кубическую или близкую к ней симметрию, то число атомов металла M на поверхности такого нанокристалла составит $6(d/d')^2$, и соответственно число атомов M внутри того же нанокристалла равно $(d/d')^3 - 6(d/d')^2 = (d/d')^2(d/d' - 6)$ (d – размер нанокристалла MS [нм], d' – межплоскостное расстояние между слоями MS). Тогда, как нетрудно заметить,

$$\alpha = 6d'/d. \quad (15)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проверка полученного нами уравнения (14) проводилась на примере металлосульфидной агар-иммобилизованной матрицы, содержащей в качестве иммобилизованного вещества сульфид цинка ZnS, которая была использована для сорбции ионов Ag(I) из водного раствора AgNO₃. Синтез подобных иммобилизованных систем осуществляли в два этапа. На первом агар смешивали с водными растворами, содержащими ионы Zn(II) в массовом соотношении 1 : 17. При этом концентрация исходного раствора, содержащего Zn(II), составляла 0.30 моль/л, его объем 50 мл. Полученную водно-агаровую смесь нагревали до 100°C и гомогенизировали интенсивным перемешиванием, после чего капельным методом дозировали в емкость с охлажденной до 15°C дистиллированной водой. Полученные в ходе этой процедуры агар-иммобилизованные матрицы имели вид гло-

бул. Затем их обрабатывали водным раствором сульфида натрия с концентрацией 0.05–0.10 моль/л в течение 4–6 ч при 20°C, в результате чего в них по обменной реакции $M^{2+} + S^{2-} \rightarrow MS$ происходило образование ZnS с последующей его иммобилизацией в агаровой матрице. Выбор указанных оптимальных концентраций и массового соотношения агар : водный раствор соли металла продиктованы следующими обстоятельствами, существенно влияющими на свойства целевых ZnS-АИМ:

- отсутствие затруднений в процессе дозирования (дозირуемый гомогенный водно-агаровый раствор имеет достаточно низкую для подобной процедуры вязкость);

- водно-агаровый раствор в процессе дозирования в охлажденную дистиллированную воду образует хорошо сформированные глобулы, а не гомогенные фазы;

- образующиеся агаровые глобулы (ZnS-АИМ) обладают достаточной устойчивостью к физико-механическим воздействиям и температурам контактирующих с ними растворов до 100°C, а также действию щелочных растворов с высокими значениями pH.

Полученный описанным образом сорбент на основе ZnS-АИМ представляет собой совокупность глобул с диаметром 0.15–0.20 см. Он достаточно устойчив к механическим воздействиям, температурам до 100°C и не подвержен деструкции в водно-щелочных растворах. Как показал выполненный нами рентгенофазовый анализ, размер имплантированных в ZnS-АИМ зерен ZnS составляет ~15 нм, что является отчетливым указанием на наноструктурный уровень их организации.

Количественно процесс сорбции ионов Ag(I) указанными выше ZnS-АИМ изучали путем построения кинетических кривых $m(t)$, где m – количество накопившегося серебра(I) в ZnS-АИМ, накопившееся за время контакта АИМ/раствор t (так называемое сечение обмена реакции Zn(II)/Ag(I)). С этой целью брали сорбент с суммарным объемом 1.0 см³ и выдерживали в течение определенного времени t при фиксированной температуре и периодическом перемешивании в растворах AgNO₃ с фиксированной концентрацией ионов Ag(I). Температуру раствора варьировали от 20 до 60°C, концентрацию ионов Ag(I) – в диапазоне 1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-2} моль/л. С целью обеспечения по возможности постоянной концентрации ионов Ag(I) в контактирующем с ZnS-АИМ растворе AgNO₃ периодически (1 раз в 5 мин) проводили его обновление в течение всего эксперимента. Полученные нами кинетические кривые процесса сорбции приведены на рис. 2–4. Для определения значений констант скорости реакций по первой стадии электрофильного замещения (ионного обмена) и коэффициентов диффузии внутри кристаллов сульфи-

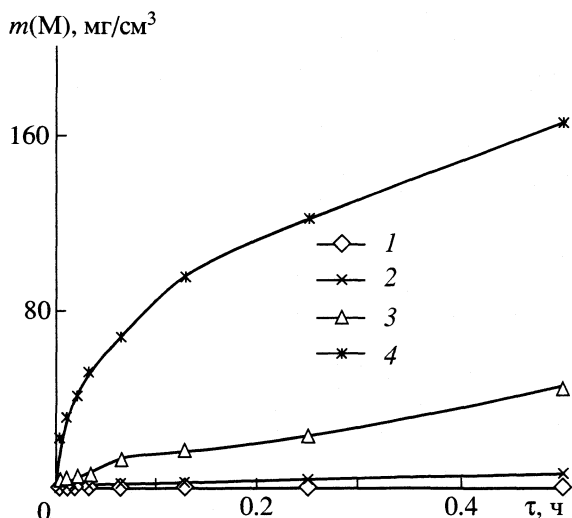


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции Ag(I) на ZnS-AИМ при различной концентрации Ag(I): 1 – 10^{-5} , 2 – 10^{-4} , 3 – 10^{-3} , 4 – 10^{-2} моль/л.

да металл MS использовали всю область кинетических кривых сорбции.

Определение содержания Ag и Zn в агар-иммобилизованных матрицах проводили на рентгенофлуоресцентном анализаторе VRA-20L, принципиальная схема и работа на котором описаны в [6]. Исследования осуществляли методом внешнего стандарта в следующем режиме: рентгеновская трубка с вольфрамовым анодом; напряжение питания трубки 35 кВ, ток 25 мА; кристалл-анализатор – LiF-200; режим “дискриминатор”, уровень 0.5 В; время релаксации $t = 1$ с; чувствительность прибора 3×10^4 имп/с; скорость сканирования $v_{ск} = 1$; автоматическая запись спектра на бумаге, скорость подачи ленты $v = 1$ см/мин. По данным измерений интенсивность флуоресценции образцов определяли количество содержащегося в агаровой матрице серебра и соответствующего металла, входящих в состав иммобилизованных в ней химических соединений (m , мг/см³).

Определение фазового состава исследуемых образцов ZnS-AИМ проводили на модернизированном рентгеновском дифрактометре ГУР-3.0 (ДРОН-3), управляемом компьютером.

В работе использовали растворимые соли металлов AgNO₃, ZnSO₄ · 7H₂O и Na₂S · 9H₂O квалификации “х.ч.”. Все используемые растворы готовили на дистиллированной воде.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из представленных кинетических кривых (рис. 2–4) видно, что изменение концентрации раствора AgNO₃ оказывает существенное влияние на скорость ионного обмена Zn(II)/Ag(I). Как и следовало ожидать, ионный обмен Zn(II)/Ag(I) прохо-

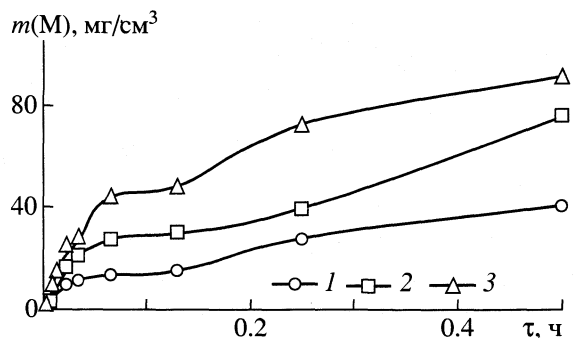


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции Ag(I) на ZnS-AИМ при $C_{Ag(I)} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л и различных температурах: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60°C.

дит с наибольшей скоростью сорбции серебра(I) в наиболее концентрированных растворах нитрата серебра(I). При малых концентрациях AgNO₃ в растворе скорость ионного обмена Zn(II)/Ag(I), а также глубина проникновения ионов Ag(I) в ZnS-AИМ малы. Рост температуры раствора, контактирующего с ZnS-AИМ, вызывает увеличение скорости ионного обмена Zn(II)/Ag(I) (рис. 3). Однако вследствие небольшого значения энергии активации процесса скорости ионного обмена в интервале 20–60°C изменяются мало.

В настоящей работе постулируется, что на активных реакционных центрах, определенных в работе [7] как микропористые участки, протекают два типа процессов: а) сорбция на поверхности центров, б) сорбция внутри реакционных центров. Эти постулаты учитываются в уравнении (13) в виде параметров m и M , тогда как в модели [7, 8] эти процессы в явном виде не дифференцированы. Кроме того, в предложенных в работе [7] уравнениях не учитывается размер указанных выше микропористых участков, как это сделано в данной работе (см. уравнение (15)). Наконец, в отличие от работ [7, 8] нами получено общее уравнение зависимости массы сорбированного вещества от времени сорбции, не содержащее каких-либо подинтегральных выражений, а все параметры в итоговом уравнении являются экспериментально измеряемыми и имеющими физический смысл. Как можно видеть из рис. 2–4, выведенное в теоретической части общее уравнение (14) весьма неплохо описывает экспериментально наблюдаемые зависимости $m(\tau)$. Оно достаточно адекватно описывает также характерные особенности (вогнутость, линейность, выпуклость кинетической кривой на начальных этапах реакции, а также резкое уменьшение скорости реакции на последующих этапах реакции) различных участков этих кривых.

Полученное уравнение позволяет планировать эксперименты по кинетике ионного обмена M/M' в

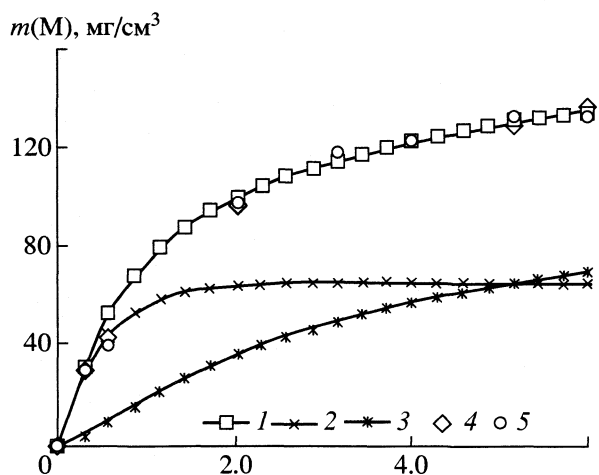


Рис. 4. Кинетические кривые ионного обмена Zn(II)/Ag(I) в ZnS-АИМ; 1 – суммарная расчетная кинетическая кривая, 2 и 3 – расчетные кинетические кривые сорбции Ag(I) в ZnS-АИМ по первой и второй стадиям процесса соответственно, 4 и 5 – экспериментальные кинетические кривые сорбции Ag(I) и десорбции Zn(II) в ZnS-АИМ (кривая 5 перевернута и совмещена для установления факта эквивалентного обмена).

MS-АИМ. Сочетая выражения (14), (15), нетрудно заметить, что на процесс сорбции ионов M' на MS-АИМ существенное влияние оказывает размер нанокристаллов MS. Количественные же расчеты с использованием полученного нами уравнения (14) показывают, что при размерах нанокристаллов MS менее 100 нм наблюдается нелинейная зависимость времени заданной степени конверсии (замены Zn(II) на Ag(I)) от размера кристалла. В частности расчеты показывают, что при

Параметры ионного обмена ZnS/Ag(I) в АИМ (размер глобулы 0.20 см, средний размер монокристалла 15 нм, межплоскостное расстояние 1.086 нм, $A_{Zn} = 65.4$, поправка на подавление самодиффузии воды матрицей геля 0.8)

$C_{Ag(I)}$, моль/л	t , °C	$-\lg k_1$	$-\lg W$	M_1	$D \times 10^5$
10^{-2}	20	2.2	4.0	225	2.1
10^{-3}	20	2.2	4.0	152	2.1
10^{-4}	20	2.2	4.0	188	2.1
	40	2.4	3.9	160	3.4
	60	2.7	3.7	151	5.2
	20	2.2	4.0	188	2.1
10^{-5}	20	2.2	4.0	202	2.1

Обозначения: k_1 – константа скорости реакции первой стадии, мг/(мл с); W – коэффициент диффузии Ag(I) в нанокристалле ZnS, с^{-1} ; M_1 – сечение реакции обмена, $\text{мг}/\text{см}^3$; D – коэффициент самодиффузии воды, $\text{см}^2/\text{с}$.

99%-ной конверсии время для ее достижения (τ) при размере нанокристалла MS d , нм составляет:

d	13	15	20	30	40	50	100
τ , ч	2	5	18	48	67	90	220

Далее с ростом размера кристалла (свыше 100 нм) наблюдается приближение к асимптоте с соотношением времени конверсии к размеру кристалла ~ 2.5 . Кроме того, на исследуемый процесс сильное влияние оказывает концентрация сорбируемого иона металла M' . При увеличении концентрации сорбируемого иона M' сверх 10^{-2} моль/л) наблюдается все более быстрое завершение первой стадии процесса. В этом случае параметры процесса ионного обмена определяются второй стадией реакции, и он перестает зависеть от концентрации сорбируемого иона в растворе. Подобное явление, как уже указывалось выше, имеет место при ионном обмене в ТПП MS [1]). Напротив, при уменьшении концентрации сорбируемого иона M' ниже 10^{-5} моль/л наблюдается все более сильная зависимость параметров процесса от первой стадии.

Изменение температуры не вызывает существенного изменения скорости реакции. Наиболее сильно увеличивается скорость поверхностной реакции (первая стадия) и в меньшей степени – диффузия ионов внутри нанокристаллов (таблица). Проведенные нами расчеты энергии активации первой (сорбция ионов серебра (I) на поверхности нанокристалла ZnS) ($E_{ак}(k)$) и второй стадий процесса (сорбция ионов серебра (I) внутрь нанокристалла ZnS) ($E_{ак}(W)$) дали для указанных параметров значения 10.1 ± 0.4 и 6.1 ± 0.4 кДж/моль соответственно.

Можно выделить три концентрационных диапазона для процесса обмена ионов металлов при контакте фаз водный раствор иона металла M' – MS-АИМ:

I (зависимость параметров процесса ионного обмена от концентрации иона металла в растворе выражена слабо или практически отсутствует, $rM' < 3$ при 20°C);

II (существенная зависимость параметров процесса от концентрации иона металла в растворе, $rM' = 3-12$ при 20°C);

III (десорбция иона металла из MS-АИМ, $rM' > 12$ при 20°C).

Приведенные значения относятся к случаю, когда степень конверсии задается равной 50%. При увеличении же степени конверсии до уровня $\sim 90\%$ величина rM' , разграничивающая диапазоны I и II составляет ~ 4 , а при степени конверсии $\sim 30\%$ – ~ 2 , т.е. на начальных этапах реакции большее значение имеет первая из указанных стадий. В аналогичном случае с ТПП [1] количество MS

на поверхности ТПП составляет всего ~1% от общей массы, поэтому переход реакции из концентрационного диапазона I в II наблюдается при более высоком значении rM' , равном 5. Концентрационный же диапазон III нами пока детально не исследован, поскольку при $rM' > 5$ весьма трудно поддерживать концентрацию сорбируемого иона в растворе постоянной вследствие уменьшения диффузионного потока от раствора к границе фаз (необходимы интенсивное перемешивание раствора и частое обновление его).

Хорошее согласие теоретически рассчитанных и экспериментально наблюдаемых значений $t(\tau)$ позволяет нам утверждать, что предложенная нами математическая модель процесса сорбции в две стадии (первой и наиболее быстрой из которых является диффузия ионов $Ag(I)$ в ZnS -АИМ и сорбция $Ag(I)$ на поверхности нанокристаллов ZnS , второй, более медленной и лимитирующей стадией – диффузия $Ag(I)$ в глубь нанокристаллов сульфида металла) адекватно отражает существо дел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юсупов Р.А., Цивунин В.С., Умарова Н.Н., Абзалов Р.Ф. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 539.
2. Умарова Н.Н., Мовчан Н.И., Юсупов Р.В., Соппин В.Ф. // Там же. 2000. Т. 74. № 9. С. 1710.
3. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988. С. 28.
4. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303 с.
5. Михайлов О.В. // Российск. хим. журн. 2000. Т. 24. № 3. С. 70.
6. Лосев Н.Р., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 708 с.
7. Золотарев П.П., Дубинин М.М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 1. С. 136.
8. Золотарев П.П., Улин В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 7. С. 1648.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.03:53

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ

© 2003 г. А. В. Губаревич*, Г. С. Ахремкова**, В. А. Лапина***

*Белорусский государственный университет, Минск

Национальная академия наук Беларуси

** Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, Минск

*** Институт физики им. Б. И. Степанова, Минск

vlapina@dragon.bas-net.by

Поступила в редакцию 03.07.2002 г.

Ультрадисперсные алмазы, полученные детонационным синтезом, исследованы методами адсорбционной гравиметрии и ИК-спектроскопии. Для описания изотерм адсорбции бензола и метанола применены метод БЭТ и фрактальное уравнение Френкеля–Хелси–Хилла. На основании полученных данных проведено сравнение характеристик образцов, различающихся по структуре и химии поверхности.

Ультрадисперсные алмазы (УДА), получаемые детонационным синтезом из взрывчатых веществ с дефицитом кислорода, обладают комплексом свойств, позволяющим считать их весьма перспективными адсорбентами [1, 2]. Большая удельная поверхность и сочетание высокой стабильности алмазного ядра ультрадисперсной частицы по отношению к высоким температурам, радиационному и химическому воздействию с возможной химической модификацией поверхности открывают перед данным материалом возможность использования его в самых различных областях [2]. Одной из важных характеристик УДА является фрактальная структура их порошков и агрегатов в сухом состоянии и в жидких средах [3]. В данной работе методами адсорбции паров органических веществ исследованы различные алмазосодержащие ультрадисперсные порошки, различающиеся по структуре и химии поверхности.

Дополнительная информация о влиянии химической модификации поверхности УДА на их адсорбционные свойства получена сравнением ИК-спектров образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали три типа алмазосодержащих ультрадисперсных порошков, различающихся по структуре и химии поверхности: высокой степени очистки (УДА_{ст}), модифицированный в восстановительной атмосфере (УДА_{мод}) и частично окисленная шихта (ЧОШ). Частично окисленная шихта представляет собой промежуточный продукт выделения алмазной фракции из детонационной сажи. ИК-спектры порошков УДА сняты в вазелине на спектрометре UR-20 и приведены на рис. 1.

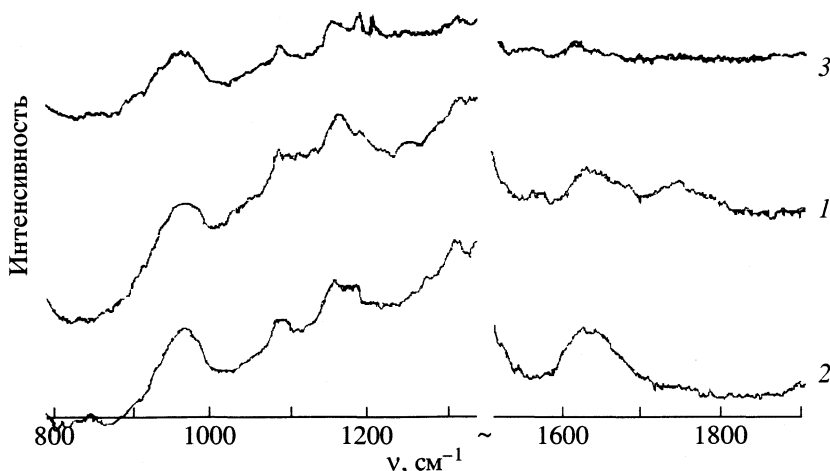


Рис. 1. ИК-спектры алмазосодержащих порошков: УДА_{ст} (1), УДА_{мод} (2), ЧОШ (3).

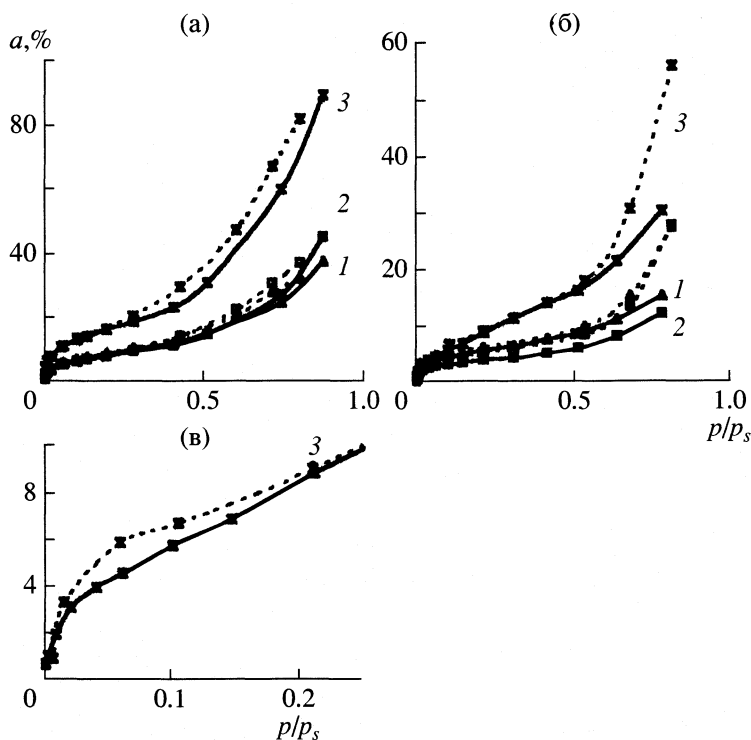


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции бензола (а) и метанола (б, в): сплошные линии соответствуют адсорбции, пунктирные – десорбции. Обозначения см. рис. 1.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для определения удельной поверхности образцов УДА получены на аппарате Acusorb-2100.

Измерение адсорбции и десорбции паров органических веществ проводили в статических условиях на гравиметрической установке с весами Мак-Бена [4]. В качестве адсорбтивов использовали свежеперегнанные бензол (х.ч.) и метанол (х.ч.). Предварительно образцы вакуумировали при 423 К до постоянной массы. Измерения адсорбции и десорбции паров бензола и метанола проводили при 293 К в диапазоне относительных давлений p/p_s от 10^{-4} до 0.7–0.8. Ввиду отсутствия стопроцентной десорбции бензола при 293 К, температуру повышали до 373 К, достигая при этом полного удаления адсорбата с поверхности всех образцов. Усредненные по трем опытам экспериментальные данные в виде изотерм адсорбции–десорбции представлены на рис.2а, 2б.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции бензола и метанола могут быть отнесены к типу II согласно общепринятой классификации [4], хотя они и обладают некоторыми особенностями, свойственными изотермам IV-го типа, что свидетельствует о сложности механизма адсорбции [4–6]. Резкий рост адсорбции при малых давлениях, вызванный адсорбцией на активных центрах и заполнением монослоя,

сменяется плавным подъемом без каких-либо выраженных ступеней, что обусловлено энергетической неоднородностью во взаимодействии адсорбат–адсорбат из-за присутствия различных функциональных групп на поверхности. При высоких давлениях процесс вполне вероятно включает механизм капиллярной конденсации в межчастичном пространстве, на что указывает появление петли гистерезиса типа H3, которая свойственна агрегированным порошкам (глины, пигменты, цементы), для которых характерны изотермы адсорбции II-го типа [4].

Адсорбционно-структурные характеристики УДА определяли по методу БЭТ [4]: удельную поверхность (A_s) по азоту, емкость монослоя (n_m) и параметр (C) по бензолу и метанолу (таблица). В области относительных давлений 0.05–0.3 (общепринятый интервал применимости уравнения БЭТ) квадрат коэффициента линейной корреляции выше 0.99. Полученные характеристики УДА использованы для определения величины σ , посадочной площадки молекул адсорбата (бензола и метанола) [4, 6, 7]

$$\sigma = A_s / (n_m L) 10^{21}, \quad (1)$$

где A_s – удельная поверхность, определенная по низкотемпературной адсорбции азота, m^2/g , n_m – емкость монослоя, вычисленная по методу БЭТ, ммоль/г, L – постоянная Авогадро.

Адсорбционно-структурные характеристики УДА

Образец	$A_s, \text{ м}^2/\text{г}$	Бензол (293 К)					Метанол (293 К)				
		$n_m, \text{ ммоль/г}$	C	$\sigma, \text{ нм}^2 (1)$	r	D	$n_m, \text{ ммоль/г}$	C	$\sigma, \text{ нм}^2 (1)$	r	D
УДА _{ст}	323	0.81	37	0.66	1.72	2.42	1.43	80	0.38	2.05	2.51
УДА _{мод}	246	0.74	44	0.55	1.40	2.28	0.96	164	0.43	1.80	2.44
ЧОШ	267	1.45	45	0.31	0.82	1.78	2.85	15	0.17	1.46	2.32

Примечание. Величина A_s рассчитана из данных по адсорбции азота (77 К).

При плотно упакованном монослое молекулярная площадка, вычисленная по стандартному уравнению

$$\sigma = f(M/\rho L)^{2/3} \quad (2)$$

(где f – фактор формы, характеризующий упаковку молекул в жидкости и на поверхности; M – молекулярная масса, г/моль; ρ – плотность, г/см³) из плотности адсорбтива в жидком состоянии (ρ) и соответствующая случайной ориентации молекулы, равна 0.307 нм² для бензола и 0.18 нм² для метанола [4].

Однако известно, что в зависимости от свойств поверхности ориентация молекул, а следовательно и величина площадки, занимаемая молекулой в монослое, может различаться довольно существенно. В частности, для бензола она изменяется от 0.25 до 0.51 нм², а при адсорбции на некоторых видах саж достигает 0.617 нм² [6]. Если величина “посадочной площадки” менее 0.3 нм², то это свидетельствует о том, что плоскости бензольных колец не параллельны поверхности адсорбента, что наблюдалось, например, в случае адсорбции бензола углеродными нанотрубками [8].

Как видно из таблицы, значение σ , рассчитанное из экспериментальных данных по (1) и характеризующее компактность монослоя, для порошков УДА_{ст} и УДА_{мод} значительно выше по сравнению с ЧОШ, что можно связать с большой разницей как в структуре, так и в химии поверхности этих образцов. Так как для адсорбции метанола на ЧОШ значение C составило 15, что не попадает в пределы ($C \geq 30$), рекомендованные для расчета n_m , а значит и σ [4], значения σ и n_m приведены в таблице курсивом. Необходимо заметить, что для ЧОШ, как в случае адсорбции бензола, так и метанола, размеры посадочной площадки, рассчитанные по (1) и (2), практически равны, что свидетельствует о наличии плотно упакованного монослоя.

Параметр C характеризует энергию взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента. Что касается адсорбции бензола, то величина C для всех образцов лежит в пределах, полученных для саж [6]. Как видно из данных таблицы, для образцов УДА_{ст} и УДА_{мод} параметр

C в случае метанола, значительно выше, чем для бензола, что объясняется вкладом диполь-дипольного взаимодействия между полярными молекулами спирта и кислородсодержащими группами на поверхности как УДА_{ст}, так и УДА_{мод}. Влияние изменения химии поверхности на адсорбционные свойства УДА отчетливо выявляется при адсорбции полярных молекул. Если в случае адсорбции бензола УДА_{мод} и УДА_{ст} параметр C уравнения БЭТ изменяется незначительно, то при адсорбции метанола он различается в два раза (таблица). Для последнего $C = 164$, что свидетельствует об изменении качественного и количественного состава активных центров в результате проведенной химической модификации.

Низкое значение C для адсорбции метанола на ЧОШ ($C = 15$) свидетельствует о том, что взаимодействие адсорбат–адсорбент ослаблено сильным взаимодействием адсорбат–адсорбат, что естественным образом связано с плотной упаковкой молекул в монослое. Возможно, что из-за межмолекулярных водородных связей метанол образует протяженную псевдокристаллическую сетку, которая и взаимодействует с поверхностью, тогда как в другом случае (значение C велико) активные центры адсорбента определяют структуру монослоя [4, 6]. Данная модель подтверждается ходом изотермы десорбции метанола с ЧОШ, для которой, в отличие от других образцов, наблюдалось два скачка в уменьшении количества удерживаемого адсорбата (рис. 2б, 2в).

Известно, что на поверхности УДА присутствуют различные химические группы [9]. Доля неалмазного углерода и химический состав поверхностного слоя зависят от способа и степени очистки. Как показали предыдущие исследования [10], поверхность ЧОШ обладает наибольшим числом функциональных групп на единицу поверхности среди остальных алмазосодержащих ультрадисперсных порошков. Функциональные группы преимущественно кислородсодержащие: карбонильные, гидроксильные, карбоксильные, лактонные и т.д. Их присутствие подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 1). Все образцы УДА и ЧОШ поглощают ИК-излучение в областях 800–1300 см⁻¹, 1500–1900 см⁻¹, 3100–3700 см⁻¹. Образец

ЧОШ оказался в несколько раз более оптически активным в ИК-области, нежели два других образца. Однако спектр ЧОШ за исключением области $800\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ характеризуется отсутствием выраженных полос поглощения.

Поглощение света в видимой области наночастицами алмаза скорее всего вызвано присутствием аморфного углерода и некоторых примесей [11]. Для образца ЧОШ доля неалмазного углерода составляет более 50%, что также не может не отразиться на ИК-спектрах. Характерной чертой всех ИК-спектров является наличие высокой базовой линии, несколько затрудняющей их интерпретацию, что можно объяснить рассеивающей способностью агрегатов наночастиц [11]. Модифицирование УДА в восстановительной атмосфере приводит к изменению как качественного, так и количественного состава поверхностных функциональных групп. На ИК-спектрах это проявилось как в сдвигах, уширениях, так и в исчезновении некоторых полос. Наибольшие изменения претерпели полосы поглощения кислородсодержащих групп. Так, в спектре УДА_{мод} полоса поглощения карбонильной группы при 1750 см^{-1} , присутствующая в спектре УДА_{ст}, не проявилась (рис. 1).

Немаловажным фактором, влияющим на адсорбционные свойства УДА, является наличие сильно адсорбированной воды на поверхности. Свидетельством ее присутствия является поглощение при 1630 см^{-1} (δ_{OH}) и в области $3240\text{--}3575\text{ см}^{-1}$ (ν_{OH}) [12]. Полоса поглощения при 1630 см^{-1} после обработки в восстановительной атмосфере сохранилась с небольшим уширением в обоих плечах. Область поглощения ν_{OH} для УДА_{мод} сместилась в сторону больших волновых чисел, изменилась и структура составляющих спектр полос, что свидетельствует об изменении состояния адсорбированной воды [12].

Для описания изотерм адсорбции бензола и метанола в области относительных давлений $p/p_s = 0.4\text{--}0.8$ применено уравнение Френкеля–Хелси–Хилла в следующем виде [4, 6]:

$$\ln(p_s/p) = k_m/(n/n_m)^r, \quad (3)$$

где n – количество адсорбированного вещества, k_m и r – константы, причем последняя дает качественную характеристику силы взаимодействия между адсорбатом и твердым телом. Графики в координатах уравнения Френкеля–Хелси–Хилла приведены на рис. 3. Области применимости (3) соответствуют линейные участки со значением абсциссы от -0.1 до -2 . Как известно, первый монослой оказывает экранирующее действие на последующие, при этом влияние структуры поверхности значительно ослабляется. Для непористых адсорбентов, таких как сажи [4, 6], чем монослой плотнее (значение σ меньше), тем величина r больше. В нашем случае (рис. 3, таблица) наблюдалась обратная за-

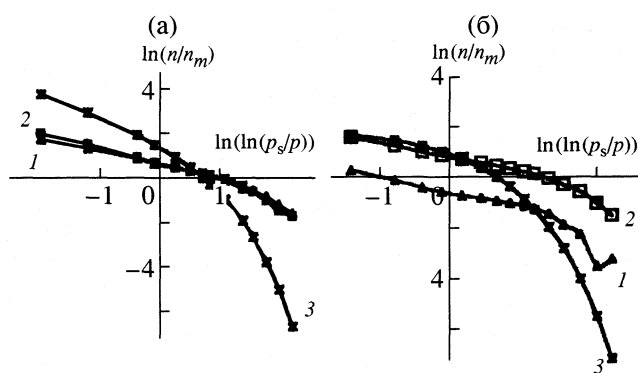


Рис. 3. Графики в координатах уравнения Френкеля–Хелси–Хилла для мультислойной адсорбции бензола (а) и метанола (б). Обозначения см. рис. 1.

висимость. Это, вероятно, обусловлено высокой активностью поверхности ($r \leq 2$) и возможным наличием межчастичной конденсации внутри фрактальных агрегатов, которая снижает значение r [4, 6, 13].

Обычно сухие порошки УДА представляют собой набор микронных частиц, хорошо видных на фотоснимках, сделанных при помощи оптического микроскопа, и разделяемых гранулометрическим анализом [2]. Насыпная плотность порошков УДА колеблется около величины 0.5 г/см^3 , тогда как пикнометрическая плотность составляет от 3.1 до 3.25 г/см^3 . Микрометровые частицы могут быть диспергированы до прочных агрегатов нанометрового размера $20\text{--}100\text{ нм}$ [2, 3, 11, 14]. По-видимому, подобные агрегаты можно считать ответственными за адсорбционные свойства материала. Элементарным звеном в них являются алмазные ядра сферической формы со средним размером $4\text{--}6\text{ нм}$, покрытые кластерной оболочкой неалмазного углерода с sp^3 - и sp^2 -типом гибридизации [11, 15].

В результате воздействия химических, температурных и физических факторов в процессе синтеза, очистки и выделения конечного продукта из алмазосодержащей шихты наноалмазные частицы формируют первичные прочные фрактальные агрегаты скорее всего по механизму частично-кластерной агрегации, разрушение которых трудно осуществимо. Последующее укрупнение частиц идет, по всей видимости, за счет кластер-кластерной агрегации [2, 16]. Фрактальные структуры характерны тем, что существенная доля пространства, занимаемая фрактальной частицей, приходится на пустоты. По-видимому, при высоких давлениях и бензол, и метанол могут конденсироваться в межчастичных промежутках, размеры которых можно оценить как 40 нм , на грани мезо- и макропористости.

Для получения качественной характеристики неоднородности поверхности УДА использовали

фрактальное уравнение Френкеля–Хелси–Хилла в следующей форме [13]:

$$D = 3 - (1/r), \quad (4)$$

где r – параметр из (3), D – величина фрактальной размерности. Величины полученных значений D приведены в таблице. Следует отметить, что общая тенденция увеличения фрактальной размерности со степенью очистки проявилась при переходе от ЧОШ к УДА [2, 15].

Сравнение полученных адсорбционных характеристик УДА в отношении адсорбции бензола (см. таблицу) с данными, полученными для других углеродных материалов [6], позволяет заключить, что хотя образование монослоя идет по механизму, близкому к адсорбции на сажах, на дальнейший процесс существенное влияние оказывает фрактальная структура УДА, воздействующая как на число полислоев и упаковку молекул, так и на возникновение межчастичной капиллярной конденсации в области высоких давлений.

Таким образом, на основании анализа полученных результатов, можно сделать следующее заключение об адсорбционных свойствах ультрадисперсных алмазов. Изотермы адсорбции бензола и метанола на исследованных образцах УДА могут быть классифицированы как изотермы II-го типа с присутствием некоторых черт, присущих изотермам IV-го типа, что свидетельствует о включении в процесс адсорбции нескольких механизмов: адсорбции на активных центрах, образования монослоя, образования полислоев, межчастичной капиллярной конденсации. Наибольшей адсорбционной способностью (см. рис. 2) среди изученных образцов обладает ЧОШ, отличающийся присутствием свыше 50% неалмазной фазы и высоким содержанием поверхностных функциональных групп. Химическая модификация УДА в восстановительной атмосфере приводит к восстановлению карбоксильных групп, вследствие чего количество активных центров адсорбции уменьшается. Соответственно снижается и емкость монослоя, которая для

полярных адсорбентов зависит от содержания поверхностных функциональных групп. В то же время параметр C , связанный с энергетикой взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью, возрастает, что особенно ярко проявилось в случае адсорбции метанола.

Авторы благодарят ЗАО “Синта” (Минск, Беларусь) за предоставленные образцы УДА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bogatyreva G.P., Marinich M.A., Gvyazdovskaya V.L. // *Diam. Relat. Mater.* 2000. № 9. P. 2002.
2. Долматов В.Ю. // *Успехи химии.* 2001. Т. 70. № 7. С. 607.
3. Сакович Г.В., Губаревич В.Д., Бадаев Ф.З. и др. // *Докл. АН СССР.* 1990. Т. 310. С. 402.
4. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. *Adsorption by powders and porous solids.* N.Y.: Acad. Press., 1999. 467 p.
5. IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. P. 603.
6. Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L., Cansado I.P.P., Nabais J.M.V. // *Carbon.* 2000. V. 38. P. 465.
7. Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L., Cansado I.P.P. // *Ibid.* 2001. V. 39. P. 193.
8. Eswaramoorthy M., Sen R., Rao C.N.R. // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 304. P. 207.
9. Jiang T., Xu K. // *Carbon.* 1995. V. 33. №12. P. 1663.
10. Барабошкин К.С., Губаревич Т.М., Комаров В.Ф. // *Коллоид. журн.* 1992. Т. 54. № 6. С. 9.
11. Gubarevich A.V., Khairullina A.Ya., Gubarevich T.M., Lapina V.A. // *Proc. SPIE.* 2001. V. 4748. P. 459.
12. Ji S., Jiang T., Xu K. // *Appl. Surf. Sci.* 1998. V. 133. P. 231.
13. Sahouli B., Blacher S., Brouers F. // *Langmuir.* 1997. V. 13. P. 4391.
14. Чухаева С.И., Детков П.Я., Ткаченко П.Я. и др. // *Сверхтвердые материалы.* 1998. Т. 6. № 4. С. 29.
15. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я. и др. // *ФТТ.* 1999. Т. 41. Вып. 4. С. 740.
16. Jullien R., Botet R. *Aggregation and Fractal Aggregates.* World Scientific Publishing Co Ltd., 1987. 120 p.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ПАРАМЕТРЫ ФУНКЦИИ УДЕРЖИВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ
НАНОПОРИСТЫМ УГЛЕРОДНЫМ СОРБЕНТОМ**

© 2003 г. Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 15.08.2002 г.

Приведены результаты хроматографического исследования адсорбции бензола, толуола и этилбензола из бинарных жидких смесей микросферическим нанопористым углеродным адсорбентом (в хроматографических опытах бинарной подвижной фазой служили смеси различного состава ацетонитрила с водой и тетрагидрофурана с *n*-гептаном). Вычисленные из времен удерживания коэффициенты удерживания и значения констант Генри уравнения изотерм адсорбции алкилбензолов на углеродном адсорбенте интерпретированы в рамках феноменологической теории межмолекулярных взаимодействий с учетом состава подвижной фазы и химического строения молекул адсорбата. Для описания зависимости удерживания алкилбензолов от состава подвижной фазы использовано уравнение изотермы обратимой квазихимической реакции. Обсуждены причины различий рассчитанных по этому уравнению параметров (коэффициентов удерживания, коэффициентов распределения и констант Генри) при изменении состава бинарной подвижной фазы и в зависимости от строения адсорбируемых молекул ароматических соединений.

Считается установленным фактом, что химический состав подвижной фазы и природа поверхности адсорбента играют существенную роль при разделении компонентов смеси методом высокоэффективной жидкостной адсорбционной хроматографии (ВЖАХ). В работах А.В. Киселева и сотрудников [1–5] и других исследований (см. например [6–11]) показано, что в ВЖАХ удерживание разделяемых компонентов смеси определяется суммарным эффектом специфических и неспецифических межмолекулярных взаимодействий в адсорбционной системе. Тип этих взаимодействий зависит от химического строения молекул растворенных веществ и компонентов подвижной фазы, а также от химической природы поверхности адсорбента.

Так, при элюировании потоком бинарной полярной подвижной фазы смеси неполярных и слабополярных углеводов через колонку, упакованную кремнеземом С18, поверхность которого покрыта октадецильными группами, последовательность выхода компонентов разделяемых веществ регулируется проявлением специфических и неспецифических (дисперсионных) межмолекулярных взаимодействий молекул компонентов анализируемой смеси с молекулами бинарного элюента и с алкильными группами модифицированной поверхности кремнезема [1, 2].

Разделение полярных веществ в хроматографической колонке с применением полярной подвижной фазы осуществляется в основном под влиянием специфических межмолекулярных взаимодействий. Тем не менее при разделении полярных веществ на модифицированном кремне-

земе нельзя пренебрегать и вкладом дисперсионных сил. В последние годы в практике ВЖАХ традиционно отдается предпочтение бинарным подвижным фазам, а именно, таким элюентам, как ацетонитрил–вода и метанол–вода (см. например [12–14]).

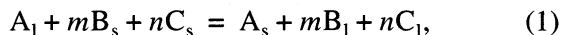
В данной работе представлены результаты изучения адсорбции бензола, толуола и этилбензола из растворов методом микроколоночной жидкостной хроматографии. Адсорбентом служил нанопористый углеродный материал, а растворителями служили смеси различного состава воды и ацетонитрила, а также *n*-гептана и тетрагидрофурана. Сопоставлены константы уравнения изотермы квазиравновесной реакции и показана роль межмолекулярных взаимодействий в объемной и поверхностной фазах на характер и величину адсорбции.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Хотя процесс разделения смеси органических веществ на отдельные компоненты в хроматографической колонке протекает в неравновесных условиях, тем не менее в первом приближении можно допустить квазиравновесный характер этого процесса для сравнительно небольших скоростей элюирования и для частиц нанопористого сорбента малых размеров. Тогда для квазиравновесного режима ВЖАХ при постоянной температуре зависимость удерживания растворенного вещества от состава бинарной подвижной фазы можно описать уравнением изотермы адсорбции [13, 15, 16]. Упрощенный вывод подобного уравнения можно

сделать, введя допущения о том, что при динамическом хроматографическом разделении компонентов смеси устанавливается адсорбционное квазихимическое равновесие, отражающее результат взаимодействия компонентов жидкой фазы с поверхностью адсорбента, помещенного в колонку.

Это равновесие можно описать с помощью обратимой квазихимической реакции следующего вида



где A – удерживаемое (адсорбируемое) вещество, B и C – компоненты бинарной подвижной фазы, индексы l и s означают “объемная” и “поверхностная” фазы соответственно; m , n – стехиометрические коэффициенты квазихимической реакции. В (1) заложено предположение о том, что одна молекула удерживаемого вещества компонента A вытесняет (замещает) из адсорбционной фазы m молекул компонента B и n молекул компонента C бинарного элюента.

Тогда K – константа равновесия может быть записана в следующем виде:

$$K = [A_s][B_1]^m[C_1]^n/[A_1][B_s]^m[C_s]^n. \quad (2)$$

С учетом (2) зависимость $K_p = [A_s]/[A_1]$ – коэффициента распределения удерживаемого вещества между объемным раствором (объемной фазой) и адсорбционным слоем (адсорбционной фазой) от соотношения компонентов бинарного элюента в объемной и поверхностной фазах можно записать в следующем виде:

$$K_p = K[B_s]^m[C_s]^n/[B_1]^m[C_1]^n. \quad (3)$$

Эту зависимость удобнее выразить в логарифмическом виде

$$\ln K_p = \ln K + \ln[B_s]^m[C_s]^n - m \ln[B_1] - n \ln[C_1]. \quad (4)$$

Если концентрации выражены в мольных долях ($[B] = x$, $[C] = 1 - x$), то выражение (4) примет следующий вид:

$$\ln K_p = \ln K + \ln[x_s^m(1-x_s)^n] - m \ln x_1 - n \ln(1-x_1). \quad (5)$$

В ВЖАХ концентрации $[A_1]$ и $[A_s]$ весьма низки, так как в хроматографическом эксперименте в колонку вводят малые дозы (от 5 до 20 мкл) разбавленного раствора компонента A с использованием высокочувствительных детекторов с ячейкой малого объема (от 5 до 10 мкл). Поэтому можно считать, что коэффициенты активности компонента A в адсорбционном и объемном растворах равны единице. В случае компонентов B и C вместо концентраций $[B_1]$, $[B_s]$, $[C_1]$ и $[C_s]$ следует в уравнении (2) записать активности, но здесь ради упрощения будут использованы мольные до-

ли. Следующее допущение заключается в предположении о том, что при различных составах бинарного элюента значения m и n остаются постоянными. Это допущение выполняется для области средних значений x_1 . Еще одно допущение о постоянстве средней толщины адсорбционного слоя предполагает, что адсорбционный объем V_a не зависит от состава подвижной фазы. Последнее допущение вытекает из анализа многих работ (см. например [4, 6, 7, 12, 16–18]) и справедливо для области концентраций $0.25 < x_1 < 0.8$.

В хроматографии основной характеристикой удерживания служит время удерживания (или удерживаемый объем V_R , см. например [4–7, 17]). Однако V_R зависит от размеров колонки, поэтому принято вычислять безразмерную величину K' – коэффициент удерживания (емкости), равный отношению

$$K' = (V_R - V_0)/V_0, \quad (6)$$

где V_0 – объем подвижной фазы (или, что то же самое, объем жидкости в хроматографической колонке, упакованной сорбентом). Величина V_0 включает в себя также и объем пор сорбента, и объемы петли дозатора, подводящих капилляров от дозатора до входа в колонку и от выхода из колонки до кюветы детектора, и объем кюветы детектора. О методах определения V_0 опубликовано много работ (см. например [18–23]).

В [1–3, 24] показано, как непосредственно из величины удерживания вещества в хроматографической колонке можно вычислить термодинамическую величину – константу Генри (K_H)

$$K_H = (V_R - V_0)/A, \quad (7)$$

где A – величина площади поверхности адсорбента в хроматографической колонке.

Константа Генри связана с коэффициентом распределения K_p следующим выражением [16]

$$K_H = (K_p - 1)V_a/A, \quad (8)$$

откуда

$$K_p = (K_H A/V_a) + 1. \quad (9)$$

Таким образом, можно найти зависимость константы Генри для адсорбции удерживаемого вещества от состава бинарного элюента в следующем виде

$$\begin{aligned} \ln[(K_H A/V_a) + 1] &= \\ &= \ln K_p + \ln K_s - [m \ln x_1 + n \ln(1-x_1)], \end{aligned} \quad (10)$$

где $K_s = x_s^m(1-x_s)^n$.

Уравнение (10) использовано для описания зависимости удерживания алкилбензолов на углеродном сорбенте в хроматографической колонке

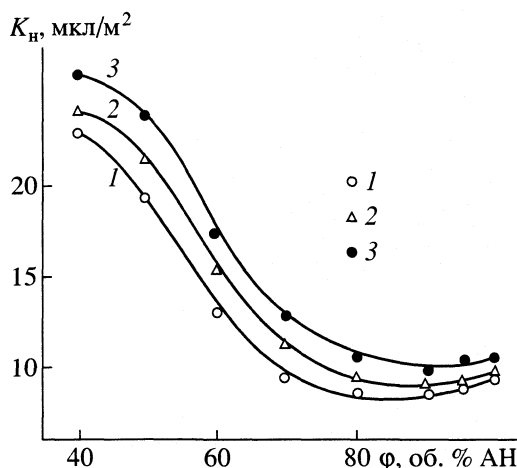


Рис. 1. Зависимости констант Генри молекул бензола (1), толуола (2) и этилбензола (3) на углеродном сорбенте СЛД от содержания АН в водном растворе.

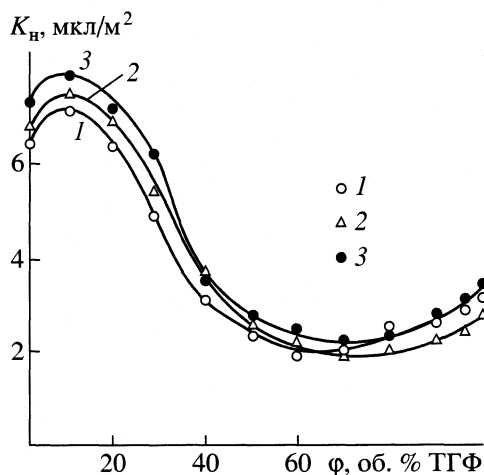


Рис. 2. Зависимости удерживания молекул бензола (1), толуола (2) и этилбензола (3) на углеродном сорбенте СЛД от содержания ТГФ в растворе *n*-гептана.

от состава подвижной фазы и вычисления параметров m и n этой функции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемых веществ выбраны бензол, толуол и этилбензол (все вещества марки "Для хроматографии", Реахим, Москва). Вещества использовали без предварительной очистки.

Углеродный мезопористый адсорбент СЛД был получен карбонизацией полимерного материала, нанесенного на мезопористый кремнеземный сорбент, в Институте полимеров САН (г. Братислова, Словакия). Хроматографические свойства и структурные характеристики сорбента определены в [13, 25]. Некоторые характеристики образца этого сорбента [14] любезно представленного М. Дашко): диаметр пор – 17 нм, объем пор – 0.81 см³/г, удельная поверхность – 340 м²/г.

Хроматографический эксперимент проводили на жидкостном микроколоночном хроматографе Милихром-1 (Научприбор, г. Орел) с ультрафиолетовым спектрофотометрическим детектором с кюветой 7 мкл. Подачу элюента в хроматографическую колонку осуществляли с помощью шприцевого насоса. Хроматографические колонки из нержавеющей стали длиной 40 мм с внутренним диаметром 1.5 мм были наполнены 0.033 г углеродного адсорбента с размером частиц 7 мкм.

В хроматографических опытах применяли бинарные подвижные фазы, составленные из смесей ацетонитрила (АН) и воды, а также тетрагидрофурана (ТГФ) и *n*-гептана. Были приготовлены стандартные растворы со следующими концентрациями АН и ТГФ (в объемных долях), соответственно: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 и 0.9. Готовили смеси АН–вода и ТГФ–*n*-гептан в мерных

колбах, приливая из бюретки определенное количество (по объему) АН и ТГФ в колбы с водой и *n*-гептаном соответственно. Для изучения адсорбции АН и ТГФ из растворов на углеродном сорбенте использовали стандартные растворы с добавлением (по объему) небольших количеств АН и ТГФ. Доза растворов алкилбензолов составляла 10 мкл, расход элюента – 100 мкл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 приведены зависимости константы Генри бензола, толуола и этилбензола на поверхности углеродного сорбента от состава подвижной фазы. Как следует из рис. 1, 2, удерживание (сорбция) молекул этих углеводородов на поверхности углеродного сорбента существенным образом зависит не только от химической природы компонентов подвижных фаз, но и от их составов. В диапазоне средних значений концентраций АН в воде и ТГФ в *n*-гептане наблюдается плавное снижение величин удерживания алкилбензолов углеродным сорбентом с ростом содержания АН и, соответственно, ТГФ в объемных растворах.

В случае подвижной фазы, составленной из смесей АН и воды (рис. 1), кривые зависимости K_H от состава элюента характеризуются постепенным приближением к значениям K_H , равным для адсорбции бензола 8.5, толуола – 8.8 и этилбензола – 10.1 мкл/м². Последовательность значений K_H для этилбензола > толуола > бензола указывает на преобладающий вклад дисперсионной составляющей в энергию межмолекулярных взаимодействий в этих системах, и в частности, во взаимодействие молекул углеводородов с углеродной поверхностью сорбента. Увеличение содержания АН в подвижной фазе заметно понижа-

Таблица 1. Значения относительного коэффициента удерживания (K') бензола, толуола и этилбензола на углеродном сорбенте СЛД при изменении мольной доли ацетонитрила в подвижной фазе от 0.19 до 1.0. Подвижная фаза: смесь ацетонитрил–вода; $V_0 = 130$ мкл

Углеводород	0.19	0.26	0.34	0.44	0.58	0.76	0.87	1.0
Бензол	1.97	1.67	1.13	0.82	0.75	0.77	0.78	0.83
Толуол	2.09	1.59	1.33	0.98	0.83	0.76	0.81	0.85
Этилбензол	2.25	2.08	1.52	1.09	0.94	0.87	0.91	0.95

ет адсорбцию углеводородов вследствие роста вкладов энергии взаимодействия между молекулами углеводородов и АН в объемном растворе и энергии взаимодействия АН с поверхностью углеродного сорбента (в меньшей степени).

В табл. 1 и 2 приведены значения относительных коэффициентов удерживания K' (коэффициентов емкости) углеводородов на углеродном сорбенте СЛД при элюировании бинарными подвижными фазами, содержащими различные концентрации АН в воде и ТГФ в *n*-гептане соответственно. Представленные в табл. 1 и 2 значения K' указывают на изменения поведения молекул углеводородов на поверхности нанопористого углеродного сорбента при замене одной подвижной фазы (сильно полярной, гидрофильной) на другую (слабо полярную, гидрофобную) и при увеличении содержания в подвижной фазе полярного органического компонента.

В случае хроматографических систем, содержащих в качестве подвижной фазы смесь ТГФ и *n*-гептана, зависимости величин K_H углеводородов от содержания ТГФ в *n*-гептане проходят через максимум в области 10 об. % содержания ТГФ в *n*-гептане и через минимум в области 70 об. % содержания ТГФ в *n*-гептане (рис. 2). Появление двух экстремумов на кривых зависимостей $K_H = f(x_1)$ и $K' = f(x_1)$ для адсорбции алкилбензолов из смесей ТГФ и *n*-гептана связано с проявлением сложных взаимодействий в адсорбционных системах. По-видимому, при $x_1 = 0$ поверхность углеродного сорбента покрыта монослоем адсорби-

рованных молекул *n*-гептана, которые находятся в динамическом равновесии с молекулами подвижной фазы.

Адсорбирующиеся молекулы алкилбензола (например, толуола) “атакуют” центры (группы атомов) на поверхности сорбента с образованием адсорбционного комплекса (толуол–сорбент), прочность которого больше прочности комплексов *n*-гептан–сорбент. В подвижной фазе ТГФ–*n*-гептан при $0 < x_1 < 0.2$ молекулы ТГФ адсорбируются на активных (кислородсодержащих) центрах поверхности углеродного сорбента и “разрыхляют” адсорбционный слой. При этом “вскрываются” новые более активные для молекул алкилбензолов центры, способные образовывать более прочные комплексы. Однако, при $x_1 > 0.2$ адсорбционный слой становится более стабильным и постоянным по составу. Понижение значений K_H и K' с ростом значений x_1 на кривых $K' = f(x_1)$ и $K_H = f(x_1)$ отражает увеличение вклада взаимодействий адсорбированных молекул с молекулами объемного раствора в суммарную энергию адсорбции. С ростом содержания ТГФ в адсорбционном слое при $x_1 > 0.85$ происходит перестройка адсорбционного слоя. Вследствие “вымывания” из слоя адсорбированных молекул *n*-гептана освобождаются центры, которые способствуют образованию более прочных адсорбционных комплексов, что проявляется в росте значений K_H и K' .

Авторы [26] объясняют появление максимума на кривых зависимостей $K' = f(x_1)$ изменением сольватных оболочек вокруг молекул анализируемых соединений при изменении состава подвижной фазы. По-видимому, не исключена возможность интерпретации полученных зависимостей не только на молекулярном уровне, но и на уровне образования кластеров (наночастиц) в изученных адсорбционных системах. Полярный растворитель ТГФ в среде *n*-гептана может образовывать кластеры различного размера, которые адсорбируются на активных центрах частично окисленной поверхности углеродного сорбента в виде островков (наночастиц). В таких адсорбционных системах проявляются не только классические межмолекулярные взаимодействия, но и взаимодействия с перестройкой структуры наночастиц и их

Таблица 2. Значения относительного коэффициента удерживания (K') бензола, толуола и этилбензола на углеродном сорбенте СЛД при изменении мольной доли ТГФ в подвижной фазе от 0 до 1.0. Подвижная фаза: смесь ТГФ–*n*-гептан; $V_0 = 130$ мкл

Углеводород	0	0.17	0.32	0.44	0.55	0.64	0.73	0.81	0.88	0.94	0.99	1.0
Бензол	0.56	0.62	0.58	0.42	0.27	0.19	0.17	0.19	0.22	0.25	0.27	0.28
Толуол	0.60	0.66	0.61	0.47	0.32	0.23	0.20	0.16	0.18	0.21	0.23	0.25
Этилбензол	0.62	0.68	0.62	0.48	0.31	0.22	0.20	0.18	0.20	0.28	0.29	0.31

сольватных оболочек. Более подробному обсуждению кластерного механизма в адсорбционных системах будет посвящено отдельное сообщение.

Криволинейные зависимости K_H от состава элюента, проходящие через максимум, были отмечены также в [26]. Характерно, что для всех углеводородов значения K_H лежат в пределах от 1.9 до 7.7 мкл/м², что указывает на проявление слабых адсорбционных взаимодействий молекул алкилбензолов с поверхностью углеродного сорбента из-за возрастания вклада взаимодействий молекул компонентов подвижной фазы (ТГФ и *n*-гептана) с поверхностью сорбента и с молекулами ароматических углеводородов. В некоторых случаях полученные зависимости K_H для углеводородов пересекаются, что свидетельствует о слабой селективности разделения соответствующих алкилбензолов при использовании подвижных фаз, для которых содержание ТГФ в *n*-гептане таково, что отвечает точкам пересечения кривых рис. 2. Тем не менее возможность эффективного разделения смеси бензола, толуола и этилбензола на колонке, упакованной углеродным сорбентом СЛД с применением бинарной подвижной фазы, содержащей ТГФ и *n*-гептан, никоим образом не исключается: для некоторых составов наблюдается существенное различие в значениях K_H (см. рис. 2). Однако, как следует из сопоставления рис. 1 и 2, более четкое разделение смеси трех углеводородов получают практически при любом содержании АН в воде, не превышающем 40 об. %. Подвижная фаза на основе смеси ТГФ и *n*-гептана снижает время анализа и повышает эффективность разделения смеси трех изученных углеводородов только при определенных концентрациях ТГФ в *n*-гептане.

Пересечение кривых зависимостей $K_H = f(\varphi)$ для удерживания толуола и бензола углеродным сорбентом в колонке с подвижной фазой смесь ТГФ и *n*-гептана при $\varphi = 60$ об. % характеризует, по-видимому, возрастание вклада энергии взаимодействия между слабополярными молекулами толуола ($\mu = 0.34D$) [27] и полярными молекулами ТГФ. Сближение кривых зависимостей $K_H = f(\varphi)$ для удерживания этилбензола ($\mu = 0.39D$) [27] и бензола при $\varphi > 80$ об. %, по-видимому, отражает этот эффект. Логично предположить также, что при высоком содержании ТГФ в подвижной фазе вклад взаимодействия между адсорбированными молекулами бензола и ТГФ в суммарную энергию адсорбции становится более заметным, так как при $\varphi > 80$ об. % изменяется структура адсорбционного слоя вследствие сокращения доли *n*-гептана, и молекулам бензола проще контактировать с более активными центрами поверхности сорбента.

В табл. 3 сопоставлены значения констант Генри уравнения изотермы адсорбции ароматических соединений из растворов на нанопористом уг-

Таблица 3. Значения K_H (мм³/м²) при адсорбции ароматических соединений из растворов на углеродном сорбенте СЛД и кремнеземе Силохром С80 [28]

Вещество	<i>n</i> -Гептан	ТГФ	Ацетонитрил	<i>n</i> -Гептан [28]
Бензол	6.4	3.2	8.7	5
Этилбензол	7.1	3.5	11.2	7
Анизол	18.7	7.1	13	15
Бензальдегид	84	16.2	26	130
Фенол	117	3.5	22	800

леродном сорбенте СЛД и кремнеземе – силохроме С80 [28]. В качестве растворителей служили *n*-гептан, ТГФ, АН. Анализ приведенных в табл. 3 значений показывает, что полярные кислородсодержащие ароматические соединения адсорбируются с наибольшей энергией из растворов в *n*-гептане. Это свидетельствует о том, что на поверхности углеродного сорбента имеются активные группы, которые способствуют проявлению специфического взаимодействия между молекулами анизола, бензальдегида и фенола с этими группами, соответственно. Значительную конкурирующую способность при адсорбции молекул ароматических соединений на сорбенте СЛД проявляют молекулы ТГФ. Молекулы АН, характеризующиеся большим дипольным моментом ($\mu = 3.41D$) [27] в меньшей степени снижают адсорбционную способность сорбента СЛД по отношению к растворенным ароматическим соединениям, нежели это проявляют молекулы менее полярного растворителя ТГФ ($\mu = 1.73D$) [27].

Следует отметить, что последовательность возрастания значений констант Генри при адсорбции ароматических соединений на поверхности сорбента СЛД близка к последовательности при адсорбции этих же соединений из того же самого растворителя на поверхности гидроксильированного кремнезема – силохрома С80 (см. табл. 3).

Для описания концентрационных зависимостей удерживания ароматических углеводородов в хроматографической колонке, упакованной сорбентом СЛД, применено уравнение (10). При этом для нахождения значений m , n и Z уравнение (10) преобразовано в систему линейных уравнений следующего вида:

$$\left. \begin{aligned} a_i &= b_i X + c_i Y + Z \\ a_j &= b_j X + c_j Y + Z \\ a_k &= b_k X + c_k Y + Z \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

где a_i , a_j и a_k представляют рассчитанные из экспериментальных времен удерживания значения логарифмов коэффициентов распределения, $a_i =$

Таблица 4. Значения коэффициентов (11) при адсорбции алкилбензолов из бинарных растворов на углеродном сорбенте СЛД

Углеводород	Ацетонитрил–вода			ТГФ– <i>n</i> -гептан		
	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>Z</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>-Z</i>
Бензол	2.4	1.7	0.053	2.4	0.83	0.067
Толуол	2.5	1.6	0.084	2.6	0.71	0.061
Этилбензол	2.4	1.6	0.177	2.8	0.91	0.207

$= \lg K_{p_i}$, $a_j = \lg K_{p_j}$, $a_k = \lg K_{p_k}$, при соответствующих мольных долях компонентов В и С в подвижной фазе. Следовательно, $b_i = \lg x_i$, $b_j = \lg x_j$, $b_k = \lg x_k$ и $c_i = \lg c_i$, $c_j = \lg c_j$, $c_k = \lg c_k$. Тогда $X = m$, $Y = n$, а $Z = \lg(KK_s)$ в предположении, что K_s постоянно для интервала изменения мольной доли в пределах $0.3 < x_1 < 0.8$.

В табл. 4 представлены результаты решения системы линейных уравнений (11) для стехиометрических коэффициентов m и n уравнения квазихимической обратимой реакции (1).

Рис. 3 и 4 демонстрируют применение уравнения (10) для описания зависимости концентрационных зависимостей логарифма коэффициента распределения бензола, толуола и этилбензола между адсорбционной и объемной фазами от биннома $[m \ln x_1 + n \ln(1 - x_1)]$, характеризующего состав бинарного элюента. Найденные для изученных систем значения m и n свидетельствуют о том, что при адсорбции бензола, толуола и этилбензола из водно-ацетонитрильных растворов две молекулы алкилбензола вытесняют из адсорбционного рас-

творя приблизительно пять молекул АН и три молекулы воды. Для хроматографических систем, содержащих в качестве подвижных фаз смеси ТГФ и *n*-гептана, две молекулы алкилбензола вытесняют с поверхности углеродного сорбента пять–шесть молекул ТГФ и одну–две молекулы *n*-гептана.

Сопоставление найденных значений m показывает, что для изученных алкилбензолов и двух подвижных фаз этот параметр практически одинаков и приблизительно равен 2.5. Это значение параметра m указывает на вертикальную ориентацию адсорбированных молекул АН и ТГФ в адсорбционном слое.

Значения параметра n для алкилбензолов при использовании в качестве подвижной фазы смеси АН и воды примерно в два раза больше соответствующих значений этого параметра при использовании в качестве подвижной фазы смеси ТГФ и *n*-гептана.

Значения параметра Z для алкилбензолов положительны в случае подвижной фазы АН–вода и отрицательны в случае подвижной фазы ТГФ–*n*-гептан. Это сопоставление также свидетельствует о том, что адсорбция алкилбензолов на углеродном сорбенте СЛД из смесей АН и воды характеризуется большей суммарной энергией, чем из смесей ТГФ и *n*-гептана. Адсорбционный слой, образующийся на поверхности углеродного адсорбента СЛД при использовании обеих подвижных фаз, состоит из молекул обоих компонентов соответствующей подвижной фазы практически во всем интервале концентраций $0 < x_1 < 1$.

Однако, сопоставляя значения параметров удерживания не следует забывать, что при выводе (10) был сделан целый ряд допущений, а также точ-

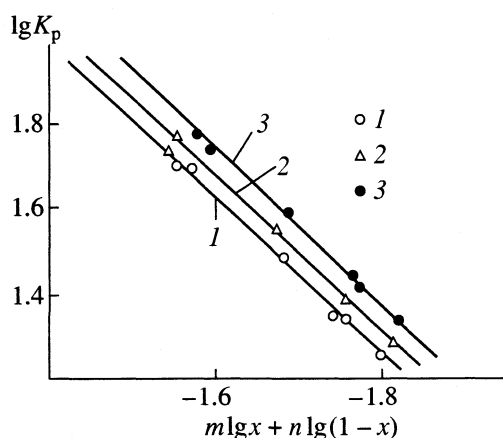


Рис. 3. Применение (10) к описанию зависимости коэффициентов распределения бензола (1), толуола (2) и этилбензола (3) от состава подвижной фазы, содержащей растворы АН в воде.

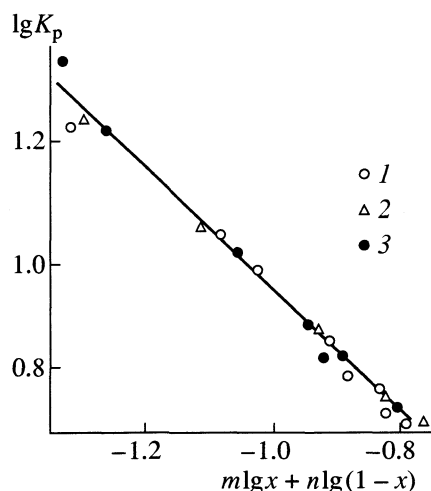


Рис. 4. Применение (10) к описанию зависимости коэффициентов распределения бензола (1), толуола (2) и этилбензола (3) от состава подвижной фазы, содержащей растворы ТГФ в *n*-гептане.

ность экспериментальных величин не всегда достаточна для количественной оценки полученных параметров. Поэтому данные, приведенные в табл. 4, могут служить лишь для выявления тенденции в изменении величин параметров удерживания и их приближенной полуколичественной оценки.

Таким образом, полученные значения параметров удерживания алкилбензолов свидетельствуют о том, что основной вклад в суммарную энергию взаимодействия молекул растворенного вещества с углеродным сорбентом СЛД оказывают неспецифические (дисперсионные) взаимодействия. С ростом молекулярной массы алкилбензола возрастает значение константы Генри и, соответственно, коэффициента распределения, как для систем, содержащих АН и воду, так и для систем, содержащих ТГФ и *n*-гептан.

Получены криволинейные зависимости констант Генри алкилбензолов на углеродном сорбенте СЛД от содержания АН в воде и ТГФ в *n*-гептане, характеризующиеся наличием экстремумов. Сопоставление вычисленных значений констант Генри показывает, что селективность в большей степени проявляется при использовании сильно полярных гидрофильных бинарных растворителей типа АН–вода.

Предложенное уравнение изотермы адсорбции в виде квазихимической реакции удовлетворительно описывает концентрационную зависимость удерживания алкилбензолов углеродным сорбентом СЛД от состава бинарного элюента.

Авторы выражают благодарность проф. В.А. Даванкову, проф. Ю.С. Никитину, проф. А.М. Суоффи и проф. Л.Р. Снайдеру за обсуждение представленных в статье результатов и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 2470.
2. Kiselev A.V., Nikitin Yu.S., Frolov I.I., Yashin Ya.I. // J. Chromatogr. 1974. V. 91. P. 187.
3. Chuduk N.A., Eltekov Yu.A., Kiselev A.V. // J. Interface Colloid. Sci. 1984. V. 11. P. 691.
4. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
5. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 270 с.
6. Horvath Cs., Melander W., Molnar I. // J. Chromatogr. 1978. V. 125. P. 139.
7. Riedo F., Kovats E. // Ibid. 1982. V. 239. P. 1.
8. Klatte S.J., Beck T.L. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 5727.
9. Sanagi M.M., Ahmad U.K. // J. Chromatogr. 1996. V. A724. P. 1.
10. Vailaya A., Horvath Cs. // J. Phys. Chem. 1997. V. B101. P. 5875.
11. Vailaya A., Horvath Cs. // J. Chromatogr. A. 1998. V. 829. P. 1.
12. Horvath Cs. High Performen Liquid Chromatography. Advances and Perspective. N.Y.: Acad. Press, 1980. 374 p.
13. Эльтекова Н.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 1862.
14. Elteкова N.A., Eltekov Yu.A. // Carbon. 1993. V. 31. P. 957.
15. Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 1836.
16. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 1075.
17. Гишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. М.: Мир, 1991. 375 p.
18. Scott R.P.W., Simpson C.F. // Faraday Symp. of Chem. Soc. 1980. V. 15. P. 69.
19. Moskel H.J., Freyholdt T. // Chromatographia. 1983. V. 17. P. 213.
20. Knox G.H., Kalisz R. // J. Chromatogr. 1985. V. 349. P. 211.
21. Казакевич Ю.В., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 2274.
22. Jinno K. // Chromatographia. 1994. V. 28. P. 314.
23. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 1884.
24. Эльтекова Н.А. // Там же. 1992. Т. 66. С. 552.
25. Elteкова N.A. // Chromatographia. 1992. V. 34. P. 173.
26. Go H., Sudo Y., Hosoya K. et al. // Anal. Chem. 1998. V. 70. P. 4086.
27. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа. 1971. 416 с.
28. Elteкова N.A., Eltekov Yu.A. // AST. 1988. V. 5. P. 1.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ,
ДИСПЕРГИРОВАННОГО В ПОРАХ СИЛИКАГЕЛЯ**

© 2003 г. Л. Г. Гордеева*, И. С. Глазнев**, В. В. Малахов*, Ю. И. Аристов*

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г. К. Борескова, Новосибирск

**Новосибирский государственный университет

E-mail: gordeeva@catalysis.nsk.su

Поступила в редакцию 12.11.2002 г.

Методами дифференцирующего растворения и рентгенофазового анализа изучен фазовый состав композитных сорбентов “хлорид кальция в порах мезопористого силикагеля” с различным содержанием соли. Их сорбционное равновесие с парами воды изучено термогравиметрическим методом в интервале температур от 20 до 200°C при давлении паров 10–50 мбар. Показано, что вследствие взаимодействия хлорида кальция с поверхностью силикагеля соль в порах образует две фазы – объемную кристаллическую и поверхностную рентгеноаморфную. Отмечено, что соотношение этих фаз зависит от содержания соли в композите, при увеличении концентрации соли доля кристаллической фазы растет. Установлено, что сорбционное равновесие композитных сорбентов с парами воды зависит от соотношения кристаллической и рентгеноаморфной фаз. Показано, что в сорбентах с высоким содержанием соли, которая находится преимущественно в кристаллической фазе, при сорбции паров происходит образование в порах двухводного кристаллогидрата соли по реакции $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, величина сорбции при этом изменяется скачкообразно; в сорбентах с низким содержанием соли, которая находится в рентгеноаморфном состоянии, состав конденсированной фазы в порах изменяется непрерывно, что является типичным для растворов солей или кристаллогидратов с вакансионной структурой.

Хорошо известно, что свойства композитных систем могут существенно отличаться от индивидуальных свойств компонентов. При изучении ультрадисперсных композитных систем необходимо учитывать, что изменение свойств компонентов может происходить как за счет диспергирования компонентов до наноразмеров (так называемый “размерный эффект”), так и вследствие физико-химического взаимодействия между компонентами [1, 2]. Показано, что диспергирование неорганических солей (сульфатов, хлоридов и бромидов щелочных и щелочноземельных металлов) путем их заключения в поры матриц (мезо- и микропористый силикагели, γ -оксид алюминия, пористые углеродные материалы и т.д.) может приводить к изменению их сорбционного равновесия с парами воды [3–6].

Ранее установлено, что при содержании галогенидов более 20 мас. % основное влияние на структуру и сорбционные свойства композитов “соль в пористой матрице” оказывает степень диспергирования соли, которая, в свою очередь, определяется пористой структурой матрицы [3, 7–9], т.е. проявляется “размерный эффект”. Действительно, при диспергировании в порах со средним диаметром $d_{\text{п}} \approx 15$ нм и более в порах образуется кристаллическая фаза соли. Вода поглощается в основном солью, а не матрицей, происходит образование кристаллогидратов соли. При этом в системе при-

сутствуют три фазы (безводная соль, ее кристаллогидрат и газовая фаза) и два компонента (соль и вода). В соответствии с правилом фаз Гиббса число степеней свободы равновесной системы $\nu = k + 2 - f$, где k – число компонентов системы, а f – число фаз, равняется 1, т.е. такая система является моновариантной. При дальнейшей сорбции в порах образуется раствор соли, состав которого в процессе сорбции изменяется непрерывно [3, 6–8]. Так как при этом число фаз $f = 2$ (раствор соли и газ), то $\nu = 2$, т.е. система становится дивариантной.

При уменьшении размера пор матрицы до 6–8 нм соль образует в порах рентгеноаморфную фазу (размер зоны когерентного рассеяния $d_{\text{кр}} < 5$ нм). В процессе сорбции паров состав таких систем изменяется непрерывно во всем интервале сорбции, что является типичным для растворов солей или кристаллогидратов с вакансионной структурой [10, 11]. Оказалось, что при содержании галогенида более 20 мас. % влияние химической природы матрицы и взаимодействия между ее поверхностью и введенной солью носит вторичный характер. Так, близкие изобары сорбции получены для хлорида кальция и бромида лития, диспергированных в порах оксида алюминия и угля Сибунит, которые сильно различаются по химической природе поверхности, но близки по пористой структуре [8]. Композиты “галогенид щелочного

(щелочноземельного) металла в силикагеле” с содержанием соли менее 20 мас. % ранее не изучали.

Вместе с тем, изучение свойств сульфатов металлов (Na, Mg и Cu), диспергированных в мезопорах силикагеля КСК (средний диаметр пор 15 нм), показало, что структура и сорбционные свойства композитов с большим и малым содержанием соли могут существенно отличаться [12]. При содержании соли менее 10–25% (в зависимости от сульфата) она образует рентгеноаморфную фазу, состав которой непрерывно изменяется в процессе сорбции паров. При большем содержании сульфатов они, как и галогениды, стабилизируются в кристаллической форме. Причиной этого различия, по-видимому, является взаимодействие (на стадии синтеза композита) между поверхностью силикагеля и раствором соли, влияющее на структуру и морфологию дисперсной соли [12].

В данной работе мы варьировали количество хлорида кальция, введенного из водного раствора в мезопоры силикагеля КСК, и исследовали влияние этого количества на фазовый состав, структуру и сорбционные свойства композита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матрицы-хозяина использовали силикагель марки КСК с удельной площадью поверхности $S_{уд} = 330 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом пор $V_{уд} = 1.0 \text{ см}^3/\text{г}$ и средним диаметром пор $d_{ср} = 15 \text{ нм}$. Содержание Ca в силикагеле составило 0.22 мас. %, Cl – 0.97 мас. %.

Синтез композитных материалов осуществляли методом импрегнирования силикагеля водным раствором хлорида кальция концентрации 10, 25 и 40 мас. % с последующей сушкой при 200°C [3]. Концентрацию соли в композитах определяли по изменению веса образца до и после импрегнирования. Были получены образцы следующего состава: $\text{CaCl}_2(10.7 \text{ мас. \%})/\text{SiO}_2$, $\text{CaCl}_2(23.3 \text{ мас. \%})/\text{SiO}_2$ и $\text{CaCl}_2(33.7 \text{ мас. \%})/\text{SiO}_2$. Для определения мольного отношения Cl/Ca в полученных образцах содержание кальция и хлора определяли методами атомной абсорбционной спектроскопии (ААС), меркуриметрического титрования, а также методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) на приборе VRA-20, используя в качестве образца сравнения механическую смесь 25 мас. % CaCl_2 и 75 мас. % SiO_2 . Ошибка количественного анализа на Cl и Ca равна 5 отн. %, ошибка определения мольного отношения Cl/Ca составляет 10%.

Химический фазовый анализ образцов проводили методом дифференцирующего растворения, который позволяет путем отдельного последовательного растворения различных фаз, входящих в состав образца, в различных растворителях проводить их химический анализ [13]. В отличие от метода рентгенофазового анализа данный ме-

тод позволяет регистрировать не только кристаллические, но и рентгеноаморфные фазы. Навеску образца помещали в проточный реактор стехиографа и проводили поочередное растворение фаз, входящих в его состав, меняя состав потока растворителя последовательно от H_2O к раствору HCl (0.1 М) и далее – к раствору HF (1 : 5). Из реактора образующийся раствор направляли непосредственно в детектор–анализатор (спектрометр ИСП АЭС) для определения концентрации кальция и кремния. Далее строили кинетические зависимости растворения этих элементов и проводили стехиографические расчеты для определения состава и содержания фаз в анализируемых образцах [14].

Фазовый состав полученных образцов изучали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре HZG-4C с графитовым монохроматором в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Размеры кристаллитов определяли по уширению их диффракционных пиков, относительное содержание фаз – по интегральной интенсивности пика при 14.6°, как единичному рефлексу без наложения, используя в качестве образца сравнения механическую смесь силикагеля и кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в количестве 85.9 и 14.1 мас. % соответственно.

Сорбционное равновесие полученных образцов с водяным паром изучали термогравиметрическим методом в интервале температур от 20 до 200°C при давлении паров $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10\text{--}50 \text{ мбар}$ на термовесах Rigaku Thermoflex. Навеску массой 15–20 мг помещали в изотермический поток воздуха (100 $\text{см}^3/\text{мин}$) с постоянным парциальным давлением паров воды и по изменению веса регистрировали равновесную сорбцию паров воды. Величину сорбции характеризовали количеством молей воды, сорбированных одним молем CaCl_2

$$N(p_{\text{H}_2\text{O}}, T) = (m(p_{\text{H}_2\text{O}}, T)/\mu_{\text{H}_2\text{O}})/(m_c/\mu_c),$$

где $m(p_{\text{H}_2\text{O}}, T)$ – равновесное количество воды, сорбированной образцом при температуре T и давлении пара $p_{\text{H}_2\text{O}}$, m_c – масса соли в образце, $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ и μ_c – молярные массы воды и соли соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химический фазовый анализ

Молярное отношение Cl/Ca по данным количественного химического анализа (таблица) во всех образцах с учетом ошибки определения элементов составляет 2.0 ± 0.2 . Химический фазовый анализ композитов, проведенный методом дифференцирующего растворения, показал, что ионы кальция в составе композита находятся в трех различных формах, одна из которых растворима

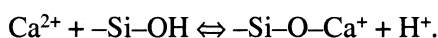
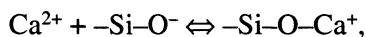
Состав синтезированных образцов по данным количественного химического анализа методами ААС и меркуриметрического титрования (I), а также РФС (II)

Образец	I			II		
	c_{Ca}	c_{Cl}	R	c_{Ca}	c_{Cl}	R
$CaCl_2(10.7 \text{ мас. \%})/SiO_2$	4.0	7.0	2.0	4.1	6.9	1.9
$CaCl_2(23.3 \text{ мас. \%})/SiO_2$	7.8	14.3	2.1	7.5	12.1	1.8
$CaCl_2(33.7 \text{ мас. \%})/SiO_2$	11.3	22.1	2.2	12.6	21.3	2.0

Обозначения: c_{Ca} и c_{Cl} – концентрации Ca и Cl соответственно, мас. %; R – молярное отношение Cl/Ca.

в воде, другая – в соляной кислоте и, наконец, третья растворяется только вместе с силикагелем в плавиковой кислоте. Количество кальция, растворимого в плавиковой кислоте, одинаково для всех образцов и совпадает с его содержанием как примеси в исходном силикагеле. Фазой, растворимой в воде, очевидно, является $CaCl_2$. В соляную кислоту, по нашему мнению, выходят катионы кальция, адсорбированные на поверхности силикагеля в виде поверхностных комплексов.

Известно, что на поверхности силикагеля в водных растворах электролитов образуется двойной электрический слой, и возможна специфическая адсорбция катионов металла на силинольных группах на поверхности силикагеля [15–17]



В процессе синтеза композита на стадии пропитки матрицы водным раствором $CaCl_2$ вследствие

протекания этих реакций образуются поверхностные комплексы $Si-O-Ca^+$. В процессе сушки композита протоны, перешедшие с поверхности силикагеля в раствор, удаляются из порового пространства в виде HCl . При дифференцирующем растворении композита в воде растворяется фаза $CaCl_2$, и, по-видимому, часть адсорбированных ионов кальция. Оставшиеся поверхностные комплексы распадаются в кислой среде в результате ионного обмена между адсорбированными катионами кальция и протонами из раствора.

Оказалось, что отношение количества кальция, растворимого в воде (“свободного”) и в соляной кислоте (“связанного”), зависит от общего содержания хлорида кальция в композите (рис. 1). При увеличении концентрации пропиточного раствора (или, соответственно, содержания соли в композите) доля кальция, входящего в состав растворимой в воде фазы, увеличивается. Так, в образцах $CaCl_2(10.7\%)/SiO_2$ и $CaCl_2(33.7\%)/SiO_2$ соотношение “связанного” и “свободного” кальция составляет 0.25 и 0.07 соответственно. Следует отметить, что связывание 20% ионов Ca^{2+} с поверхностью силикагеля в виде комплексов $-Si-O-Ca^+ \dots Cl^-$, и следовательно удаление 10% Cl^- в виде HCl из состава композита приводит к тому, что стехиометрическое соотношение Cl/Ca в композите уменьшается до 1.8, что находится в пределах ошибки экспериментального определения элементного состава образцов (2 ± 0.2).

Рентгенофазовый анализ

Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов в атмосфере воздуха с относительной влажностью от 0.2 до 0.3 приведены на рис. 2. На рентгенограммах образцов $CaCl_2(33.7\%)/SiO_2$ и $CaCl_2(23.3\%)/SiO_2$ присутствуют пики, соответствующие двухводному кристаллогидрату $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. Размер кристаллитов составляет 14–16 нм, что соответствует диаметру пор силикагеля (15 нм).

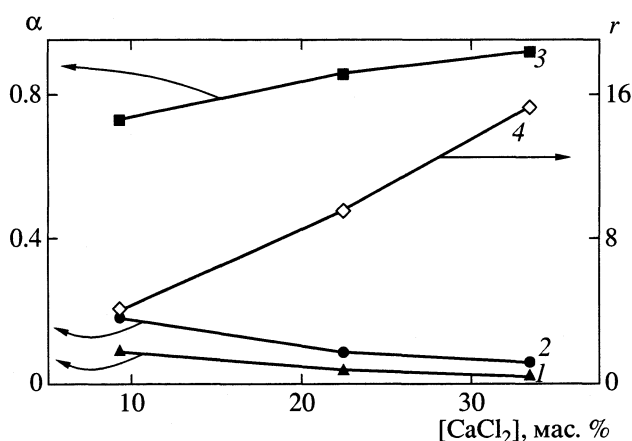


Рис. 1. Доля (α) различных форм кальция (входящего как примесь в состав исходного SiO_2 – 1, адсорбированного на поверхности SiO_2 – 2, входящего в состав фазы $CaCl_2$ – 3, а также отношение (r) количества кальция в составе $CaCl_2$ и адсорбированного на поверхности SiO_2 – 4). Все величины представлены в зависимости от количества хлорида кальция в композите (мас. %).

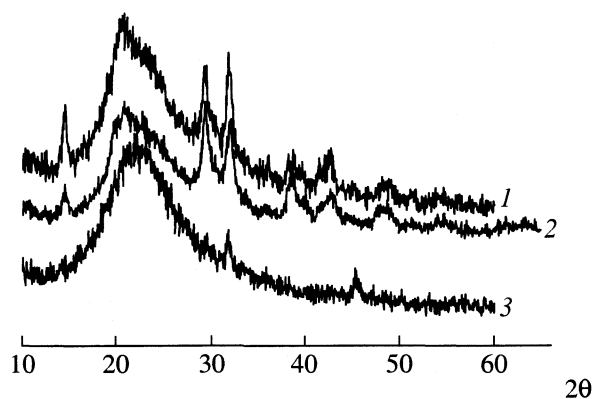


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $CaCl_2(33.7\%)/SiO_2$ (1), $CaCl_2(23.3\%)/SiO_2$ (2) и $CaCl_2(10.7\%)/SiO_2$ (3).

На рентгенограмме образца с $\text{CaCl}_2(10.7\%)/\text{SiO}_2$ пики практически отсутствуют, что свидетельствует о присутствии соли в порах в рентгеноаморфном состоянии. По интегральным интенсивностям пиков проведена оценка количества кристаллической фазы $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в композитах. Содержание дигидрата в образцах $\text{CaCl}_2(33.7\%)/\text{SiO}_2$ и $\text{CaCl}_2(23.3\%)/\text{SiO}_2$ составило 37 и 17%, или в пересчете на безводную соль CaCl_2 – 28 и 13% соответственно. Это меньше общего содержания соли в образцах, т.е. CaCl_2 при диспергировании в порах КСК образует две фазы – кристаллическую и аморфную. При уменьшении содержания соли доля аморфной фазы увеличивается. При концентрации CaCl_2 менее 10 мас. % вся соль находится в аморфном состоянии.

Явление стабилизации разупорядоченной поверхностной фазы соли в композиционных системах $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{AgCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и AgCl/SiO_2 , синтезированных методом твердофазного спекания, известно и связано с поверхностным взаимодействием между основным и модифицирующим компонентом [18–20]. Механизмом этого взаимодействия может быть хемосорбция катионов металла на поверхности оксидов, обусловленная кулоновским взаимодействием между поверхностными ионами кислорода и металла, приводящая к обогащению поверхности раздела между солью и оксидом катионами металла, а приповерхностного слоя соли – катионными вакансиями. Возможно также, что межфазный контакт осуществляется путем подгонки плотноупакованных плоскостей компонентов, но в результате несоответствия их решеток в приконтактных областях накапливаются упругие напряжения, вызывающие образование дислокаций и межзеренных границ [21, 22]. Это приводит к возникновению поверхностных областей соли, обладающих повышенной дефектностью. На основе термодинамического анализа композитных систем $\text{MX}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} - \text{Cl}, \text{I}, \text{NO}_3$) показано, что если энергия адгезии между поверхностями соли и оксида больше поверхностной энергии соли, то спекание композита сопровождается диспергированием ионной соли вследствие его твердофазного растекания по поверхности оксида [23].

В настоящей работе синтез композитов проводили в более мягких условиях – при сушке влажного композита температура не превышала 200°C . В этих условиях твердофазное поверхностное взаимодействие проявляется в меньшей степени [18]. Однако, следует иметь в виду, что в исследуемых композитах помимо взаимодействия между твердыми фазами CaCl_2 и силикагеля в безводных образцах протекает взаимодействие между поверхностью силикагеля и раствором CaCl_2 в процессе синтеза композита, приводящее к образованию двойного электрического слоя и комплексов $\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}^{2+}$ на поверхности силикагеля. Обогащение приповерхностных

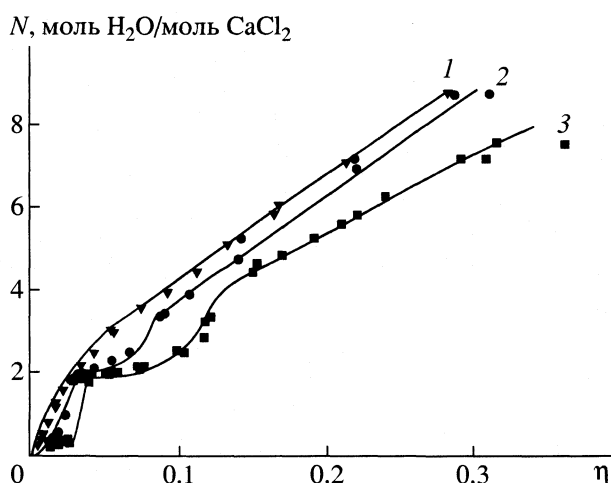


Рис. 3. Изотермы сорбции паров системами $\text{CaCl}_2(10.7\%)/\text{SiO}_2$ (1), $\text{CaCl}_2(23.3\%)/\text{SiO}_2$ (2) и $\text{CaCl}_2(33.7\%)/\text{SiO}_2$ (3).

областей раствора CaCl_2 в порах катионами кальция может влиять на процессы зародышеобразования и роста кристаллов CaCl_2 в процессе сушки композита, влияя на структуру и морфологию соли в порах безводного композита. Так, наличие двойного электрического слоя может способствовать формированию фазы соли в виде тонкой разупорядоченной пленки на поверхности силикагеля. Поверхностные комплексы могут служить центрами зародышеобразования в процессе сушки композита, приводя к формированию соли в виде кластеров атомных размеров на поверхности силикагеля.

Сорбционное равновесие с парами воды

Данные сорбционного равновесия образцов $\text{CaCl}_2(10.7\%)/\text{SiO}_2$ и $\text{CaCl}_2(23.3\%)/\text{SiO}_2$ с парами воды представлены на рис. 3 в виде зависимости величины сорбции N от относительной влажности $\eta = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_0$, где p_0 – давление насыщенных паров воды. Для сравнения там же приведены данные для образца $\text{CaCl}_2(33.7\%)/\text{SiO}_2$, полученные ранее [3]. Сорбционное равновесие образцов, отличающихся концентрацией введенной соли, носит различный характер. На кривой сорбции образца $\text{CaCl}_2(33.7\%)/\text{SiO}_2$ хорошо заметно плато при $N = 2$, свидетельствующее об образовании стабильного в интервале относительной влажности $\eta = 0.03-0.08$ кристаллического дигидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При уменьшении $\eta < 0.03$ происходит разложение кристаллогидрата до безводной соли. Такая система состоит из трех фаз (CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и пары) и согласно правилу фаз Гиббса является моновариантной. На изотерме образца $\text{CaCl}_2(23.3\%)/\text{SiO}_2$ плато становится менее выраженным, и совсем

исчезает на изотерме образца $\text{CaCl}_2(10.7\%)/\text{SiO}_2$. В этом образце конденсированная фаза $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ непрерывно меняет свой состав, что является типичным для растворов солей или кристаллогидратов с вакансионной структурой [10]. Система состоит из двух фаз ($\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и пары) и ее вариантность равна 2. Аналогичное поведение было обнаружено нами ранее для композитов “соль в матрице с диаметром пор менее 6–8 нм”, в которых соль находится в ультрадисперсном состоянии [6–8]. Изменение характера сорбционного равновесия хлорида кальция в порах силикагеля КСК при уменьшении содержания соли в образце согласуется с результатами, полученными для дисперсных сульфатов металлов в порах КСК [12]. Такое изменение, по-видимому, связано со взаимодействием хлорида кальция (или его водного раствора) с поверхностью силикагеля. В результате этого взаимодействия часть соли в порах образует кристаллическую фазу, а часть – поверхностную аморфную. Обе фазы участвуют в процессе сорбции паров, но их сорбционное равновесие носит различный характер. При изменении содержания соли в композите соотношение кристаллической и аморфной фаз изменяется, изменяется и сорбционное равновесие композита. В образце $\text{CaCl}_2(33.7\%)/\text{SiO}_2$, в котором соль находится преимущественно в кристаллическом состоянии, при сорбции паров образуется кристаллический дигидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и система является моновариантной. При сорбции паров поверхностной аморфной фазой (образец $\text{CaCl}_2(10.7\%)/\text{SiO}_2$) ее состав может меняться непрерывно, вариантность такой системы равна 2. Сорбционное равновесие образца $\text{CaCl}_2(23.3\%)/\text{SiO}_2$ носит промежуточный характер.

Таким образом, при введении CaCl_2 в поры силикагеля КСК методом пропитки из водного раствора дисперсная соль образует в порах две фазы – объемную кристаллическую и поверхностную аморфную, которые формируются вследствие взаимодействия между поверхностью силикагеля и солью (или ее водным раствором). Соотношение кристаллической и аморфной фаз зависит от общего содержания соли в композите. При уменьшении концентрации соли доля кристаллической фазы уменьшается. Сорбционные свойства композита зависят от соотношения кристаллической и аморфной фаз. При сорбции паров воды образцом с высокой концентрацией соли, находящейся преимущественно в кристаллическом состоянии, происходит образование кристаллического дигидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вариантность такой системы равна 1. В образце с низким содержанием соли, находящейся в аморфном состоянии, состав кон-

денсированной фазы изменяется непрерывно, система является дивариантной.

Авторы выражают благодарность Министерству образования Российской Федерации (программа “Университеты России”, грант УР.05.01.028) и Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32304) за частичную финансовую поддержку работы, а также Т.А. Кригер за измерения, выполненные методом РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nedeljkovic J.M. // Materials Science Forum. 2000. V. 352. P. 79.
2. Schoonman J. // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 5.
3. Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia G. // React. Kinet. Cat. Lett. 1996. V. 59. P. 325.
4. Аристов Ю.И., Токарев М.М., Ду Марко Г. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 253.
5. Гордеева Л.Г., Рестучча Д., Каччиола Г., Аристов Ю.И. // Там же. 1998. Т. 72. С. 1236.
6. Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia G. // React. Kinet. Cat. Lett. 1996. V. 59. P. 335.
7. Гордеева Л.Г., Рестучча Д., Токарев М.М. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 2211.
8. Гордеева Л.Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1998.
9. Gordeeva L.G., Restuccia G., Freni A., Aristov Yu.I. // Fuel Proces. Techn. 2002. V. 79. P. 225.
10. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Calcium T. B–L. 2. / Hauptredakteur E.H. Werich Pietsch. Verlag Chemie GmbH, 1957.
11. Mutin J.C., Watelle G., Dusausoy Y. // J. Solid State Chem. 1979. V. 27. P. 407.
12. Гордеева Л.Г., Глазнев И.С., Аристов Ю.И. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. С. 1930.
13. Malakhov V.V. // J. Molecular Catalysis A. 2000. V. 158. P. 143.
14. Малахов В.В., Власов А.А. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 4. С. 503.
15. Carrol B., Freeman E. // J. Phys. Chem. 1953. V. 58. P. 335.
16. Tadros Th.F., Lyklema J. // J. Electroanal. Chem. 1969. V. 22. P. 1.
17. Kosmulski M. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1994. V. 98. S. 1062.
18. Maier J. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. № 3. P. 309.
19. Jow T., Wagner J.B. // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. № 11. P. 1963.
20. Уваров Н.Ф., Пономарева В.Г. // Докл. АН. 1996. Т. 351. С. 358.
21. Dudney N.J. // Solid State Ionics. 1988. V. 28–30. P. 1065.
22. Dudney N.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 70. P. 65.
23. Уваров Н.Ф. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. С. 970.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12

ПОДВИЖНОСТЬ ФЛЮИДА В ЩЕЛЕВИДНОЙ МИКРОПОРЕ:
МОДЕЛЬ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА
И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2003 г. М. А. Мазо*, А. Б. Рабинович**, Ю. К. Товбин**

*Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

**Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 19.12.2002 г.

Подвижность леннард-джонсовских частиц в узкой щелевидной поре, рассчитанная двумя методами: молекулярной динамики и в рамках модели решеточного газа, сопоставлена в широкой области температур и энергий взаимодействия частиц со стенками поры. Для плотных флюидов получено, что оба метода обеспечивают одинаковые изменения концентрационных профилей и дают согласующиеся динамические зависимости межслоевых перераспределений частиц в сильных неоднородных адсорбционных полях. Обсуждены условия, при которых оба метода дают количественное согласие, и причины расхождений. Получено удовлетворительное согласие для температурных зависимостей коэффициентов самодиффузии вдоль оси поры.

Адсорбенты и катализаторы, как правило, представляют собой пористые тела [1–5]. Все процессы, протекающие в них, определяются транспортом молекул. Потенциал стенок оказывает сильное влияние на агрегатное состояние молекул и соответственно на механизм их транспорта: все транспортные характеристики адсорбата в узких порах иные, чем в паровой и жидкой фазах. Под узкими понимаются такие поры, в которых потенциал стенок изменяет фазовые диаграммы по сравнению с объемной фазой. К ним относятся поры шириной до 7–10 нм [6, 7], этот верхний размер соответствует неполярным газам, для полярных молекул он больше.

В последнее время в рамках модели решеточного газа (МРГ) [8, 9] удалось существенно продвинуться в задачах описания процессов переноса молекул в узких порах. С ее помощью проанализированы фазовые диаграммы адсорбатов сферической формы в щелевидных и цилиндрических порах [6, 10, 11], а также начаты исследования динамических характеристик (коэффициентов самодиффузии, сдвиговой вязкости и теплопроводности) адсорбата в узких порах [12–14]. МРГ дает очень близкое количественное согласие с фазовыми диаграммами [15, 16] и удовлетворительно согласуется с расчетами коэффициентов самодиффузии в цилиндрических порах и коэффициента сдвиговой вязкости в щелевидных порах [12, 17]. Однако, сравнения носят эпизодический характер, поэтому область применимости МРГ для описания динамических характеристик адсорбата в порис-

тых системах, так же как в точность получаемых результатов, остаются не до конца выясненными.

Целью данной работы является систематическое сопоставление результатов МРГ и молекулярно динамических (МД) расчетов. Эта задача чрезвычайно актуальна в силу больших временных затрат необходимых для реализации МД-исследований (до 10^5 раз по сравнению с аналогичными расчетами в МРГ). Кроме того, несмотря на исследования численными методами [18], именно с помощью МРГ удалось выявить и объяснить многокупольный характер фазовых диаграмм в узкопористых системах [19]. В то же время приближенный способ расчета на основе квазихимического приближения (КХП) в МРГ требует контроля точности, особенно вблизи критических областей (поэтому был сформулирован принцип комбинированного использования КХП и точных методов [20]).

В данной работе сопоставлены профили распределений и характеристики подвижности адсорбата в щелевидной поре для широкой температурной области и различных энергий взаимодействий флюид–стенка. В неоднородной системе, какой является флюид в полях адсорбционного потенциала стенок пор, результирующий поток теплового движения молекул в некотором направлении можно выразить через локальный коэффициент самодиффузии и через среднее значение коэффициента самодиффузии по сечению поры D^* [9, 21, 22]. Отметим, что коэффициент самодиффузии D^* [1–5] является наиболее важной динамической характеристикой адсорбата. В настоящее время ко-

эффиценты самодиффузии адсорбата D^* относительно надежно рассчитывают методом МД и полученные результаты качественно согласуются с коэффициентами самодиффузии, экспериментально измеренными методом ЯМР [23–25].

Модель решеточного газа. В модели решеточного газа объем поры (V) условно делят на ячейки (узлы) размером порядка объема частицы $v_0 = \lambda^3$, где λ – постоянная решетки. Таким образом, $V = Nv_0$, где N – число ячеек системы. Каждая ячейка имеет z соседей. Предполагается, что частица способна двигаться внутри ячейки [26]. Это позволяет, с одной стороны, сохранить весь формальный аппарат модели решеточного газа, а с другой стороны, использовать удобные аппроксимации во всем диапазоне плотностей, включая область разреженных газов. Ячейка считается занятой, если центр массы молекулы находится внутри ячейки, и свободной, если он находится вне ее. Состояние занятости ячейки с номером f , $1 \leq f \leq N$, задается индексом i : если в ней находится молекула А, то $i = A$, если ячейка вакантна, то $i = v$.

Обычно концентрацию $c = N_m/V$ выражают в виде числа молекул N_m в единице объема (например, в 1 см^3). В модели решеточного газа концентрация флюида характеризуется величиной $\theta = N_m/N_{\text{ден}}$, которая представляет собой отношение числа частиц в некотором рассматриваемом объеме к числу плотно упакованных частиц $N_{\text{ден}} \equiv N$ в том же объеме. Тогда $\theta = cv_0$. Локальную плотность частиц i внутри поры в узле под номером f будем обозначать символом θ_f^i , θ_f^A характеризует локальную долю занятых узлов, а θ_f^v – локальную долю свободных узлов ($\theta_f^A + \theta_f^v = 1$, $\theta_f^A \equiv \theta_f$).

Каждая ячейка f характеризуется своей энергией взаимодействия молекул со стенками и соответственно своей константой Генри. По этому параметру все узлы решетки можно подразделить на группы с одинаковыми свойствами. Число таких групп обозначим через t . Если стенки щелевидной поры однородны, то все узлы одного слоя эквивалентны, поэтому номер слоя f совпадает с номером узла, который в нем находится. При четном числе монослоев $t = H/2$, а при нечетном – $t = (H + 1)/2$. Локальная константа Генри $a_f = \beta F/F_0 \exp(\beta Q_f)$, где $\beta = (k_B T)^{-1}$, F и F_0 – суммы по состояниям частиц в решеточной системе и вне ее (в газовой фазе) соответственно, Q_f – энергия связи молекулы в слое f со стенками поры, причем $Q_f = u(f) + u(H - f + 1)$, $1 \leq f \leq t$, а потенциал взаимодействия молекулы со стенкой поры: $u(f) = \epsilon_a/f^3$ – соответствует притягивающей ветви потенциала Ми (3–9) [27], ϵ_a – энергетический параметр потенциала стенки поры. Ограничимся взаимодействиями ближайших соседних молекул и обозначим через ϵ_{ij} энергию взаимодействия час-

тиц i и j ($j = A$ или v): $\epsilon_{AA} \equiv \epsilon$, $\epsilon_{iv} = 0$ (взаимодействия частицы А с вакансией отсутствуют).

Макроскопическая плотность флюида θ в щелевидной поре описывается выражением $\theta = \sum_{f=1}^t F_f \theta_f$, где F_f – доля узлов, относящихся к слою f , $\sum_{f=1}^t F_f = 1$.

Локальные заполнения узлов f связаны с внешним давлением p вне поры, при учете взаимодействия только ближайших соседей на неоднородной решетке выражениями [9, 28]

$$a_f p (1 - \theta_f) = \theta_f \prod_{g \in z_f} (1 + x_{fg} t_{fg}),$$

$$x_{fg} = \exp(-\beta \epsilon) - 1, \quad (1)$$

$$t_{fg} = 2\theta_g / [\delta_{fg} + b_{fg}], \quad \delta_{fg} = 1 + x_{fg}(1 - \theta_f - \theta_g),$$

$$b_{fg} = \{[\delta_{fg}]^2 + 4x_{fg}\theta_f\theta_g\}^{1/2}.$$

Индекс g “пробегают” ряд значений, отвечающий всем соседним ячейкам z_f вокруг центральной ячейки в слое f , функция $t_{fg}^{AA} \equiv t_{fg} = \theta_{fg}^{AA} / \theta$ – это условная вероятность нахождения молекулы А в узле g рядом с “центральной молекулой А в узле f ”. Взаимные распределения молекул описываются парными функциями распределения θ_{fg}^{ij} , которые определяют вероятность нахождения пары частиц ij в соседних ячейках f и g . Для них выполняются следующие нормировочные соотношения: $\theta_{fg}^{AA} + \theta_{fg}^{Av} = \theta_f$ и $\theta_{fg}^{vA} + \theta_{fg}^{vv} = \theta_f^v$. Равновесное распределение частиц θ_f находят, решая систему уравнений (1) итерационным способом.

Коэффициенты самодиффузии. В неоднородной системе результирующий поток теплового движения молекул в некотором направлении можно выразить через локальный коэффициент самодиффузии D_{fg}^* [9, 21, 22]

$$D_{fg}^* = z_{fg}^* \lambda^2 W_{fg} / \theta_f, \quad (2)$$

где z_{fg}^* – число возможных перескоков частицы, находящейся в ячейке f , в соседние ячейки слоя g , W_{fg} – скорость перескока молекул из ячейки f в свободную ячейку g . В случае перескоков в ближайшие соседние ячейки $W_{fg} = k_{fg} V_{fg}$, где

$$k_{fg} = F^* \exp(-\beta E_{fg}) / (\beta h F),$$

$$V_{fg} = \theta_{fg}^{Av} T_{fg}, \quad T_{fg} = \prod_{\xi \in z_f - 1} S_{f\xi}^A \prod_{\zeta \in z_g - 1} S_{g\zeta}^v, \quad (3)$$

k_{fg} – константа скорости перескока частицы из ячейки f в ближайшую свободную ячейку g в незаполненной решетке, F^* и F – статистические суммы состояний частиц в переходном и основ-

ном состояниях соответственно, E_{fg} – энергия активации перескока (для ячеек, находящихся вдали от стенки поры, $E_{fg} = 0$, а вблизи стенок, обладающих адсорбционным потенциалом, $E_{fg} \neq 0$), h – постоянная Планка. Связь между константами перескоков и локальными константами Генри дается выражениями

$$a_f k_{fg}^{Av} = a_g k_{gf}^{Av}.$$

Концентрационная зависимость скорости миграции молекулы заключена в сомножителе V_{fg} , который, в свою очередь, состоит из сомножителей θ_{fg}^{Av} (вероятность нахождения свободной соседней ячейки g рядом с частицей A в узле f) и T_{fg} (учет влияния взаимодействий между молекулами, находящимися вокруг центральной пары частиц Av на узлах fg , на энергию активированного комплекса). Входящий в T_{fg} сомножитель $S_{f\xi}^A = 1 + t_{f\xi} x^*$ относится к $(z - 1)$ ближайшим соседям ξ молекулы A в ячейке f , находящимися в основном состоянии (из числа соседей A исключается ячейка g). Аналогично сомножитель $S_{g\zeta}^v = 1 + t_{g\zeta}^{vA} y^*$ относится к $(z - 1)$ соседям свободной ячейки g . Здесь $x^* = \exp[\beta(\epsilon^* - \epsilon)] - 1$, $y^* = \exp(\beta\epsilon^*) - 1$, где ϵ^* – энергетический параметр взаимодействия частицы, находящейся в переходном состоянии, с соседней частицей, находящейся в основном состоянии.

Усредненной характеристикой теплового движения “меченых” молекул вдоль оси поры является коэффициент самодиффузии [9, 21, 22]

$$D^* = \lambda^2 \sum_{f=1}^t F_f \sum_{g=1}^t z_{fg} (W_{fg}/\theta_f) \frac{d\theta_f^*}{d\theta^*}, \quad (4)$$

где $d\theta_f^*/d\theta^* = d\theta_f/d\theta$. В выражении (4) учтены все возможные перескоки мигрирующей молекулы на соседние узлы различного типа. Усреднение выполнено по вкладам, вносимым в общий поток молекул как узлами, в которые переходит мигрирующая молекула (ячейка типа g), так и узлами, из которых она мигрирует (ячейка типа f). Эти величины подробно рассмотрены в [9, 21, 22].

Молекулярная модель поры и методика проведения МД-экспериментов. Рассматриваемая система представляется ячейкой в форме прямоугольного параллелепипеда с периодическими граничными условиями в латеральных направлениях X и Y (с периодами L_x и L_y соответственно) и двумя структурированными стенками, перпендикулярными оси Z и расположенными на заданном расстоянии d_{slit} друг от друга [29]. Стенки поры образованы частицами, связанными упругими силами с их кристаллографическими позициями. Все частицы флюида и стенок взаимодействуют друг с

другом с ограниченным потенциалом Леннарда-Джонса (12–6)

$$\tilde{U}_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} U_{\alpha\beta}(r) - U_{\alpha\beta}(R_{\alpha\beta}), & r \leq R_{\alpha\beta}, \\ 0, & r > R_{\alpha\beta}, \end{cases} \quad (5)$$

$$U_{\alpha\beta}(r) = 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right],$$

где α и β – тип взаимодействующих частиц (флюид или стенка), r – расстояние между ними, $\epsilon_{\alpha\beta}$ и $\sigma_{\alpha\beta}$ – параметры потенциала Леннарда-Джонса, $R_{\alpha\beta}$ – радиус взаимодействия. Для придания дополнительной жесткости стенкам на их внешних сторонах расположены экраны – плоскости, параллельные поверхности поры и ограничивающие движение частиц в соответствующих направлениях.

В рассмотренных нами системах массы частиц (m), их размер (σ) и энергетический потенциал взаимодействия флюид–флюид (ϵ_{ArAr}) не изменялись, поэтому в дальнейшем все физические величины выражаются через эти параметры (для определенности выбран атом аргона). Таким образом, расстояния измеряются в единицах σ , масса – в единицах массы m , энергия – в ϵ_{ArAr} (для атомов аргона имеем $\epsilon_{\text{ArAr}} = 119$ К [27]), время – в единицах $t_0 = \sigma(m/\epsilon_{\text{ArAr}})^{1/2}$ (что составляет для аргона 2.16 пс), а температура τ – в $\epsilon_{\text{ArAr}}/k_B$.

Каждая стенка поры состоит из двух параллельных плоскостей, образованных (1,1,1) сечением ГЦК-кристалла. В каждой плоскости 100 атомов, по 10 слоев в направлениях X и Y . Размеры расчетной ячейки вдоль поры были $L_x = 11$, $L_y = 9.523$, ширина поры $d_{\text{slit}} = 6.5$ (объем поры $V = d_z L_x L_y = 681.129 \sigma^3$). Рассматривались несколько случаев взаимодействия флюида с атомами стенки ϵ_{wAr} : $\epsilon_{\text{wAr}} = 1.0$ без притягивающей ветви потенциала (5) (при $R_{\text{wAr}} = 1.0$) и с различной глубиной потенциальной ямы с притяжением ($\epsilon_{\text{wAr}} = 1.0, 2.1, 5.16, 9.24$), при этом радиус обрезания $R_{\text{wAr}} = 2.5$. Для нашей модели взаимодействие Ar с углеродной стенкой соответствует $\epsilon_{\text{wAr}} = 5.16$, а взаимодействие $\epsilon_{\text{wAr}} = 2.1$ отвечает адсорбции Ar на силикагеле. Число частиц в рассматриваемых системах равно 500 (для всех вариантов ϵ_{wAr}) и 100, 200, 300, 400 (для $\epsilon_{\text{wAr}} = 5.16$). Проведенная проверка достоверности результатов МД-расчетов при всех температурах для $\epsilon_{\text{wAr}} = 5.16$ в данной ячейке показала, что увеличение L_x и L_y вдвое (т.е. объема ячейки в 4 раза) не повлияло ни на профиль плотности, ни на измеряемые динамические характеристики.

Уравнения движения интегрировали с временным шагом $\Delta t = 0.004$. Вначале каждую систему поддерживали при высокой температуре ($\tau \approx 3.0$ – 4.0) до тех пор, пока она не достигала равновесного состояния. Затем температуру последовательно

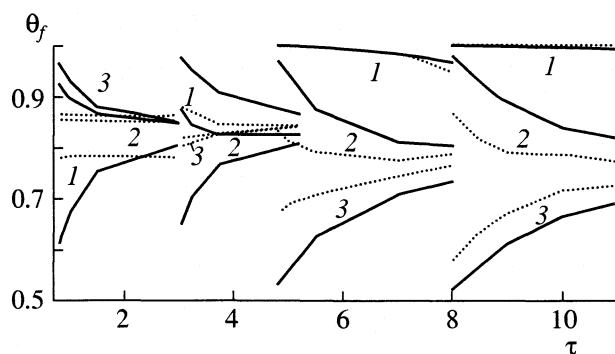


Рис. 1. Температурные зависимости локальных заполнений (θ_f) в щелевидной поре $H = 6.5\sigma$, $\theta = 0.833$, рассчитанные методом МД (точки) и в рамках МРГ (линии). Номер кривой соответствует номеру монослоя. Первая группа кривых отвечает $\tau = 0.715\text{--}3.02$; вторая – $\tau = 0.609\text{--}2.97$; третья – $\tau = 0.698\text{--}4.018$; четвертая – $\tau = 0.996\text{--}4.018$. (Группы кривых сдвинуты друг относительно друга, чтобы кривые не перекрывались.)

снижали с шагом $\Delta T = 0.1$ К и система релаксировала к равновесному состоянию на каждом таком шаге. Расчеты проводили на равновесном участке траектории протяженностью $250000\text{--}350000\Delta t$. Дополнительные детали МД-модели щелевидной поры и методика МД-расчетов, а также результаты ее применения даны в [29, 30].

Для сопоставления результатов МРГ и МД разработана специальная процедура обработки МД-траекторий.

Анализ локальной подвижности частиц. В данной работе характер подвижности частиц рассмотрен для случая их межслоевого перераспределения и для средних коэффициентов самодиффузии вдоль оси поры. Понятие “слоевого” распределения частиц является исходным положением для МРГ [9, 28]. С точки зрения метода МД слоевое распределение является результатом расчета функций распределений частиц по сечению щелевидных пор [18, 23, 29, 30]. Ранее было показано, что в узкой поре шириной 6.5σ при $\rho = 0.734$ ($\rho = \theta/v_0$) флюид образует слоевую структуру; наблюдалось шесть слоев примерно равной ширины, причем плотность этих слоев зависит от энергии взаимодействия флюида со стенкой [29, 30]. Аналогичные слоевые распределения получены во всех вариантах расчетов и в данной работе при изменениях общей плотности адсорбата и энергии связи адсорбата со стенками поры. Это обстоятельство позволяет непосредственно связать средние плотности адсорбата в пределах каждого слоя с локальными степенями заполнений слоев в МРГ. Таким образом, МД-расчеты дают молекулярное обоснование слоевого распределения частиц и разбиения объема поры на слои в МРГ.

Для наблюдения за процессом перераспределения частиц в МРГ в начальный момент времени в некоторый слой вводилась “метка” единичной концентрации. Далее отслеживалось ее распределение между слоями поры в различные моменты времени в условиях равновесного распределения всех частиц системы. Этот процесс, представляющий собой обмен меченых частиц между слоями, описывается дискретной системой уравнений типа

$$\frac{dP_g}{dt} = \sum_{f=g\pm 1} (D_{fg}^* P_f - D_{gf}^* P_g), \quad (6)$$

где P_g – концентрация метки в слое g (здесь $g, f \in H$), т.е. перескоки частиц невозможны внутрь стенок поры в силу их непроницаемости. Решение динамической системы уравнений (6) проводилось с начальными условиями $P_g = 1$ для слоя, в который помещалась метка, и $P_g = 0$ для остальных слоев.

Аналогичным образом в МД-моделировании, в соответствии с полученным профилем плотности флюида, пору разбивали на слои одинаковой ширины, а затем для частиц рассчитывали вероятности $P_g(t)$ оказаться в момент времени t в слое g .

Результаты расчетов. Расчеты в щелевидной поре $H = 6.5\sigma$ обоими методами были выполнены для изменения температур в интервале от $\tau = 0.6$ до 4.0 . Если нижняя граница близка к области замерзания флюида, тогда верхняя относится к высоким сверхкритическим температурам. В расчетах МРГ использовалась простая кубическая решеточная структура с числом ближайших соседей $z = 6$, которая наилучшим образом отвечает критическим параметрам в объемной фазе [31–33]. Следует подчеркнуть, что в МРГ и МД использовались одинаковые параметры потенциалов (не было подбора решеточного параметра ϵ), хотя согласно [34], следует, что энергия ϵ должна быть меньше величины ϵ_{ArAr} , используемой в МД.

Рис. 1 иллюстрирует соотношения между МД- и МРГ-расчетами для температурных зависимостей концентрационных профилей θ_f при разных величинах потенциалов взаимодействия адсорбат – стенка: $\epsilon_{\text{wAr}} = 0, 1.0, 5.16, 9.24$. Так, МД-расчеты показали слабую температурную зависимость для стенок со слабым взаимодействием с адсорбатом (первые два семейства кривых при $\epsilon_{\text{wAr}} = 0$ и 1). Причем плотность поверхностного слоя для $\epsilon_{\text{wAr}} = 1$ выше, чем для центрального слоя в силу притяжения к стенке, по сравнению со случаем $\epsilon_{\text{wAr}} = 0$, когда плотность центрального слоя ниже, чем плотность поверхностного слоя. В обоих случаях плотность второго слоя, занимая промежуточное положение между θ_1 и θ_3 , смещена к величинам θ_3 . Общий характер расположения кривых $\theta_f(\tau)$ такой же. Однако различия между МД- и МРГ-расчетами, составляющие от 1 до 5% при высоких температурах, увеличиваются с понижением тем-

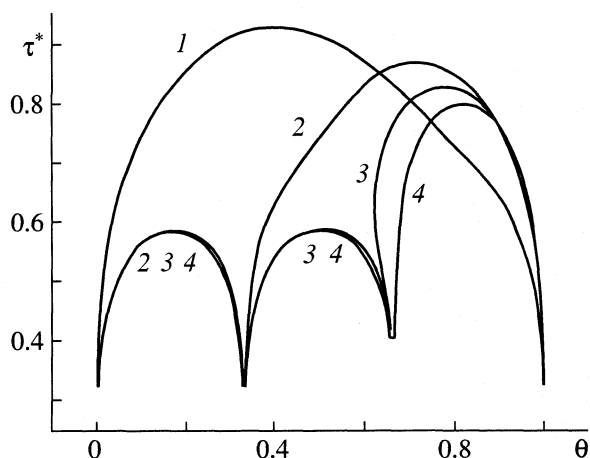


Рис. 2. Фазовые диаграммы для решеточной структуры $z = 6$ в щелевидной поре шириной шесть монослоев: $\epsilon_{wf} = 0$ (1), 1 (2), 2.1 (3), 5.16 (4).

пературы. Наиболее резко эти отличия проявляются при $\tau \leq 1.5$.

Для стенок с сильным притяжением адсорбата ($\epsilon_{wAr} = 5.16$ и 9.24) поверхностный слой практически заполнен и степень заполнения третьего слоя существенно меньше. С понижением температуры это отличие увеличивается. Качественно ход кривых в обоих методах одинаков. При высоких температурах отличия составляют от 1 до 10%, которые увеличиваются при $\tau \sim 1.5$ до 15%. При дальнейшем понижении температуры для второго и третьего слоя отличия увеличиваются, а для первого слоя исчезают вообще. Природа такого поведения концентрационного профиля связана с явлениями конденсации молекул в разных слоях. Уравнения (2) эти эффекты не отражают. Тем не менее МРГ дает правильное поведение кривых $\theta_c(\tau)$ в широком интервале температур.

На рис. 2 показаны фазовые диаграммы атомов аргона в рассматриваемой поре. Плотности сосуществующих плотной и разреженной фаз определяли с помощью построения Максвелла [8, 9]. Критические параметры фазовых диаграмм на рис. 2 представлены в таблице. Многокупольный характер фазовой диаграммы обусловлен поверхностным потенциалом. Чем меньше взаимодействие адсорбат – адсорбат, тем меньше число куполов. Учитывая, что в объемной фазе $\tau_c \sim 1.23$, а ограниченность объема поры снижает T_c до $\tau \sim 1$, естественно связать расхождения между МД и МРГ при $\tau < 1.5$ с приближением к критической области, в которой МРГ дает качественное описание. Для повышения точности расчетов МРГ вблизи критической области следует использовать модификации МРГ (в частности введение калибровочной функции) [19, 20, 34].

Динамические характеристики сопоставлены для узкой поры $H = 6.5\sigma$ с взаимодействием атомов

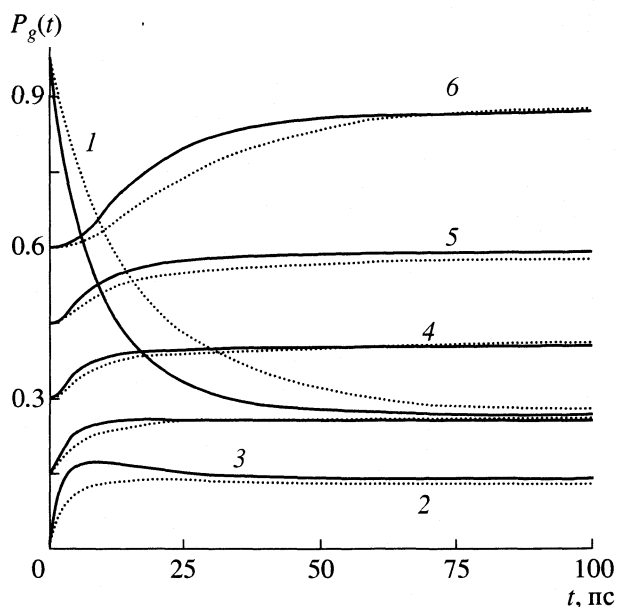


Рис. 3. Динамика межслоевого обмена атомов аргона между шестью слоями в углеродной щелевидной поре $\epsilon_{wf} = 5.16$, $H = 6.5\sigma$, $\tau = 3.0$, полное заполнение поры равно $\theta = 0.833$. Эволюция степеней заполнения слоев $i = 1-6$ описывает линиями в МРГ и точками в МД.

аргона с разными стенками поры при тех же интервалах изменения температуры.

На рис. 3 показаны типичные зависимости $P_g(t)$, полученные обоими методами для $g = 1-6$ и $\alpha = \epsilon^*/\epsilon = 0.3$. Представленные временные зависимости локальных заполнений атомов аргона в поре углерода, относятся к случаю, когда в начальный момент времени вся “метка” находилась лишь в первом монослое. В процессе обмена метки между слоями последовательно начинает увеличиваться ее концентрация в слоях $g = 2-6$. Чтобы не загромождать рис. 3, кривые для третьего–шестого слоев последовательно сдвинуты вверх

Критические параметры фазовых диаграмм на рис. 2 для структуры $z = 6$ (в объеме $(\beta_c \epsilon)^{-1} = 1.234$)

ϵ_{wf}	n	θ_c	τ^*
0	1	0.4048	0.9288
1	1	0.1753	0.5839
1	2	0.7127	0.8688
2.1	1	0.1673	0.5839
2.1	2	0.5095	0.5880
2.1	3	0.7733	0.8284
5.16	1	0.1666	0.5839
5.16	2	0.5027	0.5839
5.16	3	0.8138	0.7992

Обозначения: n – номер купола, θ_c – критические плотности, τ^* – приведенные критические температуры $\tau^* = T/T_c$ (bulk).

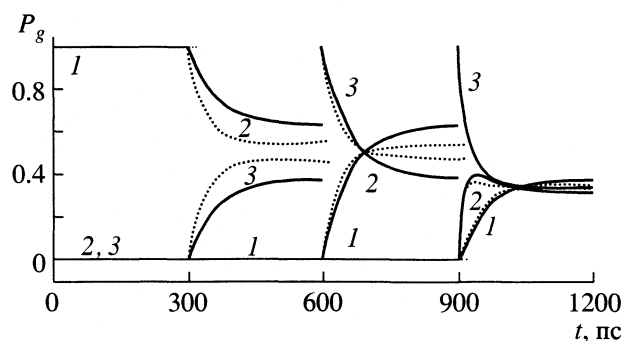


Рис. 4. Динамические кривые межслоевого обмена атомов аргона в углеродной щелевидной поре $\epsilon_{wf} = 5.16$ шириной $H = 6.5\sigma$ при $\tau = 1.0$ (первые три группы кривых). Для этих трех групп начальные заполнения меткой относятся к первому слою ($t < 300$), второму слою ($300 < t < 600$) и к третьему слою ($600 < t < 900$). Четвертая группа кривых относится к $\epsilon_{wf} = 1$ и $\tau = 1.5$, для нее метка в начальный момент времени помещалась в третий слой ($90 < t < 1200$).

по ординате. Даже на такой короткой дистанции в шесть слоев проявляется эффект запаздывания распространения фронта метки, что отличает дискретное описание потока метки от чисто диффузионного (обычно описываемого через уравнения в частных производных). Кривые представляют типичное поведение динамических кривых, наблюдаемых при разных общих заполнениях поры в области температур, где имеется согласие концентрационных профилей в обоих методах. Наибольшее различие проявляется для первого, второго и шестого монослоев (до 30%). Для третьего–пятого монослоев кривые в МРГ и МД практически совпадают. На временах больших чем 75 пс динамические кривые выходят на свои стационарные значения, соответствующие равновесному распределению адсорбата по сечению поры.

На рис. 4 даны динамические кривые процесса межслоевого обмена метки для $\alpha = 0.34$. Номер g отвечает номеру слоя $g \leq 3$, их число сокращено для упрощения рисунков. Расчеты относятся к $\epsilon_{wf} = 5.16$ при $\tau = 1.0$ (первые три группы кривых) и к $\epsilon_{wf} = 1$ и $\tau = 1.5$. В первом случае атомы удерживаются стенкой и на интервале до 300 пс метка практически не выходит из первого слоя (МД и МРГ дают совпадающие значения P_i). Это отражается первой группой кривых при $t < 300$ пс. Если метка помещена во второй или третий слой (вторая и третья группа кривых соответственно), то для них практически также нет обмена с первым слоем, а обмен идет только внутри второго и третьего слоев. Данные кривые асимптотически приближаются к своим значениям, совпадающим с равновесными величинами θ_i . Причина различий между МД- и МРГ-кривыми обусловлена разницей величин θ_i , тогда как протяженности пере-

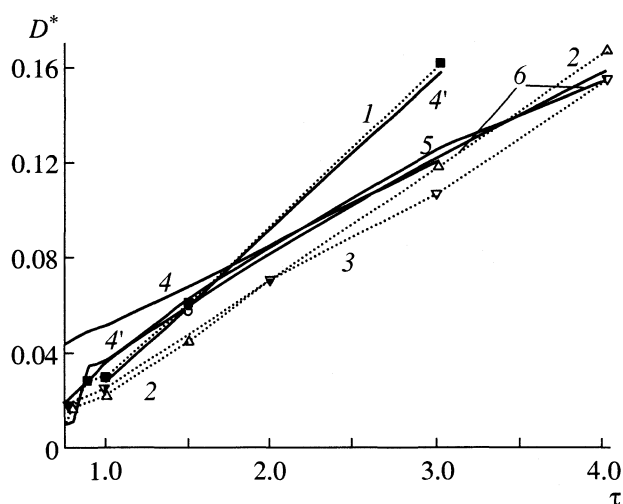


Рис. 5. Сравнение температурных зависимостей коэффициентов самодиффузии атомов аргона в щелевидной поре углерода при $\theta = 0.833$ и $\alpha = 0.34$ для $\epsilon_{wAr} = 0$ (1, 4, 4'), 5 (2, 5), 9.24 (3, 6) (точки – МД, линии – МРГ).

ходных участков динамических кривых для них близки между собой. Наконец, четвертая группа кривых относится к случаю слабого притяжения аргона к стенкам поры и $\tau = 1.5$. Для них во всем интервале времени кривые практически совпадают между собой.

На рис. 5 сопоставлены температурные зависимости средних коэффициентов самодиффузии вдоль оси поры, полученные методом МД и МРГ для разных потенциалов взаимодействия адсорбат – адсорбент. Кривые для сильно притягивающих стенок достаточно близки между собой, но заметно отличаются от стенок без притягивающей ветви потенциала. Кривые МРГ (4–6) получены с одним значением параметра α . В общем случае этот параметр может быть функцией температуры и плотности [34]. Учет этого фактора для кривой 4' позволяет получить практически точное совпадение с данными МД при увеличении α для больших температур и при таком же уменьшении для низких температур (при этом максимальное изменение α на концах интервала по τ не превосходит 50%).

Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что самый простой вариант МРГ позволяет получить удовлетворительное согласие с данными МД при надкритических температурах как для концентрационных профилей распределения адсорбата в узкой щелевидной поре, так и для динамических кривых межслоевого обмена меченых атомов аргона и для средних значений коэффициентов самодиффузии метки вдоль оси поры. Это позволяет использовать МРГ для значительного ускорения расчета молекулярных распределений. По-видимому, наиболее естест-

венный способ применения МРГ связан с его использованием совместно с МД, когда для ряда предельных ситуаций проводится расчет методом МД, а затем МРГ дает возможность провести массовые расчеты в широкой области изменения температур и концентраций (т.е. МРГ является удобным интерполяционным инструментом). Кроме того, МРГ позволяет выйти за ограничения, налагаемые большими временными затратами, и анализировать динамические процессы на больших временах.

Работа выполнена при поддержке CRDF (проект № RC2-2214).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
2. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 134 с.
3. Самтерфильд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
4. Ruthven D.M. Principles of adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Willey & Sons, 1984.
5. Мэйсон Э., Малинаукас А. Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир, 1986. 200 с.
6. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 1. С. 48.
7. Товбин Ю.К. // Тр. IX междунар. конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии. М.: ИФХ РАН, 2001. С. 11.
8. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 486 с.
9. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
10. Товбин Ю.К., Комаров В.Н., Васюткин Н.Ф. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 500.
11. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1810.
12. Товбин Ю.К., Васюткин Н.Ф. // Там же. 2002. Т. 76. С. 319.
13. Товбин Ю.К., Васюткин Н.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 9. С. 1496.
14. Товбин Ю.К., Комаров В.Н. // Там же. 2002. № 11. С. 1871.
15. Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., MacElroy J.M.D., Roche A. // Langmuir. 1999. V. 15. № 18. P. 5713.
16. Вишняков А.М., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 501.
17. Товбин Ю.К., Гвоздева Е.Е., Еремич Д.В. // Там же. 2003. Т. 77. № 5.
18. Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinski-Bartkowiak M. // Rep. Prog. Phys. 1999. V. 62. P. 1573.
19. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 9. С. 1536.
20. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 2134.
21. Товбин Ю.К. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. С. 1423.
22. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. P. 1.
23. Товбин Ю.К. // Метод молекулярной динамики в физической химии. М.: Наука, 1997. С. 218.
24. MacElroy J.M.D. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 5274.
25. Todd B.D., Evans D.J. // Ibid. 1995. V. 103. P. 9805.
26. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 118.
27. Steele W.A. The Interactions of Gases with Solid Surfaces. N.Y.: Pergamon, 1974.
28. Tovbin Yu.K., Votyakov E.V. // Langmuir. 1993. V. 9. № 10. P. 2652.
29. Берлин А.А., Мазо М.А., Балабаев Н.К., Товбин Ю.К. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 2. С. 3.
30. Berlin A.A., Mazo M.A., Balabaev N.K., Tovbin Yu.K. // Proceeding of 7th International Conference on Fundamentals of Adsorption. Nagasaki. Japan. May 20–25. 2001. P. 402.
31. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
32. Barker J.A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 48. P. 587.
33. Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 53. С. 3020.
34. Товбин Ю.К. // Там же. 1998. Т. 72. № 5. С. 865.

УДК 541.49+539.1.12.43

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ АССОЦИИРОВАННЫХ ФОРМ ГОМОДИМЕРА ЭТИДИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ^1H ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2003 г. А. Н. Веселков*, М. П. Евстигнеев*, А. Эрнандес Сантьяго**, О. В. Рогова*, Д. А. Веселков***, Д. Б. Дэвис***

*Севастопольский национальный технический университет, Украина

**Департамент физики и математики, Автономный университет г. Пуэбла, Мексика

***Департамент химии, Беркбек колледж Лондонского университета, Лондон WC1N 0PP, Великобритания

E-mail: veselkov@sevgtu.sebastopol.ua

Поступила в редакцию 29.10.2002 г.

Методом одно- и двумерной ^1H ЯМР-спектроскопии (500 МГц) проведено исследование самоассоциации бифункционального интеркалятора – гомодимера этидия (ЕВН) в водном-солевом растворе (0.1 моль/л NaCl). Предложена физическая модель равновесия различных ассоциированных форм гомодимера в растворе, наиболее вероятными среди которых являются открытая, закрытая конформации, димер и тример. На основании концентрационных и температурных зависимостей протонных химических сдвигов получены численные значения химических сдвигов молекулы ЕВН в мономерном и ассоциированном состояниях, а также равновесные константы и термодинамические параметры (энтальпия, энтропия) реакций самоассоциации. Сделано заключение, что димеры и тримеры ЕВН стабилизированы преимущественно дисперсионными и гидрофобными взаимодействиями.

Интерес к физико-химическим свойствам биологически активных ароматических молекул во многом обусловлен их высоким сродством к связыванию с молекулами ДНК и РНК в клетке [1]. Установлена достаточно надежная корреляция между равновесной константой комплексообразования ароматического лиганда с ДНК и его химиотерапевтической, главным образом, антиопухолевой активностью. В связи с этим за последние несколько десятков лет путем целенаправленного синтеза на базе природных соединений был создан ряд новых классов более сложных по своей структуре ароматических соединений, в частности, бифункциональных интеркаляторов, общей структурной особенностью которых является наличие двух одинаковых или различных ароматических хромофоров, соединенных линкером определенной длины. Как правило, константа связывания бис-интеркаляторов с молекулой ДНК на несколько порядков превышает константу комплексообразования для соответствующих моноинтеркаляторов [2–4], что, по-видимому, является причиной антиопухолевой активности некоторых соединений этого класса [5, 6].

Несмотря на очевидную перспективность использования бифункциональных агентов в клинической практике, систематических исследований комплексообразования этих молекул с нуклеиновыми кислотами до настоящего времени не проводилось. Можно указать лишь несколько ра-

бот, в которых получены численные значения равновесных констант и термодинамических параметров комплексообразования гомо- или гетеродимеров ароматических лигандов с ДНК [3, 4, 7–10]. При этом в указанных выше работах равновесное состояние свободного бис-интеркалятора в растворе ограничивалось двумя конформациями – закрытой (F), в которой ароматические хромофоры находятся в состоянии стэкинг-взаимодействия, и открытой конформации (U), когда нет взаимного перекрывания ароматических колец хромофоров мономерной молекулы.

Исследования самоассоциации диакридинов [11], гомо- и гетеродимера этидия [3] методом оптической спектрофотометрии и ЯМР-спектроскопии позволили сделать вывод о наличии открытой и закрытой конформационных форм бис-интеркалятора в растворе на основании анализа гипохромного эффекта в спектре поглощения и уменьшения экранирования протонов молекулы в спектре ЯМР с повышением температуры. Результаты расчета параметров самоассоциации мономерного бромистого этидия, проведенные в [12] с использованием модели Dimicoli & Helene [13], были распространены авторами на процессы самоассоциации гомодимера этидия. С учетом этого предположения оценка вклада агрегатов более высокого порядка, чем U- и F-мономеров при исследованных концентрациях молекул, оказалась пренебрежимо мала (не превышала 5%). Это поз-

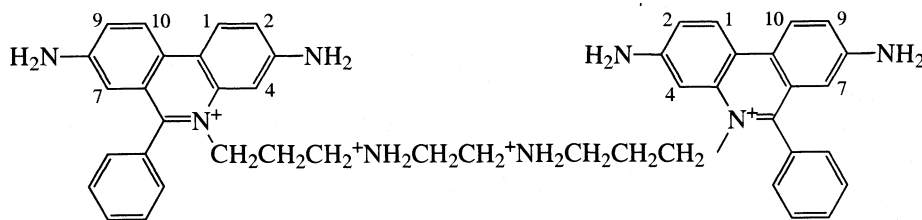


Рис. 1. Структурная формула молекулы гомодимера этидия.

волило авторам [12] предложить качественную структуру гомодимера этидия в закрытой F-конформации молекулы.

Однако использование модели [13] при исследовании равновесия молекул бис-интеркаляторов в растворе не может считаться корректным по двум причинам. Во-первых, модель должна учитывать динамическое равновесие между U- и F-формой бис-интеркалятора (внутримолекулярные перестройки в гомодимере, как это имеет место в реакции “мономер-шпилька” ДНК [14]). Во-вторых, U- и F-формы молекулы могут взаимодействовать друг с другом в растворе с образованием различных по структуре димерных комплексов.

В настоящей работе методом 1 M и 2 M ^1H ЯМР-спектроскопии (500 МГц) проведен термодинамический анализ самоассоциации гомодимера этидия в водном растворе. Предложена модель динамического равновесия различных молекулярных ассоциатов бис-интеркалятора в водной среде. На основании концентрационных и температурных зависимостей протонных химических сдвигов получены численные значения параметров ассоциации молекул, сделаны выводы о структуре ассоциатов, образующихся в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гомодимер этидия (“Molecular Probes”), структурная формула которого представлена на рис. 1, растворяли в D_2O с изотопной чистотой 99.95% (“Sigma”) и лиофилизовали. Растворы готовили путем добавления взвешенного количества образца в D_2O , содержащем 0.1 моль/л NaCl и 10^{-4} моль/л ЭДТА. Концентрацию гомодимера этидия (ЕВН) в водном растворе определяли спектрофотометрически, используя коэффициент экстинкции $\epsilon = 12120 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 490 \text{ nm}$) [15].

1 M- и 2 M- ^1H ЯМР-спектры измерены на спектрометре “Bruker DRX” с резонансной частотой 500 МГц. Концентрационные измерения протонных химических сдвигов молекул ЕВН выполнены при 298 и 308 К, в интервале концентраций от 1.0 до 0.02 ммоль/л; температурные зависимости химических сдвигов протонов ароматических молекул измерены в диапазоне температур от 278 до

358 К. Химический сдвиг определяли относительно ДСС (2,2 диметил-2-силапентан-5-сульфокислота), в качестве внутреннего стандарта использовали бромид тетраметиламмония (ТМА). Все ЯМР-эксперименты выполнены в условиях быстрого обмена в масштабе времени ЯМР.

Отнесение сигналов в спектрах ^1H ЯМР, отождествление химических и пространственных связей проводили соответственно с помощью двумерных гомоядерных TOCSY- и ROESY-экспериментов. Методика приготовления образцов и проведения экспериментов описана ранее [16, 17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отнесение сигналов в спектре ^1H ЯМР раствора гомодимера этидия получено на основании двумерных гомоядерных TOCSY- и ROESY-экспериментов (рис. 2) и находится в хорошем согласии с данными, опубликованными ранее [12]. Двумерный ROESY-спектр (рис. 2б) не содержит межмолекулярных кросс-пиков, что связано с проведением измерений при сравнительно низкой концентрации ЕВН (1 ммоль/л) ввиду его ограниченной растворимости в водно-солевом растворе. Следует отметить, что при указанных концентрациях межмолекулярные кросс-пики не наблюдаются и для моноинтеркалятора бромистого этидия [16].

Термодинамические параметры самоассоциации гомодимера этидия определены путем анализа изменений химических сдвигов протонов красителя как функции концентрации и температуры. На рис. 3 приведены зависимости протонных химических сдвигов ЕВН от концентрации при 298 и 308 К (рис. 3а и 3б соответственно) и температуры (рис. 3в). Качественный анализ кривых позволяет сделать следующий вывод: концентрационные и температурные кривые имеют существенно немонотонный вид, что свидетельствует о наличии как минимум двух конкурирующих процессов в растворе, приводящих к перераспределению равновесия ассоциированных форм молекул как в области определенных концентраций ЕВН (~ 0.3 ммоль/л) (рис. 3а, 3б), так и в области температур $T \approx 300 \text{ K}$ (рис. 3в).

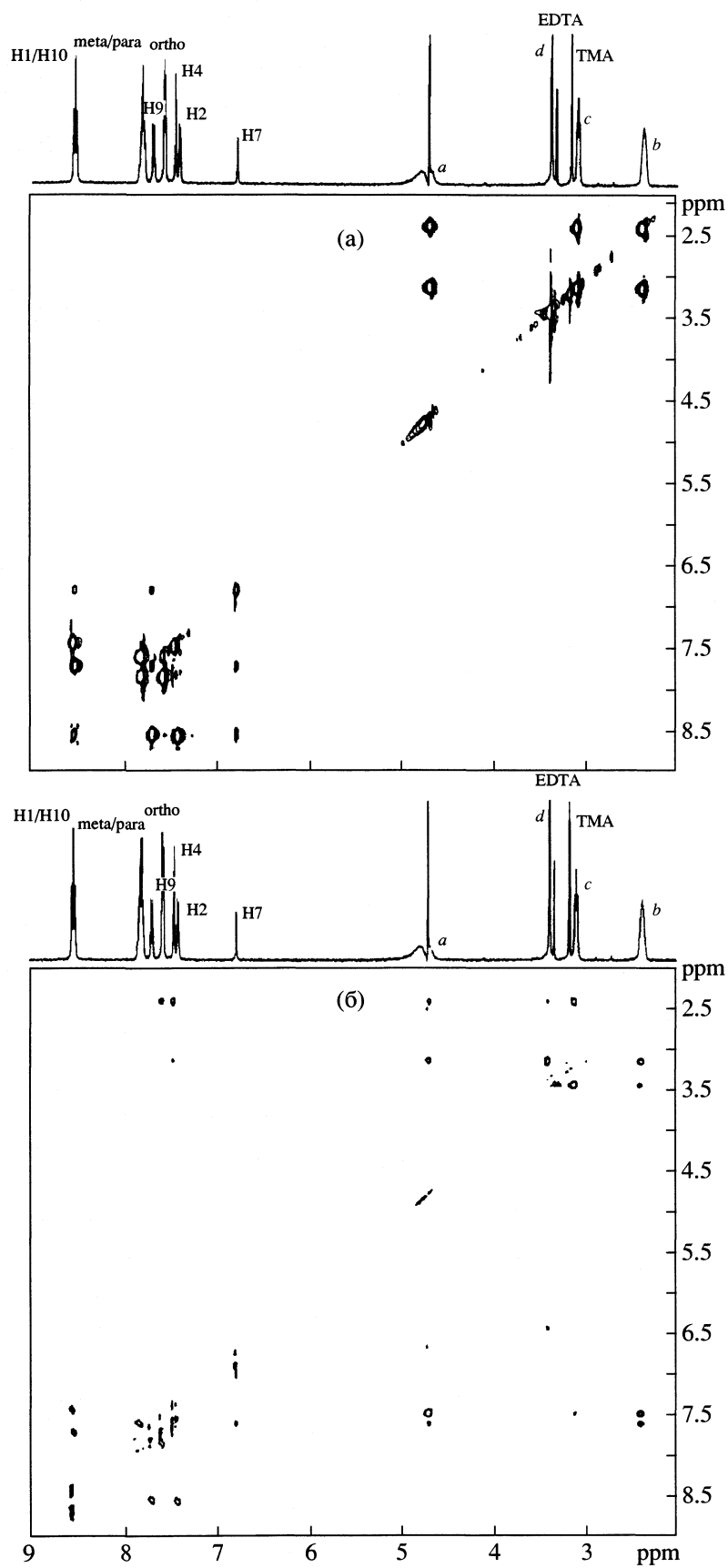


Рис. 2. Двумерные TOCSY (а) и ROESY (б) спектры (500 МГц) раствора гомодимера этидия ($h_0 = 1$ ммоль/л, 298 К).

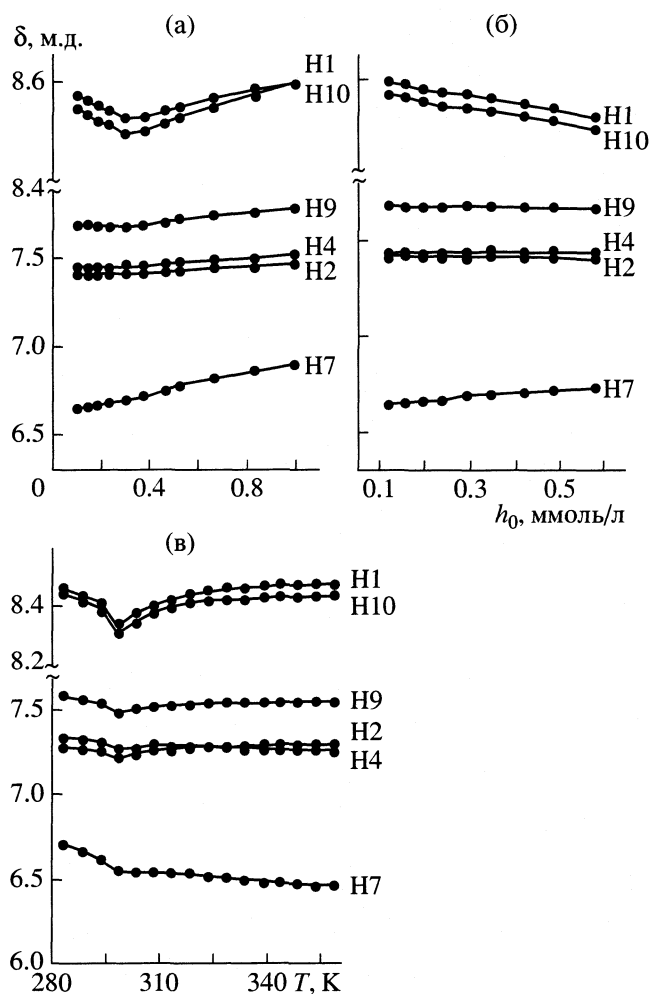


Рис. 3. Экспериментальные зависимости химических сдвигов протонов гомодимера этидия (ЕВН) в водно-солевом растворе (0.1 моль/л NaCl): от концентрации ЕВН при 298 К (а) и 308 К (б), от температуры при $h_0 = 0.36$ ммоль/л (в).

Для количественного анализа экспериментальных кривых необходимо построить физическую модель динамического равновесия молекул гомодимера в растворе. Исследования, проведенные ранее [3, 11], свидетельствуют о наличии в растворе открытой и закрытой конформационных форм гомодимера этидия



где K_h – равновесная константа реакции (рис. 4). В данном случае закон сохранения массы и наблюдаемый химический сдвиг δ в условиях быстрого молекулярного обмена запишутся в виде

$$h_0 = h_1 + K_h h_1 = h_1(1 + K_h), \quad (2)$$

$$\delta = \frac{h_1}{h_0} \delta_U + \frac{K_h h_1}{h_0} \delta_F = \frac{h_1}{h_0} (\delta_U + K_h \delta_F) = \frac{\delta_U + K_h \delta_F}{1 + K_h},$$

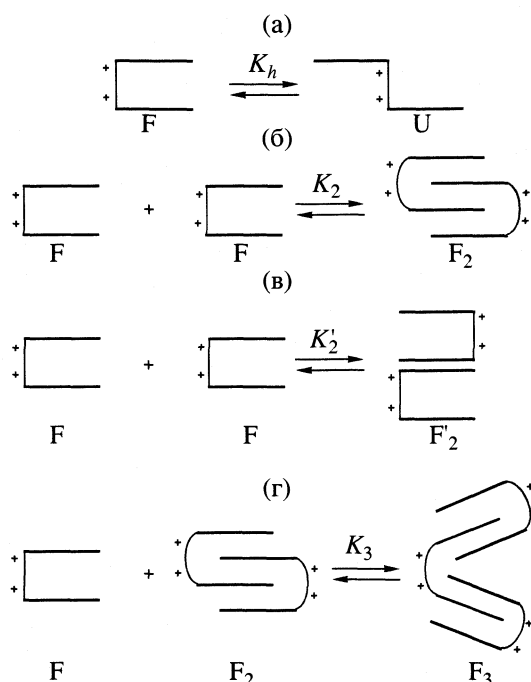


Рис. 4. Схематическое изображение реакций самоассоциации гомодимера этидия.

где h_1 и h_0 – мономерная и общая молярные концентрации ЕВН, δ_U , δ_F – протонный химический сдвиг в открытой и закрытой формах молекулы соответственно. Как следует из второго уравнения системы (2), наблюдаемый химический сдвиг не должен зависеть от концентрации вещества h_0 , что однако не согласуется с приведенными на рис. 3а, 3б экспериментальными зависимостями. Следовательно, предположение об определяющей роли U и F форм бис-интеркалятора в молекулярном равновесии в растворе не соответствует экспериментальным данным.

Дальнейшее усложнение физической модели динамического равновесия можно проводить путем добавления новых реакций ассоциации молекул, однако важно отметить, что каждая новая реакция добавляет в расчетную схему два неизвестных параметра (константу ассоциации молекул и соответствующий химический сдвиг протонов ЕВН в ассоциате). Надежная аппроксимация экспериментальных кривых может быть получена только при числе варьируемых параметров модели, существенно меньших, чем число экспериментальных точек. В нашем конкретном случае можно учесть в равновесном распределении агрегатов в растворе реакции образования различных димеров F_2 и F'_2 , а также тримера F_3 (рис. 4). В качестве реагентов формально можно рассматривать любые комбинации индексов U и F.

Расчет по концентрационным кривым для протонов ЕВН при 298 К показал, что аппроксимация

Таблица 1. Химические сдвиги протонов ЕВН в различных комплексах в водном растворе (0.1 М NaCl, 298 К)

Протон	$\delta_U \approx \delta_m$	δ_F	δ_2	δ_3
H1	8.69	8.73	7.72	9.40
H10	8.63	8.68	7.51	9.60
H9	7.66	7.73	7.01	8.60
H4	7.55	7.46	7.14	8.01
H2	7.48	7.44	7.06	7.95
H7	6.67	6.67	6.16	8.03

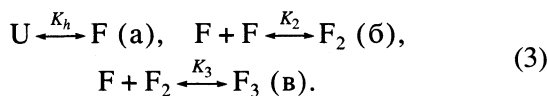
Обозначения: δ_m – предельный химический сдвиг в мономере бромистого этидия [16].

Таблица 2. Термодинамические параметры реакций самоассоциации ЕВН в водном растворе (0.1 М NaCl)

Реакция	K_{298} , л/моль	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S^\circ$, Дж/(моль К)
$U \rightleftharpoons F$	25 ± 5	9 ± 3	4 ± 2
$F + F \rightleftharpoons F_2$	730 ± 100	23 ± 3	22 ± 5
$F + F_2 \rightleftharpoons F_3$	1400 ± 200	26 ± 3	27 ± 5
$EV + EV \rightleftharpoons EV_2^*$	305 ± 14	23.4 ± 3.3	31 ± 5

* Данные взяты из [16].

при учете реакций, представленных на рис. 4б, 4г, дает на порядок лучшую невязку, чем в случае реакций, изображенных на рис. 4б, 4в. Кроме того, наиболее надежные результаты при наименьшей невязке получаются, если в качестве реагентов в реакциях участвует только форма F бис-интеркалятора. В результате была использована следующая модель динамического равновесия ЕВН в растворе:



Из (3), с учетом закона действующих масс, могут быть записаны уравнения для закона сохранения массы и наблюдаемого химического сдвига в условиях быстрого молекулярного обмена

$$h_0 = h_1 + K_h h_1 + 2K_2 K_h^2 h_1^2 + 3K_3 K_2 K_h^3 h_1^3,$$

$$\delta = \frac{h_1}{h_0} \delta_U + \frac{K_h h_1}{h_0} \delta_F + 2 \frac{K_2 K_h^2 h_1^2}{h_0} \delta_2 + 3 \frac{K_3 K_2 K_h^3 h_1^3}{h_0} \delta_3, \quad (4)$$

где K_2 , δ_2 и K_3 , δ_3 – равновесная константа и химический сдвиг в димере и в тримере ЕВН, соответственно.

Протонный химический сдвиг в открытой форме ЕВН (δ_U) соответствует химическому сдвигу протонов бромистого этидия в мономерном состоянии, определенному ранее [16]. Следователь-

но, наблюдаемые концентрационные зависимости протонных химических сдвигов ЕВН являются функцией шести неизвестных параметров: K_h , δ_F , K_2 , δ_2 , K_3 , δ_3 , которые могут быть найдены с использованием вычислительной процедуры, описанной ранее [16, 17]. Величины рассчитанных параметров при температуре 298 К приведены в табл. 1, 2. Следует отметить, что сравнительно небольшие изменения химических сдвигов протонов ЕВН с концентрацией при 308 К (см. рис. 3в) не позволили провести надежный расчет параметров реакций самоассоциации бис-интеркалятора при этой температуре.

Термодинамические параметры ΔH и ΔS для каждой из трех реакций самоассоциации ЕВН определены из температурных зависимостей протонных химических сдвигов молекул в растворе (рис. 3в) с использованием формализма Вант-Гоффа [16]. Полученные значения энтальпии и энтропии реакций самоассоциации представлены в табл. 2.

Таким образом, сравнительный анализ протонных химических сдвигов и равновесных констант комплексообразования, приведенных в табл. 1, 2, позволяет сделать вывод, что протоны молекулы ЕВН экранированы в димере (F_2) и дезэкранированы в тримере (F_3) по сравнению с U- и F-формами гомодимера этидия. Последнее дает возможность качественно объяснить ход экспериментальных кривых $\delta = \delta(h_0)$ и $\delta = \delta(T)$ (рис. 3а–3в).

При сравнительно небольших концентрациях молекул (≈ 0.1 ммоль/л, рис. 3а) и 298 К в растворе доминируют U- и F-формы ЕВН (рис. 4а,б). С ростом концентрации вероятность димеризации повышается, а значит возрастает доля экранированных протонов в сигнале ЯМР ($\delta_U, \delta_F > \delta_2$), что приводит к смещению экспериментальных кривых $\delta = \delta(h_0)$ практически для всех протонов (кроме H7) в область сильного поля (рис. 3а). При дальнейшем увеличении концентрации молекул в растворе все больший вклад в суммарное динамическое равновесие дают тримеры ЕВН с существенно меньшим экранированием протонов ($\delta_3 > \delta_U, \delta_F, \delta_2$). В результате в области концентраций 0.3–0.4 ммоль/л в растворе имеет место конкурентное влияние двух структур – димера и тримера на зависимости $\delta = \delta(h_0)$, приводящее к образованию довольно резкого минимума на экспериментальных кривых и смещению их в область слабого поля с увеличением концентрации ЕВН.

Анализ предельных химических сдвигов δ_F , δ_2 и δ_3 протона H7 (табл. 1) в составе различных типов ассоциатов позволяет качественно объяснить монотонное смещение резонансного сигнала этого протона в область слабого поля с увеличением концентрации гомодимера этидия в растворе (рис. 3а).

При более высокой температуре 308 К (рис. 3б) вероятность разрушения тримеров, по-видимому, существенно увеличивается, что смещает равновесие в растворе в сторону первого из конкурирующих процессов (образование димерных комплексов). Это объясняет тот факт, что кривые для всех протонов, кроме Н7, монотонно смещаются в область сильного поля. Следует отметить, что химические сдвиги протона Н7 испытывают смещение в область слабого поля значительно медленнее (рис. 3б), чем это наблюдалось при 298 К (рис. 3а).

Рассмотренный качественный анализ концентрационных зависимостей $\delta = \delta(h_0)$ позволяет также объяснить и ход температурных кривых $\delta = \delta(T)$ для ЕВН в водном растворе (рис. 3в). Можно предположить, что при сравнительно низких температурах ($T < 300$ К) концентрация тримеров в растворе достаточно велика и, следовательно, вклад дезэкранированных протонов в сигнал ЯМР значителен. С повышением температуры увеличивается вероятность разрушения тримеров с образованием димеров F_2 и мономеров F , где существенную роль играет экранирование протонов, что сопровождается смещением экспериментальных кривых в область сильного поля. Дальнейшее повышение температуры разрушает димеры ЕВН ($F_2 \rightleftharpoons F + F$), причем протоны Н1, Н10, Н9, Н2 переходят из экранированного состояния в комплексе F_2 в менее экранированное состояние в F -форме (табл. 1).

В области $T \approx 300$ К конкурентное влияние этих двух процессов приводит к характерному минимуму на температурных кривых. При $T > 300$ К наблюдаемые смещения зависимостей $\delta = \delta(T)$ для различных протонов (рис. 3в) определяется реакциями $F_2 \rightleftharpoons F + F$ и $F \rightleftharpoons U$.

Следует отметить, что в [3] были также получены экспериментальные температурные зависимости протонных химических сдвигов гомодимера этидия в близких экспериментальных условиях, однако никаких особенностей на кривых $\delta = \delta(T)$ не наблюдалось. Это, очевидно, связано с тем, что в [3] использовался ЯМР-спектрометр сравнительно малой разрешающей силы (270 МГц) и довольно большой интервал изменения температуры (20°C) при измерении $\delta = \delta(T)$. В то же время, согласно нашим данным, перегиб на кривых $\delta = \delta(T)$ наблюдается в узком диапазоне температур (~10°C).

Анализ значений предельных протонных химических сдвигов ЕВН в составе различных ассоциатов в растворе (табл. 1) позволяет сделать следующие выводы: 1) химические сдвиги протонов гомодимера этидия в открытой (U) и закрытой (F) формах практически совпадают с химическими сдвигами протонов моноинтеркалятора бромистого этидия в мономерной форме, δ_m ($\delta_{U,F} \approx \delta_m$);

Таблица 3. Экранирование протонов фенантридинового хромофора ($\delta_U - \delta_2$, м.д.) в димере гомодимера этидия (ЕВН) и в ассоциате молекул бромистого этидия (ЕВ)

Протоны	ЕВН	ЕВ [16]
Н1	0.97	1.23
Н10	1.12	1.33
Н9	0.65	0.75
Н4	0.41	0.61
Н2	0.42	0.56
Н7	0.51	0.65

2) химический сдвиг протонов δ_2 в димерном комплексе F_2 существенно экранирован как по отношению к $\delta_{U,F}$, так и в сравнении с комплексом F_3 (δ_3) (табл. 1). Можно предположить, что наиболее вероятной структурой димерного комплекса, где возможно указанное экранирование протонов ЕВН, является “частично интеркалированный димер”, в котором хромофор одной молекулы ЕВН располагается между хромофорами другой (рис. 4б). В таком димерном комплексе молекул их хромофоры находятся в состоянии стэкинг-взаимодействия, что, как известно, приводит к экранированию ароматических протонов [16]; 3) протоны тримера F_3 в сравнении с димером и мономером ЕВН существенно дезэкранированы. По-видимому, это связано с влиянием двойного положительного заряда линкера ЕВН. Как известно, непосредственная близость протона к электрическому заряду смещает его электронную плотность, “оголяя” и дезэкранируя ядро [18]. Этот эффект наблюдается также и для протонов, располагающихся вблизи отрицательно заряженных фосфатов нуклеотидной цепи, при связывании некоторых лигандов с ДНК [19].

Схематическое представление наиболее вероятной структуры тримера, соответствующей максимально возможному числу дезэкранированных протонов, приведена на рис. 4г: из шести хромофоров в такой структуре четыре будут находиться под воздействием положительных зарядов линкера. Структура тримера молекулы ЕВН качественно схожа с комплексом 2 : 1 кофеина с треафлавином, в котором две молекулы кофеина интеркалируют между связанными хромофорами треафлавина [20]. На рис. 5 приведена структурная формула фенантридинового хромофора с указанием величин дезэкранирования ($\delta_U - \delta_3$, м.д.) ароматических протонов в F_3 -комплексе по данным табл. 1. Из рисунка следует, что протоны Н7, Н9, Н10 кольца А фенантридинового хромофора дезэкранированы существенно больше в сравнении с протонами кольца С. Можно предположить, что интеркалированные хромофоры в структуре тримера молекул

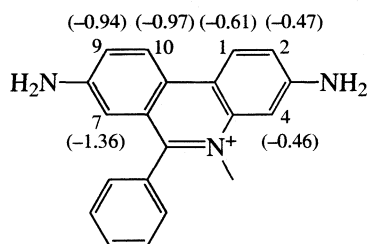


Рис. 5. Дезэкранирование протонов ($\delta_U - \delta_2$, м.д.) феноантридинового хромофора в комплексе F_3 .

ЕВН ориентированы кольцом А к положительным зарядам линкера.

Экранирование протонов молекулы ЕВН в димере ($\delta_U - \delta_2$) в среднем меньше, чем в ассоциате молекул моноинтеркалятора бромистого этидия ($\delta_m - \delta_i$) (табл. 3). По-видимому, это связано с большим расстоянием между хромофорами в димере ЕВН (F_2), чем в димере бромистого этидия (0.34 нм [16]), что обусловлено довольно большой жесткостью аминоалкильного положительно заряженного линкера. Равновесные константы реакций самоассоциации гомодимера этидия (табл. 2) свидетельствуют о более высокой стабильности димера и тримера гомодимера этидия по сравнению с самоассоциатами бромистого этидия при низких температурах ($T \leq 298$ К). Из сравнения констант самоассоциации ЕВ и ЕВН можно сделать вывод о том, что комплексы F_2 и F_3 не могут образовываться путем внешнего стэкинга F-форм. Действительно, при внешнем стэкинг-взаимодействии хромофоров константы самоассоциации ЕВН не должны превышать константу самоассоциации ЕВ, что, однако, не согласуется с результатами вычислительного эксперимента (табл. 2).

Энтальпия и энтропия реакций образования димеров и тримеров ЕВН (см. табл. 2) имеют сравнительно высокие отрицательные значения, что свидетельствует о существенной роли дисперсионных взаимодействий в энергетике образования комплексов [21]. Согласно схематическому представлению структуры комплексов, в димере (рис. 4б) и тримере (рис. 4г) ЕВН имеет место достаточно высокая степень перекрытия ароматических хромофоров. Вместе с тем относительно невысокие по сравнению с реакцией самоассоциации ЕВ значения энтропии реакций образования комплексов F_2 и F_3 могут быть связаны со значительным гидрофобным вкладом, обусловленным вытеснением молекул растворителя при образовании молекулярных ассоциатов в растворе (рис. 4б, 4г). Следует отметить, что существенный гидрофобный вклад наблюдается и при интеркаляции ароматического лиганда в дуплекс ДНК [22, 23]. Гидрофобные взаимодействия дают положительный вклад как в энтальпию, так и в энтропию реакций

комплексообразования молекул [24]. При анализе суммарного энтальпийного и энтропийного вкладов при ассоциации молекул ЕВН необходимо также учитывать и электростатические взаимодействия при образовании молекулярных комплексов.

Реакция (4а) конформационных превращений $U \longleftrightarrow F$ в молекуле ЕВН характеризуется сравнительно малыми по абсолютной величине значениями равновесной константы, энтропии и энтальпии (см. табл. 2). Энергетика реакции (4а) не может быть связана с дисперсионными взаимодействиями, т.к. жесткий аминоалкильный линкер препятствует сближению хромофоров на расстоянии, при котором эти взаимодействия могут быть эффективными (<0.5 нм). Можно предположить, что комплекс F преимущественно стабилизирован водно-солевым окружением. Следует отметить, что, согласно проведенным расчетам, при 298 К в открытой форме в растворе присутствует лишь 1/25 часть молекул-мономеров ЕВН. Оценки показывают, что удельный вес F-формы преобладает над U-формой даже при температурах $T > 360$ К, что согласуется с выводами [3].

Выражаем благодарность Объединенному исследовательскому центру Лондонского университета за предоставленную возможность в Беркбек колледже использовать для измерений ЯМР-спектрометр "Bruker DRX" (500 МГц).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The molecular basis of antibiotic action / Ed by E.F. Gale, E. Cundliffe, P.E. Reynolds, M.H. Richmond, M.J. Waring. L.: John Wiley, 1981. 500 p.
2. Jacobsen J.P., Pedersen J.B., Hansen L.F., Wemmer D.E. // Nucl. Acids Res. 1995. V. 23. P. 753.
3. Gaugain B., Barbet J., Oberlin R. et al. // Biochemistry. 1978. V. 17. P. 5071.
4. Le Pecq J.B., Le Bret M., Barbet J., Roques B.P. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1975. V. 72. P. 2915.
5. Canellakis E.S., Schaw Y.H., Hanners W.E., Schwartz R.A. // Biochim. Biophys. Acta. 1976. V. 418. P. 277.
6. Sinha B.K., Philen R.M., Sato R., Cysyk R.L. // J. Med. Chem. 1977. V. 20. P. 1528.
7. Gaugain B., Barbet J., Capelle N. et al. // Biochemistry. 1978. V. 17. P. 5078.
8. Rentzperis D., Medero M., Marky L.A. // Bioorg. Med. Chem. 1995. V. 3. P. 751.
9. Capelle N., Barbet J., Dessen P. et al. // Biochemistry. 1979. V. 18. P. 3354.
10. Chaires J.B., Leng F., Przewloka T. et al. // J. Med. Chem. 1997. V. 40. P. 261.
11. Barbet J., Roques B.P., Combrisson S., Le Pecq J.B. // Biochemistry. 1976. V. 15. P. 2642.
12. Roques B.P., Barbet J., Le Pecq J.B. // C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. D. 1976. V. 283. P. 1453.
13. Dimicoli J.L., Helene C. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 1036.

14. *Davies D.B., Pahomov V.I., Veselkov A.N.* // Nucl. Acids Res. 1997. V. 25. P. 4523.
15. *Markovitz J., Ramstein J., Roques B.P., Le Pecq J.B.* // Biochemistry. 1983. V. 22. P. 3231.
16. *Davies D.B., Djimant L.N., Veselkov A.N.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 2. P. 383.
17. *Davies D.B., Veselkov D.A., Veselkov A.N.* // Mol. Phys. 1999. V. 97. P. 439.
18. *Hore P.J.* Nuclear magnetic resonance. N. Y.: Oxford Univ. Press. 1995. 90 p.
19. *Веселков А.Н., Итон Р.Дж., Барановский С.Ф. и др.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. С. 276.
20. *Charlton A.J., Davis A.L., Jones D.P. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 2000. P. 317.
21. *Ross P.D., Subramanian S.* // Biochemistry. 1981. V. 20. P. 3096.
22. *Davies D.B., Djimant L.N., Baranovsky S.F., Veselkov A.N.* // Biopolymers. 1997. V. 42. P. 285.
23. *Davies D.B., Eaton R.J., Baranovsky S.F., Veselkov A.N.* // J. Biomol. Str. Dyn. 2000. V. 17. P. 887.
24. *Hopkins H.P., Fumero J., Wilson W.D.* // Biopolymers. 1990. V. 29. P. 445.

УДК 541.64

КОНФОРМАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ДНК В МУЛЬТИСЛОЙНОЙ ПЛЕНКЕ С КАТИОННЫМ АМФИФИЛОМ

© 2003 г. Л. И. Шабарчина, М. М. Монтрель, И. В. Савинцев, Б. И. Сухоруков

Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики, Пущино-на-Оке

Поступила в редакцию 18.02.2003 г.

Получены мультислойные пленки комплексов ДНК с додециламином и додецилтриметиламмоний бромидом с использованием технологии поочередной адсорбции компонентов комплекса на твердую подложку и мультислойная пленка ДНК со сфингозином по методу Ленгмюра–Блоджетт. С помощью инфракрасной спектроскопии исследовано конформационное состояние ДНК в этих пленках. Показано, что конформация ДНК в таких пленках зависит от молекулярного строения ионогенного фрагмента амфифила: когда таким фрагментом является аммониевая $-\text{NH}_3^+$ -группа ДНК в пленке расплетена, замена в $-\text{NH}_3^+$ -фрагменте водородов на метильные группы сохраняет ДНК в виде двойной спирали В-формы при формировании ее мультислойной пленки с катионным амфифилом; в мультислойной пленке комплекса со сфингозином, ионогенный фрагмент которого включает аминную и гидроксильную группы, ДНК находится в новой двухспиральной конформации, отличной от известных В-, А- и Z-форм. На основе данных о молекулярном строении катионного амфифила предложена стратегия использования мультислойных пленок ДНК-катионный амфифил в качестве сенсорного элемента на определение ДНК-тропного вещества.

Исследование организованных мультислойных пленок, содержащих нуклеиновые кислоты, их пространственной организации и свойств представляет интерес как в связи с созданием сенсоров на вещества, тропные к ДНК, РНК и синтетическим полинуклеотидам, так и для конструирования двумерно-упорядоченных систем различных комплексов нуклеиновых кислот, моделирующих некоторые клеточные структуры.

В настоящее время существует два способа получения организованных мультислойных пленок, содержащих нуклеиновые кислоты. Один из них связан с использованием технологии Ленгмюра–Блоджетт, по которой вначале на границе раздела вода–воздух формируется твердый монослой поверхностно-активных молекул или их комплексов и затем этот монослой переносят на твердую подложку (ЛБ-метод). Поскольку природные нуклеиновые кислоты и синтетические полинуклеотиды не обладают поверхностной активностью, то для их включения в твердый монослой на поверхности раствора нуклеиновой кислоты размещают взаимодействующие с ней поверхностно-активное вещество, зачастую это алифатические амины [1–9]. Другой метод получения мультислойных пленок нуклеиновых кислот состоит в поочередной адсорбции из раствора на твердую поверхность нуклеиновой кислоты и поликатиона или нуклеиновой кислоты и катионного амфифила (ПА-технология) [5–8, 10–13].

ЛБ- и ПА-методы в определенной степени, как будет показано ниже, взаимно дополняют друг друга. По ЛБ-технологии удалось получить мультислойные пленки ДНК лишь с длинноцепочечными алифатическими аминами, когда число углеродородных атомов в цепи $n \geq 16$. Из исследования таких пленок методами малоуглового рентгеновского рассеяния и ИК-спектроскопии следовало, что нативная ДНК при формировании ЛБ-пленки с алифатическим амином расплетается [1–5]. Этот факт был объяснен тем, что взаимодействие монослоя алифатического амина с ДНК происходит не только по ее фосфатным группам, но и по азотистым основаниям. В результате происходит расплетание ДНК вследствие замещения внутримолекулярных Н-связей в парах аденин-тимин (А–Т) и гуанин-цитозин (Г–Ц) на межмолекулярные Н-связи нуклеиновое основание – алифатический амин. В соответствии с таким утверждением замена водородов аминогруппы амфифила на алкильные группы не должна приводить к такому явлению, а, следовательно, при формировании мультислойной пленки нативной ДНК, например, с N-триметилзамещенным амфифилом двойная спираль не должна нарушаться. Доказать это, используя только ЛБ-метод, не представляется возможным, поскольку N-триметилпроизводные даже длинноцепочечных алифатических аминов обладают сравнительно невысокой поверхностной активностью и плохо формируют твердый монослой на поверхности раздела фаз.

Метод поочередной адсорбции на твердую подложку не предъявляет особых требований к поверхностной активности исследуемых молекул. В работе [12] этим методом нами были получены мультислойные пленки ДНК–гексадециламин и ДНК–гексадецилтриметиламмоний бромид, было показано, что ДНК в пленке с гексадециламином расплетена, а в пленке с гексадецилтриметиламмоний бромидом сохраняет двойную спираль В-формы. Эти данные, во-первых, указывают на то, что расплетание ДНК при формировании ее мультислойной пленки с гексадециламином происходит не только с использованием ЛБ-метода, но и ПА-технологии, и, во-вторых, они подтверждают приведенное выше представление о механизме расплетания.

Цель данной работы – определение конформационного состояния ДНК в мультислойных пленках с додециламином и додецилтриметиламмоний бромидом полученных по ПА-технологии, а также конформационный анализ ДНК в мультислойной пленке со сфингозином, ионогенный фрагмент которого помимо аминогруппы содержит еще и две ОН-группы. Интерес к сфингозину обусловлен тем, что он – единственный природный катионный липид, ионогенные фрагменты всех остальных липидов в живых системах либо отрицательно заряжены, либо цвиттер-ионы [14]. Конформационный анализ ДНК в пленках проводили, используя метод ИК-спектроскопии. Это стало возможным благодаря тому, что в настоящее время найдены ИК-спектроскопические критерии расплетенной денатурированной и двухспиральной нативной ДНК в А-, В- и Z-формах [15–19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали ДНК, выделенную из молок осетровых рыб (с молекулярной массой 1.5×10^7) и содержащую менее 1% примесей белка и РНК. Раствор ДНК с концентрацией 1–2 мг/мл диализовали при 4°C против 0.1 М NaCl + 10 мМ ЭДТА в течение суток, а затем трое суток против 0.01 М NaCl. Проверку нативности и содержания низкомолекулярных примесей проводили по ИК- и УФ-спектрам. Денатурированную ДНК получали нагреванием раствора нативной ДНК в кипящей водяной бане в течение 30 мин с последующим быстрым охлаждением во льду.

Использовали додециламин (ДДА) фирмы “Aldrich”, додецилтриметиламмоний бромид (ДТАБ) и сфингозин фирмы “Sigma” и полиэтиленимин гидрохлорид фирмы “Aldrich”.

Формирование организованных двухкомпонентных мультислойных ПА-пленок содержащих ДНК и катионный амфифил, проводили на положительно заряженных кварцевых и флюоритовых подложках. Для получения на них поверхностного за-

ряда подложки помещали на 20 мин в водный раствор полиэтиленимина ($c = 0.5$ мг/мл), который при сорбции из раствора достаточно равномерно покрывает подложку и заряжает положительно ее поверхность. Затем такую подложку помещали в раствор ДНК ($c = 0.2$ мг/мл) с ионной силой 0.01 М NaCl и выдерживали в течение 20 мин. Этого времени достаточно, чтобы установилось сорбционное равновесие и произошла перезарядка поверхности подложки [20, 21]. Достижимое сорбционное равновесие характеризуется максимальной нейтрализацией поверхностного заряда подложки. Подложку со связанной ДНК тщательно промывали раствором с 0.01 М NaCl от несвязавшейся ДНК, и затем пленку подсушивали на воздухе. Полученную таким образом пленку с монослоем ДНК погружали в раствор катионного амфифила ($c = 0.1$ мг/мл) со значением pH 5.7–6.0 и ионной силы 0.01 М NaCl на 20 мин. Пленку на подложке со связанным слоем катионного амфифила промывали раствором 0.01 М NaCl, pH 5.7. Затем высушивали и тем самым завершали формирование первой пары слоев ДНК–катионный амфифил. Аналогично формировали вторую, третью и *n*-ю пары слоев ПА-пленки.

За включением ДНК в эти пленки и их ростом следили по УФ-спектру. В исследуемой нами области УФ-спектра (220–340 нм) катионный амфифил не поглощает, а, следовательно, увеличение оптической плотности (*D*) с ростом числа слоев в пленке связано как с поглощением только ДНК, так и с отражением падающего излучения поверхностью пленки и его рассеянием.

Монослой комплекса нативной ДНК со сфингозином готовили на установке Langmuir Trough фирмы “Jouze Loeble” (Англия) с ванной объемом 150 мл и площадью поверхности 2.5×7.5 см, как и в работе [3]. На поверхность раствора ДНК ($c = 0.005$ мг/мл) с ионной силой 1 мМ NaCl наносили микрошприцом раствор сфингозина в хлороформе (0.3 мг/мл). После испарения хлороформа (2–3 мин) монослой сфингозина с помощью барьера поджимали до твердого состояния, которое возникало при 14 мН/м. Равновесное состояние твердого монослоя сфингозина в случае чистой субфазы при 14 мН/м устанавливается за 10 мин. При наличии в субфазе ДНК равновесное состояние твердого поверхностного монослоя устанавливается лишь за ~50 мин. Это время, за которое растворенная в субфазе ДНК образует комплекс с поверхностным сфингозином на границе раздела фаз вода–воздух. Далее с помощью вертикального лифта (метод Ленгмюра–Блуджетт) при поверхностном давлении 14 мН/м переносили твердые монослой комплекса сфингозин–ДНК на флюоритовые подложки.

Неорганизованные однокомпонентные пленки ДНК, ДДА, ДТАБ и сфингозина готовили на-

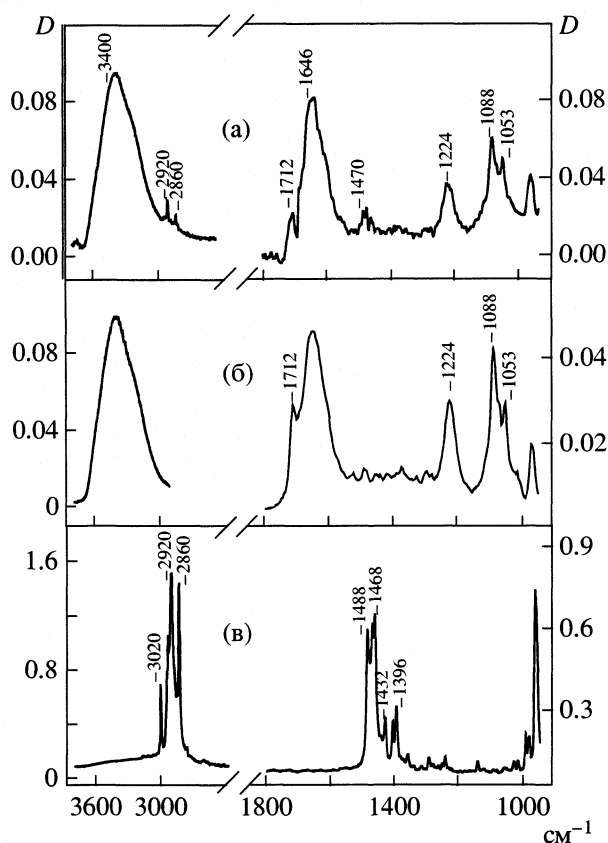


Рис. 1. ИК-спектры при 93% о.в. ПА-пленки ДНК–додецилтриметиламмоний бромид (а), нативной ДНК (б) и додецилтриметиламмоний бромида (в).

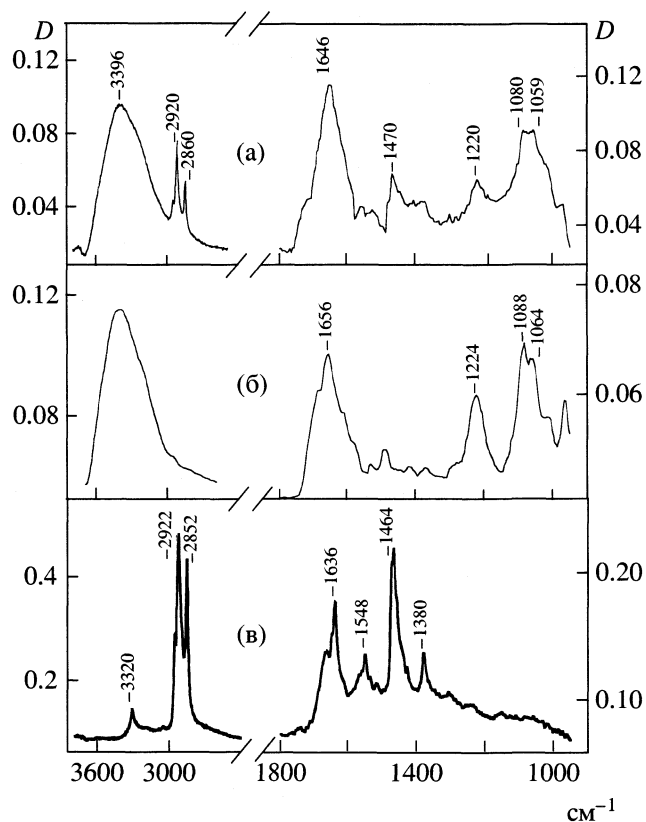


Рис. 2. ИК-спектры при 93% о.в. ПА-пленки ДНК–додециламин (а), денатурированной ДНК (б) и додециламина (в).

несением водных растворов этих веществ с концентрацией 0.1–1.0 мг/мл на флюоритовые или кварцевые подложки и последующим их высушиванием в эксикаторе. ИК-спектры этих пленок и мультислойных пленок ДНК–ДДА, ДНК–ДТАБ и ДНК–сфингозин в области 4000–900 см^{-1} регистрировали на спектрофотометре “Specord M80” (Германия). Измерения проводили при различных значениях относительной влажности (о.в.) воздуха (0–93%). С этой целью флюоритовые пластинки с нанесенными на них пленками помещали в герметичные камеры, в которых определенное значение о.в. задавали насыщенными растворами соответствующих солей [22] в воде. Об установлении сорбционного равновесия при заданной о.в. судили по неизменности во времени параметров полос поглощения сорбированной воды в области валентных колебаний ОН-группы при 3400 см^{-1} . Измерение ИК-спектров в интервале о.в. от 0 до 93% проводили на одном и том же образце в режиме последовательного возрастания от комнатной влажности до 93% и последующего понижения до 0%. УФ-спектры пленок регистрировали на спектрофотометре “Specord M40”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры пленок ДНК–катионный амфифил и составляющих их компонентов, как мы указывали выше, были измерены нами в широком интервале значений о.в., но поскольку нативная ДНК существует в двухспиральной конформации только при высоких влажностях (о.в. > 75%), когда количество связанной воды на нуклеотид $L \geq 9$ [17], то ниже мы проанализируем лишь спектры при 93% о.в. (рис. 1–3). При этой влажности величина L для пленки ДНК и мультислойных ПА-пленок комплексов ДНК–ГДА и ДНК–ГТАБ составляет соответственно 28, 20 и 15 [12], что значительно больше количества молекул воды на нуклеотид, необходимого для формирования и стабилизации двойной спирали. Как видно из рис. 1–3, для исследуемых мультислойных пленок интенсивности полос связанной воды в области ее валентных (~3400 см^{-1}) и деформационных (~1650 см^{-1}) колебаний, нормированные на полосу внутреннего стандарта (~1220 см^{-1} [15, 17]), довольно значительны и аналогичны наблюдаемым в работе [12]. Это означает, что в мультислойных пленках ДНК–катионный амфифил изменения в спектре

ДНК при 93% о.в. обусловлены исключительно влиянием на ее структуру катионного амфифила.

Рассмотрим эти структурные изменения, используя известные ИК-спектроскопические критерии в области $1750\text{--}900\text{ см}^{-1}$ для двухспирального и расплетенного состояния ДНК [15–19]. Одним из показателей двойной спирали нативной ДНК является наличие в ее ИК-спектре полосы 1712 см^{-1} (рис. 16). Это самая высокочастотная полоса в области кратных связей азотистых оснований относится к колебаниям карбонильной группы гуанина и С=О-группы тимина в стэкинг-ованных комплементарных парах оснований [17]. При денатурации полоса 1712 см^{-1} исчезает, и вместо нее появляется полоса 1692 см^{-1} (рис. 26). Возможны два объяснения присутствия в ИК-спектре двухспиральной ДНК полосы 1712 см^{-1} : 1) в результате расщепления вследствие резонансного взаимодействия частот колебаний групп С=О соседствующих по цепи нуклеиновых оснований [23, 24]; 2) влияние окружения на спектральные параметры С=О-групп [25, 26].

Дело в том, что в двухспиральной ДНК группа С=О определенного основания находится в гидрофобном окружении соседствующих с ним стэкинг-ованных пар. При расплетении же ДНК нарушение стэкинга и комплементарного спаривания приводит к тому, что нуклеиновые основания оказываются в водном окружении. При этом возникает прочная Н-связь группы С=О оснований с молекулами воды, что, по-видимому, и приводит к сдвигу ее частоты с 1712 до 1692 см^{-1} . Из такого объяснения следует, что, если ДНК расплетается в неводном окружении, например, в комплексе с амфифилом, то частота колебаний групп С=О оснований и в двухспиральном, и в денатурированном состояниях ДНК будет практически одна и та же.

Наглядные ИК-спектроскопические критерии конформационного состояния ДНК выявляются и в области колебаний сахара-фосфатного остова. Рассмотрим экспериментально легко доступную область $1250\text{--}900\text{ см}^{-1}$. В этой области для двухспиральной ДНК В-формы характерны узкая интенсивная полоса 1088 см^{-1} , обусловленная симметричным колебанием >PO_2^- , и полоса 1053 см^{-1} , связанная со сложным колебательным движением атомов O5-C4-C5-O4 сахара-фосфатной цепи (рис. 16). Для В-формы ДНК отношение интенсивности этих полос $R = D_{1088}/D_{1053}$ в зависимости от вида катиона, содержания солей в пленке и природы ДНК лежит в интервале 1.4–1.6. При денатурации обе полосы уширяются, смещаются по частоте и уменьшаются их интенсивности, особенно полоса 1088 см^{-1} . Сильнее сдвигается полоса колебания дезоксирибозы 1053 см^{-1} . Частота этого колебания в различных образцах денатурированной ДНК составляет от 1062 до 1069 см^{-1} . Для де-

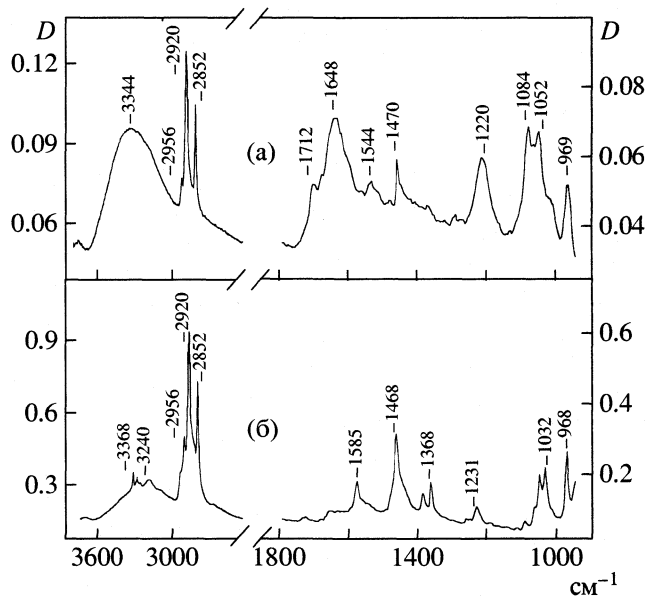


Рис. 3. ИК-спектры при 93% о.в. ЛБ-пленки ДНК-сфингозин (а), пленки сфингозина (б).

натурированной ДНК отношение R интенсивности полосы симметричного колебания фосфатной группы к интенсивности полосы дезоксирибозы становится близким к ~ 1 (рис. 26).

Рассмотренные ИК-спектроскопические критерии двухспирального и расплетенного состояний ДНК позволяют ответить на вопрос о том, находится ли ДНК в мультислойных пленках с додециламином (ДДА), додецилтриметиламмоний бромидом (ДТАБ) и сфингозином в одном из этих двух конформационном состоянии или в каком-то другом. Этому способствует тот факт, что ни один из исследуемых катионных амфифилов не имеет заметного поглощения ни в области высокочастотных полос поглощения кратных связей азотистых оснований (вблизи 1700 см^{-1}), ни в области полос поглощения фосфатной группы и колебания O5-C4-C5-O4 фрагмента сахара-фосфатной цепи. Из сопоставления ИК-спектров мультислойных пленок (рис. 1а, 2а и 3а) со спектрами ДНК в двухспиральном (рис. 16) и расплетенном (рис. 26) состояниях и спектрами катионных амфифилов (рис. 1в, 2в, 3в) видно, что спектральные параметры ДНК в ИК-спектре ее мультислойной ПА-пленки с ДТАБ полностью совпадают с таковыми для двухспиральной конформации В-формы.

В случае мультислойной ПА-пленки с ДДА наблюдается совсем иная картина. ДНК в этой пленке находится в расплетенном состоянии. Об этом свидетельствует в частности положение полосы колебания фрагмента O5-C4-C5-O4 и близкое к единице отношение интенсивности этой полосы к полосе симметричного колебания фосфатной груп-

пы, а главное, отсутствие в спектре ПА-пленки ДНК–ДДА узкой и сравнительно интенсивной полосы 1712 см^{-1} .

Результаты исследования ПА-пленок ДНК–ДДА и ДНК–ДТАБ полностью согласуются с полученными нами ранее данными для ПА-пленок ДНК–ГДА и ДНК–ГТАБ [12], свидетельствуя тем самым о том, что эффект расплетания ДНК при формировании ее ПА-пленки с алифатическим амином не зависит от длины углеводородной цепи, и подтверждает, таким образом, пассивную роль углеводородного фрагмента амфифила в расплетании ДНК. В этом процессе его CH_2 -группы либо слабо взаимодействуют, либо вообще не вступают во взаимодействие с ДНК. На это указывают одни и те же значения частот и соотношения интенсивностей полос поглощения CH_2 -групп в области валентных ($2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) колебаний и положение полосы (1470 см^{-1}) деформационного колебания пленок ДДА и ДТАБ и мультислойных ПА-пленок их комплексов с ДНК.

Спектральные параметры NH_2 -группы додециламина в отличие от CH_2 -групп претерпевают существенные изменения при формировании ПА-пленок с ДНК. Исчезают, в частности, полосы антисимметричного и симметричного валентных колебаний --NH_2 -группы в области $3350\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ и полосы ее деформационного ножничного колебания в области $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Появляется широкая составная полоса в интервале $3500\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, которую, как это следует из [3, 4, 27], можно отнести к валентному колебанию NH_3^+ -группы. Такое ИК-спектроскопическое проявление аммониевой группы отчетливо наблюдается в сухом состоянии пленки при 0% о.в., когда отсутствует затрудняющая интерпретацию полоса поглощения сорбированной воды. Что касается деформационных колебаний NH_3^+ -группы, то, по-видимому, с ними связано появление в спектре комплекса додециламина с ДНК полос ~ 1520 и 1400 см^{-1} [27].

Результатом превращения R-NH_2 в R-NH_3^+ при формировании ПА-пленки являются, с одной стороны, прочный электростатический контакт и Н-связывание аммониевой группы амфифила с фосфатной группой ДНК, с другой – ее взаимодействие с протонакцепторными центрами нуклеиновых оснований, приводящее в конечном итоге к замещению внутримолекулярных Н-связей в комплементарных парах А–Т и Г–Ц на межмолекулярные Н-связи нуклеиновых оснований с аммониевой группой амфифила. В пользу такого механизма, на наш взгляд, однозначно свидетельствуют данные о конформационном состоянии ДНК в пленке с додецилтриметиламмоний бромидом. Очевидно, что замена подвижных водородов в додециламмонии на неспособные к образованию Н-связей

метильные группы блокирует, как было показано выше, взаимодействие амфифила по азотистым основаниям и соответственно расплетание ДНК.

Наличие аминогруппы в ионогенном фрагменте амфифила еще не является гарантом его способности расплетать ДНК. На это указывают полученные нами ИК-спектры мультислойной ЛБ-пленки комплекса ДНК со сфингозином, в ионогенный фрагмент которого, помимо NH_2 -группы, как мы уже упоминали выше, входят еще две гидроксильные группы.

На рис. 3 приведены ИК-спектры пленки сфингозина и мультислойной пленки его комплекса с ДНК. Видно, что спектры сфингозина и ДНК претерпевают значительные изменения при формировании мультислойной ЛБ-пленки ДНК–сфингозин. В спектре ЛБ-пленки комплекса исчезают практически все полосы, связанные с колебаниями ионогенного фрагмента “свободного” сфингозина. Например, в области $1200\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ исчезают полосы 1260 , 1368 и 1392 см^{-1} , относящиеся, по-видимому, к плоскостным деформационным колебаниям ОН-групп, а вместо них возникают слабые полосы 1296 и 1380 см^{-1} . В области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ вместо полосы сфингозина 1585 см^{-1} в комплексе появляется полоса 1544 см^{-1} . По всей вероятности, это превращение связано с деформационным плоскостным колебанием аммониевой группы. На наличие аммониевой, а не аминогруппы в ионогенном фрагменте сфингозина указывает характерная для нее широкая полоса поглощения $3500\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ в области валентных колебаний [4, 27].

Неизменным при формировании ЛБ-пленки ДНК–сфингозин остается лишь положение и соотношение интенсивностей полос в области $3000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям CH_2 -групп, и полоса их деформационного ножничного колебания 1470 см^{-1} , что указывает на отсутствие непосредственного контакта углеводородной цепи сфингозина с ДНК. Изменения в спектре ДНК при формировании ЛБ-пленки со сфингозином существенно отличаются от наблюдаемых в ПА-пленке ДНК–ДДА. Если в ИК-спектре ПА-пленки ДНК–ДДА отсутствует характерная для двухспиральной ДНК узкая интенсивная полоса 1712 см^{-1} , то в спектре пленки ДНК–сфингозин она присутствует. Тем не менее по положению и соотношению интенсивностей полос колебаний сахаро-фосфатного остова в области $1250\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ДНК в ЛБ-пленке со сфингозином нельзя отнести ни к двойной спирали В-формы, ни к расплетенной конформации.

Как видно из рис. 4, ИК-спектр ДНК в мультислойной пленке со сфингозином в области поглощения сахаро-фосфатного остова ($1250\text{--}900\text{ см}^{-1}$) заметно отличается от спектров известных А-, В- и Z-форм двойной спирали [19, 28]. Следовательно,

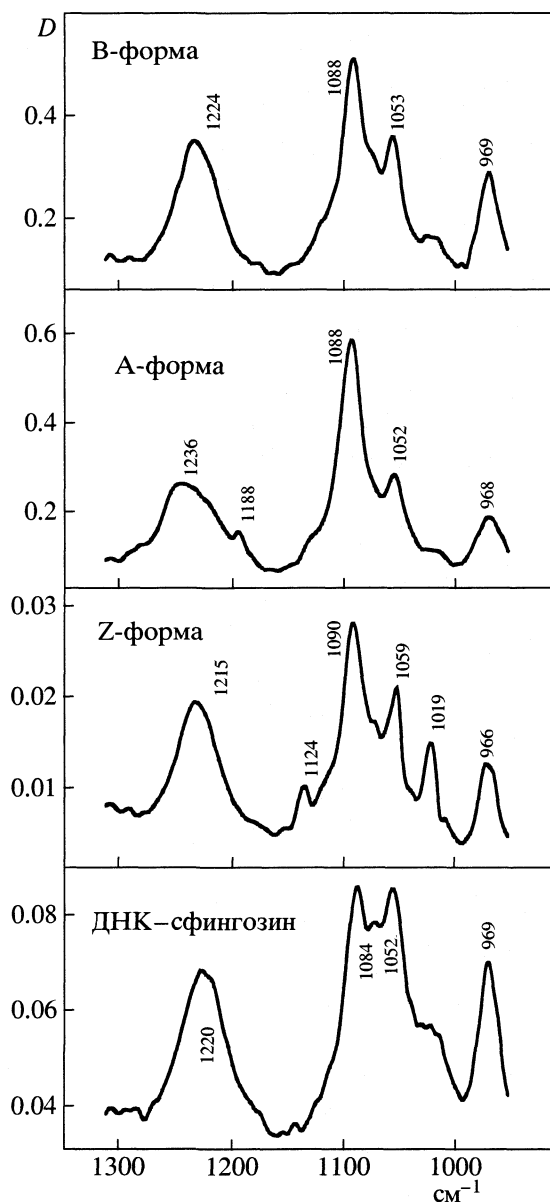


Рис. 4. ИК-спектры высоковлажных пленок ДНК различной конформации [19, 28].

согласно ИК-спектроскопическим данным, ДНК в комплексе со сфингозином находится в неизвестной ранее двухспиральной конформации. Поскольку сфингозин является природным липидом, то можно предположить особую регуляторную роль этой конформации, например, в процессах организации и функционировании ДНК-мембранного контакта [29, 30].

Таким образом, конформационное состояние ДНК в мультислойной пленке с катионным амфифилом зависит от молекулярного строения его ионогенного фрагмента. Если таким фрагментом является аммониевая группа $-NH_3^+$, то ДНК в пленке

расплетена. Замена же во фрагменте $-NH_3^+$ водородов на метильные группы сохраняет ДНК в виде двойной спирали В-формы. В комплексе со сфингозином ДНК находится в новой двухспиральной конформации, отличной от известных В-, А- и Z-форм. Эти результаты принципиально важны для подбора биосенсоров из числа нерастворимых в водной среде мультислойных пленок, содержащих ДНК, в то же время пленок, хорошо смачиваемых и проницаемых для различных молекул-лигандов [5, 6, 11].

В зависимости от характера связывания лиганда с ДНК могут найти применение в качестве сенсора мультислойные пленки, в которых ДНК находится как в расплетенном состоянии, так и в двухспиральной конформации. Для анализа веществ, способных к интеркаляции и селективному связыванию с двойной спиралью, следует использовать мультислойные ПА-пленки ДНК с додецилалкиламмонием или гексадецилалкиламмонием. Мы полагаем, что их использование для качественного или количественного анализа противоопухолевых антибиотиков (дауномицин, актиномицин и др.) или плоских полициклических канцерогенных углеводородов, например, 3,4-бензпирена, может быть весьма перспективным. Для анализа же веществ, связывающихся с азотистыми основаниями ДНК посредством водородных связей, целесообразно использование мультислойных пленок ДНК с длинноцепочечными алифатическими аминами. Такие пленки могут быть получены как с помощью ПА-технологии, так и ЛБ-методом.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32570).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухоруков Г.Б., Ерохин В.В., Тронин А.Ю. // Биофизика. 1993. Т. 38. С. 257.
2. Sukhorukov G.B., Feigin L.A., Montrel M.M., Sukhorukov B.I. // Thin Solid Films. 1995. V. 259. P. 79.
3. Сухоруков Б.И., Монтрель М.М., Сухоруков Г.Б., Шабарчина Л.И. // Биофизика. 1994. Т. 39. С. 302.
4. Сухоруков Б.И., Сухоруков Г.Б., Шабарчина Л.И., Монтрель М.М. // Там же. 1996. Т. 41. С. 1016.
5. Sukhorukov G.B., Montrel M.M., Petrov A.I. et al. // Biosensors and Bioelectronics. 1996. V. 11. P. 913.
6. Montrel M.M., Sukhorukov G.B., Petrov A.I. et al. // Sensors and Actuators. B. 1997. V. 42. P. 225.
7. Montrel M.M., Sukhorukov G.B., Shabarchina L.I. et al. // Materials Science & Engineering. C. 5. 1998. P. 275.
8. Сухоруков Б.И., Сухоруков Г.Б., Шабарчина Л.И., Монтрель М.М. // Биофизика. 2000. Т. 45. С. 40.
9. Chaly T., Montrel M.M. // Biosensors and Bioelectronics. 2000. V. 15. P. 93.

10. *Lvov Yu., Decher G., Sukhorukov G.B.* // *Macromolecules*. 1993. V. 26. P. 5396.
11. *Montrel M.M., Sukhorukov B.I., Apolonik N.V.* // *Materials Science & Engineering*. С. 8–9. 1999. P. 501.
12. *Шабарчина Л.И., Монтрель М.М., Сухоруков Г.Б. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2000. Т. 74. С. 2093.
13. *Аполонник Н.В., Коробков В.И., Монтрель М.М.* // Там же. 2000. Т. 76. С. 443.
14. *Овчинников Ю.А.* *Биоорганическая химия*. М.: Просвещение, 1987.
15. *Tsuboi M.* // *Appl. Spectrosc. Rev.* 1969. V. 3. P. 45.
16. *Lu K.C., Prohovsky E.W., Van Zandt A.* // *Biopolymers*. 1977. V. 16. P. 2491.
17. *Семенов М.А., Сухоруков Б.И., Малеев В.Я.* // *Биофизика*. 1981. Т. 26. С. 979.
18. *Ghomi M., Lettelier R., Liquier J., Taillander E.* // *Int. J. Biochem.* 1990. V. 22. P. 691.
19. *Taillandier E., Liquier J.L., Taboury J.A.* *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy* / Ed. by R.J.H. Clark, R.E. Hester. 1985. V. 2. P. 65–113.
20. *Львов Ю.М., Дехер Г.* // *Кристаллография*. 1994. Т. 39. С. 696.
21. *Львов Ю.М., Сухоруков Г.Б.* // *Биол. мембраны*. 1997. Т. 17. С. 229.
22. *Joung J.F.* // *J. Appl. Chem.* 1967. V. 17. P. 241.
23. *Tsuboi M., Takahashi S., Harada J.* // *Physico-Chemical Properties of Nucleic Acids* / Ed. by J. Duchesne. L.; N.Y.: Acad. Press, 1973. V. 2. P. 91.
24. *Семенов М.А., Волбух Т.В.* // *Studia biophysica*. 1984. V. 102. S. 215.
25. *Сухоруков Б.И., Козлова Л.А., Маевский А.А.* // *Биофизика*. 1974. Т. 19. № 3. С. 629.
26. *Maevsky A.A., Sukhorukov B.I.* // *Nucleic Acids Res.* 1980. V. 8. P. 3029.
27. *Беллами Л.* *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
28. *Sukhorukov B.I., Montrel M.M.* // *Biophys. Chem.* 1990. V. 35. P. 47.
29. *Moyer M.P.* // *Int. Rev. Cytol.* 1980. V. 61. P. 1.
30. *Сухоруков Б.И., Кувичкин В.В., Шабарчина Л.И.* // *Биофизика*. 1980. Т. 25. С. 270.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.192+550.42

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ В ПРОЦЕССЕ РОСТА
ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА

© 2003 г. А. В. Бочкарев*, А. Н. Трефилова*, М. Ф. Бобров**, Н. А. Цурков*

*Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева

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

Поступила в редакцию 20.08.2001 г.

После доработки 26.03.2003 г.

С использованием расчетных методов (неэмпирических квантово-химических расчетов и эмпирических потенциалов) изучено равновесное (термодинамическое) разделение изотопов в процессе роста ионных кристаллов из водного раствора. Подчеркнуто, что основным равновесием, определяющим термодинамический коэффициент разделения изотопов одноатомных ионов (Li^+ , Ca^{2+} и т.п.) в процессе роста кристалла из раствора, является равновесие между сольватированным ионом в растворе и поверхностью (приповерхностной зоной) растущего кристалла. При интерпретации экспериментальных данных по изотопному обогащению кристаллов необходимо учитывать, что экспериментально измеренный коэффициент разделения изотопов в системе кристалл–раствор дает информацию не о кристаллической решетке, а о поверхностном слое кристалла, поскольку β -фактор иона, расположенного в приповерхностной зоне, отличается от β -факторов ионов во внутреннем пространстве кристалла.

При кристаллизации ионных кристаллов из растворов происходит разделение изотопов, которое может быть вызвано как кинетическими (в первую очередь, диффузией), так и термодинамическими причинами. В природных условиях в ряде случаев, в которых наблюдалось разделение изотопов при кристаллизации, направление разделения было противоположным ожидаемому в предположении, что главным контролирующим фактором является диффузия (именно, кристалл обогащался тяжелым изотопом). Это свидетельствует в пользу того, что разделение изотопов происходит по термодинамическим причинам или, во всяком случае, термодинамический вклад в разделение изотопов является определяющим. Кроме того, при экспериментальном изучении процесса разделения изотопов при осаждении в лаборатории можно исключить влияние кинетических причин, проводя осаждение достаточно медленно. Данное обстоятельство делает актуальным теоретическое изучение вопроса о термодинамическом разделении изотопов при кристаллизации. Рассмотрению термодинамического (равновесного) изотопного эффекта при кристаллизации и посвящена настоящая работа.

Существо проблемы состоит в том, что реально в природе и в условиях эксперимента изотопный обмен происходит не с внутренним пространством кристалла, а с ионами, находящимися в поверхностном слое. При этом свойства ионов в поверхностном слое (в том числе и основная величина, определяющая способность вещества к изотопному обогащению в процессе изотопного об-

мена – отношение приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм (β -фактор)) отличаются от свойств ионов во внутреннем объеме кристалла. В результате коэффициент разделения, полученный экспериментально в системах кристалл–раствор, будет отличаться от рассчитанного теоретически с использованием β -факторов идеального кристалла. (В том числе и при распределении изотопной метки в толще кристалла в соответствии с законом Хлопина, см. ниже.)

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

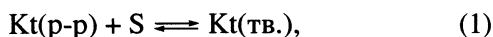
В работе [1], посвященной расчету β -факторов ионных кристаллов, мы рассмотрели возможные методы расчета и модели межатомных сил. Было показано, что для кристаллов с решеткой типа NaCl наилучшим в рамках требуемой точности расчетов вариантом является использование комбинации точного учета кулоновских сил и межатомных потенциалов типа Борна–Майера. Был проведен также анализ применимости неэмпирических квантово-химических методов на различных уровнях теории. В настоящей работе расчет β -факторов рассматриваемых моделей кристаллов проводился либо с использованием модели Борна–Майера, либо с помощью неэмпирических квантово-химических методов. Все неэмпирические (ab initio) расчеты проводились с помощью программы PC GAMESS [2, 3] версия 6.0 для платформы Linux.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ В ПРОЦЕССЕ РОСТА КРИСТАЛЛА

Термодинамическое разделение изотопов в ходе кристаллизации, контролируемой зародышеобразованием. Процесс зародышеобразования преобладает в условиях больших пересыщений раствора (в частности, при осаждении из раствора осадков с очень низкой растворимостью). В этом случае появляющиеся в большом количестве маленькие зародыши кристаллизации быстро агрегируют, образуя аморфный или квазикристаллический осадок. Такой процесс предполагает высокую скорость образования твердой фазы, в результате чего осадок наследует изотопный состав раствора, и разделение изотопов в таком режиме невозможно. Вторичные процессы происходят в осадке после первичного осаждения при малых степенях пересыщения (изотопный обмен с раствором, рост крупных кристаллов за счет мелких и т.п. см. ниже).

Разделение изотопов в ходе кристаллизации, контролируемой поверхностным ростом кристалла. Существенное термодинамическое разделение изотопов щелочных и щелочно-земельных металлов (и галогенов, в первую очередь, хлора) может иметь место в случае стационарного роста кристалла при небольших пересыщениях, включая и перекристаллизацию. Скорость роста самого кристалла при этом контролируется либо диффузией, либо поверхностной нуклеацией, либо дислокационным ростом [4]. В первом случае может иметь место кинетический эффект диффузии, а в двух других – кристаллизация лимитируется поверхностной реакцией: ион, переходящий из раствора в кристалл в процессе его роста, занимает свободный адсорбционный центр на ступени роста, который передвигается по поверхности растущего кристалла.

Термодинамическое разделение изотопов в процессе кристаллизации, т.е. разделение изотопов, связанное с различием состояний иона в кристалле и растворе¹, может иметь место только в том случае, если стадией, лимитирующей кристаллизацию, является реакция на поверхности. В этом случае коэффициент разделения изотопов определяется “поверхностной реакцией”



где Kt – катион, S – свободный адсорбционный центр.

При этом не имеет существенного значения, является ли участвующий в этой реакции свободный адсорбционный центр движущимся свободным местом в регулярном растущем слое (при росте кри-

сталла, контролируемом поверхностной нуклеацией) или же он представляет собой ступеньку в спиральной дислокации. Существен сам факт, что ион (Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- и т.п.) из раствора вступает в реакцию обмена не с внутренним пространством кристалла, а лишь с временным центром, расположенным на поверхности кристалла. Обмен с ионами, находящимися во внутреннем пространстве кристалла, практически невозможен вследствие экстремально низких скоростей диффузии указанных ионов в кристалле при тех температурах, при которых реально происходит кристаллизация из растворов². Как только новый слой ионов покрывает ион, закрепившийся на поверхности, изотопное равновесие между этим ионом и раствором в значительной степени оказывается “замороженным”. Данное обстоятельство было убедительно доказано в ряде опытов, в частности по изотопному обмену с кристаллом $AgCl$ [6] – во всех случаях активно обмениваются только ионы, находящиеся в поверхностном слое кристалла.

Для расчета β -фактора растущего кристалла мы использовали модель, представляющую собой фрагмент растущего слоя атомов на поверхности кубического кластера размером $5 \times 5 \times 5$ ионов (см. рис. 1, кубический кластер из 125 ионов, в свою очередь, служит моделью кристаллической решетки, на поверхности которой находится растущий слой). Перед расчетом силовых постоянных, частот колебаний и величин $\ln \beta$ для модельных кластеров проводился поиск равновесного геометрического положения ионов в поверхностном слое, как подробно описано в [1] (в [1] было показано, что данный кластер является достаточным для расчета β -фактора в первом приближении).

Из результатов рис. 1 можно заметить следующее. Ион, присоединяющийся из раствора к свободному месту на поверхности кристалла, соединен с кристаллом только тремя связями (для иона, находящегося внутри объема кристалла, – шесть связей). Это должно приводить к уменьшению β -фактора этого иона по сравнению с β -фактором внутреннего иона. С другой стороны, поверхностный ион связан с кристаллом более короткими и потому более прочными связями, что должно увеличивать его β -фактор.

В растворе свободные “валентности” поверхностного иона заняты сольватирующими молекулами воды. С одной стороны, это дает дополнительные связи и ведет к увеличению β , с другой, способствует ослаблению связей с кристаллической решеткой. Для иллюстрации мы рассчитали

¹ Под “различными состояниями” иона здесь понимаются состояния с различным координационным числом или с различными лигандами, т.е. различия в ближайшем окружении иона.

² Коэффициент самодиффузии ионов в кристалле $NaCl$ при комнатной температуре измерен быть не может, экстраполяция дает величины $D < 10^{-20}$ cm^2/c [5].

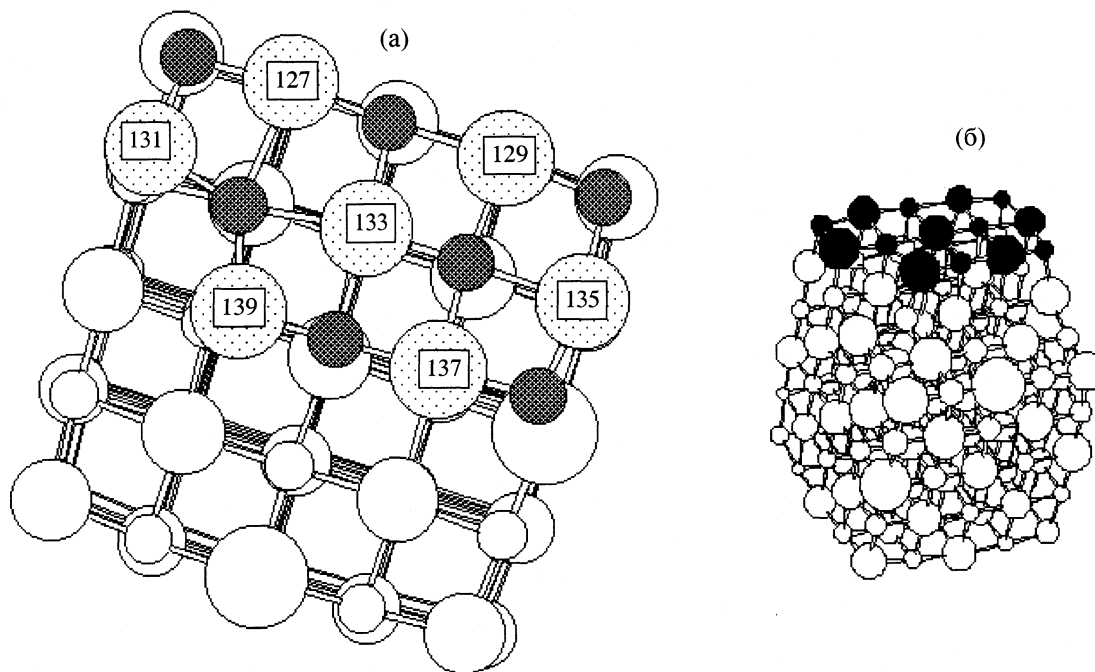


Рис. 1. Внешний вид полного кластера (а) и модель растущего слоя на поверхности кластера (б), атомы поверхностно-слоя заштрихованы. Величины $\ln\beta$ ($T = 300$ К) атомов лития: 0.0877 (атом 139), 0.0833 (атом 137), 0.0885 (135), 0.0884 (133), 0.0828 (131), 0.0764 (129), 0.0783 (127). Величина $\ln\beta$ атома лития в глубине кристаллической решетки, рассчитанная в рамках той же модели, составляет 0.0901.

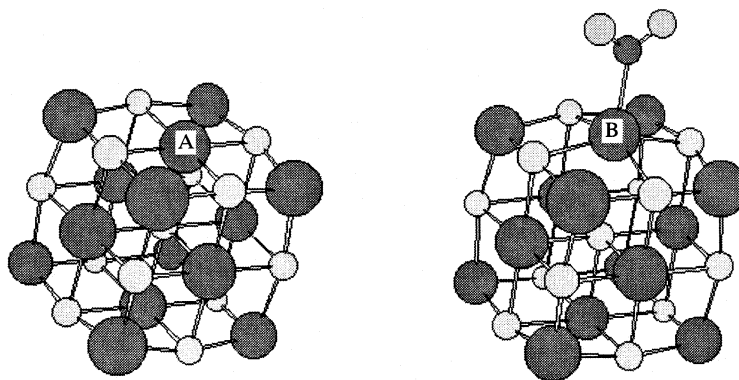


Рис. 2. Модель для рассмотрения влияния сольватации на величину β -фактора поверхностного иона. Величина $\ln\beta$ атома А составляет 0.0835, атома В – 0.0726.

модельный кластер LiF размером $3 \times 3 \times 3$ неэмпирическим квантово-химическим методом. Использовался базис RHF/4-31G*(d) с потенциалом внутренних оболочек (ECP) типа SBK [7]. Рассчитывался как свободный кластер, так и с присоединенной к нему молекулой сольватирующей воды. Результаты представлены на рис. 2. Как видно из результатов данного модельного расчета, гидратация действительно вызывает ослабление связей с кристаллической решеткой, причем величина логарифма β -фактора иона в поверхностном слое представляет собой промежуточную между

полученной в глубине кристаллической решетки и для гидратированного иона в растворе. Это обстоятельство вполне понятно, поскольку состояние иона на поверхности есть промежуточное состояние между гидратированным ионом в растворе и ионом в кристаллической решетке. Строгой аддитивности ожидать не следует, поскольку проведенное нами изучение силовых постоянных сольватных комплексов лития (см. [8]) и кальция (см. ниже) показало, что аддитивность величин $\ln\beta$ для ион-дипольного взаимодействия не соблюдается.

Таблица 1. Величины коэффициентов разделения изотопов лития при кристаллизации солей [9]

Соль	$t_{кр}, ^\circ\text{C}$	$\ln \alpha_{\text{exp}}$	$\ln \alpha_{\text{calc}}$
LiF[10]	≈ 300	0.006	0.010–0.012
LiCl	130 \rightarrow 95	–0.006	–0.017
LiCl	80 \rightarrow 20	–0.013	–0.023
LiCl	0 \rightarrow –70	–0.018	–0.039
LiBr	130 \rightarrow 100	–0.007	–0.021
LiBr	30 \rightarrow 0	–0.015	–0.036
LiNO ₃	22 \rightarrow 18	–0.012	–
Li ₂ SO ₄	0 \rightarrow 95	0.001	–

Примечание. Знак величины $\ln \alpha$ отражает направление эффекта – только в LiF тяжелый изотоп лития концентрируется в твердой фазе; $t_{кр}$ – температура или температурный интервал кристаллизации, $\alpha_{\text{exp}} = \frac{[{}^7\text{Li}]/[{}^6\text{Li}]_{\text{тв.}}}{[{}^7\text{Li}]/[{}^6\text{Li}]_{\text{р-р}}}$.

$$\alpha_{\text{exp}} = \frac{[{}^7\text{Li}]/[{}^6\text{Li}]_{\text{тв.}}}{[{}^7\text{Li}]/[{}^6\text{Li}]_{\text{р-р}}}$$

Связь между β -фактором поверхностного иона и β -фактором иона в кристаллической решетке зависит от многих причин, в первую очередь от размера иона, его поляризуемости и способности к сольватации. Если способность иона к сольватации мала и соответственно мало значение $\ln \beta$ аквакомплекса (это верно для больших катионов типа K^+), то образование поверхностным ионом дополнительной связи с сольватирующей водой не способно сколько-нибудь существенно увеличить β -фактор.

Таким образом, величины β -фактора иона, находящегося на поверхности кристалла (в приповерхностной зоне) и иона в глубине кристаллической решетки отличаются. Поэтому при экспериментальном измерении изотопных факторов в системе ионный кристалл–раствор, даже если кинетические причины разделения изотопов полностью устранены, изотопное равновесие между *внутренним* объемом кристалла и раствором не устанавливается (имеются в виду, естественно, только одноатомные ионы, см. ниже). Такое равновесие, если бы оно устанавливалось, означало бы протекание реакции обмена между внутренним пространством кристалла и раствором, что невозможно по кинетическим причинам. Экспериментально измеренные коэффициенты разделения в системе кристалл–раствор в действительности являются коэффициентами разделения между поверхностным слоем кристалла и раствором, что всегда должно учитываться при анализе и интерпретации результатов масс-спектрометрических исследований изотопного обогащения кристаллических пород.

Наряду с процессом разделения изотопов при кристаллизации благодаря реакции (1), возможен также другой процесс – обмен между ионом в рас-

творе и ионом, уже находящимся в поверхностном слое растущего кристалла. Однако в этом процессе опять-таки участвует только поверхностный слой кристалла, в силу чего данный процесс не может оказать существенного влияния на изотопное обогащение кристалла в целом. Если же происходит перекристаллизация, то и к ней применимы все рассуждения, изложенные выше для первичного роста кристалла. В случае перекристаллизации конечное распределение изотопов в конце концов может соответствовать закону Хлопина. Однако в процессе роста этих вторичных кристаллов в каждый момент ион, попавший в маточный раствор при растворении первичного более мелкого кристалла, обменивается опять-таки с *поверхностью*, а не с толщей растущего нового кристалла, и для расчета коэффициента Хлопина следует использовать величину β -фактора поверхностного, а не внутреннего иона.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

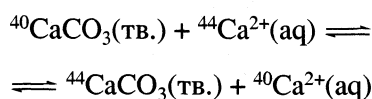
Экспериментальные работы по разделению изотопов лития в системах кристалл–раствор немногочисленны и имеют низкую точность [9, 10] (см. табл. 1). Тем не менее из их анализа следует, что измеренные коэффициенты разделения малы и всегда в среднем в 2 раза меньше, чем следовало бы ожидать, исходя из β -факторов аквакомплексов и кристаллов в предположении (как обычно принимается) обмена между внутренним пространством кристалла и раствором. Как утверждалось авторами [9, 10], достигалось равновесие, поэтому такой результат можно объяснить, только исходя из сделанного нами выше на основании расчетов предположения о том, что величина β -фактора иона, находящегося в поверхностном слое и связанного как с ионами решетки, так и с молекулами воды, является промежуточной между β -факторами аквакомплекса и иона, находящегося во внутреннем пространстве кристалла.

Приведенные в табл. 1 величины α_{calc} для изотопов лития вычислены на основании β -факторов кристаллов и аквакомплексов, рассчитанных нами в [1, 8] в предположении установления равновесия между *внутренним* пространством кристалла и раствором, без учета обсуждаемых в данной работе поверхностных эффектов. Как видно из табл. 1, известные экспериментальные данные по разделению изотопов лития при кристаллизации подтверждают нашу модель – измеренные коэффициенты разделения в системах кристалл–раствор систематически в 2–3 раза меньше вычисленных в предположении “полного равновесия” между внутренним пространством кристалла и раствором.

В работах [11, 12] измеряли разделение изотопов кальция между кальцитом и водным раство-

ром гидрокарбоната кальция. Кристалл кальцита выращивался из раствора гидрокарбоната кальция путем очень медленного удаления CO_2 . Разделения изотопов кальция при кристаллизации обнаружено не было, измеренный коэффициент разделения составил 1.000 ± 0.002 при 280 К.

Для теоретической оценки коэффициента разделения в системе



мы выполнили неэмпирический квантово-химический расчет частот колебаний изотопных форм и β -факторов аквакомплексов кальция. Расчет проводился с использованием встроенного в PC GAMESS базиса RHF/DZV³, дополненного поляризационными и диффузными функциями для атомов водорода⁴. Использовался эффективный потенциал внутренних оболочек (ECP) типа HW [13]. Перед расчетом колебательных частот проводилась оптимизация геометрии комплексов в том же базисе.

Результаты расчета β -факторов комплексов и кристалла CaCO_3 приведены в табл. 2. Приведенный в табл. 2 β -фактор для кальцита рассчитан в работе [14] на основании изотопных частот колебаний кальцита. Как видно из табл. 2, рассчитанный логарифм коэффициента разделения изотопов кальция $\ln\alpha(^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})$ для обмена между водным раствором соли кальция и кальцитом, если исходить из β -фактора кристалла кальцита и предположить, что устанавливается изотопное равновесие по кальцию между внутренним пространством кристалла и раствором, составляет 0.004. Такая величина коэффициента разделения была бы легко обнаружена экспериментально. Однако с учетом изложенного (обмен между *поверхностью* кристалла и раствором) этот коэффициент следует уменьшить в ~2 раза, что и дает величину 0.002, согласующуюся с приведенными выше экспериментальными данными.

Таким образом, экспериментально определяемый коэффициент разделения изотопов при кристаллизации из раствора дает информацию не о внутреннем пространстве кристалла, а о поверхностном слое (приповерхностной зоне) и механизме кристаллизации.

³ Базис (14s9p3d/11s6p3d1f/6s3p). Использовался также базис RHF/TZV, однако, полученные с ним результаты отличались не более чем на 1% от величин $\ln\beta$, определенных с помощью базиса RHF/DZV.

⁴ Необходимость использования экстра-функций для атома водорода обусловлена тем, что при координационных числах 5–6 значительную роль в определении межъядерных расстояний и силовых постоянных в этих комплексах играет отталкивание атомов водорода молекул воды в первой координационной сфере.

Таблица 2. Результаты расчета β -факторов аквакомплексов кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ и кальцита (CaCO_3) при 300 К

n	$\ln\beta$	$r(\text{Ca-O}), \text{Å}$
1	0.00305	1.974
2	0.00598	2.009
3	0.00858	2.050
4	0.01112	2.054
5	0.01128	2.08–2.15
6	0.01124	2.154
6 [14]	0.01365	–
CaCO_3 [14]	0.00628	–

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следует определить границы применимости полученных результатов. Прежде всего, необходимо отметить, что они относятся к разделению изотопов одноатомных катионов щелочных и щелочно-земельных металлов (например Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+), а также одноатомных анионов (в первую очередь Cl^- , Br^-). Ни в коем случае эти результаты нельзя относить к разделению изотопов кислорода и углерода в кальците.

Дело в том, что указанные атомы (С, О) и в растворе, и в кристалле входят в состав *многоатомных* ионов, причем таких, состав которых в растворе и в кристалле отличается. При осаждении происходит *химическое* изменение состава молекул и ионов: присутствующие в растворе гидратированные молекулы CO_2 и гидрокарбонат-ионы HCO_3^- переходят при осаждении в карбонат CO_3^{2-} , а избыточный CO_2 переходит в газовую фазу, т.е., наряду с реакцией (1), при осаждении карбонатных пород происходит *химическая* реакция



Именно реакция (2) и ведет к разделению изотопов углерода и кислорода. Что же касается самой кристаллизации, то ее роль в данном случае заключается главным образом в том, что кристаллизация приводит к протеканию процесса (2), приводящего к изменению числа и типа ковалентных связей замещаемого атома, а влияние собственно кристаллической решетки на β -фактор является второстепенным.

Нельзя, конечно, относить полученные результаты и к разделению изотопов водорода в системах водород (газ) – гидрид переходного металла (тв.) (см. например [15]), поскольку водород легко диффундирует в твердой фазе, и устанавливается истинное равновесие между внутренним пространством кристалла и газовой фазой. Также, очевидно, нельзя применять выводы данной работы

к кристаллизации из расплавов при высоких температурах, когда диффузия ионов в кристалле становится возможной.

Настоящая работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 00-05-64783), которому авторы выражают свою благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочкарев А.В., Трефилова А.Н., Бобров М.Ф. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8.
2. Alex A. Granovsky. – www <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
3. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
4. Nielsen A.E. Kinetics of precipitation. Oxford: Pergamon Press, 1964. P. 154.
5. Мурин А.Н., Лурье Б.Г. Диффузия меченых атомов и проводимость в ионных кристаллах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. С. 100.
6. Мелихов И.В., Меркулова М.С. Сокристаллизация. М.: Химия, 1975. С. 280.
7. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6062.
8. Бочкарев А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1713.
9. de Vries A.E. // Z. Naturforsch. 1959. B. 14a. № 8. S. 764.
10. Князев Д.А., Клинский Г.Д., Роженко И.Н. // Тр. МХТИ. 1970. № 67. С. 109.
11. Stahl W., Wendt I. // Earth and Planetary Science Letters. 1968. V. 5. № 3. P. 184.
12. Heumann K.G., Lieser K.H. // Z. Naturforsch. B. 1972. V. 27B. № 2. S. 126.
13. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 1. P. 299.
14. Zhang R.-S., Nash C.P., Rock P.A. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 13. P. 3989.
15. Бочкарев А.В., Магомедбеков Э.П., Сазонов А.Б., Самойлов С.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2180.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 541.13:532.78

**ФРАКТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА
ПО ДАННЫМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ-РАСТВОР**

© 2003 г. А. В. Носков*, А. В. Балмасов**, Н. Б. Козлова*, С. А. Лилин*

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

**Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 24.04.2002 г.

Методом импедансной спектроскопии исследованы фрактальные свойства вольфрама после электрохимической обработки в водно-органических средах. Установлено снижение фрактальной размерности поверхности металла с ростом концентрации органического растворителя.

В настоящее время для количественного описания морфологии целого ряда нерегулярных структур (агрегаты коллоидных частиц, аэрозоли, кластеры, дендритные металлические осадки) используются методы фрактальной геометрии [1]. Согласно [1], фракталы представляют собой самоподобные объекты с дробной (фрактальной) размерностью, обладающие свойством масштабной инвариантности.

Непосредственное определение фрактальной размерности объекта основано на анализе изображений, полученных на сканирующем или просвечивающем электронном микроскопе. Это требует, как правило, разработки и применения специального оборудования и сложных вычислительных методов (например, [2]). Другой подход основан на построении моделей, увязывающих фрактальную размерность объекта с его физико-химическими свойствами. В этом случае громоздкие математические вычисления могут быть заменены сравнительно простыми физическими измерениями.

Типичными примерами фрактальных объектов служат шероховатые поверхности металлов и сплавов [3]. Фрактальная размерность (d_f) шероховатых поверхностей характеризует распределение неровностей по размерам и принимает значения в интервале $2 < d_f < 3$. Например, для жидкой ртути, поверхность которой может считаться идеально ровной, $d_f \rightarrow 2$. Очевидно, что шероховатость поверхности материала зависит от предварительной подготовки, предыстории и т.д. В частности при использовании электрохимических способов обработки качество поверхности (размер неровностей, степень растравливания) определяется составом раствора и режимом процесса.

В работах [4, 5] установлено, что фрактальность поверхности инертного (идеально поляризуемого) электрода влияет на характер зависимости импеданса (Z) границы электрод – раствор от

частоты (ω), а именно, в широком диапазоне изменения ω выполняется соотношение

$$Z = \sigma(j\omega)^{-\eta}, \quad (1)$$

где $j = \sqrt{-1}$, σ – частотно независимая постоянная, показатель степени η связан с фрактальной размерностью соотношением

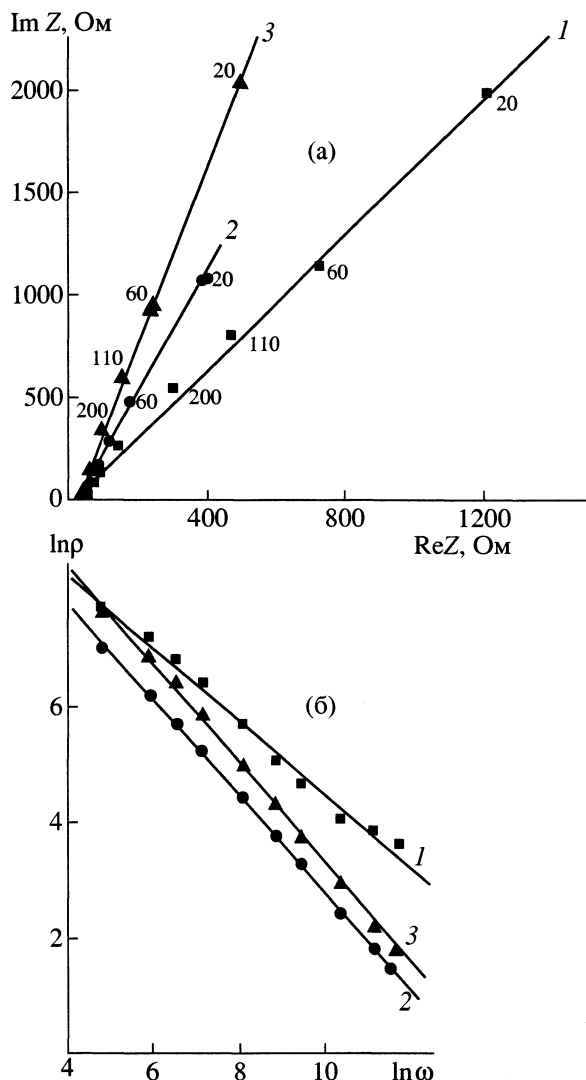
$$\eta = 1/(d_f - 1). \quad (2)$$

Таким образом, результаты экспериментального исследования частотной зависимости импеданса инертного электрода могут быть использованы для оценки фрактальной размерности поверхности металла.

Цель настоящей работы – исследование фрактальных свойств образцов из вольфрама, которые характеризуются различной шероховатостью поверхности. Для решения поставленной задачи проведено электрохимическое растворение вольфрамового анода в системе вода – моноэтанолламин (МЭА) – хлорид натрия с различным содержанием органического компонента. Варьирование концентрации МЭА позволило получить различную шероховатость поверхности металла [6]. Подготовленные таким образом образцы исследовали с помощью импедансной спектроскопии, результаты которой использовали для определения фрактальной размерности поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое растворение вольфрама проводили на установке с вращающимся дисковым электродом в гальваностатическом режиме ($i = 70$ мА, $t = 3$ мин). В качестве рабочего электрода использовали образцы из вольфрама в виде цилиндров диаметром 3 мм с изолированной боковой поверхностью. Поляризацию рабочего электрода осуществляли от стабилизированного источ-



Частотные зависимости импеданса вольфрамового электрода после его анодной поляризации в растворах 1 М NaCl + вода – МЭА при различной концентрации МЭА: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 6 М; а – в координатах Найквиста (цифрами отмечены частоты переменного тока, Гц); б – в координатах Боде.

ника постоянного тока Б5-50. Скорость вращения дискового электрода составляла 3600 об/мин, контроль числа оборотов осуществляли с помощью цифрового тахометра ГЦ-3М. Растворы готовили из реактивов марки “х.ч.” на дистиллированной воде. Концентрация NaCl составляла 1 М, концентрация МЭА – от 0 до 6 М.

Импедансные измерения проводили по последовательной схеме после отключения поляризующего тока в отдельной ячейке в соответствии с методикой [7]. Фоновым электролитом служил раствор NaCl с концентрацией 1 М, который в обычных условиях не взаимодействует с вольфрамом. В качестве вспомогательного использовали кольцевой электрод из платинированной пла-

тины, видимая поверхность которого в ~50 раз превышала площадь рабочего электрода. На электроды от генератора ГЗ-36А подавали переменное напряжение с амплитудой 5–10 мВ и частотой от 20 до 20000 Гц. Амплитудные значения переменного напряжения и тока измеряли вольтметром В7-27А, величину сдвига фаз (φ) – измерителем разности фаз Ф2-34. Для контроля тока использовали падение напряжения на эталонном резисторе, включенном последовательно с электрохимической ячейкой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке а представлены годографы импеданса электрохимической системы вольфрам – раствор, соответствующие различным условиям подготовки образцов. Как видно, во всех трех случаях зависимость $ImZ = f(ReZ)$ линейна. После вычитания сопротивления раствора, которое может быть получено экстраполяцией на бесконечно большую частоту, имеет место пропорциональность величин действительной и мнимой составляющих. Это позволяет предположить, что система моделируется элементом постоянной фазы (СРЕ), и частотная зависимость импеданса описывается соотношением (1).

Из формулы (1) следует, что модуль (ρ) и фаза (φ) импеданса СРЕ могут быть представлены в виде соотношений

$$\varphi = \frac{\pi}{2}\eta, \quad (3)$$

$$\rho = \sigma\omega^{-\eta}. \quad (4)$$

Сопоставление (3) и (4) приводит к заключению, что значения η_1 и η_2 , вычисленные из экспериментальных данных по формулам

$$\eta_1 = \frac{2}{\pi} \arctg \frac{ImZ}{ReZ}, \quad (5)$$

$$\ln \rho = \text{const} - \eta_2 \ln \omega, \quad (6)$$

должны совпадать. Это является критерием того, что исследуемая система представляет собой СРЕ.

На рисунке б приведены частотные зависимости импеданса изученных нами систем в виде графических диаграмм Боде. Линейность этих зависимостей в широком диапазоне изменения ω свидетельствует о выполнении критерия соотношения (6).

Таким образом, система вольфрам – водно-органический раствор хлорида натрия может моделироваться элементом постоянной фазы. Значения параметров η_1 и η_2 , рассчитанные по соотношениям (5) и (6) на основе экспериментальных результатов (рисунок), приведены в таблице. Как видно, соответствующие величины η_1 и η_2 отличаются

Значения η_1 , η_2 , d_f , характеризующие поверхность вольфрама после анодной обработки в растворах 1 М NaCl – вода – МЭА

[МЭА], М	η_1	η_2	$\bar{\eta}$	d_f
0	0.655	0.637	0.646	2.548
1	0.799	0.830	0.815	2.227
6	0.860	0.869	0.865	2.156

друг от друга не более, чем на 5%. Исходя из средних (между η_1 и η_2) значений были рассчитаны (по формуле (2)) величины фрактальной размерности d_f поверхности вольфрама, соответствующие различной концентрации моноэтаноламина в рабочем растворе (таблица). Приведенные результаты свидетельствуют о том, что при увеличении содержания МЭА фрактальная размерность поверхности металла снижается, т.е. степень растравливания поверхности уменьшается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комиссии РАН по работе с молодежью (6-й конкурс – экспертиза проектов молодых ученых, грант № 176).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
2. Яблоков М.Ю. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 214.
3. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогов А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994. 383 с.
4. Nyikos L., Rajkossy T. // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. № 11. P. 1533.
5. Лиу С., Каплан Т., Грей П. // Фракталы в физике. М.: Мир, 1988. С. 543–552.
6. Смирнова Л.В., Балмасов А.В., Румянцев Е.М. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 7. С. 803.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И. и др. Практикум по электрохимии / Под ред. Б.Б. Дамаскина. М.: Высш. школа, 1991. С. 260–264.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 541.123.3

**СИСТЕМЫ БЕНЗОЛ–ПЕРФТОРБЕНЗОЛ–СПИРТЫ С ДВУМЯ
ТРОЙНЫМИ АЗЕОТРОПАМИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ**

© 2003 г. Т. М. Кушнер, Г. Б. Малых

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 26.04.2002 г.

Расчетным исследованием установлено, что в тройных системах, образованных бензолом и перфторбензолом с этиловым, *n*-пропиловым и изобутиловым спиртами имеются два тройных азеотропа – седловинный и положительный, конечной точкой эволюции которых при изменении давления являются тройные внутренние тангенциальные азеотропы. Обработкой полученных данных по рядам тройных азеотропов показано, что в системе бензол–перфторбензол–метанол содержатся также два тройных азеотропа.

Ранее было показано, что в тройных системах так же, как и в бинарных, возможны инверсии температур кипения смесей при изменении давления (точки Банкрофта различного рода), соответствующих различным особым точкам концентрационного симплекса [1]. Было показано, что инверсия температур кипения чистого компонента и бинарного азеотропа (точка Банкрофта r_{12}), а также двух бинарных азеотропов (r_{22}), связанных либо одной дистилляционной линией, либо разделяющей линией дистилляции, является достаточным, но не необходимым условием образования тройного азеотропа [1, 2]. Эти точки Банкрофта, а также точки r_{13} между чистым компонентом и тройным азеотропом, не связанных ни дистилляционной линией, ни разделяющей линией дистилляции, определяют закономерности эволюции тройного азеотропа при изменении давления.

Очевидно, что при наличии в системе точек r_{12} и r_{22} , либо двух точек r_{22} неизбежно образование двух тройных азеотропов. На основе качественного анализа различных вариантов температурных зависимостей парциальных давлений паров чистых компонентов и бинарных азеотропов $p = f(T)$ в тройных системах, в которых одной из бинарных составляющих является биазеотропная смесь бензол–перфторбензол, были сформулированы требования к третьему компоненту, в присутствии которого выполняются обязательные условия образования двух тройных азеотропов [3]. Этим требованиям, наряду с рядом других веществ, удовлетворяют метилпропионат и третичный амиловый спирт. Расчетное исследование азеотропии при различных давлениях показало, что в системе бензол–перфторбензол–метилпропионат образуются тройной отрицательный и седловинный азеотропы [4], а в системе с третичным амиловым спиртом – тройной положительный и седловинный [5].

Предварительный качественный анализ диаграмм $p = f(T)$ тройных систем, образованных бензолом (1) и перфторбензолом (2) с *n*-пропиловым (3), изобутиловым (3') и этиловым (3'') спиртами, показал, что в них также возможно образование тройной биазеотропии, расчетному исследованию которой посвящена настоящая работа.

Методика расчетного исследования азеотропии и параметры азеотропов в базовой смеси 1–2 при различных давлениях подробно описаны [4, 5].

Для азеотропа 13 среднее расхождение между экспериментальными данными [6] и рассчитанными по программе “Chem Cad” [7] составляет 0.24 мол. % по составу и 0.36 К по температуре кипения. В системе ПФБ–НПС изучена концентрационная зависимость парциального давления паров при различных температурах, на основании которой рассчитаны составы равновесных фаз, однако, состав азеотропа не приводится [8]. По указанным зависимостям и концентрационным зависимостям коэффициентов распределения компонентов между паровой и жидкими фазами были определены параметры азеотропа 23 при 25, 35 и 45°C (табл. 1). Как видно из табл. 1, получено удовлетворительное совпадение параметров азеотропов, определенных по данным [8] и рассчитанных по программе “Chem Cad” [7].

Таблица 1. Параметры азеотропа перфторбензол–*n*-пропиловый спирт, определенные обработкой данных [8] (1) и рассчитанные по “Chem Cad” (2)

p , кПа	$t_{\text{кип}}$, °C		x_2 , мол. %	
	1	2	1	2
12.89	25.0	25.8	85.0	84.7
20.63	35.0	35.1	83.0	82.0
31.88	45.0	45.3	76.0	78.8

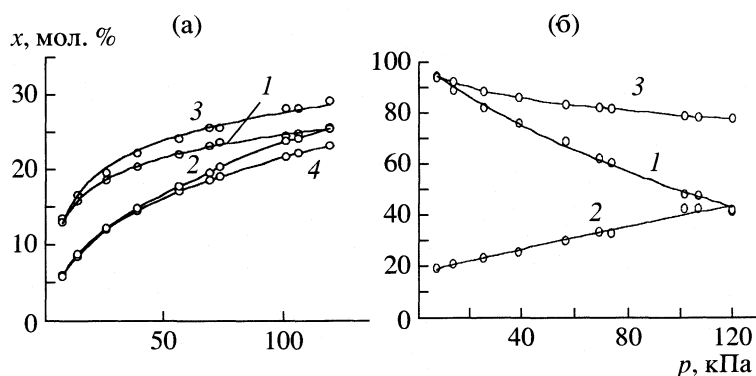


Рис. 1. Изменение содержания *n*-пропилового спирта (а) и бензола (б) в тройном седловинном азеотропе (1), тройном узловом азеотропе (2) и в сопряженных бинарных азеотропах 23 (3) и 13 (4) в зависимости от давления.

В табл. 2 приведены параметры азеотропов 23 и 13 в расчетном диапазоне давлений. Данные по парожидкостному равновесию в бинарных системах, рассчитанные по программе “Chem Cad”, были описаны уравнением Вильсона. Полученные параметры использовались для расчета тройной биазеотропии (табл. 3, рис. 1). На основе всей совокупности полученных данных была построена качественная диаграмма $p = f(T)$ (рис. 2а) с соблюдением последовательности достижения точек Банкрофта различного рода (табл. 4).

Несмотря на то, что расчеты при давлениях ниже 6.66 кПа не проводились, с учетом последовательности образования бинарных азеотропов можно представить полную цепь преобразования структур диаграмм парожидкостного равновесия (ПЖР) системы 1–2–3 при изменении давления.

Таблица 2. Параметры азеотропов бензол–*n*-пропиловый спирт (13) и перфторбензол–*n*-пропиловый спирт (23) при различных давлениях

p , кПа	x_3 , мол. %		$t_{\text{кип}}$, °C	
	13	23	13	23
6.66	6.0	13.5	11.51	13.60
13.33	8.5	16.5	25.54	26.90
25.19	12.0	19.5	39.83	40.39
38.53	14.5	22.0	50.21	50.17
56.39	17.0	24.0	60.18	59.55
68.79	18.5	25.5	65.64	64.69
73.32	19.0	25.5	67.43	66.37
101.32	21.5	28.0	76.83	75.22
106.65	22.0	28.0	78.38	76.67
119.99	23.0	29.0	81.97	80.06

При давлениях намного ниже 6.66 кПа, при которых отсутствуют бинарные положительные азеотропы 12 и 13, диаграмма ПЖР относится к классу 3.2-2а (рис. 2б) [9]. Точка Банкрофта r_{12} между бензолом и азеотропом 23 обуславливает возникновение тройного седловинного азеотропа, а диаграмма ПЖР преобразуется в диаграмму класса 3.21-3а.

При повышении давления сначала образуется азеотроп 13 (диаграмма класса 3.3.1-4), а затем положительный азеотроп 12. Точка Банкрофта r_{22} между этими двумя азеотропами приводит к образованию в точке азеотропа 13 при давлениях немного ниже 6.67 кПа тройного положительного азеотропа. При повышении давления точки составов обоих тройных азеотропов двигаются навстречу друг другу и сливаются в тройной внут-

Таблица 3. Параметры тройных азеотропов в системе бензол (1)-перфторбензол (2)-*n*-пропиловый спирт (3) (x_i , мол. %)

p , кПа	Седловинный азеотроп			Положительный азеотроп		
	x_1	x_2	$t_{\text{кип}}$, °C	x_1	x_2	$t_{\text{кип}}$, °C
6.66	19.4	67.7	13.82	93.3	0.8	11.57
13.33	19.8	64.5	26.84	88.3	2.9	25.21
25.20	23.5	58.1	40.66	81.5	6.3	39.64
38.53	25.6	54.2	50.44	75.7	9.5	49.84
56.40	30.1	48.1	59.90	68.1	14.2	59.68
68.79	33.1	43.9	65.14	61.5	19.0	65.02
73.33	32.6	43.9	66.87	60.0	19.8	66.77
101.33	42.4	33.3	75.90	47.6	28.7	75.86
106.66	42.0	33.3	77.36	47.3	28.7	77.34
119.99	41.2	33.3	80.76	41.7	32.9	80.76

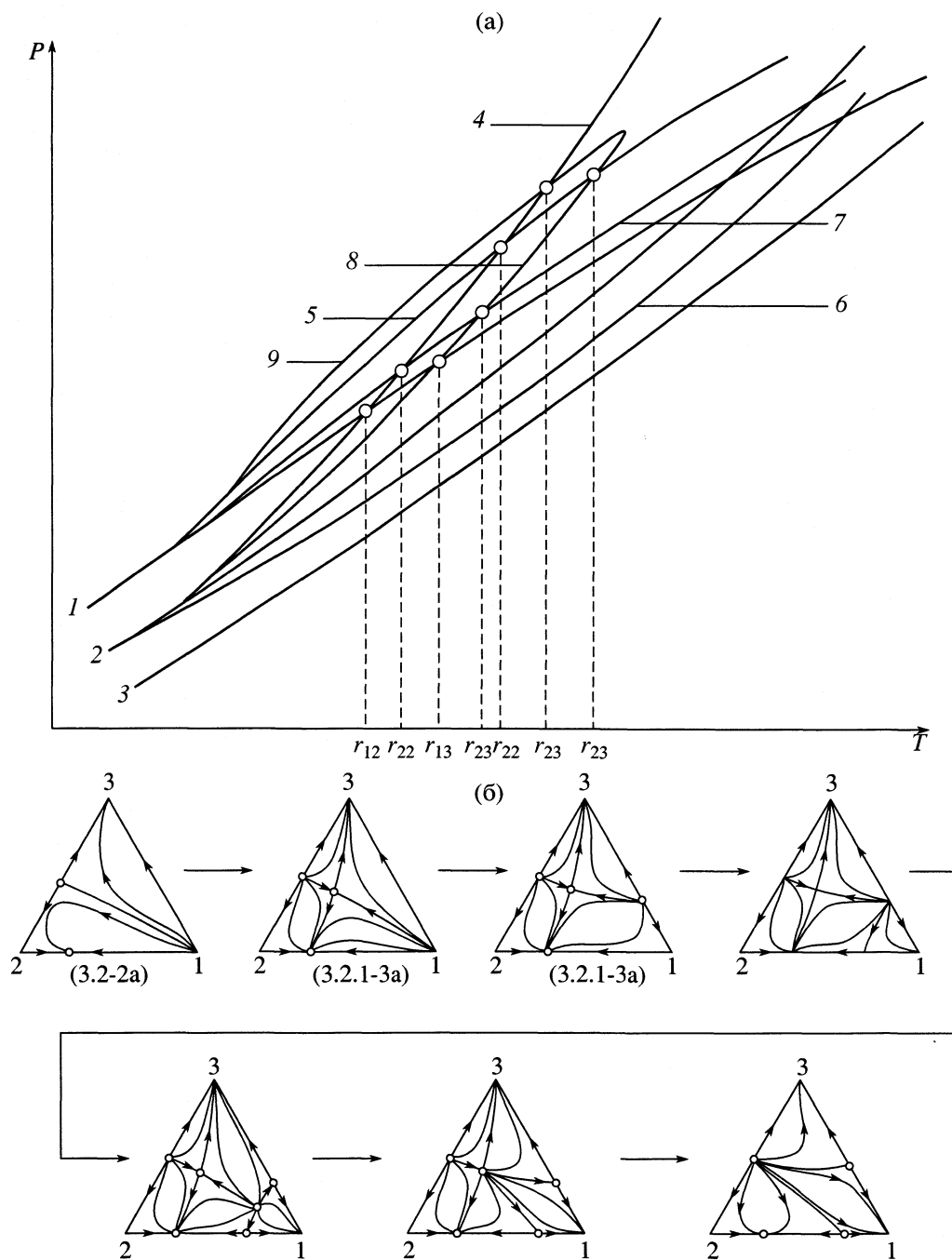


Рис. 2. Температурные зависимости парциальных давлений паров бензола (1), перфторбензола (2), n -пропанола (3), бинарных (4–7) и тройных азеотропов (8, 9) (а) и преобразование диаграмм парожидкостного равновесия при изменении давления (б).

ренный тангенциальный азеотроп (ТВТА) при давлении, близком к 120 кПа (табл. 3, рис. 1, 2а). При этом соблюдаются теоретически сформулированные условия [3], достаточные для такого типа эволюции тройной биазеотропии. Структура диаграммы с ТВТА является тонкой, и при дальнейшем повышении давления оба тройных азеотропа исчезают. Следует отметить, что диаграмма

класса 3.2-2а для конкретных смесей в литературе не описана.

Параметры азеотропа 13" в диапазоне давлений 22.39–101.33 кПа изучены достаточно детально, однако, по данным разных авторов иногда значительно отличаются [6]. Максимальные расхождения по составу азеотропа достигают 2–3 мол. %. Для сравнения параметров азеотропов, получен-

ных при расчете по программе "Chem Cad", были отобраны литературные данные, более или менее совпадающие друг с другом. Среднее расхождение между расчетными и отобранными литературными данными составляет 0.84 мол. % по составу и 0.26 К – по температурам кипения. Экспериментальные данные по параметрам азеотропа 23" отсутствуют. В табл. 5 приведены расчетные значения параметров азеотропов 13" и 23". Полученные параметры уравнения Вильсона использованы для расчета тройной биазеотропии (табл. 6, рис. 3).

На основании совокупности полученных расчетных данных построена качественная диаграмма $p = f(T)$ системы 1–2–3" (рис. 4) с соблюдением последовательности достижения точек Банкрофта различного рода (табл. 7). В системах 1–3" и 2–3" имеются точки r_{11} при 78.39 кПа и 72°C и при 70.53 кПа и 69°C соответственно [10]. Эта диаграмма значительно отличается от диаграммы $p = f(T)$ предыдущей системы. Азеотропы 13" и 23" уже при 6.66 кПа содержат значительное количество спирта, т.е. возникают задолго до возникновения положительного азеотропа 12. Температура кипения этих азеотропов уже при 6.66 кПа ниже температуры кипения положительного азеотропа 12. Следствием этого является образование точки Банкрофта между азеотропом 23" и бензолом, обуславливающей возникновение седловинного азеотропа ниже 6.66 кПа, а также отсутствие точки Банкрофта r_{22} между азеотропом 13" и положительным азеотропом 12.

Таким образом, в системе 1–2–3" по сравнению с системой Б–ПФБ–НПС нет достаточного условия образования тройного узлового азеотропа. Перечисленные выше условия образования тройного азеотропа являются достаточными условиями, но не необходимыми. Здесь наблюдается полная аналогия с бинарными азеотропами, которые возникают и при отсутствии точки Банкрофта r_{11} , но если она имеется, то образование азеотропа неизбежно [11, 12]. В рассматриваемом случае характер межмолекулярного взаимодействия между компонентами смеси и его изменение при изменении температуры в области концентрационного треугольника, обогащенной бензолом, не находят своего отражения в таком макромолекулярном свойстве смеси как взаимное расположение температурных зависимостей парциальных давлений паров смесей, соответствующих различным особым точкам концентрационного пространства, и изменения этого расположения при изменении температуры.

Тройной узловой азеотроп 123" возникает так же, как и в предыдущей системе, в бинарном азеотропе бензол – спирт, но при давлении, когда спирт не является самым легкокипящим азеотропом. Вследствие этого и тройной узловой азеот-

Таблица 4. Давление в точках Банкрофта (обозначение см. на рис. 2) в системе бензол (1)–перфторбензол (2)–*n*-пропиловый спирт (3)

Тип точек Банкрофта	p , кПа
Между 1 и азеотропом 23 (r_{12})	20.0–21.3
Между азеотропами 23 и положительным 12 (r_{22})	22.0–22.7
Между 1 и тройным седловинным азеотропом (r_{13})	23.3–24.0
Между положительным азеотропом 12 и тройным седловинным (r_{23})	~26.0
Между азеотропами 13 и 23 (r_{22})	36.7–37.3
Между азеотропами 23 и тройным узловым (r_{23})	42.7–44.0
Между азеотропом 13 и тройным седловинным (r_{23})	46.7–49.3

Таблица 5. Параметры азеотропов бензол–этиловый спирт (13) и перфторбензол–этиловый спирт (23) и при различных давлениях

p , кПа	x_3 , мол. %		$t_{\text{кип}}$, °C	
	13	23	13	23
6.67	28.0	36.0	7.50	8.39
13.33	31.5	39.0	20.58	20.90
26.67	36.0	42.5	35.05	34.75
33.33	37.0	43.5	40.04	39.53
39.99	38.5	44.0	44.25	43.56
46.66	39.5	45.0	47.91	47.07
53.33	40.5	45.5	51.15	50.18
59.99	41.0	46.0	54.07	52.97

Таблица 6. Параметры тройных азеотропов системы бензол (1)–перфторбензол (2)–этиловый спирт (3") (x_i , мол. %)

p , кПа	Седловинный азеотроп			Положительный азеотроп		
	x_1	x_2 , мол. %	$t_{\text{кип}}$, °C	x_1	x_2	$t_{\text{кип}}$, °C
6.66	29.3	35.2	8.93	–	–	–
13.33	31.1	31.4	21.49	–	–	–
26.67	34.9	25.6	35.34	–	–	–
33.33	36.9	22.9	40.17	61.5	1.3	40.04
39.99	38.1	21.5	44.29	54.9	6.5	44.22
46.66	39.5	19.4	47.86	48.8	11.3	47.81
53.33	39.9	18.5	50.92	44.5	14.0	50.89
59.99	41.8	16.0	53.74	41.6	16.5	53.74

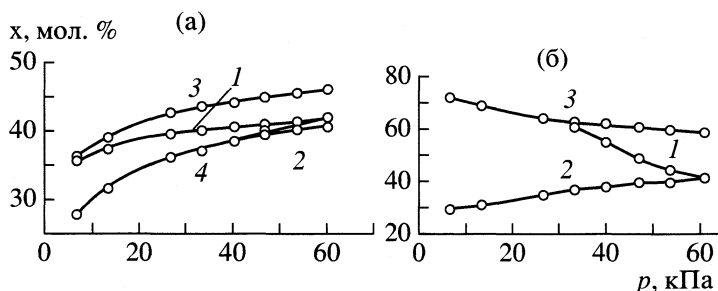


Рис. 3. Изменение содержания этилового спирта (а) и бензола (б) в тройном седловинном азеотропе (1), тройном узловом азеотропе (2) и в сопряженных бинарных азеотропах ~23° (3) и 13° (4) в зависимости от давления.

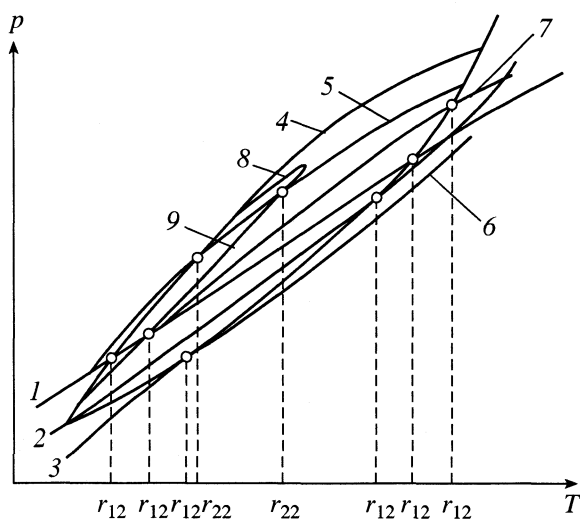


Рис. 4. Температурные зависимости парциальных давлений паров бензола (1), перфторбензола (2), этанола (3), бинарных (4–7) и тройных азеотропов (8, 9).

роп не обладает самой низкой температурой кипения, в частности она выше температуры кипения азеотропа 23°. Такая ситуация в системе 1–2–3 наблюдается после точки r_{23} между азеотропом 23 и тройным узловым азеотропом (рис. 2). В некоторых типах диаграмм ПЖР тройных систем с одним тройным азеотропом при определенном взаимном расположении бинарных азеотропов возможны диапазоны давлений, в которых тройной положительный азеотроп не будет обладать самой низкой температурой кипения [13]. Конечной точкой эволюции тройной биазеотропии в системе 1–2–3° является ТВТА. Преобразование структуры диаграммы ПЖР в системе 1–2–3° при изменении давления полностью аналогично преобразованию в системе с НПС.

Две исследованные тройные системы наряду с системой бензол–перфторбензол–*трет*-амиловый спирт [5] образуют ряд гомологичных систем, содержащих два ряда тройных азеотропов – ряд положительных азеотропов и ряд седловинных азеотропов.

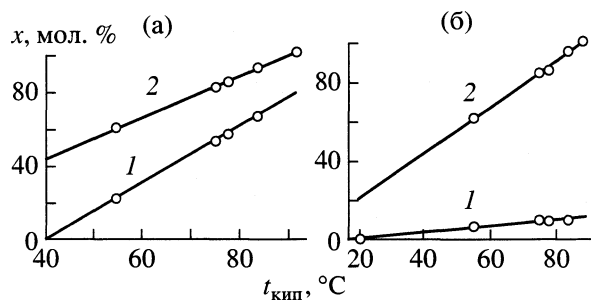


Рис. 5. Изменение составов седловинных (а) и узловых азеотропов 123 (б) в зависимости от температур кипения спиртов при 39.99 кПа; 1 и 2 – содержание перфторбензола и бензола соответственно.

тропов. Известно, что в азеотропных рядах наблюдается закономерное изменение составов азеотропов в зависимости от температуры кипения переменного компонента – гомолога [14]. На рис. 5 приведены такие закономерности при 40 кПа для обоих тройных азеотропов бензол–перфторбензол–спирты в зависимости от температуры кипения спирта. Давление 40 кПа было выбрано в связи с тем, что при этом давлении оба тройных азеотропа имеются во всех трех системах. Из рис. 5 следует, что в тройных системах, образованных бензолом и фторбензолом с изопропиловым, вторичным бутиловым и изобутиловым спиртами, также должны образоваться два тройных азеотропа.

Для проверки этого вывода было проведено расчетное исследование азеотропии в системе с изобутанолом при давлении 40 кПа. При 40 кПа в тройном узлом (седловинном) азеотропе содержится 88 мол. % бензола (24.9 мол. %), перфторбензола – 7.7 мол. % (65.6 мол. %), изобутанола – 4.3 мол. % (9.5 мол. %). Температуры кипения узлового и седловинного азеотропов соответственно равны 52.21 и 53.55°C. Как видно из рис. 5, составы обоих тройных азеотропов во всех четырех системах ложатся на одну и ту же соответствующую зависимость с удовлетворительной для расчетных исследований точностью. Из рис. 5 также

Таблица 7. Давление в точках Банкрофта (обозначение см. на рис. 4) в системе бензол (1)–перфторбензол (2)–этиловый спирт (3^{''})

Тип точек Банкрофта	p , кПа
Между 1 и азеотропом 23'' (r_{12})	<6.66
Между 3'' и отрицательным азеотропом 21 (r_{12})	<6.66
Между 1 и тройным седловинным азеотропом (r_{13})	<6.66
Между азеотропами 13'' и 23'' (r_{22})	18.67–19.99
Между азеотропами 13'' и тройным седловинным (r_{23})	41.33–42.66
Между 3'' и положительным азеотропом 21 (r_{12})	>66.66
Между 2 и 3'' (r_{11})	70.53
Между 1 и 3'' (r_{11})	78.39

следует, что и в тройной системе, образованной бензолом и перфторбензолом с метанолом, который при 40 кПа кипит при 43.2°C, также должны образовываться два тройных азеотропа. В то же время в тройной системе с *n*-бутиловым спиртом (температура кипения 93.8°C при 40 кПа тройные азеотропы при рассматриваемом давлении не должны образовываться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кушнер Т.М., Никитский А.В., Серафимов Л.А. // Теор. основы хим. технологии. 1998. Т. 32. № 1. С. 33.
2. Никитский А.В., Кушнер Т.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 1515.
3. Челюскина Т.В. Термодинамика – топологический анализ трехкомпонентных смесей с двумя тройными азеотропами: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2001. С. 169.
4. Челюскина Т.В., Кушнер Т.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1324.
5. Челюскина Т.В., Кушнер Т.М. // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 369.
6. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник. Л.: Химия, 1971. С. 848.
7. База данных программного комплекса "Chem. Cad II". Chemstations inc., 1986.
8. Алексеева М.В., Смирнова Н.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1975. Т. 18. № 10. С. 1662.
9. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1992. С. 432.
10. Готлиб В.А., Блях Г.И., Воробьева И.П. и др. Таблицы расчетных параметров точек Банкрофта. Горький: ЦНИЛХИ, 1986. С. 174.
11. Физико-химические основы и теоретические принципы синтеза технологических схем органических производств / Под ред. В.В. Тимофеева, Л.А. Серафимова. Отчет по НИР № Гос. рег. 01.91005094. Инв. № 02.940002764. М.: МГАТХТ, 1997.
12. Демусенко Е.В., Мозжухин А.С. // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 5. С. 491.
13. Никитский А.В. Закономерности эволюции тройных азеотропов при изменении внешних параметров как основа разделения тройных смесей: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1999. С. 243.
14. Свентославский В.В. Азеотропия и полиазеотропия. М.: Химия, 1968. С. 243.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.3.123.3

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ЭВОЛЮЦИИ ТРОЙНОЙ БИАЗЕОТРОПИИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ДАВЛЕНИЯ

© 2003 г. Т. В. Челюскина, Т. М. Кушнер

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 26.04.2002 г.

На основе строгих физико-химических закономерностей эволюции тройных азеотропов в широком диапазоне давлений выявлены основные типы эволюции тройной биазеотропии. Найдено достаточное условие образования тройного внутреннего тангенциального азеотропа в тройных системах с азеотропными бинарными составляющими.

Работы [1–4] посвящены тройной биазеотропии, когда внутри концентрационного треугольника имеются две азеотропные точки. Наличие двух тройных азеотропов в одной трехкомпонентной системе не противоречит правилу азеотропии [5]. В [4] приведены синтезированные структуры диаграмм таких систем при условии, что бинарные составляющие моноазеотропны.

Следует отметить, что экспериментальное и расчетное выявление тройной биазеотропии затруднительно вследствие незначительной кривизны температурного поля и малого различия составов паровой и жидкой фаз. Необходимое условие успешного выявления двух тройных азеотропов и подтверждения их существования – знание эволюции тройной биазеотропии при изменении давления.

В [6] отмечается неизбежное образование второго тройного азеотропа в системах классов 3.2.1-2а, 3.3.1-1а, 3.3.1-1в, 3.3.1-3а и 3.3.1-3б при наличии определенных точек Банкрофта. Так, для систем классов 3.2.1-2а и 3.3.1-1а условием обязательного образования второго тройного азеотропа является наличие точки Банкрофта второго рода r_{12} , а для систем классов 3.3.1-1в, 3.3.1-3а и 3.3.1-3б – точки Банкрофта третьего рода r_{22} . Но в [6] не были рассмотрены все случаи образования двух тройных азеотропов и эволюция тройной биазеотропии.

Так как обсуждать данный вопрос имеет смысл только в динамике, т.е. при изменении внешних параметров, примем, что при некотором исходном давлении в тройной смеси, образованной компонентами 1, 2 и 3, выполняется следующее соотношение $T_1 < T_2 < T_3$. Кроме того, рассматриваются наиболее распространенные случаи, когда компонент с меньшей температурой кипения обладает меньшей теплотой испарения, т.е. $L_1 < L_2$ [7]. Эволюция тройной биазеотропии анализируется в направлении повышения давления.

В эволюции тройной моно- и биазеотропии решающую роль, помимо наличия точек Банкрофта различного рода, играет последовательность их достижения по мере увеличения давления и соотношение температур кипения бинарных азеотропов. В связи с этим был проведен анализ температурных зависимостей парциальных давлений паров компонентов и азеотропов и непротиворечивых преобразований диаграмм дистилляционных линий с учетом всех возможных вариантов сочетания точек Банкрофта различного рода для указанных пяти классов диаграмм тройных систем с одним тройным азеотропом при условии образования второго тройного азеотропа.

При этом были выявлены следующие типы эволюции двух тройных азеотропов.

Тип 1. Один тройной азеотроп существует в широком технологическом диапазоне давлений, другой тройной азеотроп начальную и конечную точки эволюции имеет в одном и том же бинарном азеотропе.

Тип 2. Один тройной азеотроп начальную и конечную точки эволюции имеет в одном и том же бинарном азеотропе, другой тройной азеотроп, возникнув в бинарном азеотропе, исчезает в точке чистого компонента с образованием тройного граничного тангенциального азеотропа (ТГТА) второй кратности.

Тип 3. Один тройной азеотроп существует в широком технологическом диапазоне давлений, другой тройной азеотроп, возникнув в бинарном азеотропе, исчезает в точке чистого компонента с образованием ТГТА второй кратности.

Тип 4. Оба тройных азеотропа, возникая в сопряженных бинарных азеотропах, двигаются навстречу друг другу и сливаются с образованием тройного внутреннего тангенциального азеотропа (ТВТА).

Тип 5. Один тройной азеотроп существует в широком технологическом диапазоне давлений,

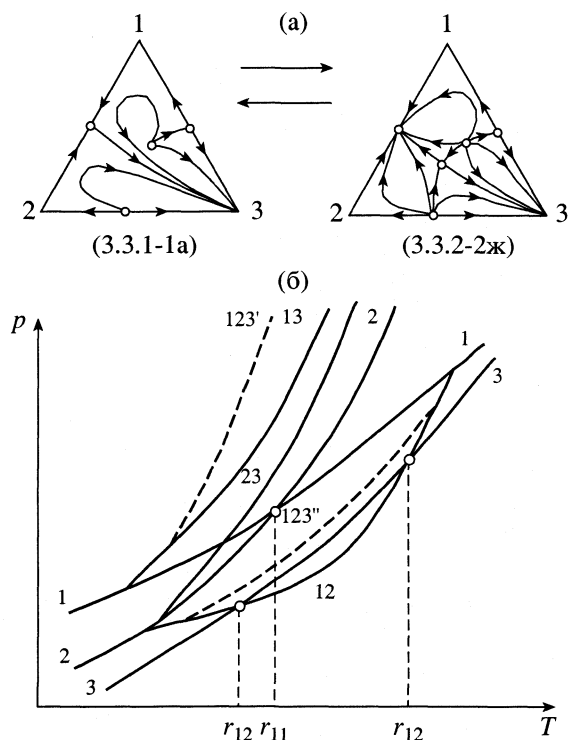


Рис. 1. Преобразование диаграммы парожидкостного равновесия (а) и эволюции тройной биазеотропии по типу 1 (б) на примере системы класса 3.3.1-1а.

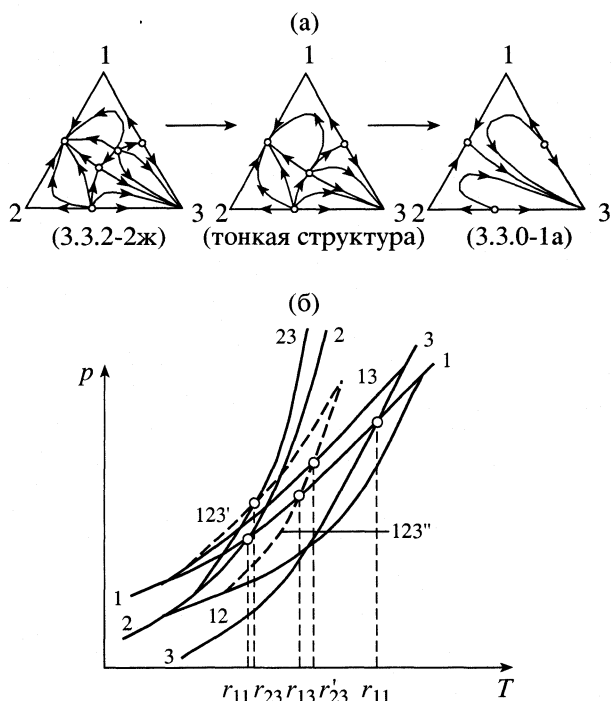


Рис. 2. Преобразование диаграммы парожидкостного равновесия (а) и эволюции тройной биазеотропии по типу 4 (б) на примере системы класса 3.3.2-2ж.

другой тройной азеотроп начальную и конечную точки эволюции имеет в разных бинарных азеотропах.

Тип 6. Один тройной азеотроп начальную и конечную точки эволюции имеет в одном и том же бинарном азеотропе, другой тройной азеотроп начальную и конечную точки эволюции имеет в разных бинарных азеотропах.

Тип 7. Оба тройных азеотропа начальную и конечную точки эволюции имеют в разных бинарных азеотропах.

Тип 8. Оба тройных азеотропа начальную и конечную точки эволюции имеют в одном и том же бинарном азеотропе.

Тип 9. Оба тройных азеотропа существуют в широком технологическом диапазоне давлений.

Проиллюстрируем алгоритм этого анализа на примере исходной диаграммы класса 3.3.1-1а. Как указывалось выше, достаточное условие возникновения второго тройного азеотропа обусловлено точкой Банкрофта r_{12} между компонентом 3 и бинарным азеотропом 12 (рис. 1а). Второй тройной азеотроп в соответствии с правилами сопряжения образуется в азеотропе 12 и является особой точкой типа “седло”.

На рис. 1 приведен вариант эволюции тройной биазеотропии при наличии точки Банкрофта r_{11} в системе 12, и при отсутствии точек Банкрофта r_{22}

между бинарными азеотропами. Тройной положительный азеотроп $123'$ возникает в точке бинарного азеотропа 13. Так как отсутствует точка Банкрофта между компонентами 1 и 3, бинарный азеотроп 13 и тройной $123'$ не имеют конечной точки эволюции в широком технологическом диапазоне давлений. Седловинный азеотроп $123''$ имеет начальную и конечную точки эволюции в одном и том же бинарном азеотропе 12.

После исчезновения азеотропа $123''$ диаграмма парожидкостного равновесия приобретает первоначальный вид. Таким образом, в рассматриваемом варианте реализуется первый тип эволюции тройной биазеотропии.

На рис. 2 приведен другой тип эволюции тройной биазеотропии (тип 4) при наличии точек Банкрофта r_{11} в бинарных системах 12 и 13. Тройной азеотроп $123'$ имеет точку Банкрофта r_{23} с бинарным азеотропом 23, но этот азеотроп не может быть конечной точкой эволюции тройного азеотропа, так как находится в другой области дистилляции (рис. 2а). Тройной азеотроп $123''$ имеет точки Банкрофта с компонентом 1 (r_{13}) и бинарным азеотропом 13 (r'_{23}), не связанными с ним ни одной разделяющей линией дистилляции, ни одним пучком дистилляционных линий. Азеотроп $123''$ также не может исчезнуть в азеотропе 13, так как на пути его движения находится тройной положительный

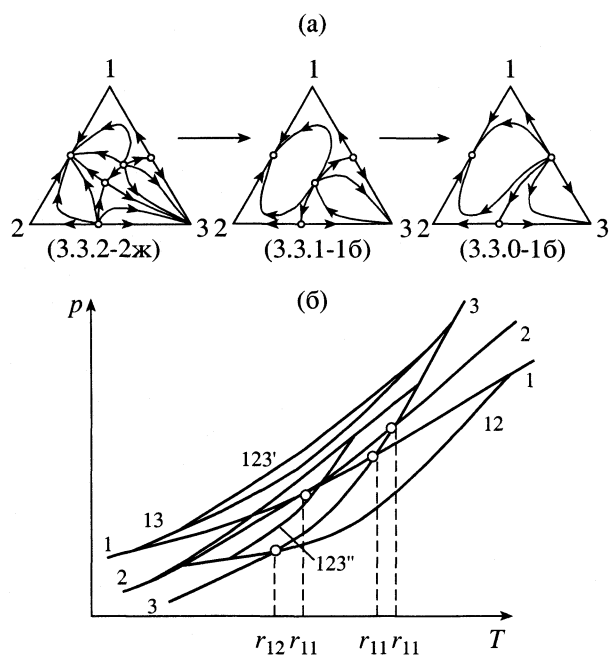


Рис. 3. Преобразование диаграммы парожидкостного равновесия (а) и эволюции тройной биазеотропии по типу 6 (б) на примере системы класса 3.3.2-2ж.

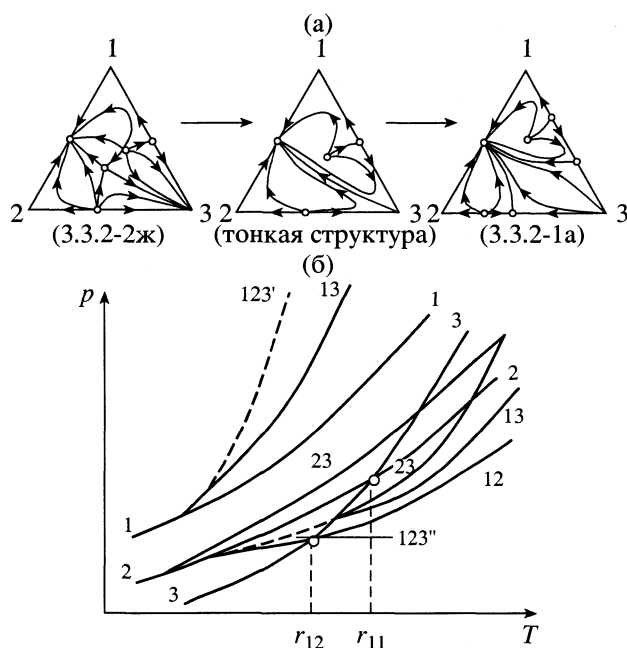


Рис. 4. Преобразование диаграммы парожидкостного равновесия (а) и эволюции тройной биазеотропии по типу 3 (б) на примере системы класса 3.3.2-2ж.

азеотроп. Из зависимостей $p = f(T)$ (рис. 2б) следует, что оба тройных азеотропа двигаются навстречу друг другу и сливаются с образованием ТВТА. После точки Банкрофта r_{23} между тройным узловым азеотропом 123' и азеотропом 23 меняется соотношение между температурами кипения этих азеотропов, и значение $T_{123'}$ становится больше T_{23} .

Из рис. 2а следует, что температура кипения ТВТА меньше температуры кипения компонентов 1 и 3, а также азеотропов 12 и 13, но больше температуры кипения азеотропа 23, что и определяет его расположение на диаграмме $p = f(T)$. Структура диаграммы системы, содержащей ТВТА, является тонкой. При давлении, выше бифуркационного, ТВТА исчезает, и диаграмма преобразуется в диаграмму класса 3.3.0-1а. Тщательный анализ диаграммы $p = f(T)$ показывает, что условием образования ТВТА является наличие точек Банкрофта r_{23} между азеотропами 23 и 123' и r'_{23} между азеотропами 13 и 123'', которые в диаграмме класса 3.3.2-2ж не связаны ни единым пучком дистилляционных линий, ни одной разделяющей линией дистилляции. Именно по такому типу с соблюдением указанных условий проходит эволюция тройной биазеотропии в системе перфторбензол–бензол–третичный аминовый спирт [3].

Следует отметить, что эволюция тройной биазеотропии с образованием ТВТА не может проходить в системах, в которых оба тройных азеотропа имеют один и тот же тип (два “узла” или два

“седла”) [1]. Особенности перехода двух тройных азеотропов типа “седло” и “узел” в ТВТА аналогичны закономерностям биазеотропии в бинарных системах. Следует обратить внимание, что при эволюции двух бинарных азеотропов разного знака во внутренний тангенциальный азеотроп после точек Банкрофта r_{12} между компонентом 1 и бинарным отрицательным азеотропом 12' и бинарным положительным азеотропом 12' также наблюдаются нетривиальные соотношения температур кипения бинарных азеотропов и компонентов [8].

Рассмотрим эволюцию тройной биазеотропии в системе класса 3.3.2-2ж, если указанное выше условие образования ТВТА отсутствует. Допустим, имеется точка Банкрофта r_{11} между компонентами 1 и 2, 2 и 3, 1 и 3 (рис. 3). В этом случае тройной седловинный азеотроп 123'', начавшись в бинарном азеотропе 12, заканчивается в бинарном азеотропе 23, а тройной узловый азеотроп 123' имеет начальную и конечную точки эволюции в одном и том же азеотропе 13. Эволюция тройной биазеотропии проходит по типу 6.

Иной тип эволюции тройной биазеотропии реализуется при наличии в диаграммах класса 3.3.1-1а точек Банкрофта r_{12} между азеотропом 12 и компонентом 3 и r_{11} в бинарной составляющей 23 (рис. 4). Эволюция тройного узлового азеотропа аналогична представленной на рис. 1. В этом варианте интересна эволюция седловинного азеотропа 123''. Азеотроп, как следует из рис. 4б, закан-

чивается в компоненте 3 с образованием ТГТА второй кратности. Такая эволюция диаграммы с одним тройным седловинным азеотропом в тройной системе рассмотрена в работе [9]. При этом показано, что образование ТГТА второй кратности обязательно сопровождается одновременным появлением двух бинарных азеотропов в конечной точке эволюции этого тройного азеотропа. В рассматриваемом случае в компоненте 3 возникают два отрицательных бинарных азеотропа 13 и 23. При изменении бифуркационного давления диаграмма преобразуется в диаграмму класса 3.5.1-1a [5] (рис. 4а). Так как в системе 23 есть точка Банкрофта, то оба азеотропа в этой системе сольются с образованием внутреннего тангенциального азеотропа, в то время как в системе 13 оба азеотропа будут существовать в широком диапазоне давлений (рис. 4б). Если в системе 13 также имеется точка Банкрофта r_{11} , то оба азеотропа тоже сольются с образованием внутреннего тангенциального азеотропа.

Еще один тип эволюции (тип 7) подробно описан в [2] на примере системы перфторбензол-бензол-метилпропионат, содержащей два тройных азеотропа – отрицательный и седловинный.

Таким образом, проведенный анализ позволил выявить основные типы эволюции тройной биазеотропии, которые включают различные комбинации двух типов эволюции тройной моноазеотропии, описанной в [10]. Новым типом является эволюция двух тройных азеотропов с образованием

ТВТА. Информация о закономерностях и типах эволюции тройной биазеотропии является весьма полезной при экспериментальном и расчетном исследовании столь сложных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кушнер Т.М., Челюскина Т.В., Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 426.
2. Челюскина Т.В., Кушнер Т.М. // Там же. 2001. Т. 75. № 7. С. 1324.
3. Челюскина Т.В., Кушнер Т.М. // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 369.
4. Челюскина Т.В. Термодинамико-топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2001. 169 с.
5. Комарова Л.Ф., Серафимов Л.А., Гарбер Ю.Н. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 6. С. 1391.
6. Никитский А.В. Закономерности эволюции тройных азеотропов при изменении внешних параметров как основа разделения тройных смесей: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1999. 273 с.
7. Термодинамика равновесия жидкость-пар / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989. С. 344.
8. Kushner T.M., Shutova G.V., Serafimov L.A. // Rus. J. Phys. Chem. 2001. V. 75. Suppl. 1. P. 126.
9. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 7. С. 1620.
10. Никитский А.В., Кушнер Т.М. // Там же. 2001. Т. 75. № 8. С. 1515.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ Ho–Mn–O И Er–Mn–O НА ВОЗДУХЕ

© 2003 г. О. М. Федорова, С. Г. Титова, Ю. В. Голиков, В. Ф. Балакирев

Российская академия наук, Уральское отделение,

Институт металлургии, Екатеринбург

E-mail: static@imet.mplik.ru

Поступила в редакцию 05.06.2002 г.

На основе рентгенофазового анализа гомогенных фаз и гетерогенных композиций систем Ln–Mn–O (Ln = Ho, Er) различных составов построены субсолидусные фазовые диаграммы этих систем на воздухе в интервале температур 800–1400°C. Обозначены границы семи фазовых областей: 1) $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{LnMnO}_3$, 2) $\text{LnMnO}_3 + \gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$, 3) $\text{LnMnO}_3 + \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$, 4) $\text{LnMn}_2\text{O}_5 + \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$, 5) $\text{HoMn}_2\text{O}_5 + \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, 6) $\text{LnMnO}_3 + \text{LnMn}_2\text{O}_5$, 7) область неравновесного фазового состава. Определены температуры моновариантных равновесий $\text{LnMn}_2\text{O}_5 = \text{LnMnO}_3 + (1/3)\text{Mn}_3\text{O}_4 + (1/3)\text{O}_2$, равные $1165 \pm 5^\circ\text{C}$ (Ln = Ho), $1130 \pm 5^\circ\text{C}$ (Ln = Er). Не обнаружено влияния способа охлаждения на фазовый состав систем. Выявлены зависимости параметров элементарных ячеек LnMnO_3 и LnMn_2O_5 , закаленных на воздухе, от химического состава систем и температур синтеза, на основании которых сделан вывод о нестехиометрии этих веществ, как по металлическим компонентам, так и по кислороду.

Пристальное внимание к оксидам систем редкоземельный элемент–марганец–кислород [1] требует знания их фазовых диаграмм. Мы построили субсолидусные фазовые диаграммы систем Mn–Ln–O (Ln = Ho, Er) на воздухе (рис. 1). Стратегия выбора составов для исследования и температур ясна из обозначений на них.

Синтез образцов для исследования проведен по методике, описанной в [2] при построении аналогичных диаграмм систем Yb–Mn–O и Lu–Mn–O, из оксидов Ln_2O_3 (Ln = Ho, Er) марки “ж” и Mn_2O_3 квалификации “ос.ч.”. Следует отметить лишь, что как и в [2], использованы два способа охлаждения обожженных образцов до комнатной температуры: закалка на воздухе в керамическом тигле и охлаждение с печью в течение 4 ч. Рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-2.0, CuK_α -излучение) полученных веществ показал, что различие способов охлаждения не влияло на фазовый состав систем и слабо отразилось на величинах параметров элементарных ячеек твердых фаз.

Результаты проведенного рентгенофазового анализа представлены на рис. 1 в виде фазовых диаграмм систем Ln–Mn–O (Ln = Ho, Er). При их построении использованы данные о равновесиях в бинарных системах Ln–O [3] и Mn–O. В частности температуры фазовых равновесий на воздухе $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{--}\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$, (883.6°C) и $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4\text{--}\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (1172°C) заимствованы из [4, 5] соответственно.

На приведенных на рис. 1 диаграммах поле 1 описывает сосуществование на воздухе двух фаз – Ln_2O_3 (пространственная группа $Ia3$) и LnMnO_3 с гексагональной кристаллической структурой (пространственная группа $Pb3cm$). В поле 2 в равновесии на воздухе находятся LnMnO_3 и $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (структура шпинели, пространственная группа $Fd3m$), а в поле 3 – LnMnO_3 и $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (гаусманит, пространственная группа $I4/amd$). Поле 4 – область сосуществования оксидов LnMn_2O_5 с орторомбической кристаллической структурой типа DyMn_2O_5 (пространственная группа $Pbam$) [6] и $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$, а поле 5 – область сосуществования HoMn_2O_5 и $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. В поле 6 равновесны оксиды LnMnO_3 и LnMn_2O_5 . В области 7 при обжиге как смеси индивидуальных оксидов, так и фаз, предварительно синтезированных при 1000°C (т.е. в областях 1, 4, 6, а также химических соединений LnMnO_3 и ErMn_2O_5), в течение 900 ч с промежуточным перемолом через каждые 90 ч рентгенографически неизменно фиксируются четыре твердые фазы: LnMnO_3 , LnMn_2O_5 , Ln_2O_3 (Ln = Ho, Er) и $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Существование такой пятифазной области (четыре твердые фазы + газовая) в трехкомпонентной системе запрещено правилом фаз Гиббса. Следовательно, нам не удалось достичь для области 7 термодинамически стабильного равновесия. Мы не задавались целью определения положения высокотемпературной границы поля 7 с максимальной достижимой нами экспериментальной точностью. Поэтому эта граница на рис. 1 нанесена штри-

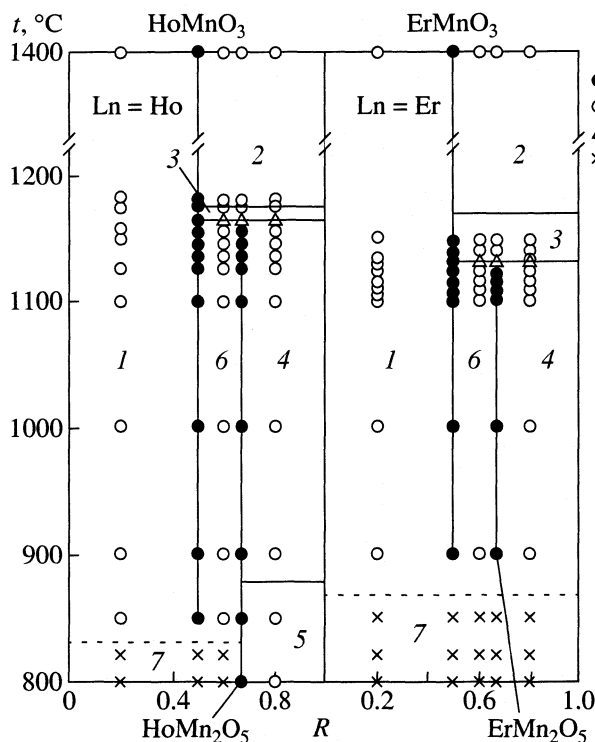
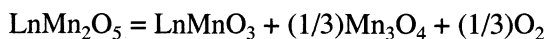


Рис. 1. Субсолидусные фазовые диаграммы систем Mn-Ln-O (Ln = Ho, Er) на воздухе; $R = N_{Mn}/(N_{Mn} + N_{Ln})$; N – мольная доля элемента; рентгенографически зафиксированы одна (а), две (б), три (в) и четыре (г) фазы.

ховой линией между температурами, при которых реально получены образцы для исследования.

Обнаруженные моновариантные равновесия



(Ln = Ho, Er) рентгенографически фиксируются при $1165 \pm 5^\circ C$ (Ln = Ho), $1130 \pm 5^\circ C$ (Ln = Er). В окрестностях температур этих равновесий (± 20 K) образцы для рентгенофазового анализа готовились через каждые 5 K с учетом подхода к равновесию с разных сторон [7]. Температурой равновесия принята та, при которой рентгенографически зафиксированы все три твердые фазы: $LnMnO_3$, $LnMn_2O_5$ и Mn_3O_4 .

Необходимо отметить, что параметры элементарных ячеек оксидов марганца в полях 2–5 равны в пределах ошибок эксперимента их значениям для индивидуальных оксидов, обожженных при тех же температурах. Это в равной степени относится и к оксидам гольмия и эрбия в полях 1, что служит аргументом в пользу отсутствия взаимной растворимости оксидов гольмия и марганца, эрбия и марганца. Напротив, химические соединения $LnMnO_3$ и $LnMn_2O_5$ имеют параметры и объемы элементарных ячеек, значимо отличные

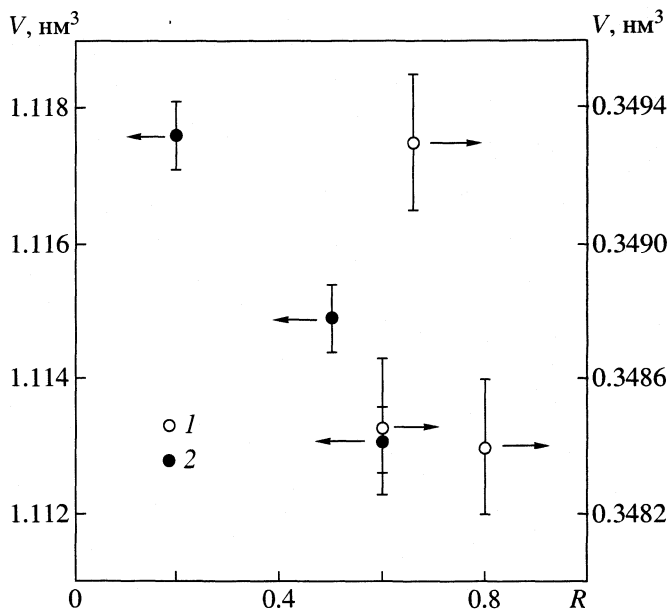


Рис. 2. Зависимости объемов элементарных ячеек $HoMnO_3$ (1) и $HoMn_2O_5$ (2), закаленных от $1125^\circ C$ от состава системы Ho-Mn-O.

от тех, какими они обладают в сопредельных областях бивариантных равновесий. На рис. 2 приведены объемы V элементарных ячеек для индивидуальных $HoMnO_3$ и $HoMn_2O_5$, а также значения V для этих же веществ в областях 1, 4, 6 фазовой диаграммы (рис. 1).

Отмеченная закономерность наблюдается для всех параметров во всех областях обеих диаграмм, приведенных на рис. 1, за исключением, разумеется, областей 7. Зависимости параметров элементарных ячеек $LnMnO_3$ и $LnMn_2O_5$ от химического состава систем (R) свидетельствуют о значимых величинах областей гомогенности этих веществ по металлическим компонентам и о необходимости проведения специальных исследований указанных областей, и в частности – положения их границ в зависимости от химического состава системы и температуры синтеза.

Данные рис. 3 иллюстрируют наличие зависимости объемов элементарных ячеек $LnMnO_3$ и $LnMn_2O_5$ от температуры синтеза, что указывает на высокую вероятность кислородной нестехиометрии обсуждаемых веществ и ее связь с температурой, в согласии с данными целого ряда исследований (например [3, 8]), нестехиометрии по кислороду манганитов редкоземельных элементов и влияния на нее температуры и давления кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32877).

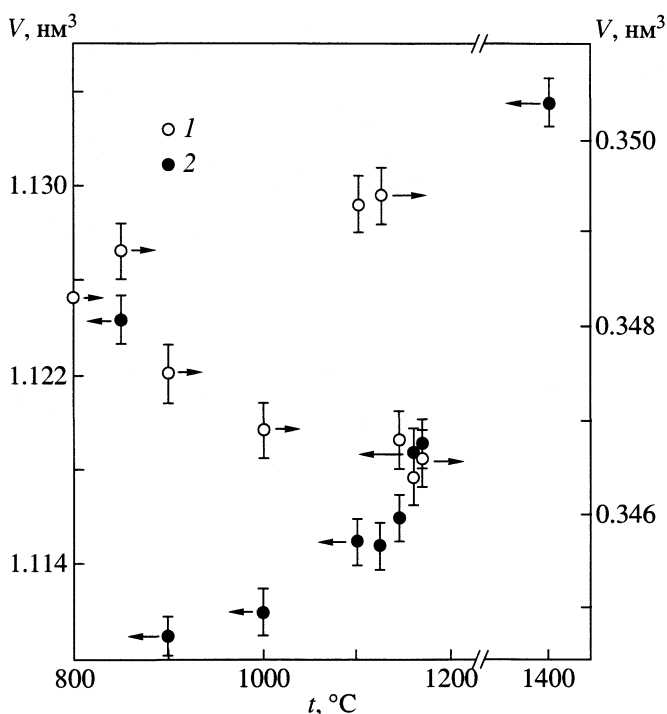


Рис. 3. Зависимости объемов элементарных ячеек HoMnO_3 (1) и HoMn_2O_5 (2) от температуры закалки (обжига).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramirez A.P. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 8171.
2. Ведмидь Л.Б., Титова С.Г., Голиков Ю.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1122.
3. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
4. Keller M., Dieckmann R. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 10. S.1095.
5. Elliott Y.E., Gleiser M. // Thermochemistry for steelmaking. Reding Mass. Addison-Westley. 1960. V. 1. P.296.
6. Abrahams S.C., Bernstein J.L. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 10. P. 3776.
7. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты: Равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 398 с.
8. Kamata K., Nakajama T., Nakamura T. // Mat. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 1007.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО ФОСФИДА ГАЛЛИЯ

© 2003 г. А. С. Пашинкин, А. С. Малкова

Московский институт электронной техники
(Технический университет)

Поступила в редакцию 02.07.2002 г.

Проанализированы литературные данные по теплоемкости твердого фосфида галлия в интервале температур 4.5–1500 К. Проведены измерения теплоемкости фосфида галлия на калориметре ДСМ-2М в интервале 370–730 К. На основании полученных результатов и литературных данных для интервала 250–1500 К предложено уравнение температурной зависимости теплоемкости твердого фосфида галлия. Рассчитаны термодинамические функции этого соединения в интервале 298.15–1500 К.

Монокристаллы и эпитаксиальные структуры фосфида галлия являются перспективными материалами электронной техники. В последние годы они находят широкое применение в оптоэлектронике для создания электрлюминесцентных приборов и изделий гелиоэнергетики. Поэтому информация о теплофизических и термодинамических свойствах представляет практический и научный интерес.

Теплоемкость фосфида галлия измерена в широком температурном интервале (от 4.5 до 1510 К) [1–8]. Низкотемпературная теплоемкость фосфида галлия измерена в работах [3–6, 8]. Полученные результаты приведены на рисунке. Все измерения теплоемкости фосфида галлия при температурах ниже 300 К выполнены методом адиабатической калориметрии. Результаты работ [3, 6] хорошо согласуются между собой, им не противоречат данные [5] в диапазоне 15–140 К. Результаты измерений [8] выше 250 К занижены, на ~3%, а величины, полученные в [4], завышены во всем интервале измерений (20–190 К), и расхождение их с данными [3, 6] увеличивается с ростом температур до 10%. Поэтому данные [4] представлены лишь графически, что, безусловно, снижает их ценность.

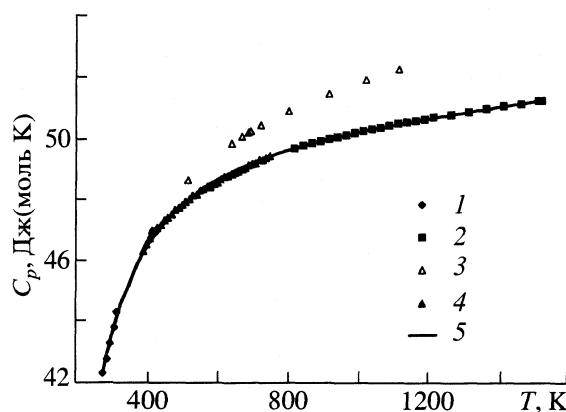
Измерение теплоемкости при высоких температурах [1, 2, 7] выполнены методом сброса. Теплоемкость, полученная в [2], во всем интервале измерений (298–1200 К) остается одинаковой, что вызывает большие сомнения. Причины такого несоответствия нами проанализированы ранее [9]. Поэтому результаты измерений [2] не представлены на рисунке. Данные работ [1, 7] по определению теплоемкости при высокой температуре также не вполне согласуются между собой (рисунок). Результаты [7] более предпочтительны, так как авторами уделялось большое внимание влия-

нию термической диссоциации соединений $A^{III}B^V$ и ее количественной оценке.

Цель настоящей работы – определение теплоемкости GaP в интервале температур 370–730 К и расчет уравнения температурной зависимости теплоемкости этого соединения в интервале 250–1500 К с учетом наиболее достоверных и вновь полученных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплоемкость GaP измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в интервале 370–730 К на калориметре ДСМ-2М. Методика измерения описана в [10]. Использовали монокристаллический фосфид галлия. Содержание каждой из примесей в образце было следующим (ат. %): C, $O \leq 2 \times 10^{-2}$, Si – 3×10^{-3} , B, As, S, Se – 2×10^{-4} , Cl, Br, Te, Al, Ca, Zn, Cr, Fe, Cu – (1–3) ×



Теплоемкость твердого фосфида галлия в интервале 250–1500 К по данным: 1 – [3], 2 – [8], 3 – [1], 4 – результаты авторов, 5 – расчет по уравнению, выведенному нами.

Таблица 1. Теплоемкость (C_p , Дж/(моль/К)) твердого фосфида галлия

T , К	C_p	T , К	C_p	T , К	C_p
370	46.3	490	47.91	610	48.76
380	46.5	500	47.98	620	48.82
390	46.7	510	48.12	930	48.85
400	46.94	520	48.15	640	48.91
410	47.05	530	48.28	950	48.97
420	47.15	540	48.32	660	49.02
430	47.3	550	48.41	670	49.1
440	47.37	560	48.39	680	49.15
450	47.49	570	48.48	690	49.17
460	47.65	580	48.54	700	49.28
470	47.7	590	48.65	710	49.28
480	47.79	600	48.72	720	49.35
–	–	–	–	730	49.4

Таблица 2. Коэффициенты уравнения C_p , Дж/(моль К) = $a + bT - cT^{-2}$ для фосфида галлия

T , К	A	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	Источник
398–1106	49.58	2.845	5.858	[1]
800–1500	49.4	1.34	5.26	[7]
298–1500	41.84	6.82	–	[12]
298–1500	49.31	1.39	4.97	Наши рекомендации

Таблица 3. Термодинамические величины фосфида галлия по данным различных измерений

$C_{p, 298}$, Дж/(моль К)	$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$, Дж/моль	S_{298}° , Дж/(моль К)	Источник
43.83	–	–	[1]
47.7	–	–	[2]
43.83	8042 ± 88	52.38	[3]
44.3	8060	51.4	[6]
43.14	–	50.5	[8]
43.9 ± 0.4	8033 ± 420	51.48 ± 2.5	[11]
44.13	8047 ± 10	51.28 ± 0.04	Наши рекомендации

Таблица 4. Термодинамические функции фосфида галлия ($H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = 8047 \pm 10$ Дж/моль) [11]

T , К	C_p , Дж/(моль К)	$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$, Дж/моль	S_T , Дж/(моль К)	Φ_T , Дж/(моль К)
298.5	44.13	–	51.28	51.28
400	46.76	4647	64.67	53.05
500	48.02	9392	75.25	56.47
600	48.76	14234	84.08	60.36
700	49.27	19137	91.64	64.3
800	49.65	24084	98.24	68.14
900	49.95	29064	104.11	71.82
1000	50.2	34071	109.38	75.31
1100	50.43	39103	114.18	78.63
1200	50.63	44156	118.57	81.77
1300	50.82	49229	122.63	84.71
1400	51.0	54321	126.41	87.61
1500	51.17	59429	129.93	90.31

$\times 10^{-5}$. Такое содержание примесей практически не влияет на измеряемую величину теплоемкости. Измерения проводили на образце, вырезанном из монокристалла в виде шайбы диаметром 9 мм и высотой 1.2 мм, массой 0.045–0.050 г, которую взвешивали с точностью $\pm 5 \times 10^{-6}$ г. В качестве эталонного образца использовали корунд, аттестованный в ВНИИФТРИ. Проводили три серии измерений теплоемкости, и их результаты усредняли. Погрешность измерений составляла $\approx \pm 3\%$. Полученные усредненные результаты представлены в табл. 1 и на рисунке в интервале температур 370–730 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Используя результаты [3, 6] для интервала 200–300 К, высокотемпературных измерений [7] и настоящей работы, мы получили уравнение температурной зависимости теплоемкости фосфида галлия для интервала 250–1500 К. Величина теплоемкости при 298.15 К была принята согласно данным [6] равной 43.9 ± 0.4 Дж/(моль К). При вычислении коэффициентов уравнения температурной зависимости теплоемкости статистический вес данных в интервале 250–300 К принимался равным 10, так как в этом интервале температур результаты были получены методом адиабатической калориметрии, а выше 300 К – единице, поскольку методы сброса и ДСК отличаются меньшей точностью.

В табл. 2 приведены коэффициенты трехчленного уравнения типа Майера–Келли, полученного нами и в работах [1, 7]. Величина C_{p298} , найденная для фосфида галлия по этому уравнению, находится в согласии с рекомендациями [11]. В табл. 2 мы приводим также коэффициенты уравнения тем-

пературной зависимости теплоемкости из справочного издания [12].

В табл. 3 приведены стандартные величины C_{p298} , S_{298}° , $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$, полученные нами и в работах [1–3, 6, 8, 9]. Используя наши данные, мы рассчитали термодинамические функции GaP (табл. 4) для интервала температур 298.15–1500 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pankratz L.B. // US Bur. Min. Rep. Investig. 1964. № 6592. 7 p.
2. Cox R.H., Pool M.I. // J. Chem. Eng. Data. 1967. V. 12. № 2. P. 247.
3. Демиденко А.Ф., Жилова А.Н. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 4. С. 1019.
4. Богданов В.И., Векилов Ю.Х., Кадышев А.Е., Левин А.Д. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 10. С. 3001.
5. Irwin J.C., LaCombe J. // J. Appl. 1974. V. 45. № 2. P. 568.
6. Демиденко А.Ф., Коценко В.И., Пашилкин А.С., Ячменев В.Е. // Неорганич. материалы. 1981. Т. 17. № 6. С. 949.
7. Itagaki K., Yamaguchi K. // Termochimica Acta. 1990. V. 163. P. 1.
8. Yamaguchi K., Chiba Y., Yoshizawa M., Kameda K. // J. Japan Inst. Metals. 1996. V. 60. № 12. P. 1181.
9. Глазов В.М., Малкова А.С., Павлова Л.М., Пашилкин А.С. // Журн. физ. химии 1990. Т. 64. № 2. С. 203.
10. Малкова А.С., Жаров Вл.В., Шмойлова Г.И., Пашилкин А.С. // Там же. 1989. Т. 63. № 1. С. 41.
11. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1971. Вып. 5, 531 с.
12. Barin O., Kubaschewski O., Hesselmann K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances 2. ed. V. 1. Berlin: Heidelberg: N.Y.: Springer Verlag, Verlag Stannleisen, 1992. 1113 p.

ИСПАРЕНИЕ ЛЕТУЧЕГО КОМПОНЕНТА ИЗ СУПЕРИОННЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

© 2003 г. В. М. Березин

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

Поступила в редакцию 29.03.2002 г.

В рамках теории Вагнера решена задача об испарении летучего компонента из суперионной фазы переменного состава в неизотермических условиях. Предложена схема экспериментальной ячейки для проверки полученной формулы на суперионных фазах типа халькогенидов серебра, для которых теория Вагнера хорошо выполняется.

Граница раздела: полупроводниковое соединение переменного состава – вакуум реализуется при синтезе соединений, выращивании кристаллов и пленок, в различных технологических процессах производства электронных приборов.

Процессы переноса и массообмена на этой границе, во многом определяют стабильность свойств и фазового состава полупроводника. Удобными модельными системами для исследования этих процессов представляются суперионные полупроводниковые фазы переменного состава. Наличие высокой ионной проводимости и широких областей гомогенности у таких фаз позволяет исследовать процесс испарения летучего компонента без изменения фазового состава источника. Причем экспериментальные исследования можно проводить на одном и том же образце с использованием электрохимических методов контроля соотношения компонентов, отличающихся высокой точностью и чувствительностью [1–4]. Примером таких фаз являются галогениды и халькогениды меди, серебра: $A_{1\pm\delta}$, B^{VII} , $A_{2\pm\delta}^I$, B^{VI} .

В данной работе использована модель испарения, предложенная в [5], но учтена неизотермичность объема и поверхности образца в процессе испарения. Кроме того, предлагается методика экспериментальной проверки полученного уравнения для потока летучего компонента.

Рассмотрим, для определенности, соединения вида $A_{2\pm\delta}^I B^{VI}$, где В – халькоген, летучий компонент. Соединения такого вида являются полупроводниками n -типа, причем как показывают исследования на халькогенидах серебра, сверхстехиометричные атомы серебра образуют донорную примесь и уже при комнатной температуре полностью ионизованы [6].

Диссоциативное испарение в вакуум части неметалла с поверхности образца приводит к увеличению соотношения металл/неметалл на поверхности относительно объема. Возникает разность химических потенциалов атомов металла, которая определяет поток однозарядных ионов и электронов с поверхности в объем образца.

Стационарному состоянию соответствует равенство потоков летучего компонента J_{Bn} и ионов металла J_i

$$2nJ_i = J_{Bn}, \quad (1)$$

n – число атомов в молекуле испаряющегося неметалла.

В силу условия локальной электронейтральности образца, наряду с потоками ионов возникнет поток электронов J_e , равный потоку ионов J_i .

Электронно-ионные потоки в суперионниках хорошо описываются (это подтверждают данные экспериментов) в рамках теории Вагнера [7, 8]. Для потока частиц k -го сорта в направлении z в неизотермических условиях эта теория дает [8]

$$J_k = -\frac{\sigma_k}{q^2} \left[\frac{d}{dz} (\mu_k + q\phi) + \left(S_k + \frac{Q_k}{T} \right) \frac{dT}{dz} \right], \quad (2)$$

где q – заряд частицы, которой мы положим равным заряду электрона, σ_k – парциальная проводимость ($k = i, e$); μ, ϕ – химический и электрический потенциалы; S, Q – энтропия и теплота переноса.

Из условия электронейтральности и равенства электронного и ионного потоков находим

$$-\frac{d\phi}{dz} = \sum_{k=i,e} \frac{t_k}{e} \frac{d\mu_k}{dz} - \sum_{k=i,e} \frac{t_k}{e} \left(S_k + \frac{Q_k}{T} \right) \frac{dT}{dz}, \quad (3)$$

где $t_k = \sigma_k / (\sigma_i + \sigma_e)$ – числа переноса.

Подставляя (3) в (2) для потока ионов получим

$$J_i = \frac{\sigma_i}{e^2} \left[-\frac{d\mu_i}{dz} + \frac{\sigma_i}{(\sigma_i + \sigma_e)} \frac{d\mu_i}{dz} + \frac{\sigma_e}{(\sigma_i + \sigma_e)} \frac{d\mu_e}{dz} - \right. \\ \left. - \frac{\sigma_i}{(\sigma_i + \sigma_e)} \left(S_i + \frac{Q_i}{T} \right) \frac{dT}{dz} - \right. \\ \left. - \frac{\sigma_e}{(\sigma_i + \sigma_e)} \left(S_e + \frac{Q_e}{T} \right) \frac{dT}{dz} - \left(S_i + \frac{Q_i}{T} \right) \frac{dT}{dz} \right]. \quad (4)$$

Суперионные фазы характеризуются структурной разупорядоченностью в подрешетке подвижного иона: число кристаллографических позиций в элементарной ячейке, в которых могут размещаться ионы N много больше числа ионов $N \pm \delta$ [9]. При этом химический потенциал ионов: $\mu = \mu_0 + RT \ln(N + \delta)/N$ практически не зависит от δ , а значит и от z . Таким образом, можно положить

$$d\mu_i/dz = 0,$$

тогда уравнение (4) с учетом (1) дает для потока испаряющегося компонента

$$J_{Bn} = \frac{\sigma_i \sigma_e}{2n(\sigma_i + \sigma_e) e^2} \times \\ \times \left[\frac{d\mu_e}{dz} + \left(S_i - S_e + \frac{Q_i}{T} - \frac{Q_e}{T} \right) \frac{dT}{dz} \right]. \quad (5)$$

Следует заметить, что σ_e вообще говоря, зависит от координаты z ($\sigma_e \sim \delta$). Однако, как показывают измерения [2], относительное изменение состава в результате испарения невелики, поэтому изменением σ_e с z можно либо пренебречь, либо брать усредненные значения по образцу. Что касается ионной проводимости σ_i , то она в пределах погрешности измерений не зависит от δ для халькогенидов серебра и очень слабо изменяется с δ в халькогенидах меди [6, 10].

Таким образом, обеспечивая постоянство градиентов химического потенциала электронов и температуры вдоль направления испарения, можно обеспечить постоянство потока испаряющегося компонента. Контроль величины потока имеет важное значение в технологиях вакуумного напыления, молекулярно-лучевой эпитаксии и т.п.

Следует заметить, что формула (5) допускает экспериментальную проверку феноменологических расчетов. На рисунке изображена схема измерительной ячейки, с помощью которой можно

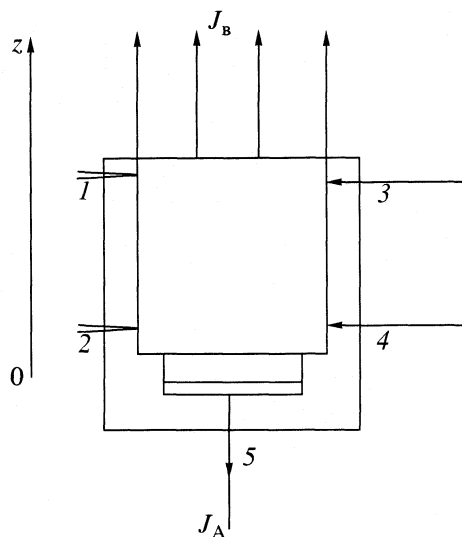


Схема измерительной ячейки для проверки формулы (5): 1, 2 – термопары, 3, 4 – ионные зонды с проводимостью по ионам металла (например Ag/AgI, Cu/Cu-Br), 5 – ионный электрод для отвода ионов металла.

это сделать. Для этого надо измерить разность ЭДС гальванических ячеек между зондами 1, 3 и 2, 4, расположенными на расстоянии Δz , и оценить градиент μ_e

$$d\mu_e/dz \approx e\Delta E/\Delta z. \quad (6)$$

Градиент температуры оценивается по показаниям термопар 1 и 2 в бестоковом режиме.

Величины теплот переноса и энтропий рассчитываются по данным измерений коэффициентов электронной и ионной термо-ЭДС [11]

$$\alpha_i = \frac{1}{e} \left(S_i + S^\circ + \frac{Q_i}{T} \right), \quad (7)$$

$$\alpha_e = \frac{1}{e} \left(S_e + \frac{Q_e}{T} \right), \quad (8)$$

где S° – величина стандартной удельной энтропии подвижного элемента.

Термо-ЭДС измеряется соответственно зондами 1, 2 и 3, 4, величины α_i и α_e вычисляются по закону Зеебека.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований – Урал/Проект Г 2001 179.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wagner C.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 10. P. 1819.
2. *Rickert H.* Electrochemistry of Solids. An Introduction. Berlin: Springer, 1982. 240 p.
3. *Горбачев В.В.* Полупроводниковые соединения A_2B^VI . М.: Metallurgia, 1980. 132 с.
4. *Березин В.М., Карих П.И.* // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 5. С. 715.
5. *Березин В.М.* // Изв. АН СССР. Там же. 1991. Т. 27. № 2. С. 231.
6. *Miyatani S.* // J. Phys. Soc. Japan. 1973. V. 34. № 2. P. 423.
7. *Jokota J.* // Ibid. 1961. V. 16. № 11. P. 2213.
8. *Wagner C.* // Prog. Solid State Chem. 1972. V. 7. P. 1.
9. *Чеботин В.Н., Перфильев М.В.* Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
10. *Чеботин В.Н., Конев В.Н., Березин В.М.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 9. С. 1462.
11. *Shahi K.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1977. V. 41. № 1. P. 11.

ОБОСНОВАНИЕ АСИМПТОТИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОТ РАДИУСА ЧАСТИЦЫ В МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДИСПЕРСИОННЫХ СИЛ

© 2003 г. А. И. Ванин*, А. М. Асхабов**

*Сыктывкарский государственный университет

**Российская академия наук, Уральское отделение, Коми научный центр, Институт геологии, Сыктывкар

E-mail: vanin@ssu.komi.com

Поступила в редакцию 08.10.2002 г.

Показано, что в рамках макроскопической теории дисперсионных сил зависимость поверхностного натяжения от радиуса частицы имеет тот же вид, что и в квазитермодинамическом подходе Толмена.

Зависимость поверхностного натяжения от размера частицы играет важную роль в теоретическом описании процессов зарождения новой фазы [1]. В частности эта зависимость использована нами в построении новой модели зародышеобразования [2, 3], в которой образование кластеров “скрытой” фазы (кватаронов) является прямым следствием существования зависимости удельного поверхностного натяжения (энергии) от радиуса кластеров. Однако проблема заключается в том, что вид зависимости поверхностного натяжения частицы от размера и возможность ее применения к малым частицам в полной мере не обоснованы.

Теоретическое исследование зависимости поверхностного натяжения от радиуса частицы (капли) восходит к работам Гиббса [4], который дал термодинамическое определение поверхностного натяжения как минимума поверхностной энергии по радиусу частицы.

Основываясь на квазитермодинамическом подходе, Р. Толмен [5] получил известную асимптотическую зависимость поверхностного натяжения от радиуса частицы:

$$\sigma(R) = \sigma_{\infty}(1 - 2\delta/R), \quad (1)$$

где R – радиус частицы, δ – параметр (длина Толмена) порядка толщины межфазной области, σ_{∞} – поверхностное натяжение на плоской границе раздела фаз.

В работах [6, 7] показано, что термодинамическое определение поверхностного натяжения Гиббса и определение поверхностного натяжения через локальное давление, которое было дано С. Кондо [8]:

$$\sigma(R) = \frac{1}{R^2} \left[\int_{R^a}^R r^2 dr (p^a - p(r)) + \int_{R^b}^R r^2 dr (p^a - p(r)) \right], \quad (2)$$

эквивалентны. В (2) R^a и p^a – радиус границы и давление в фазе a , R^b и p^b – радиус границы и давление в фазе b , $p(r)$ – локальное давление в поверхностном слое. Соотношение (2) позволяет на микрокопическом уровне установить зависимость поверхностного натяжения от размера частицы. На этом уровне асимптотическая формула (1) получила подтверждение [6, с. 12–37, 162–213; 7]. В частности подстановка в (2) локального давления из работы [6, с. 162–213] дает формулу (1). Кроме того, в работе [9] в рамках теории масштабных единиц в модели жестких сфер также была показана корректность формулы (1) в первом приближении по отношению толщины межфазной границы к радиусу частиц.

В макроскопической теории дисперсионных сил [10] для зависимости локальных плотности и давления от радиуса частицы и расстояния от границы раздела получаются согласованные с микрокопическим подходом результаты (см., например [11, 12]). Вместе с тем в [13] в рамках макроскопической теории для зависимости поверхностного натяжения от радиуса частицы была получена асимптотическая зависимость, которая не согласуется с (1) и микрокопической теорией, а именно

$$\sigma(R) = \sigma_{\infty}[1 - A \ln(R_1/R)],$$

где константы A и R_1 выражаются через диэлектрическую проницаемость частицы и среды.

В результате авторами [13] был сделан вывод о неприменимости микрокопического подхода при вычислении поверхностного натяжения частиц, размер которых меньше характерной длины волны поглощения конденсированной фазы (для частиц меньше 1 мкм).

На наш взгляд, проблема заключается в том, что в [13] поверхностное натяжение выражалось через изменение тензора натяжения на границе раздела. При этом применялась ступенчатая

аппроксимация границы раздела, на которой тензор натяжения неограниченно возрастает. Неограниченный вклад дисперсионных сил в поверхностное натяжение относили к натяжению на плоской границе σ_∞ . Однако, если вычислять вклад дисперсионных сил в коэффициент поверхностного натяжения на плоской границе раздела по формуле, аналогичной (2), расходящихся величин нет. Это указывает на некорректность использованного в [13] подхода. Причина – как в ступенчатой аппроксимации границы раздела, так и в использовании формулы Лапласа для вычисления коэффициента поверхностного натяжения, так как разделяющая поверхность не совпадает с поверхностью натяжения [7].

В данной работе при определении поверхностного натяжения по формуле (2) используется “многоступенчатая” сглаженная аппроксимация границы раздела фаз. В результате в рамках макроскопической теории дисперсионных сил получено согласующееся с (1) асимптотическое поведение коэффициента поверхностного натяжения.

В макроскопической теории дисперсионных сил, согласно (2), поверхностное натяжение при радиусе капли, значительно большем межатомного расстояния в конденсированной фазе, равно

$$\sigma(R) = \sigma_0 + \frac{1}{2R^2} \left[\int_{R^a}^R r^2 dr (\Delta\sigma_{\theta\theta}(r) + \Delta\sigma_{\varphi\varphi}(r)) + \int_R^{R^b} r^2 dr (\Delta\sigma_{\theta\theta}(r) + \Delta\sigma_{\varphi\varphi}(r)) \right]. \quad (3)$$

Здесь σ_0 – вклад короткодействующих сил в поверхностное натяжение, который не содержит размерной зависимости; $\Delta\sigma_{ij}(r)$ – отклонение вклада дисперсионных сил в тензор натяжения от его значения в соответствующей однородной неограниченной фазе. Тензор натяжения выражается через тензор диэлектрической проницаемости среды. Тензор диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – нелокальная величина. Он заметно отличается от нуля при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| < R_{\text{cor}}$ (R_{cor} – радиус корреляций). Естественным и простым приближением является следующее:

$$\hat{\epsilon}(\omega, r) = \begin{cases} \epsilon_2(\omega), & r < r - R_{\text{cor}}, \\ \epsilon(\omega), & r - R_{\text{cor}} < r < r + R_{\text{cor}}, \\ \epsilon_2(\omega), & r > r + R_{\text{cor}}, \end{cases}$$

где $\epsilon(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость в переходном слое, которая меняется непрерывно от диэлектрической проницаемости фазы частицы $\epsilon_2(\omega)$ до диэлектрической проницаемости фазы среды ϵ_1 . Переходный слой от одной фазы к другой имеет

конечную толщину порядка радиуса корреляций. Выбор данного приближения обусловлен и тем, что при суммировании рядов функций Бесселя и Ханкеля по индексу порядка можно использовать равномерные асимптотические разложения, использование которых при ступенчатой аппроксимации некорректно.

После выделения независимых от радиуса частицы вкладов в (3) (но не расходящихся как в [13]) и объединения их с вкладом σ_0 в поверхностное натяжение на плоской границе раздела σ_∞ получаем формулу (1). Для малых капель (частиц) $2\pi k_b TR/\hbar c \ll 1$, при малой толщине поверхностного слоя $R_{\text{cor}}/R \ll 1$ (но при этом R значительно больше межатомного расстояния в конденсированной фазе) коэффициент δ в формуле (1) можно оценить следующим выражением:

$$\delta = \frac{\hbar\omega_0(R^\beta - R^\alpha)}{16\pi R_{\text{cor}}^2 \sigma_\infty} \int_0^1 dx \int_0^\infty dy \int_0^\infty dz \times \\ \times y \frac{(y-2)(c+d)e^{-y} - 4(1-y)cde^{-2y}}{1 - cde^{-2y}},$$

где ω_0 – характерная частота поглощения в конденсированной фазе,

$$c = \frac{\epsilon_2(i\omega_0 z) - \epsilon(R^\alpha + x(R^\beta - R^\alpha), i\omega_0 z)}{[y/(y + R_{\text{cor}}/R)]\epsilon_2(i\omega_0 z) + \epsilon(R^\alpha + x(R^\beta - R^\alpha), i\omega_0 z)}, \\ d = \frac{\epsilon_1(i\omega_0 z) - \epsilon(R^\alpha + x(R^\beta - R^\alpha), i\omega_0 z)}{[(y + R_{\text{cor}}/R)/y]\epsilon_1(i\omega_0 z) + \epsilon(R^\alpha + x(R^\beta - R^\alpha), i\omega_0 z)}.$$

Оценка параметра δ в (1) для пентана при линейной аппроксимации перехода от одной фазы к другой дает значение параметра Толмена $\delta \approx 7 \text{ \AA}$, близкое к экспериментальному ($\sim 10 \text{ \AA}$ [6, с. 214–236]). Расчеты выполнены при значениях поверхностного натяжения на плоской границе раздела $\sigma_\infty = 16 \text{ дин/см}$, радиуса корреляций $R_{\text{cor}} \sim 3 \text{ \AA}$, характерной частоты поглощения $\sim 25000 \text{ см}^{-1}$.

В заключение отметим, что расчеты методом Монте-Карло поверхностной энергии малой частицы (40–300 молекул) дают согласующуюся с (1) зависимость поверхностного натяжения от размера частицы [14]. Таким образом, формула (1) для оценки поверхностного натяжения малых частиц вполне обоснована, и ее использование в теоретических построениях процессов конденсации и кристаллизации оправданно.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-05-64688) и ИНТАС (грант № 99-0247).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 208 с.
2. *Асхабов А.М., Рязанов М.А.* // Докл. АН. 1998. Т. 362. № 5. С. 630.
3. *Асхабов А.М.* // Там же. 2000. Т. 374. № 3. С. 359.
4. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. М.; Л., 1950.
5. *Tolman R.C.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 118.
6. Современная теория капиллярности. Л.: Химия, 1980. С. 12–37.
7. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
8. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. *Reiss H., Frish H.L., Helfand E., Lebowitz J.L.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 119.
10. *Лифшиц Е.М.* // ЖЭТФ. 1955. Т. 29. С. 94.
11. *Куни Ф.М., Стронкин Б.А.* 100 лет теории капиллярности Гиббса. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. С. 163.
12. *Ванин А.И.* // Коллоидн. журн. 1980. Т. 42. С. 445.
13. *Белослудов В.Р., Набутовский В.М.* // Докл. АН. 1975. Т. 221. С. 570.
15. *Наумова Л.В., Ванин А.И., Асхабов А.М.* // Новые идеи и концепции в минералогии. Сыктывкар, 2002. С. 32–33.

УДК 536.7

О СТАНДАРТНЫХ ЭНТАЛЬПИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ
НИТРОЦИКЛОПРОПАНА И НИТРОСПИРОПЕНТАНА

© 2003 г. С. М. Пименова, С. В. Мельханова, В. П. Колесов, Н. В. Яшин, Т. С. Кузнецова

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

E-mail: kolesov@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 07.02.2003 г.

Впервые экспериментально определены энергии сгорания и стандартные энтальпии образования нитроциклопропана и нитроспиропентана. Оценены их энтальпии испарения.

Нитрополиспироциклопропаны являются новыми высокоэнергетическими соединениями, в молекулах которых напряженные полиспироциклопропановые фрагменты сочетаются с нитрогруппами, традиционно относящимися к высокоэнергетическим заместителям. Нитроциклопропан (I) и нитроспиропентан (II) – простейшие представители этого класса соединений. Многие нитросоединения являются взрывчатыми веществами, что требует знания их термодинамических свойств и в то же время затрудняет экспериментальное исследование [1, 2]. В связи с этим исследование нитросоединений разных классов необходимо для оценки термодинамических параметров взрывчатых аналогов таких веществ.

В настоящей работе впервые экспериментально определены энергии сгорания и энтальпии образования нитроциклопропана и нитроспиропентана. Для нитроциклопропана в литературе есть только данные квантово-химических расчетов энтальпии образования в газообразном состоянии (26.86 кДж/моль [1, 2]). Для нитроспиропентана данные полностью отсутствуют.

Синтез нитроциклопропана, основанный на реакции 1,3-дегидрогалогенирования галогеннитропропана, известен давно [3] и был использован в настоящей работе при получении I из 1-хлор-3-бромпропана. Получение же нитроспиропентана было осуществлено впервые авторами настоящей работы в 2001 г. [4]. Все вещества очищены на хроматографе ПАХВ-0.8 (15% SE-30, 6 м, газ-носитель – гелий, 120 мл/мин, 120–130/140–150). Чистоту образцов контролировали на хроматографе ХРОМ-5 (15% SE-30, 6 м, 100–110/140–160) с пламенно-ионизационным детектором. По данным хроматографического анализа органических примесей в образцах не было, в соединении II предполагалось наличие воды. Полученные вещества имели следующие физико-химические характеристики: для I плотность 1.1358 г/см³, температура кипения 142–143°C, молекулярная масса $M = 87.07734$ (рассчитана по рекомендации ИЮПАК [5]; для II

плотность 1.181 г/см³, температура кипения 167°C, $M = 113.11462$; изменение энергии вещества с давлением для I и II принято равным изменению энергии вещества с давлением для триангуланов $du/dr = -0.0292$ Дж/(г МПа) [6].

Для определения энергии сгорания веществ I и II использовали жидкостной калориметр с изотермической оболочкой и стационарной самоуплотняющейся бомбой [7]. Температуру измеряли медным термометром сопротивления, включенным в мостовую схему с чувствительностью 4×10^{-5} К. Энергетический эквивалент калориметра ($W = 54264.8 \pm 11.9$ Дж/Ом) устанавливали путем сжигания эталонной бензойной кислоты ($\Delta_{\text{б.к.}} = 26434.0 \pm 2.2$ Дж/г при 298.15 К и стандартизованных условиях сжигания). Погрешности определения всех величин в настоящей работе рассчитывали как $\pm ts$, где t – коэффициент Стьюдента для 95%-ного доверительного интервала, s – стандартное отклонение среднего.

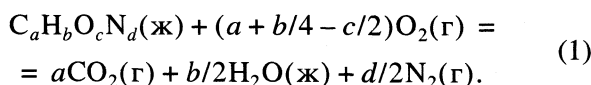
Вследствие трудоемкости синтеза образцы веществ были получены в небольших количествах. Это создавало дополнительные трудности для термодинамических измерений. Для достижения необходимого в опыте подъема температуры в качестве вспомогательного вещества использовали спрессованную в таблетки эталонную бензойную кислоту. Перед сжиганием вещества герметично запаивали в ампулы из териленовой пленки, а соединение I дополнительно помещали во второй контейнер из териленовой пленки для исключения его испарения. В платиновый тигель помещали таблетку бензойной кислоты, а на нее – ампулу с исследуемым веществом. Для поджигания использовали платиновую проволочку, которая была уложена под ампулу с веществом. Образцы веществ сжигали при начальной температуре опыта 298.15 К и давлении 3.04 МПа. После каждого сжигания в газообразных продуктах сгорания количественно определяли CO₂ весовым методом [8] и контролировали отсутствие CO с помощью индикаторных трубок (чувствительность

Стандартные термодинамические величины для нитроциклопропана и нитроспиропентана при 298.15 К (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_c u^\circ$, Дж/г	$-\Delta_c U_m^\circ$	$-\Delta_c H_m^\circ$	$\Delta_c H_m^\circ$ (ж)	$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$ (г)
I	21570.1 ± 35.4	1878.3 ± 3.1	1877.7 ± 3.1	-17.4 ± 3.1	44.7	27.3
II	27355.1 ± 39.1	3094.3 ± 4.4	3094.9 ± 4.4	126.9 ± 4.4	47.7	174.6

анализа 6×10^{-6} г). Сажи и СО ни в одном из опытов не обнаружено.

Измеренная энергия сгорания исследованных соединений относится к реакции (в общем случае):



Для нитроциклопропана проведена серия из 9 опытов, для нитроспиропентана – из трех. Количество энергии, приходившееся в опыте на каждое из веществ, составляло от 6 до 14% от общего количества тепла, выделившегося в опыте. Это резко увеличило погрешность определения энергии сгорания исследованных соединений. В результате получены стандартные энергии сгорания веществ I и II, равные соответственно $-\Delta_c u^\circ = 21570.1 \pm 35.4$ и 26296.5 ± 37.6 Дж/г. Однако, если в случае нитроциклопропана отношение количества CO_2 в продуктах сгорания, найденного экспериментально, к количеству CO_2 , вычисленному теоретически из навесок веществ, равно 0.9998 ± 0.0003 , то в случае нитроспиропентана обнаружен значительный недостаток CO_2 в продуктах сгорания: 0.9613 ± 0.0018 . Предполагая наличие в образце II влаги, в полученную энергию сгорания вводили поправку на содержание воды по данным количественного анализа CO_2 в газообразных продуктах сгорания. В результате стандартная энергия сгорания нитроспиропентана составила $-\Delta_c u^\circ(\text{II}) = 27355.1 \pm 39.1$ Дж/г.

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H_m^\circ$ (ж) исследованных веществ, рассчитанные с использованием ключевых величин $\Delta_f H_m^\circ(H_2O, \text{ж}) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль и $\Delta_f H_m^\circ(CO_2, \text{г}) = -393.51 \pm 0.13$ кДж/моль, рекомендованных КОДАТА [9], составили $\Delta_f H_m^\circ(\text{I, ж}) = -17.4 \pm 3.1$ кДж/моль и $\Delta_f H_m^\circ(\text{II, ж}) = 126.9 \pm 4.4$ кДж/моль. Для расчета энтальпий образования исследованных соединений в газообразном состоянии были вычислены энтальпии испарения I и II по эмпирической формуле Клагеса [10]: $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(\text{I}) = 44.7$ кДж/моль и $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(\text{II}) = 47.7$ кДж/моль. Таким образом, $\Delta_f H_m^\circ(\text{I, г}) = 27.3$ кДж/моль и $\Delta_f H_m^\circ(\text{II, г}) = 174.6$ кДж/моль. Стандартные термодинамические величины для исследованных соединений приведены в таблице.

Как отмечалось выше, экспериментальные термодинамические данные для нитроциклопропана и

нитроспиропентана получены впервые. Следует отметить, что величина энтальпии образования нитроциклопропана в газообразном состоянии по данным квантово-химических расчетов (26.86 кДж/моль [1, 2]) практически совпадает с полученной экспериментально (27.3 кДж/моль). Используя аддитивную схему расчета термодинамических величин, разработанную Бенсоном [11] и дополненную Домальским и Хиаринг [12], мы оценили энтальпии образования исследованных соединений (в кДж/моль): $\Delta_f H_m^\circ(\text{I, ж}) = -22.38$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{I, г}) = 20.89$; $\Delta_f H_m^\circ(\text{II, ж}) = 100.88$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{II, г}) = 152.81$. Как видно, результаты, полученные с использованием аддитивной схемы [11, 12], не согласуются с экспериментальными. Для получения более точных величин энтальпий образования подобных соединений с использованием схемы [11, 12] необходимо дополнить ее базу данных экспериментальными значениями для нитротриангуланов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-33138) и ВНИИ (грант № 1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Burcat A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 1. P. 63.
- Burcat A. // J. Propulsion and Power. 2000. V. 16. № 1. P. 105.
- US Pat. 3769355; Chem. Abstrs. 1973. V. 80. P. 3162.
- Иванова О.А., Яшин Н.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. С. 2008.
- IUPAC commission on atomic weights and isotopic abundances. Atomic weights of the elements, 1995. // Pure. Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 2339.
- Beckhaus H.D., Rüchardt C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 48. P. 11854.
- Скуратов С.М., Горошко Н.Н. // Измер. техника. 1964. Т. 2. С. 6.
- Experimental thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini. N.Y.: Intersci., 1956. V. 1. P. 326.
- Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA recommended key values for thermodynamics. N.Y.; L.: Hemisphere, 1989. 324 p.
- Klages F. // Chem. Ber. 1949. V. 82. S. 358.
- Бенсон С. Термодинамическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
- Domalski E.S., Hearing E.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 22. № 4. P. 805.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 66.040.46

СТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ

© 2003 г. А. М. Янкин, В. Ф. Балакирев, Л. Б. Ведмидь, О. М. Федорова

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

Поступила в редакцию 27.12.2002 г.

Предложена методика исследования гетерогенных равновесий в оксидных системах, представляющая собой комплексное использование двух методов: статического и ЭДС с твердым электролитом. Описаны экспериментальная установка и методики работы на ней, рассчитаны ошибки измерения.

В данной работе описан усовершенствованный вариант статического (циркуляционного) метода, который позволяет, исследуя только один оксидный образец, достичь поочередно всех гетерогенных равновесий, возникающих при его восстановлении и измерить равновесные давления кислорода для них. С помощью этого метода можно подходить к равновесию как со стороны окисления, так и восстановления, что исключает фиксацию метастабильных состояний.

Суть статического метода при исследовании восстановления оксидов заключается в удалении из образца при заданной температуре строго фиксированного количества кислорода с приведением в состояние равновесия твердых и газовой фаз, определении равновесного парциального давления кислорода, “закалке” (при необходимости) твердых фаз в газовой атмосфере этого состава с последующим их анализом. При изучении окисления оксидов впускаются калиброванные количества кислорода (воздуха) и фиксируется количество кислорода, поглощенное образцом.

Применение для определения давления кислорода манометрического метода [1, 2] ограничивает диапазон давлений в пределах 10^5 – 10^2 Па. Косвенным (циркуляционным) способом определяют давление кислорода по равновесному соотношению измеряемого парциального давления водорода p_{H_2} и заданного давления паров воды p_{H_2O} [2].

Но при близких значениях p_{O_2} и p_{H_2} этот метод дает большие ошибки. Поэтому в [3] предложено применить для этой цели кислородный датчик с твердым электролитом. Это позволило создать конструкцию вакуумной циркуляционной установки, отличающуюся от используемых ранее простотой и более широким диапазоном измеряемых давлений кислорода. Кроме того, она позволяет проводить эксперимент с более точным и непрерывным контролем парциального давления кислорода в газовой фазе, а также изучать кинетику окислительно-восстановительных реакций.

Вакуумная циркуляционная установка. Схема вакуумной циркуляционной установки представлена на рис. 1. Исследуемый образец находится в кварцевой лодочке, помещенной в реактор 1. Электромагнитное устройство 2 и толкатель 3 служат для его введения (без нарушения герметичности установки) в изотермическую зону реактора, нагреваемую печью 4, и выведения из нее. Температура измеряется платино-платинородиевой термопарой, находящейся внутри реактора и поддерживается блоком контроля и регулирования температуры 5. Непосредственно над лодочкой с образцом расположен кислородный датчик 6, представляющий собой керамическую пробирку из твердого электролита ($ZrO_2 + Y_2O_3$), внутреннее пространство которой соединено с воздухом, а платиновые электроды нанесены на наружную и внутреннюю части пробирки. Платиновыми токоотводами 7 датчик соединен с измерительной аппаратурой 8. Для введения в реактор строго определенного количества водорода или другого газа служит набор емкостей 9 и манометр 10. Циркуляция газа осуществляется с помощью поршневого насоса 11, при этом газовая смесь проходит через ловушку 12, помещенную в сосуд Дьюара 13 с жидким азотом, где происходит вымораживание паров воды и очистка газов. Порционный кран 14 предназначен для отбора или введения небольших порций газов. Отдельные части установки разделяются вакуумными кранами 15.

Отбор порций кислорода из реактора можно осуществлять тремя способами. Если давление газа в установке достаточно велико (в пределах возможностей форвакуумного насоса), то отбор осуществляется с помощью порционного крана 14, объем которого известен. Если давление газа (кислорода) в реакторе мало, то его удаление возможно впускком небольших, точно отмеренных порций газа-восстановителя (водорода). Поскольку внутренний объем кислородного датчика соединен с атмосферой, он может работать и в качестве кислородного насоса и поэтому возможно удаление

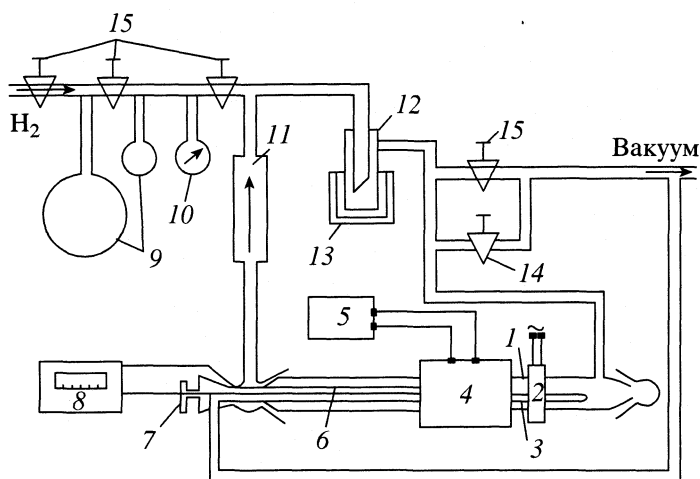


Рис. 1. Схема вакуумной циркуляционной установки (пояснения в тексте).

кислорода методом кулонометрического титрования.

Методика проведения обжига оксидных образцов в контролируемой по кислороду атмосфере. Обжиг оксидных материалов при пониженных давлениях кислорода применяется в случае синтеза веществ, которые не существуют на воздухе, или при необходимости получить материал с определенной кислородной нестехиометрией.

Оксидный образец в кварцевой лодочке с толкателем 3 помещается в холодной зоне реактора 1 и установка вакуумируется. Нагрев печи 4 осуществляется со скоростью 300°C/ч, чтобы предотвратить механическое разрушение кислородного датчика 6 из-за большого коэффициента его термического расширения. При достижении температуры эксперимента в реакторе формируется газовая смесь, парциальное давление которой соответствует заданному, а давление инертного газа (N_2) обеспечивает надежную работу циркуляционного насоса 11. С помощью электромагнитного устройства 2 толкатель с лодочкой и образцом вводится в изотермическую зону реактора и в установке создается циркуляция. Если в процессе достижения равновесия между образцом и газом парциальное давление кислорода в газовой смеси увеличивается, оператор производит его удаление одним из трех описанных выше способов. Если происходит уменьшение давления кислорода, с помощью порционного крана 14 производится добавление небольшого количества воздуха.

Равновесие считается достигнутым, если в течение длительного времени давление кислорода остается постоянным и показания датчика не зависят от скорости циркуляции газа. В течение всего дальнейшего обжига производится непрерывный контроль и, при необходимости, корректировка давления кислорода и температуры.

По окончании обжига толкатель с лодочкой и образцом извлекается с помощью электромагнитного устройства из изотермической зоны в холодную часть реактора, где образец “закаливается” в потоке воды, обтекающей реактор, без разгерметизации установки в атмосфере с заданным парциальным давлением газа (кислорода).

Методика изучения диссоциации (восстановления) оксидных материалов. Изучение процессов диссоциации (восстановления) оксидных материалов проводится с целью определения положения низкокислородной границы области гомогенности однофазных образцов; последовательности фазовых превращений (вплоть до образования металлов), вызываемых процессами диссоциации; получения температурных зависимостей равновесного парциального давления кислорода для всех обнаруженных фазовых равновесий и расчета на их основе термодинамических характеристик реакций диссоциации и образования соединений; построения p - T - x -диаграмм оксидных систем.

При определении положения низкокислородной границы области гомогенности при постоянной температуре образец приводится в равновесие с газовой фазой, обеспечивающей его однофазность. Затем из циркуляционной части порционным краном отбирается некоторое количество газа, при этом давление кислорода в реакторе резко падает. Приходя в равновесие с газовой фазой, образец выделяет некоторое количество кислорода за счет изменения кислородной нестехиометрии или диссоциации. Предварительная калибровка установки позволяет по разности значений этих давлений кислорода определить, какое количество кислорода выделил образец, и, зная количество образца и его молекулярную массу, несложно рассчитать степень диссоциации оксида (ат. %). Затем операция отбора газа повторяется несколько раз и строится зависимость парциаль-

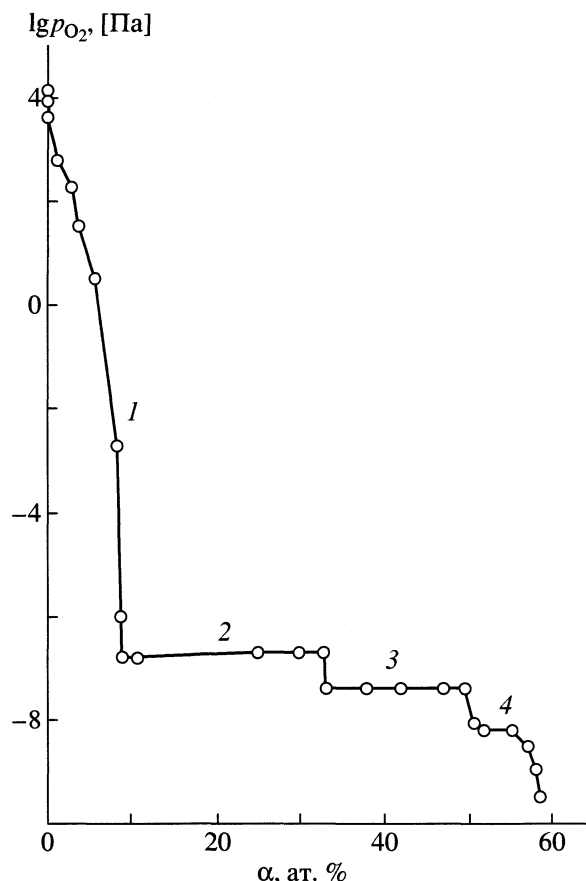


Рис. 2. Пример экспериментальной зависимости равновесное давление кислорода – степень диссоциации образца (α), полученной при изучении равновесий с участием фаз переменного состава (восстановление твердого раствора $\text{Mn}_{1.34}\text{Co}_{1.32}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_4$ при 1273 К [4]): 1 – равновесие $\text{Co}_A\text{Mn}_B\text{Ti}_{3-A-B}\text{O}_4\text{-Co}_n\text{Mn}_{1-n}\text{O-O}_2$ ($\alpha = 0\text{--}8.5$ ат. %), 2 – равновесие $\text{Co}_A\text{Mn}_{2-A}\text{TiO}_4\text{-Co}_n\text{Mn}_{1-n}\text{O-Co-O}_2$ ($\alpha = 8.5\text{--}34$ ат. %), 3 – равновесие $\text{Co}_A\text{Mn}_{2-A}\text{TiO}_4\text{-Co}_n\text{Mn}_{1-n}\text{TiO}_3\text{-Co-O}_2$ ($\alpha = 34\text{--}50.5$ ат. %), 4 – равновесие $\text{Co}_n\text{Mn}_{1-n}\text{TiO}_3\text{-TiO}_2\text{-Co-O}_2$ ($\alpha = 50.5\text{--}58.75$ ат. %).

ного равновесного давления кислорода от степени диссоциации образца. После закалки проводится рентгенофазовый анализ (РФА) твердых продуктов диссоциации и еще раз контролируется количество удаленного кислорода гравиметрически (по убыли массы образца).

Увеличение давления кислорода, обусловленное изменением кислородной стехиометрии образца, как правило, незначительно, и зачастую не фиксируются в пределах ошибки нашего метода, но о наличии процесса можно судить по изменениям параметров элементарных ячеек кристаллических фаз исследуемого образца по данным РФА.

При уменьшении давления кислорода в реакторе ниже, чем низкокислородная граница области гомогенности образца, начинается его диссоциация, в результате которой происходит образова-

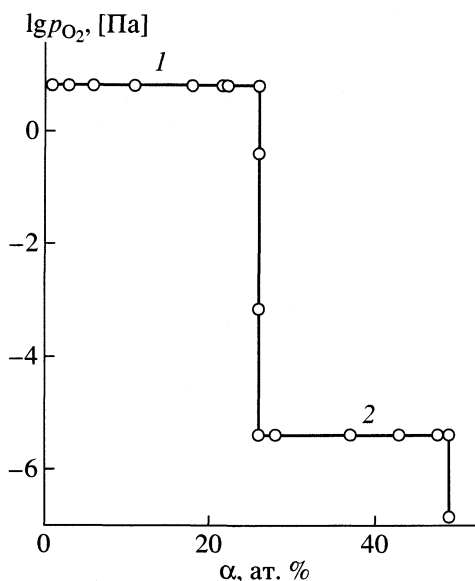


Рис. 3. Пример экспериментальной зависимости равновесное давление кислорода – степень диссоциации образца (α), полученной при изучении равновесий с участием фаз постоянного состава (диссоциация соединения BaCuO_2 при 1073 К [5]): 1 – равновесие $\text{BaCuO}_2\text{-BaCu}_2\text{O}_7\text{-BaO-O}_2$ ($\alpha = 0\text{--}25$ ат. %), 2 – равновесие $\text{BaCu}_2\text{O}_7\text{-BaO-Cu-O}_2$ ($\alpha = 25\text{--}50$ ат. %).

ние твердых продуктов и выделяется значительное количество кислорода, которое фиксируется кислородным датчиком. Если в реакции участвуют конденсированные фазы переменного состава, положение низкокислородной границы области гомогенности исследуемого образца (p_{O_2} , T) определяется по излому на зависимости равновесного давления кислорода от степени диссоциации образца и может быть подтверждено экстраполяцией к нулю интенсивностей рентгеновских рефлексов, характерных для продуктов диссоциации образца. Аналогичным способом определяется положение и других фазовых границ, появляющихся при дальнейшем удалении кислорода (рис. 2). Если исходный образец и продукты его диссоциации являются фазами постоянного состава, равновесное парциальное давление кислорода не зависит от количества отнятого кислорода от образца в пределах определенного фазового равновесия (рис. 3).

Если последовательное удаление кислорода осуществляется введением небольших, точно отмеренных порций водорода (восстановление), то ловушка 12 должна постоянно находиться в жидком азоте, чтобы вводимый водород полностью прореагировал.

Таким образом, поэтапно удаляя кислород из образца, можно последовательно изучить все фазовые равновесия, существующие в исследуемой оксидной системе в широком диапазоне давления кислорода и построить значительный фрагмент

диаграммы состояния в координатах “ p_{O_2} – состав”, соответствующий брутто-составу исходного образца. Проведение опытов при других температурах и использование образцов других брутто-составов позволяет построить p – T – x -диаграмму полностью, получить температурные зависимости равновесного парциального давления кислорода для всех обнаруженных фазовых равновесий и провести их термодинамический анализ.

Ошибки измерения. Источники погрешностей при определении содержания кислорода в газовых средах твердо-электролитными датчиками проанализированы в [6]. По этой же схеме, с учетом реальных условий проведения эксперимента рассчитаны ошибки получаемых нами экспериментальных данных.

Источниками ошибок при измерении парциального давления кислорода могут быть три группы факторов. Первая – обусловлена нестабильностью парциального давления кислорода над электродом сравнения. Вторая группа – неточностью измерения ЭДС датчика. Третья группа – нестабильностью рабочей температуры датчика – инерционностью термопары и системы термостабилизации, калибровочными ошибками.

Вычисления показывают, что максимальная относительная ошибка гальванической ячейки, использованной нами для измерения парциального давления кислорода в вакуумной циркуляционной установке, с электродом сравнения “воздух” составляет не более 10% ($\Delta \lg p_{O_2} = 0.1$) при точности поддержания температуры $\pm 2^\circ\text{C}$, а точность определения количества удаленного из образца кислорода в условиях нашего эксперимента не превышают 1 ат. %. Отсюда следует, что возможности данного метода при изучении кислородной нестехиометрии ограничены, так как ее значения у большинства оксидов невелики. Это связано с тем, что циркуляционная установка имеет сравнительно большой объем, что необходимо для

обеспечения “закалки” образца после опыта, так как некоторые фазовые равновесия при охлаждении образца с печью зафиксировать не удастся. Возможности “закалки” конденсированных фаз для их последующего анализа и является основным преимуществом предлагаемого комбинированного метода перед классическим методом ЭДС с твердым электролитом. Среди его достоинств по сравнению с динамическим методом можно назвать незначительный расход газов, более высокую точность измерений и поддержания давления кислорода в газовой фазе и количества удаленного кислорода из твердых фаз.

Однако при использовании вакуумной циркуляционной установки не удастся устранить недостаток, свойственный большинству подобных методик: статический метод не способен предотвратить сублимацию “летучих” компонентов исследуемого образца с последующей их конденсацией в холодных зонах реакционной трубки. Это искажает значение давления кислорода, соответствующие равновесиям с такими компонентами.

Работа выполнена при финансовом содействии Гранта Президента Российской Федерации молодым российским ученым и поддержке ведущих научных школ № НШ-468.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Третьяков Ю.Д.* Химия нестехиометрических окислов. Изд-во МГУ, 1974. С. 107.
2. *Чуфаров Г.И., Мень А.Н., Балакирев В.Ф. и др.* Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. М.: Металлургия, 1970. 400 с.
3. *Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Бобов А.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 3. С. 526.
4. *Янкин А.М., Балакирев В.Ф.* // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 1. С. 67.
5. *Голиков Ю.В., Янкин А.М., Дубровина И.Н. и др.* // СФХТ. 1992. Т. 5. № 9. С. 1719.
6. *Волков А.И., Неуймин А.Д.* // Заводская лаборатория. 1983. Т. 49. № 8. С. 5.

ВИЛЬЯМ ПЕТРОВИЧ БАРАБАНОВ (К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

Вильям Петрович Барабанов – доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники России, член-корреспондент Академии наук Республики Татарстан, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Казанского государственного технологического университета.

В.П. Барабанов родился в г. Ленинграде 27 июня 1933 г. В 1956 г. он с отличием заканчивает Казанский химико-технологический институт. С тех пор вся жизнь В.П. Барабанова связана с этим высшим учебным заведением. В 1958 г. он поступает в аспирантуру на кафедру физической и коллоидной химии к профессору С.М. Кочергину и в 1962 г. защищает кандидатскую диссертацию “Исследование в области физикохимии неводных растворов полиэлектролитов”, а через 10 лет он успешно защищает докторскую диссертацию на тему “Электрохимия неводных растворов полимерных электролитов”.

В 1973 г. В.П. Барабанов организовал и много лет возглавлял единственную в технологических вузах России кафедру физикохимии полимеров, а с 1991 г. он становится заведующим кафедрой физической и коллоидной химии технологического университета. На кафедре создается ряд новых направлений, руководимых В.П. Барабановым и его учениками: электролитическое получение полимерных покрытий, ионные взаимодействия в растворах полиэлектролитов, применение полиэлектролитов для повышения нефтеотдачи и в биоинженерии. Под руководством В.П. Барабанова разработаны и предложены к внедрению новые технологии очистки сточных вод и газовых выбросов, осуществляются работы по повышению нефтеотдачи пласта, нанесению антикоррозионных покрытий и др.

В лекциях профессора В.П. Барабанова по дисциплинам “Поверхностные явления и дисперсные системы” и “Физическая химия” находят отражения как новейшие достижения современной

науки, так и теоретические аспекты становления и развития предмета. Им разработаны многие авторские лекционные курсы, в частности, “Современные концепции естествознания”. Вильям Петрович – обладатель диплома “Европейский преподаватель инженерного вуза”.

Большое внимание профессор В.П. Барабанов уделяет подготовке научных кадров. Под его руководством подготовлены 3 доктора и 40 кандидатов наук. Он – автор более 500 научных трудов, соавтор учебника “Краткий курс физической химии”, выпущенного издательством “Высшая школа”.

Научная и педагогическая деятельность В.П. Барабанова всегда успешно сочеталась с ответственной административной и общественной работой. С 1974 по 1989 г. он – сначала проректор по учебной работе, а затем – по научной работе, с 1973 г. – заведующий кафедрой физикохимии полимеров, а с 1991 г. – физической и коллоидной химии КГТУ, с 1988 г. – Председатель Республиканского химического общества им. Д.И. Менделеева и член Президиума Центрального правления общества. Он – член двух диссертационных советов и более 25 лет возглавляет специализированный совет по физической химии, входит в состав ряда научных и научно-методических советов Министерства образования РФ, неоднократно избирался народным депутатом Вахитовского района г. Казани.

За большую и плодотворную работу В.П. Барабанов награжден орденами “Знак Почета” и “Дружбы народов”, медалями, Почетными грамотами Минвуза СССР, РФ, отраслевых министерств.

В свой 70-летний юбилей Вильям Петрович полон сил, целеустремлен и энергичен. Пожелаем ему новых творческих успехов, крепкого здоровья на долгие годы и всяческого благополучия.

*Ректорат, коллеги, студенты
Казанского государственного технологического
университета*