

ISSN 0044-4537

Том 80, Номер 5

Май 2006



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.naukaran.ru>
<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 80 № 5 2006 Май

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

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

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@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство “Наука”»

Вниманию авторов и читателей

“Журнал физической химии” вводит новую рубрику “Физическая химия нанокластеров и наноматериалов”, в которой будут публиковаться статьи, посвященные физико-химическим аспектам бурно развивающегося направления современной химии – нанохимии.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 80, номер 5, 2006

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Описание стеклообразного состояния простых молекулярных систем с помощью уравнения Орнштейна–Цернике

А. С. Нестеров, Д. С. Сандитов, Ш. Б. Цыдыпов, Ю. В. Аграфонов, А. Н. Парфёнов 775

Энтальпии растворения DL- α -аланина в смесях вода–органический растворитель при 298.15 K

В. И. Смирнов, В. Г. Баделин, И. Н. Межевой 780

Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе никель–лантан. Превращение жидких сплавов Ni–La в аморфное состояние

А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева, Н. А. Арутюнян, С. Ф. Дунаев 787

Термодинамические характеристики сублимации трихлорида хрома

В. А. Титов, Е. Е. Гринберг 799

Диаграмма состояния фуллерена C_{60} при высоких температурах и давлениях

*А. Г. Богачёв, М. В. Коробов, В. М. Сенявин,
А. В. Маркин, В. А. Давыдов, А. В. Рахманина* 803

Энтальпия образования иона празеодима (3+) в бесконечно разбавленном водном растворе

Ю. В. Горюшкина, А. С. Монаenkova, А. А. Попова, Л. А. Тифлова 808

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Механизм аллильной изомеризации непредельных соединений, катализируемой магнийорганическими кластерами

И. П. Глориозов, В. В. Смирнов, Д. А. Потапов, Л. А. Тюрина 813

Формирование активной поверхности промотированного медного катализатора парциального окисления этанола

*А. А. Магаева, В. С. Шмотин, О. В. Водянкина, А. С. Князев, А. Н. Саланов,
Ю. А. Чесалов, Е. С. Стоянов, Г. В. Одегова, Л. Н. Курина* 818

Модель формирования колец лизеганга в условиях стимулированного осаждения

Г. А. Скоробогатов, А. В. Каменский 826

Кинетика реакции перманганат- и хлорид-ионов в кислых растворах

А. В. Леванов, И. В. Кусков, Э. Е. Антипенко, В. В. Лунин 839

Влияние добавок Ru и Re на размер частиц Co в Co/SiO_2 -катализаторах синтеза Фишера–Тропша

Г. В. Панкина, П. А. Чернавский, А. Ю. Ходаков, Ж.-С. Жирардон, В. В. Лунин 845

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Стандартные энтальпии образования янтарной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе

В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова 851

Самоассоциация антибиотика дауномицина в различных буферных растворах <i>М. П. Евстигнеев, В. В. Хомич, Д. Б. Дэвис</i>	854
Термодинамические параметры комплексообразования иона серебра (I) с 2,2'-дипиридилем в водно-диметилсульфоксидных растворителях <i>Т. Р. Усачева, И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин</i>	860
К молекулярной теории релаксационных процессов и вязкоупругих свойств магнитных жидкостей <i>С. Одинаев, К. Комилов, А. Зарифов</i>	864

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкое железо <i>Д. К. Белащенко</i>	872
--	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Компьютерное моделирование послойной адсорбции молекул воды на поверхности кристалла йодида серебра <i>С. В. Шевкунов</i>	884
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Термодинамическая концепция идеального каскада в общей теории разделения <i>В. П. Чижков, В. Н. Бойцов</i>	891
Влияние давления газа-носителя на параметры уравнения Ван-Деемтера для силикагельных монолитных колонок в газовой хроматографии <i>А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов</i>	896
Однокомпонентные элюенты для хроматофокусирования в слабоосновных анионообменных колонках <i>А. В. Иванов, С. С. Кубышев</i>	902

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Влияние магнитного поля на процесс травления стали в растворах азотной кислоты <i>С. В. Горобец, М. И. Донченко, О. Ю. Горобец, И. Ю. Гойко</i>	908
Природа хемилюминесценции фотолизированных растворов антрона <i>Ю. Б. Цаплев, Р. Ф. Васильев</i>	913
Фото- и термогенерация синглетного кислорода на ионах металлов, нанесенных на Al_2O_3 и SiO_2 <i>Н. В. Шербаков, А. Н. Емельянов, Е. В. Хаула, А. Н. Ильичев, М. В. Вишнецкая, Ю. Н. Руфов</i>	918

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Влияние ацетонитрила на связывание конкурентного ингибитора профлавина и каталитическую активность бычьего панкреатического α -химотрипсина <i>В. А. Сироткин, Т. А. Мухаметзянов</i>	923
Влияние диоксана на гидратацию сывороточного альбумина человека по данным изотермической калориметрии и ИК-спектроскопии <i>В. А. Сироткин, Д. В. Королев</i>	929
Радиолиз производных хитозана, проявляющих антимуtagenную активность <i>В. А. Александрова, С. И. Кузина, И. А. Шилова, А. И. Михайлов</i>	935

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Течение жидкости Джонсона–Сигельмана в крутильно-колебательной системе <i>И. В. Елюхина</i>	940
--	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические параметры комплексообразования иона серебра (I) с 2,2'-дипиридилем в бинарных растворителях метанол-диметилформамид <i>Г. В. Мошорин, Г. И. Репкин, В. А. Шарнин</i>	944
Структура жидкого этиленгликоля <i>М. Н. Родникова, Н. А. Чумаевский, В. М. Троцкий, Д. Б. Каюмова</i>	947
Хроматографическое поведение модельной смеси фенолов на сорбенте, модифицированном фталоцианатом цинка <i>С. М. Матусова, Г. Д. Брыкина, О. А. Шпигун</i>	952
Термическая диссоциация SmMnO_3 <i>А. М. Янкин, О. М. Фёдорова, Ю. В. Голиков, В. Ф. Балакирев</i>	955
Ионные ассоциаты аскорбиновой кислоты с хлоридом цетилпиридиния <i>Т. В. Владимирова, Л. М. Раменская</i>	957

ХРОНИКА

Юрий Андреевич Пентин (к 80-летию со дня рождения)	959
--	-----

Сдано в набор 16.11.2005 г.	Подписано к печати 10.03.2006 г.	Формат бумаги 60 × 88 ¹ / ₈		
Цифровая печать	Усл. печ. л. 24.0	Усл. кр.-отт. 8.3 тыс.	Уч.-изд. л. 24.9	Бум. л. 12.0
	Тираж 342 экз.	Зак. 1272		

Учредитель Российская академия наук

Издатель – Научно-производственное объединение «Издательство “Наука”», 117997 Москва, Профсоюзная, 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 80, No. 5, 2006

Simultaneous English language translation of the journal is available from Pleiades Publishing, Inc.
Distributed worldwide by Springer. *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

A Description of the Vitreous State of Simple Molecular Systems
with the Use of the Ornstein–Zernike Equation

A. S. Nesterov, D. S. Sanditov, Sh. B. Tsypdypov, Yu. V. Agrafonov, and A. N. Parfenov 775

The Enthalpies of Solution of DL- α -Alanine in Water–Organic Solvent Mixtures at 298.15 K

V. I. Smirnov, V. G. Badelin, and I. N. Mezhevoi 780

Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the Nickel–Lanthanum System:
Transition of Melts into the Amorphous State

A. I. Zaitsev, N. E. Zaitseva, N. A. Arutyunyan, and S. F. Dunaev 787

The Thermodynamic Characteristics of Sublimation of Chromium Trichloride

V. A. Titov and E. E. Grinberg 799

The Phase Diagram of Fullerene C₆₀ at High Temperatures and Pressures

*A. G. Bogachev, M. V. Korobov, V. M. Senyavin, A. V. Markin,
V. A. Davydov, and A. V. Rakhmanina* 803

The Enthalpy of Formation of the Praseodymium Ion (3+) in an Infinitely Dilute Aqueous Solution

Yu. V. Goryushkina, A. S. Monaenkova, A. A. Popova, and L. A. Tiflova 808

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Mechanism of Allyl Isomerization of Unsaturated Compounds Catalyzed
by Organomagnesium Clusters

I. P. Glorizov, V. V. Smirnov, D. A. Potapov, and L. A. Tyurina 813

Active Surface Formation on a Promoted Copper Catalyst of the Partial Oxidation of Ethanol

*A. A. Magaeva, V. S. Shmotin, O. V. Vodyankina, A. S. Knyazev, A. N. Salanov,
Yu. A. Chesalov, E. S. Stoyanov, G. V. Odegova, and L. N. Kurina* 818

A Model of the Formation of Lisegang Rings under Stimulated Precipitation Conditions

G. A. Skorobogatov and A. V. Kamenskii 826

The Kinetics of Reaction between Permanganate and Chlorine Ions in Acid Solutions

A. V. Levanov, I. V. Kuskov, E. E. Antipenko, and V. V. Lunin 839

The Influence of Ru and Re Admixtures on the Size of Co Particles
in Co/SiO₂ Catalysts of the Fischer–Tropsch Synthesis

G. V. Pankina, P. A. Chernavskii, A. Yu. Khodakov, G.-S. Girardon, and V. V. Lunin 845

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Standard Enthalpies of Formation of Succinic Acid
and the Products of Its Dissociation in Aqueous Solution

V. P. Vasil'ev, L. A. Kochergina, D. V. Krutov, and O. N. Krutova 851

Self-Association of Daunomycine Antibiotic in Various Buffer Solutions

M. P. Evstigneev, V. V. Khomich, and D. B. Davies 854

The Thermodynamic Parameters of Complex Formation between Silver(I) Ions
and 2,2'-Dipyridyl in Water–Dimethylsulfoxide Solvents

T. R. Usacheva, I. A. Kuz'mina, and V. A. Sharnin 860

On the Molecular Theory of Relaxation Processes and the Viscoelastic Properties of Magnetic Liquids

S. Odinaev, K. Komilov, and A. Zarifov 864

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Embedded Atom Model for Liquid Metals: Liquid Iron

D. K. Belashchenko

872

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Layer-by-Layer Adsorption of Water Molecules on the Surface of a Silver Iodide Crystal

S. V. Shevkunov

884

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Thermodynamic Concept of an Ideal Cascade in the General Theory of Separation

V. P. Chizhkov and V. N. Boitsov

891

Effect of the Pressure of the Carrier Gas on the Parameters
of the Van Deemter Equation for Monolithic Silica Gel Gas Chromatography Columns

A. A. Korolev, V. E. Shiryayeva, T. P. Popova, and A. A. Kurganov

896

One-Component Eluents for Chromatofocusing in Weakly Basic Anionite Columns

A. V. Ivanov and S. S. Kubyshev

902

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Effect of a Magnetic Field on the Etching of Steel in Nitric Acid Solutions

S. V. Gorobets, M. I. Donchenko, O. Yu. Gorobets, and I. Yu. Goiko

908

The Nature of Chemiluminescence in the Photolysis of Anthrone Solutions

Yu. B. Tsaplev and R. F. Vasil'ev

913

Photo- and Thermogeneration of Singlet Oxygen by the Metal Ions Deposited on Al_2O_3 and SiO_2

*N. V. Shcherbakov, A. N. Emel'yanov, E. V. Khaula,
A. N. Il'ichev, M. V. Vishnetskaya, and Yu. N. Rulfov*

918

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Effect of Acetonitrile on the Binding of Competitive Inhibitor Proflavin
and on the Catalytic Activity of Bovine Pancreatic α -Chymotrypsin

V. A. Sirotkin and T. A. Mukhametzyanov

923

Effect of Dioxane on the Hydration of Human Serum Albumin
as Studied by Isothermal Calorimetry and IR Spectroscopy

V. A. Sirotkin and D. V. Korolev

929

Effect of Radiolysis on Antimutagenic Activity of Chitosan Derivatives

V. A. Aleksandrova, S. I. Kuzina, I. A. Shilova, and A. I. Mikhailov

935

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Johnson–Segalman Fluid Behavior in a Torsional–Vibrational System

I. V. Elyukhina

940

SHORT COMMUNICATIONS

Thermodynamic Parameters of the Complexation of the Silver(I) Ion
with 2,2-Dipyridyl in Methanol–Dimethylformamide Binary Solvents

G. V. Moshorin, G. I. Repkin, and V. A. Sharnin

944

Structure of Liquid Ethylene Glycol

M. N. Rodnikova, N. A. Chumaevskii, V. M. Troitskii, and D. B. Kayumova

947

Chromatographic Behavior of a Model Mixture of Phenols
on a Sorbent Modified with Zinc Phthalocyanine

S. M. Matusova, G. D. Brykina, and O. A. Shpigun

952

Thermal Dissociation of SmMnO_3	
<i>A. M. Yankin, O. M. Fedorova, Yu. V. Golikov, and V. F. Balakirev</i>	955
Ionic Associates of Ascorbic Acid with Cetylpyridinium Chloride	
<i>T. V. Vladimirova and L. M. Ramenskaya</i>	957

CHRONICLE

Yurii Andreevich Pentin (On His 80th Birthday)	959
--	-----

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.782

ОПИСАНИЕ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ УРАВНЕНИЯ ОРНШТЕЙНА–ЦЕРНИКЕ

© 2006 г. А. С. Нестеров*, Д. С. Сандитов*, **, Ш. Б. Цыдыпов*,
Ю. В. Аграфонов***, А. Н. Парфёнов*

*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Бурятский научный центр,
Отдел физических проблем, Улан-Удэ

***Иркутский государственный университет

E-mail: sanditov@bsu.ru

Поступила в редакцию 19.04.2005 г.

В подынтегральное выражение уравнения Орнштейна–Цернике предложено ввести некоторую функцию, учитывающую микронеоднородность структуры стеклообразных систем. Показано, что обобщенное уравнение Орнштейна–Цернике может быть использовано для расчета термодинамических параметров простых молекулярных систем (в частности, аргона) в стеклообразном состоянии.

В последнее время при исследовании равновесных состояний однородных изотропных систем широкое распространение получило уравнение Орнштейна–Цернике [1–7]. Оно было получено из распределения Гиббса в предположении парности потенциала межчастичного взаимодействия и в этом приближении полностью ему эквивалентно [2, 3]. Данное уравнение определяет корреляции частиц в произвольной их тройке и записывается в виде

$$h(r_{12}) = C(r_{12}) + n \int C(r_{13}) h(r_{32}) dV_3, \quad (1)$$

где r_{13} и r_{32} – расстояния между частицами, $h(r_{12})$ и $C(r_{12})$ – соответственно полная и прямая корреляционные функции, n – плотность числа частиц (концентрация); интегрирование ведется по координатам третьей частицы по всему объему системы.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности обобщения уравнения Орнштейна–Цернике применительно к стеклообразному состоянию.

ОБЩАЯ СХЕМА ПРИМЕНЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ОРНШТЕЙНА–ЦЕРНИКЕ

Полная корреляционная функция $h(r)$ связана с парным потенциалом взаимодействия $\phi(r)$ через бридж-функционал $B[h(r)]$

$$h(r) = \exp(-\phi(r)/kT + \gamma(r) + B[h(r)]) - 1, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, $\gamma(r) = [h(r) - C(r)]$ – непрямая корреляционная функция. Бридж-функционал $B[h(r)]$ представляет собой бесконечную цепочку интегральных выражений, построенных

на функции $h(r)$. Поскольку использование бридж-функционала в явном виде не представляется возможным, вместо него используются бридж-функции $B(h(r))$, построенные на основе тех или иных допущений о свойствах функционала. В данной работе принято приближение Мартынова–Саркисова [3]

$$B[h(r)] \rightarrow B(h(r)) = -1 - \gamma(r) + \frac{nF_2(r)}{kT} + \left[1 - 2 \left(\gamma(r) - \frac{nF_2(r)}{kT} \right) \right]^{1/2} \quad (3)$$

где $F_2(r)$ – притягивающая часть потенциала $\phi(r)$. В качестве потенциала межчастичного взаимодействия $\phi(r)$ используется потенциал Леннарда–Джонса (ЛД), хорошо описывающий взаимодействие атомов (инертных элементов, представляющих пример) простых молекулярных систем

$$\phi(r) = 4\epsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6). \quad (4)$$

Здесь ϵ и σ – параметры потенциала, определяющие его глубину и дальность действия. Определив из уравнения Орнштейна–Цернике (1) полную корреляционную функцию $h(r)$, по известным интегральным выражениям далее можно рассчитать все необходимые термодинамические параметры системы, выражаемые через радиальную функцию распределения $g_2(r_{12}) = [1 + h(r_{12})]$. Функция $g_2(r_{12})$ может быть определена, например, из экспериментов по рассеянию нейтронных пучков. Она описывает взаимное расположение частиц друг относительно друга (рис. 1). Структурные изменения отражаются радиальной функцией распределения $g_2(r_{12})$.

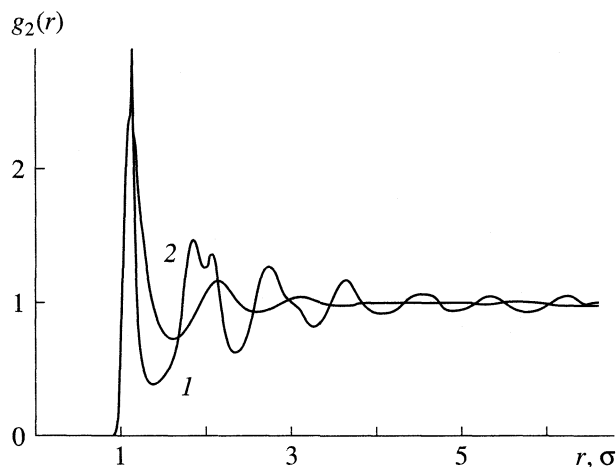


Рис. 1. Радиальная функция распределения $g_2(r)$ ЛД-системы: 1 – аморфное твердое тело, $T^* = 0.25$, $n^* = 1.1$; 2 – жидкость, $T^* = 1.0$, $n^* = 0.7$; $n^* = n\sigma^3$, $T^* = T/\epsilon$; получено методом молекулярной динамики.

Известно, что при быстром охлаждении ниже температуры кристаллизации простая жидкость может перейти из равновесного в термодинамически неравновесное стеклообразное состояние (область K_1GG_1 на рис. 2). Этот переход не является фазовым и не определен по температуре и плотности [3]. При численном моделировании переход в стеклообразное состояние может быть зафиксирован, например, по расщеплению второго максимума радиальной функции распределения $g_2(r_{12})$ на два отдельных пика (кривая 1 на рис. 1) [3, 5].

ПРОБЛЕМА ОПИСАНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ

При одних и тех же значениях плотности и температуры (соответствующих параметрам равновесного кристаллического состояния) простая молекулярная система в зависимости от способа перевода в данную точку фазовой диаграммы может существовать, по меньшей мере, в трех различных фазовых состояниях: 1) как равновесный кристалл, 2) как метастабильная (переохлажденная) жидкость и 3) как неравновесное аморфное твердое тело. Кристаллическое состояние описывается полной системой уравнений Орнштейна–Цернике, которая в данной работе не рассматривается. Аморфные твердые тела однородны только на масштабах, заметно превышающих характерные размеры частиц, в то время как на микроуровне они неоднородны, что подтверждается, в частности, численными экспериментами. Для описания двух указанных выше неупорядоченных состояний, одно из которых микроскопически неоднородно, мы можем использовать только единственное уравнение Орнштейна–Цернике. При этом не

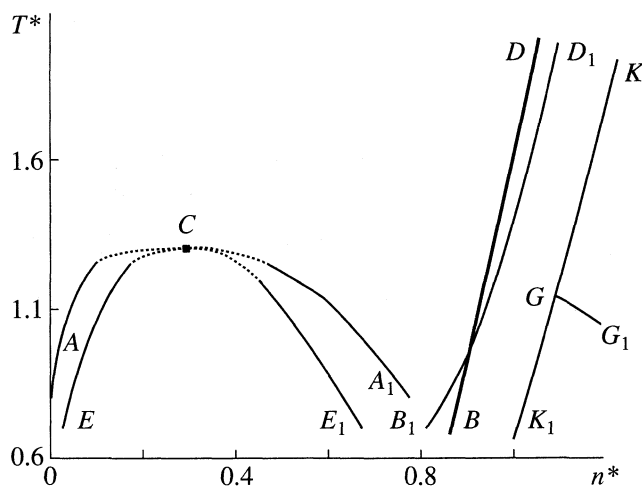


Рис. 2. Фазовая диаграмма ЛД-системы. Температура и плотность даны в приведенных единицах; C – критическая точка; B – тройная точка; ACA_1 – бинадаль фазового перехода пар–жидкость; ECE_1 – спинодаль; DB – линия кристаллизации жидкости; KK_1 – линия плавления кристалла; D_1B_1 – линия исчезновения решения уравнения (1); GG_1 – линия стеклования.

совсем ясно, каким образом из одного уравнения при одних и тех же значениях параметров (T , n) могут быть получены различные решения, описывающие однородную метастабильную жидкость и микроскопически неоднородное аморфное твердое тело.

Несмотря на значительный объем данных, накопленных к настоящему времени, проблема применения уравнения Орнштейна–Цернике к метастабильным и неравновесным состояниям систем с различным молекулярным строением не решена до конца [6, 7]. Представляет интерес, например, тот факт, что с помощью данного уравнения в его обычной форме при определенных условиях с использованием специальных бридж-функций удастся получить расщепление второго пика парной корреляционной функции в области стеклования, т.е. в области неравновесного состояния [6, 7]. По нашему мнению, к результатам подобных исследований следует относиться весьма осторожно. Это связано с тем, что по вполне обоснованному утверждению ряда авторов (см. [4]) распределение Гиббса, альтернативой которому является уравнение Орнштейна–Цернике, справедливо только для абсолютно устойчивых термодинамических состояний, а так как метастабильные состояния неустойчиво равновесны, то при строгом подходе, вообще говоря, они не должны описываться данным уравнением.

Еще больше возражений встречает использование уравнения Орнштейна–Цернике для описания стеклообразных систем, т.е. истинно неравновесных состояний [3], свойства которых определяются функциями распределения, явно зависящими от

времени. В этом случае непонятно, как такие функции распределения могут быть получены с помощью обычного равновесного уравнения Орнштейна–Цернике. Некоторое объяснение этому может состоять, по-видимому, лишь в том, что с помощью получаемых интегральных уравнений описывается только определенный временный “срез” неравновесной системы, например, начальный этап крайне медленной релаксации аморфного тела к состоянию равновесного кристалла или переохлажденной жидкости. Однако такой подход проблему в целом не решает.

Известно, что уравнение Орнштейна–Цернике с высокой точностью способно описывать однородное неупорядоченное состояние простой молекулярной системы вплоть до линии кристаллизации [2, 3]. Поэтому естественно предположить, что решения уравнения, лежащие за линией кристаллизации, должны соответствовать только однородным метастабильным состояниям жидкости. Отсюда следует, что неоднородное аморфное состояние может описываться в принципе только модифицированным уравнением Орнштейна–Цернике. При этом, вероятно, в принципе неважно, каков именно характер модификации – заключается он в построении специальной бридж-функции [6, 7] или в изменении формы исходного уравнения. На наш взгляд, методически более приемлемо изменение структуры уравнения Орнштейна–Цернике в соответствии с задачей его обобщения на стеклообразное состояние. Именно такому варианту модификации посвящена данная работа.

ПРОСТЕЙШИЙ ВАРИАНТ МОДИФИКАЦИИ УРАВНЕНИЯ ОРНШТЕЙНА–ЦЕРНИКЕ

Структура стеклообразных систем во многом аналогична структуре жидкости, так как в обоих случаях существует ближний порядок в расположении частиц, и отсутствует дальний порядок (рис. 1) [3]. Как и жидкости, стекла изотропны, и для их структуры характерна сферическая симметрия. Вместе с тем между жидкостями и стеклами имеются существенные различия. Одно из них заключается в динамике частиц: в стеклообразном состоянии реализуются плотные неравновесные конфигурации частиц, имеющие значительно меньшую подвижность, чем в жидкостях. В этом смысле на микроуровне стеклообразные тела неоднородны.

Опираясь на определенное сходство структур стекол и жидкостей, необходимо модифицировать уравнение Орнштейна–Цернике таким образом, чтобы оно учитывало указанное различие между жидкостями и аморфными телами. С этой целью мы предлагаем ввести в уравнение (1) не-

которую функцию распределения $J(\mathbf{r}_3)$, что приводит к следующему выражению:

$$h(r_{12}) = C(r_{12}) + n \int J(\mathbf{r}_3) C(r_{13}) h(r_{32}) dV_3. \quad (5)$$

Введение указанной функции в подынтегральное выражение уравнения (1) равносильно наложению на систему некоторого внешнего поля, приводящего к неоднородности системы. В этом заключается физический смысл введения функции $J(\mathbf{r}_3)$. Для однородных состояний (газ, жидкость) $J(\mathbf{r}_3) \equiv 1$, а величина внешнего поля $U(\mathbf{r}) \equiv 0$.

К функции $J(\mathbf{r}_3)$ предъявляется ряд требований. Из условия сохранения сферической симметрии следует, что значение функции $J(\mathbf{r}_3)$ должно зависеть только от величины радиуса-вектора $\mathbf{r}_3$ в сферической системе координат. Предполагая, что частица с номером 1 находится в центре сферической системы координат, и учитывая равноправность всех частиц, можно принять, что $J(\mathbf{r}_3) = J(r_{13})$. Поскольку не должно происходить заметного искажения внутренней структуры, характерной для жидкостей, необходимо ограничить степень неоднородности системы, задаваемую функцией $J(r_{13})$. Считая, что при уменьшении подвижности частиц со все большей вероятностью они могут быть обнаружены в некоторых фиксированных точках, естественно предположить, что функция $J(r_{13})$ должна содержать некоторый центральный “кern”. Кроме центрального пика функция $J(r_{13})$ должна содержать также последовательность пиков с уменьшающимися амплитудами, отражающую процесс перемещения частиц из одного локализованного положения в другое.

С учетом указанных требований нами были построены и апробированы различные варианты приближения для функции $J(r_{13})$. В самом простом случае, принимая во внимание короткодействующий характер подынтегрального выражения в уравнении Орнштейна–Цернике, можно пренебречь дальними корреляциями и подвижностью частиц и считать, что каждая частица находится в потенциальной яме диаметром σ с вертикальными стенками

$$J(r) = \begin{cases} 1, & r \leq \sigma, \\ 0, & r > \sigma. \end{cases} \quad (6)$$

В этом приближении стеклообразная система представляет собой совокупность упорядоченных (за счет эффекта плотной упаковки) элементарных свободных объемов, в которых зафиксированы частицы. Подставляя выражение (6) в (5), получим один из простейших вариантов модификации уравнения Орнштейна–Цернике

$$h(r_{12}) = C(r_{12}) + n \int \begin{cases} 1, & r_{13} \leq \sigma \\ 0, & r_{13} > \sigma \end{cases} C(r_{13}) h(r_{32}) dV_3. \quad (7)$$

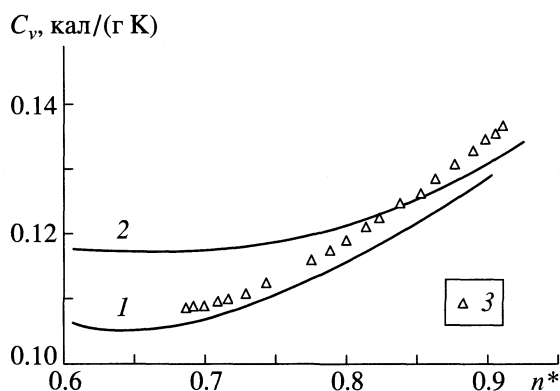


Рис. 3. Изохорическая теплоемкость аргона; $T = 120$ К, 1 – уравнение (1), 2 – уравнение (7), 3 – данные [8].

Уравнение (7) решалось нами численно методом последовательных приближений. Были получены решения в области метастабильных и аморфных состояний ЛД-системы за линией исчезновения решений обычного уравнения Орнштейна–Цернике (кривая D_1B_1 , рис. 2). Однако в этой области состояний с помощью уравнения (7) нам не удалось получить характерные структурные признаки стеклообразного состояния, например, расщепление второго максимума радиальной функции распределения. Несмотря на это, уравнение (7) было применено нами для расчета термодинамических параметров ЛД-системы в широком диапазоне плотностей. На рис. 3 и 4 приведены данные по теплоемкости и скорости звука в аргоне. Можно отметить, что уравнение (7) позволяет более точно рассчитать теплоемкость аргона при высоких плотностях по сравнению с обычным уравнением Орнштейна–Цернике (1).

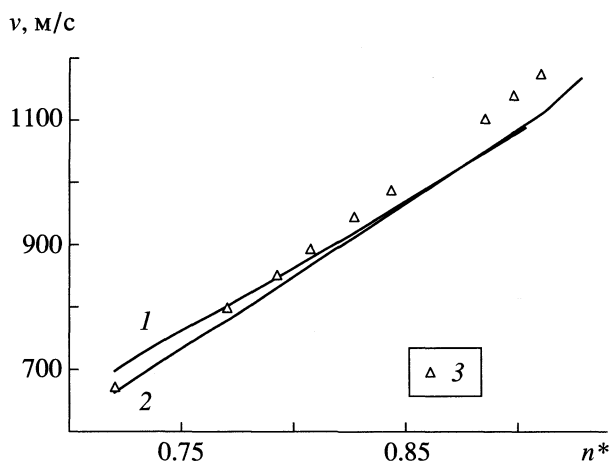


Рис. 4. Скорость звука в аргоне; $T = 120$ К, 1–3 – см. рис. 3.

МОДИФИКАЦИЯ УРАВНЕНИЯ ОРНШТЕЙНА–ЦЕРНИКЕ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К СТЕКЛООБРАЗНОМУ СОСТОЯНИЮ

Путем подбора были получены несколько приближений для функции $J(r_{13})$, с помощью которых можно получить решения уравнения (5), соответствующие характерным структурным свойствам стеклообразного состояния. Например, в одном из более или менее удачных приближений функция $J(r_{13})$ имеет вид

$$J(r) = \begin{cases} 1, & r \leq \sigma, \\ -\alpha, & \sigma < r \leq \sigma + \delta, \\ 1, & r > \sigma + \delta, \end{cases} \quad (8)$$

где $\alpha \approx 4$ и $\delta \approx \sigma/10$. Рассчитанная в этом приближении радиальная функция распределения $g_2(r_{12})$ находится в удовлетворительном качественном согласии с данными, присущими стеклообразному состоянию (рис. 5) [3, 5]. На рис. 6 приведены результаты расчета давления. Меньшее давление в стеклообразном состоянии по сравнению с жидким состоянием связано с действием наложенного на систему внешнего поля, фиксирующего частицы на своих местах и уменьшающего таким образом тепловые флуктуации.

Особенностью приближения (8) является то, что функция $J(r_{13})$ в небольшом интервале расстояний оказывается отрицательной, хотя, будучи функцией распределения, должна быть строго положительной. Примечательно то, что она отрицательна в области, прилегающей непосредственно к поверхности частицы. Поскольку интенсивное взаимодействие частиц происходит при де-

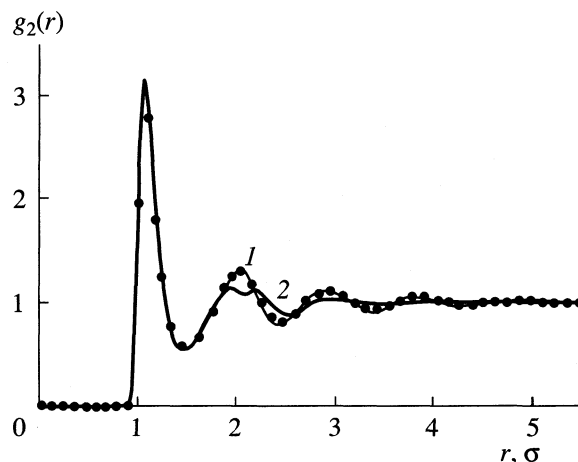


Рис. 5. Радиальная функция распределения $g_2(r_{12})$ ЛД-системы; 1 – равновесное уравнение Орнштейна–Цернике; 2 – модифицированное уравнение Орнштейна–Цернике; точки – данные метода молекулярной динамики; $T^* = 0.975$, $n^* = 0.912$.

формации и перекрытии их оболочек, данная особенность функции $J(r_{13})$ может быть связана с взаимодействиями частиц при установлении в системе термодинамического равновесия. В то время, когда обычное уравнение Орнштейна–Цернике (1) перестает быть справедливым за линией кристаллизации жидкости в области неравновесных состояний, компоненты модифицированного уравнения (5) с учетом (8) могут иметь иное значение, связанное с природой стеклообразного состояния. В этом смысле функция $J(r_{13})$, вообще говоря, не является полноправной функцией распределения.

Таким образом, несмотря на возникающие трудности, предложенным методом в принципе можно получить модифицированное уравнение Орнштейна–Цернике, применимое в области стеклообразного состояния простых молекулярных систем. В отличие от исходного уравнения модифицированное соотношение имеет решения за линией кристаллизации жидкости в области метастабильных и аморфных состояний. При определенном выборе вида функции $J(r_{13})$ решения уравнения за линией кристаллизации по структурным особенностям соответствуют стеклообразному состоянию.

В данной работе приведены лишь основные идеи подхода и предварительные результаты расчета. В дальнейшем с помощью модифицированного уравнения Орнштейна–Цернике планируем описать не только расщепление второго пика парной корреляционной функции в области стеклования, но и другие свойства стеклообразных систем. С одной стороны, мы отдаем себе отчет в том, что уравнение Орнштейна–Цернике имеет важнейшее значение в современной теории жидкостей и без крайней необходимости не следовало бы его модифицировать. С другой стороны, мы считаем оправданными на данном этапе различные попытки модификации этого уравнения применительно к неоднородному неравновесному стеклообразному состоянию.

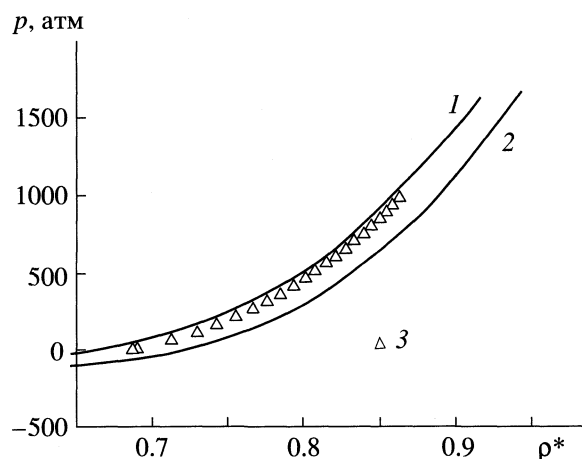


Рис. 6. Зависимости давления аргона от приведенной плотности на изотерме $T = 120$ К. 1 – равновесное уравнение Орнштейна–Цернике, 2 – модифицированное уравнение Орнштейна–Цернике, 3 – данные для жидкого состояния [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-01-00071).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ornstein L.S., Zernike F. // Proc. Acad. Sci. Amsterdam. 1914. № 17. P. 793.
2. Саркисов Г.Н. // УФН. 1999. Т. 169. № 6. С. 625.
3. Саркисов Г.Н. // Там же. 2002. Т. 172. № 6. С. 647.
4. Мартынов Г.А. // Там же. 1999. Т. 169. № 6. С. 595.
5. Сандитов Д.С., Цыдытов Ш.Б., Парфенов А.Н. // Журн. физ. химии. В печати.
6. Kristensen D.W. // J. Non-Cryst. Solids. 1976. V. 21. P. 303.
7. Gazzillo D., Della Valle R.G. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 10. P. 6915.
8. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963. 708 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.565.2.:536.242

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ DL- α -АЛАНИНА
В СМЕСЯХ ВОДА–ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ ПРИ 298.15 К

© 2006 г. В. И. Смирнов, В. Г. Баделин, И. Н. Межевой

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vis@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 16.05.2005 г.

Измерены интегральные энтальпии растворения (298.15 К) DL- α -аланина в смесях вода–органический растворитель (ацетонитрил (АЦН), формамид (ФА), N,N-диметилформамид (ДМФА), N,N-диметилсульфоксид (ДМСО)) при концентрации органического компонента $x_2 = 0\text{--}0.4$ мол. доли. Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta H_{\text{pc}}^\circ$), сольватации ($\Delta H_{\text{сол}}^\circ$) и переноса ($\Delta H_{\text{пер}}^\circ$) DL- α -аланина из воды в смешанный растворитель. Рассмотрено влияние строения и свойств растворенных веществ, а также состава смеси на их термохимические характеристики. Установлено, что процессы растворения DL- α -аланина в изученных смесях эндотермичны во всей исследованной области концентраций органического компонента. Установлено, что характер изменения $\Delta H_{\text{pc}}^\circ$, $\Delta H_{\text{пер}}^\circ$, $\Delta H_{\text{сол}}^\circ$ как функций может быть экстремальным (ДМСО и ДМФА), практически независимым от состава смешанного растворителя (ФА), и экзотермичным с неэкстремальной зависимостью (АЦН). Рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy}) DL- α -аланина с молекулами органических растворителей. Проведена корреляция h_{xy} со свойствами органических растворителей с привлечением линейного уравнения Камлета–Тафта.

Исследования процессов взаимодействия аминокислот с молекулами различных органических веществ в воде [1], в водных растворах электролитов [2, 3] и неэлектролитов [4–10] проводятся во многих исследовательских лабораториях, в том числе и в нашей [11–18]. Полученные результаты вносят существенный вклад в детальное понимание механизмов реакций, происходящих в биологических системах с участием аминокислот. В качестве органических компонентов в водных растворах аминокислот преимущественно используются спирты [4–8], (в частности этанол, являющийся побочным продуктом метаболизма глюкозы), замещенные амиды [9, 10], рассматриваемые в качестве модельных соединений простых пептидов. Другие органические растворители, например ДМСО, широко используемый в медицине как переносчик лекарственных средств, в производстве фармацевтических препаратов и косметики, также являются предметом исследований [15, 19].

Цель настоящей работы – изучение влияния природы органического растворителя на термодинамические характеристики растворения аминокислот в их водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Интегральные тепловые эффекты растворения ΔH_{pc}^m DL- α -аланина в смесях H_2O –органический растворитель измерены при 298.15 К в калориметре с изотермической оболочкой, описанном нами ранее в работе [11]. Объем реакционного стакана $V = 110 \text{ см}^3$. В системе используется двойное термостатирование (в первом круге точность поддержания температуры составляет 5×10^{-3} , во втором: 5×10^{-4} К). Термометрическая и энергетическая чувствительности калориметра составляли соответственно 10^{-4} К/мм и 1×10^{-3} Дж/мм шкалы регистрирующего прибора. Компенсация теплового эффекта проводилась электрическим током. Надежность результатов оценивалась по энтальпиям растворения KCl в H_2O при 298.15 К. По результатам 10 независимых измерений энтальпий растворения, а также энтальпий разведения [20], получено значение $\Delta H_{\text{pc}}^\circ = 17.23 \pm \pm 0.06$ кДж/моль, которое хорошо согласуется с общепринятым (17.22 ± 0.33 кДж/моль).

Концентрация DL- α -аланина варьировалась в интервале 0.005–0.015 моль/кг. Навеска анализируемого вещества и водно-органической смеси взвешивалась на весах ВЛР-200 с точностью 5×10^{-4} г. Максимальная суммарная ошибка в определении

Таблица 1. Стандартные значения энтальпий растворения $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ (кДж/моль) DL- α -аланина в смесях H_2O – органический растворитель при 298.15K (m_{p} – моляльная концентрация органического растворителя, моль/кг)

m_{p}	$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$	m_{p}	$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$	m_{p}	$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$	m_{p}	$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$
H_2O –АЦН		H_2O –ФА		H_2O –ДМСО		H_2O –ДМФА	
0.83	9.26 ± 0.03	2.63	9.37 ± 0.02	0.87	10.13 ± 0.03	0.60	10.08 ± 0.03
1.95	9.13 ± 0.02	6.17	9.43 ± 0.02	1.47	10.41 ± 0.03	1.35	10.50 ± 0.04
3.70	9.03 ± 0.03	10.44	9.51 ± 0.03	2.40	10.88 ± 0.03	2.32	11.22 ± 0.04
4.64	8.95 ± 0.03	16.47	9.60 ± 0.03	3.42	11.38 ± 0.03	3.46	11.94 ± 0.04
6.49	8.77 ± 0.03	24.80	9.81 ± 0.03	4.70	11.92 ± 0.03	4.49	12.49 ± 0.04
8.07	8.67 ± 0.03	36.96	9.94 ± 0.03	5.90	12.43 ± 0.04	5.46	13.01 ± 0.05
10.40	8.51 ± 0.03	47.96	10.06 ± 0.02	7.36	12.90 ± 0.04	6.95	13.55 ± 0.03
12.56	8.23 ± 0.02	57.79	10.23 ± 0.02	9.26	13.31 ± 0.04	8.49	14.03 ± 0.04
15.82	7.94 ± 0.03	74.18	10.37 ± 0.02	11.24	13.80 ± 0.04	10.24	14.51 ± 0.05
19.08	7.48 ± 0.03	–	–	15.12	13.75 ± 0.04	12.87	14.74 ± 0.05
22.91	7.16 ± 0.03	–	–	17.82	13.40 ± 0.05	15.63	14.51 ± 0.04
26.93	6.65 ± 0.03	–	–	20.67	13.05 ± 0.04	19.16	14.00 ± 0.04
34.89	5.80 ± 0.02	–	–	25.26	12.22 ± 0.04	–	–
44.1	4.33 ± 0.02	–	–	31.81	11.21 ± 0.05	–	–

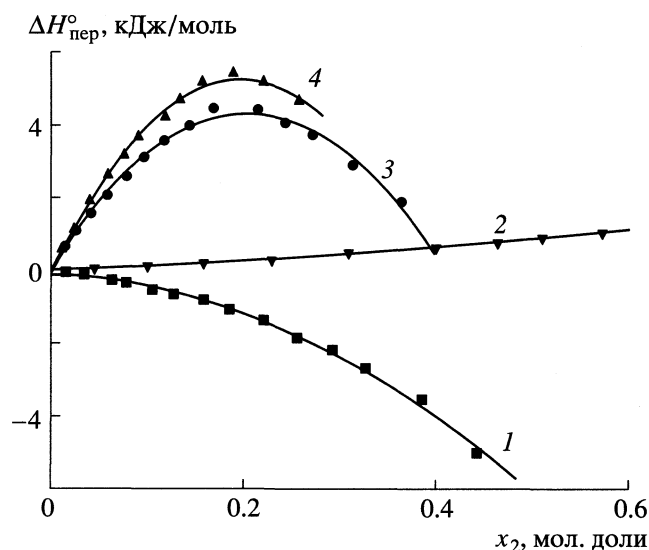
теплового эффекта растворения не превышала 0.5%. Стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$) рассчитаны как среднее из пяти–шести независимых измерений ΔH_{pc}^m для каждого состава смешанного растворителя, так как зависимости величин ΔH_{pc}^m от концентрации DL- α -аланина в исследованных смешанных растворителях не установлено. DL- α -аланин фирмы REANAL (Венгрия) перед экспериментом подвергали перекристаллизации из смеси вода–этанол, сушили под вакуумом при 60°C в течение 48 ч. Использованная вода деионизирована, дистиллирована и дегазирована. Органические растворители очищали по методикам, приведенным в [21]. Содержание воды контролировали титрованием по методу Фишера [22]. Оно не превышало (мас. %) в ацетонитриле – 0.03, формамиде – 0.03, N,N-диметилформамиде – 0.04 и N,N-диметилсульфоксиде – 0.05. Смеси готовили весовым методом.

Экспериментальные данные по $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ DL- α -аланина в смешанных растворителях H_2O –органический растворитель представлены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных табл. 1 и рис. 1 следует, что изменение энтальпий растворения и переноса $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ} = f(x_2)$

DL- α -аланина зависит от природы органического растворителя. Величина $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ DL- α -аланина из H_2O в смеси H_2O –АЦН и H_2O –ФА существенно отличаются от аналогичных в смеси вода–ДМФА и ДМСО (а также в смесях H_2O –спирты [16]) от-

**Рис. 1.** Зависимости энтальпий переноса ($\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$) DL- α -аланина из H_2O в ее смеси с АЦН (1), ФА (2), ДМСО (3) и ДМФА (4) от концентрации органического растворителя (x_2) при 298.15 К.

существованием экстремумов. Межмолекулярные взаимодействия DL- α -аланин-ФА незначительно ослабляются при росте концентрации последнего, что может быть связано с близостью энергий межмолекулярных H-связей $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{ФА}$ и $\text{ФА}-\text{ФА}$ [23, 24] и DL- α -аланин-ФА. Изменение энтальпии при переносе DL- α -аланина из H_2O в смесь H_2O -АЦН экзотермично во всем исследованном диапазоне концентраций АЦН и плавно растет с ростом его содержания в смеси. Основной причиной такого изменения $\Delta H_{\text{пер}}^\circ$ являются самые слабые (из изученных нами растворителей) взаимодействия АЦН с H_2O , о чем свидетельствуют эндотермические значения энтальпий смешения $\Delta H_{\text{см}}^\circ = 0.05\text{--}0.95$ кДж/моль [25].

В случае ДМСО и ДМФА зависимости $\Delta H_{\text{пер}}^\circ = f(x_2)$ имеют экстремальный вид, для которых можно выделить три области концентраций водно-органической смеси. В диапазоне $0 < x_2 < 0.18$ наблюдается рост эндотермичности $\Delta H_{\text{пер}}^\circ$ DL- α -аланина. Он обусловлен, в основном, процессами разрушения структуры воды, реорганизацией смешанного растворителя и частичной дегидратацией DL- α -аланина. Эти процессы преобладают над процессами гидратации (сольватации) DL- α -аланина. В области $0.18 < x_2 < 0.22$ происходит постепенная компенсация эндотермических эффектов, обусловленных структурной перестройкой растворителя, дегидратацией DL- α -аланина и молекул органического растворителя экзотермическими эффектами от прямых взаимодействий между растворенными веществами. Дальнейшее увеличение концентрации ДМСО и ДМФА ($x_2 > 0.22$) приводит к усилению интенсивности межчастичных взаимодействий их с DL- α -аланином и уменьшению вклада от структурной перестройки смешанного растворителя. Об этом свидетельствует рост экзотермичности растворения (переноса) DL- α -аланина. Большая экзотермичность, наблюдаемая при переносе DL- α -аланина из воды в смесь H_2O -ДМСО по сравнению со смесью H_2O -ДМФА (см. рис. 1), может быть связана с дополнительным вкладом в $\Delta H_{\text{пер}}^\circ$ энергии ион-дипольного взаимодействия молекулы ДМСО (наряду с образованием H-связей) с заряженной карбоксильной группой DL- α -аланина через мостик $\text{O}=\text{S}^+\cdots\text{O}-\text{C}-$, возможность существования которого обоснована в [19].

Важную количественную информацию о взаимодействии между растворенными в H_2O DL- α -аланином и органическим растворителем дают энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy}). Для их расчета (в рамках теории Мак-Миллана-Майера [26]) проведен анализ зависимостей энтальпий растворения DL- α -аланина от

концентрации органического растворителя в H_2O ($\Delta H_{\text{рс}}^\circ = f(m_p)$), который показал, что они могут быть аппроксимированы полиномом третьей степени вида:

$$\Delta H_{\text{рс}}^\circ = a_0 + a_1 m_p + a_2 m_p^2 + a_3 m_p^3, \quad (1)$$

где m_p – моляльная концентрация органического растворителя, a_0, a_1, a_2, a_3 – коэффициенты аппроксимации, рассчитываемые методом наименьших квадратов.

В результате получены уравнения для АЦН, ФА, ДМСО и ДМФА соответственно:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{рс}}^\circ &= (9.33 \pm 0.04) - (0.08 \pm 0.01) m_p - \dots, \\ R &= 0.998, \quad SD = 0.057, \quad N = 14, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{рс}}^\circ &= (9.31 \pm 0.03) + (0.02 \pm 0.01) m_p - \dots, \\ R &= 0.996, \quad SD = 0.029, \quad N = 9, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{рс}}^\circ &= (9.33 \pm 0.06) + (0.73 \pm 0.02) m_p - \dots, \\ R &= 0.995, \quad SD = 0.097, \quad N = 14, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{рс}}^\circ &= (9.36 \pm 0.04) + (0.88 \pm 0.02) m_p - \dots, \\ R &= 0.998, \quad SD = 0.060, \quad N = 12. \end{aligned} \quad (5)$$

Значения свободных членов уравнений соответствуют стандартной энтальпии растворения DL- α -аланина в чистой H_2O . Они хорошо согласуются с литературными данными $\Delta H_{\text{рс}}^\circ = (9.34 \pm 0.04)$ кДж/моль [27].

В соответствии с установленной в работах [2, 6] зависимостью $h_{xy} = a_1/2$ рассчитаны значения h_{xy} . Величины h_{xy} изменяются в порядке АЦН, ФА, ДМСО, ДМФА ($-40, 10, 365, 440$ Дж кг/моль²) и будут определяться конкурирующим действием нескольких процессов, протекающих в растворе:

– Частичной дегидратацией как молекул DL- α -аланина, так и молекул органического растворителя. Она обусловлена взаимным перекрыванием гидратных оболочек взаимодействующих молекул, что связано с затратами энергии. При этом, в обоих случаях существенную роль будет играть наличие в молекулах гидрофобных CH_3 -групп, которые усиливают гидрофобную гидратацию растворенных веществ, тем самым препятствуя их дегидратации при парных взаимодействиях.

– Прямыми взаимодействиями между молекулами DL- α -аланина и органического растворителя. Они обусловлены гидрофобно-гидрофобным взаимодействием между CH_3 - группой DL- α -аланина и алкилами молекул АЦН, ФА, ДМФА, ДМСО; гидрофобно-гидрофильным взаимодействием между CH_3 -группой DL- α -аланина и гидрофильными группами органических растворителей ($>\text{S}=\text{O}$ в ДМСО, $>\text{C}=\text{O}$ в ФА, ДМФА); и гидрофильно-гид-

Таблица 2. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy}) DL- α -аланина с некоторыми органическими растворителями в их смесях с водой и параметры растворителей [28]

№	Растворитель	h_{xy} , Дж кг/моль ²	V_2 , см ³	π^*	α	β
I	Формамид	10	39.74	0.97	0.71	0.55
II	Ацетонитрил	–40	52.44	0.75	0.19	0.31
III	1,4-Диоксан	208 [14]	85.22	0.55	0.00	0.37
IV	Ацетон	498 [14]	73.44	0.71	0.08	0.48
V	ДМСО	365	70.94	1.00	0.00	0.76
VI	ДМФА	440	77.38	0.88	0.00	0.69
VII	Этанол	571 [16]	58.37	0.54	0.83	0.77
VIII	<i>n</i> -Пропанол	923 [16]	74.71	0.52	0.78	0.82
IX	<i>изо</i> -Пропанол	1071 [16]	76.55	0.48	0.76	0.95
X	H ₂ O	–	–	1.09	1.17	0.18

рофильным взаимодействием между полярной частью молекулы DL- α -аланина и выше указанными гидрофильными группами растворителей. Отрицательные значения h_{xy} для смеси H₂O–АЦН показывают, что прямые взаимодействия между молекулами DL- α -аланина и молекулами АЦН преобладают над процессами их дегидратации. Положительные значения h_{xy} при добавлении к воде ФА, ДМСО и ДМФА напротив показывают, что растворенные вещества хорошо гидратированы молекулами H₂O, а взаимодействие между гидратированными молекулами DL- α -аланина и гидратированными молекулами ФА, ДМСО, ДМФА слабы. Аналогичные межмолекулярные взаимодействия наблюдаются при растворении DL- α -аланина в смесях H₂O–спирты [16].

Поскольку нами проведены термохимические исследования процессов растворения и сольватации DL- α -аланина [14, 16], а также глицина [12, 13, 15, 17, 18] в различных водно-органических смесях, то представляет интерес оценка влияния различных свойств растворителей на прямые взаимодействия аминокислота–органический растворитель. Для этой цели нами было использовано модифицированное линейное уравнение (6) Камлета–Тафта [28, 29]

$$h_{xy} = A_0 + A_1(\delta^2/1000)_1(V_2/100) + A_2(\pi_1^* \pi_2^*) + A_3(\alpha_1 \beta_2) + A_4(\beta_1 \alpha_2), \quad (6)$$

где параметры π_1^* , π_2^* характеризуют полярность и поляризуемость H₂O и органического растворителя соответственно; параметры α_1 , α_2 являются мерой кислотности растворителей; параметры β_1 , β_2 служат мерой основности растворителей; параметры $\delta^2/1000_1$ и $V_2/100$ отражают

вклад H₂O и соразтворителя в процесс образования полостей (оба параметра уменьшены в 1000 и 100 раз, чтобы упростить оценку относительных вкладов различных параметров в h_{xy} , размерность их произведения Дж/моль); δ^2 – параметр растворимости по Гильдебранду; V_2 – молярный объем органического растворителя, равный отношению его молекулярной массы к плотности. В качестве параметра, зависящего от свойств растворителей, использован энтальпийный коэффициент парных взаимодействий (h_{xy}) аминокислота–органический растворитель. Необходимо отметить, что более точную оценку зависимости энергии межмолекулярных взаимодействий аминокислота–органический растворитель от свойств последних можно было бы получить, используя в уравнении Камлета–Тафта значения ΔH_{pc}° или $\Delta H_{сол}^\circ$ аминокислот в индивидуальных растворителях. Однако измерить данные термодинамические характеристики не представляется возможным ввиду низкой растворимости в них аминокислот.

В результате расчетов были получены уравнения для DL- α -аланина и глицина соответственно:

$$\begin{aligned} h_{xy} = & 190.99 + 38.63(\delta^2/1000)_1(V_2/100) - \\ & - 842.70(\pi_1^* \pi_2^*) + 1164.28(\alpha_1 \beta_2) - 186.55(\beta_1 \alpha_2), \quad (7) \\ & R = 0.988, \quad N = 8 \\ h_{xy} = & -268.78 + 252.21(\delta^2/1000)_1(V_2/100) - \\ & - 710.12(\pi_1^* \pi_2^*) + 994.49(\alpha_1 \beta_2) + 49.51(\beta_1 \alpha_2), \quad (8) \\ & R = 0.961, \quad N = 8. \end{aligned}$$

Знаки при коэффициентах в уравнениях (7) и (8) показывают, что увеличение молярного объема, основности (в случае глицина) и электрофильности органического растворителя ослабляют

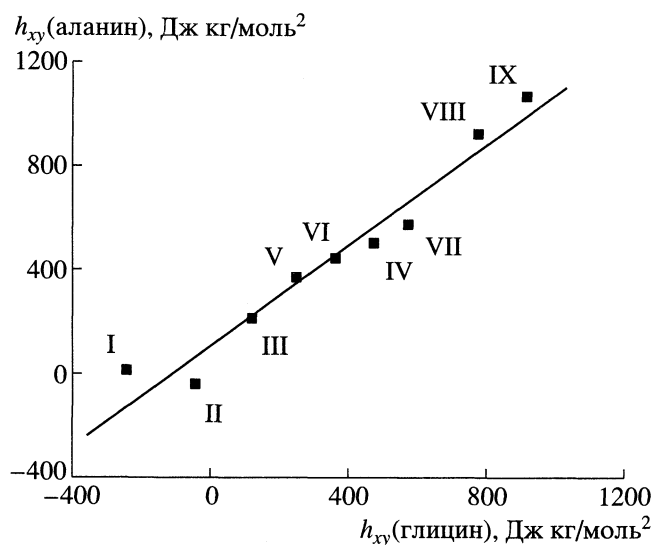


Рис. 2. Корреляция энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий (h_{xy}) DL- α -аланина и глицина с молекулами органических растворителей. Обозначения см. табл. 2.

энергию парных взаимодействий аминокислота – органический растворитель (h_{xy} эндотермичен и растет по абсолютной величине). Увеличение полярности, поляризуемости (для DL- α -аланина) и основности растворителя способствует парным взаимодействиям (h_{xy} уменьшается по абсолютной величине). Следует отметить, что h_{xy} характеризует энергию парных взаимодействий аминокислота–органический растворитель при малых концентрациях последнего в H_2O ($x_2 < 0.1$). Следовательно, сделанные выше выводы справедливы именно для этой области концентраций. Анализ значений h_{xy} для DL- α -аланина (табл. 2) и глицина [12, 13, 15, 17, 18] в изученных смешанных растворителях свидетельствует о сходном характере межчастичных взаимодействий с молекулами одних и тех же органических растворителей (рис. 2). При этом прямые взаимодействия молекул DL- α -аланина с молекулами изученных органических растворителей слабее, чем для глицина. Это, видимо, связано с эффектами гидрофобной гидратации, обусловленными наличием в молекуле DL- α -аланина CH_3 -группы (h_{xy} более эндотермичны, чем для глицина).

Полученные нами значения ΔH_{pc}° для DL- α -аланина (табл. 1), а также данные работ [14–17] позволяют оценить влияние природы органического растворителя на сольватацию DL- α -аланина при изменении состава смеси H_2O –органический растворитель и сравнить с аналогичными данными для глицина [12, 13, 15, 17, 18]. Для этого были рассчитаны стандартные значения энтальпий сольватации ($\Delta H_{сол}^\circ$) DL- α -аланина по уравнению

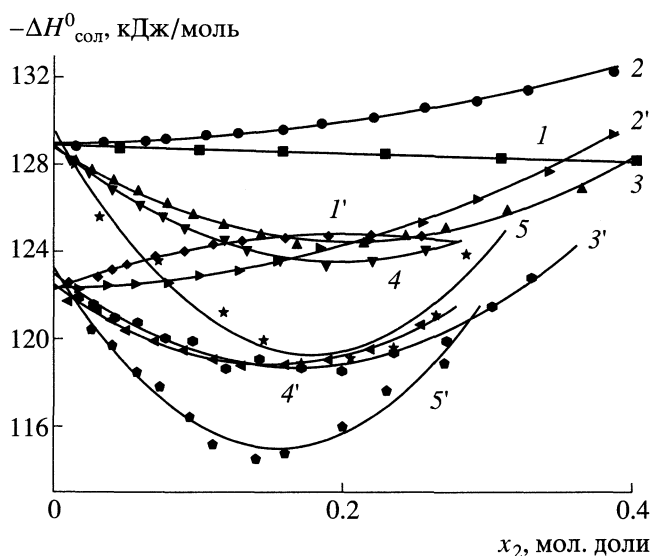


Рис. 3. Зависимости энтальпий сольватации ($\Delta H_{сол}^\circ$) DL- α -аланина (1–5) и глицина (1'–5') в смесях H_2O с ФА (1, 1'), АЦН (2, 2'), ДМСО (3, 3'), ДМФА (4, 4') и *изо*-пропанолом (5, 5') от мольной доли (x_2) органического растворителя при 298.15 К.

$$\Delta H_{сол}^\circ = \Delta H_{pc}^\circ - \Delta H_{субл}^\circ, \quad (9)$$

где для DL- α -аланина $\Delta H_{субл}^\circ = 138.1 \pm 0.8$ кДж/моль [30], которые в графическом виде представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что $\Delta H_{сол}^\circ$ для DL- α -аланина и глицина существенно зависят от природы органического растворителя.

Экстремальные зависимости $\Delta H_{сол}^\circ = f(x_2)$ для DL- α -аланина и глицина в большинстве водно-органических смесей (спиртах [16], 1,4-диоксане и ацетоне [14], ДМСО и ДМФА) показывают, что в области малого содержания органического компонента ($x_2 < 0.2$) преимущественную роль играют эффекты, обусловленные реорганизацией растворителя при размещении в нем молекул аминокислот. На величину $\Delta H_{сол}^\circ$ существенное влияние оказывает структура органического растворителя (наличие гидрофобных CH_3 -групп, склонность к ассоциации) и энергетика его взаимодействия с H_2O , а также эффекты, вызванные дегидратацией молекул аминокислоты и соразтворителя. В указанной области концентраций эндотермические эффекты преобладают, что вызывает уменьшение $\Delta H_{сол}^\circ$ аминокислот.

В области $x_2 > 0.2$ происходит усиление сольватации аминокислот за счет увеличения вклада в $\Delta H_{сол}^\circ$ от специфической составляющей (интенсивное образование Н-связей аминокислота – ор-

ганический растворитель) и уменьшением эндотермического вклада от структурной перестройки смешанного растворителя.

Ослабление сольватации DL- α -аланина при переходе от смеси H₂O с АЦН к смеси с ФА, 1,4-диоксаном, ДМСО и ДМФА связано с усилением межмолекулярных взаимодействий в самих смесях, что подтверждается значениями энтальпий смешения [25]. Это приводит к увеличению затрат на реорганизацию смешанного растворителя при растворении в нем молекул DL- α -аланина (глицина) и дегидратацию молекул органического растворителя, вызванную прямыми взаимодействиями аминокислота–органический растворитель. Наличие в молекуле органического растворителя СН₃-групп (ДМСО, ДМФА и изопропанол), которые благодаря эффектами гидрофобной гидратации стабилизируют водородные связи H₂O, вызывают ослабление прямых взаимодействий между полярными группами взаимодействующих молекул раствора. Большая эндотермичность $\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$, наблюдаемая для ДМФА по сравнению с ДМСО, может быть связана с большим эффектом гидрофобной гидратации, проявляемым ДМФА [31], и большей электронодонорной способностью ДМСО, которая способствует прямым взаимодействиям с молекулами DL- α -аланина. Усиление сольватации DL- α -аланина при растворении в смеси H₂O–АЦН может быть связано с уменьшением затрат на дегидратацию молекул АЦН, поскольку энергии его межмолекулярных связей с H₂O наименьшие из рассмотренного набора растворителей. Кроме того, электроноакцепторные свойства смеси H₂O–АЦН монотонно ослабляются с ростом концентрации последнего [32]. Увеличение содержания ФА в H₂O не вызывает усиления сольватации DL- α -аланина, что видимо связано с компенсацией энергий вновь образованных гетерокомпонентных Н-связей эндотермическими процессами, вызванными продолжающимся разрушением самоассоциатов H₂O и ФА.

Таким образом, проведенное термохимическое исследование показало, что энтальпийные характеристики растворения, переноса и сольватации DL- α -аланина в смеси H₂O–органический растворитель будут определяться: энергетикой образования смешанного растворителя, природой и концентрацией органического компонента. Слабые межмолекулярные взаимодействия в смесях H₂O–ФА и H₂O–АЦН способствуют сольватации DL- α -аланина, а сильные в смесях H₂O–ДМСО и H₂O–ДМФА – ослабляют. Увеличение доли органического растворителя может плавно усиливать сольватацию DL- α -аланина (как в случае АЦН), практически не изменять ее (ФА), а также сначала ослаблять, а затем усиливать сольватацию (спирты, ацетон,

1,4-диоксан, ДМСО, ДМФА). При использовании ассоциированных органических растворителей в смеси с H₂O величина $\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$ для DL- α -аланина будет определяться соотношением энергетических затрат на разрыв Н-связей в самоассоциатах, дегидратацией растворенных веществ и энергий, выделяемых при образовании гетерокомпонентных Н-связей. Наличие гидрофобных СН₃-групп, как в молекуле аминокислоты, так и в молекулах органического растворителя, приводит к большому ослаблению $\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$ при изменении состава смешанного растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Palecz B., Piekarski H. // J. Mol. Liquids. 2000. V. 84. P. 279.
2. Piekarski H., Tkaczyk M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1991. V. 87. P. 3661.
3. Nowicka B., Piekarski H. // J. Mol. Liquids. 2002. V. 95. P. 323.
4. Spink C.H., Aufer M. // J. Phys. Chem. 1979. V. 74. № 8. P. 1742.
5. Palecz B. // Fluid Phase Equilibria. 1996. V. 126. P. 299.
6. Palecz B., Piekarski H. // J. Sol. Chem. 1997. V. 26. № 6. P. 621.
7. Bpdey & Sclahirt // Indian J. Chem. 1988. V. 27a. P. 438.
8. Li Yu, Rui-Sen Lin, Xin-Gen Hu. // J. Sol. Chem. 2003. V. 32. № 3. P. 273.
9. Fernandes J., Lilley T.H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. // 1992. V. 88. № 17. P. 2503.
10. Palecz B. // J. Sol. Chem. 1995. V. 24. № 6. P. 537.
11. Баделин В.Г., Смирнов В.И., Межевой И.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1305.
12. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Там же. 2003. Т. 77. № 5. С. 803.
13. Смирнов В.И., Баделин В.Г., Межевой И.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2003. Т. 46. Вып. 1. С. 90.
14. Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Там же. 2004. Т. 47. Вып. 8. С. 38.
15. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Биофизика. 2004. Т. 49. № 3. С. 395.
16. Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 280.
17. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Там же. 2005. Т. 79. № 4. С. 684.
18. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Там же. 2006. В печати.
19. Куликов О.В., Баделин В.Г., Крестов Г.А. // Биофизика. 1993. Т. 38. № 2. С. 213.
20. Parker V. Thermal Properties of Aqueous Univalent Electrolytes. W.: Departament of Comers National Bureau of Standarts, 1965. P. 342.
21. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 243 с.

22. Климова В.А. Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. 208 с.
23. Ястремский П.С., Верстаков Е.С., Кесслер Ю.М. и др. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 11. С. 2950.
24. Зайчиков А.М. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 185.
25. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.
26. McMillan W.G., Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
27. Clever H.L., Pigott S.P. // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 2. P. 221.
28. Kamlet M.J., Abbout J.L.M., Abraham M.H., Taft R.W. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 2877.
29. Kamlet M.J., Doherty R.M., Abraham M.H. et al. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 1996.
30. Svec H.J., Clyde D.D. // J. Chem and Eng. Data. 1965. V. 10. № 2. P. 151.
31. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
32. Mayer U., Gerger W., Gutmann V. // Monath. Chem. 1977. V. 108. P. 489.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ НИКЕЛЬ–ЛАНТАН. ПРЕВРАЩЕНИЕ ЖИДКИХ СПЛАВОВ Ni–La В АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ

© 2006 г. А. И. Зайцев*, Н. Е. Зайцева*, Н. А. Арутюнян**, С. Ф. Дунаев**

*ФГУП “Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина”, Москва

E-mail: aizaitsev@mtu-net.ru

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

Поступила в редакцию 17.05.2005 г.

С помощью интегрального варианта эффузионного метода, реализованного в условиях сверхвысокого безмасляного вакуума, и кнудсеновской масс-спектрометрии исследованы состав пара и термодинамические свойства жидких и кристаллических сплавов Ni–La в широком интервале температур 685–1854 К и полном диапазоне составов. Для расширения диапазона измерений в область низких температур использован подход, основанный на иницировании и изучении равновесия реакций с добавками LiF и MgF₂, приводящих к появлению летучих продуктов взаимодействия. Получен представительный массив данных, насчитывающий более 1600 значений активностей компонентов при разных составах и/или температурах. Впервые установлено полное и адекватное термодинамическое описание всех промежуточных фаз системы Ni–La. Точность и достоверность найденных термодинамических функций доказаны совпадением результатов, полученных при использовании разных методов расчета, при изучении образцов разного состава в различных экспериментальных условиях (материал эффузионной камеры, материал покрытия внутренней полости), а также согласием с независимыми экспериментальными сведениями о фазовых превращениях. Термодинамические функции расплава Ni–La описаны с точностью не хуже экспериментальной в предположении об образовании ассоциативных группировок двух видов NiLa, Ni₂La. Определены величины вкладов в термодинамические функции, связанные с разным типом (ковалентным и металлическим) химического взаимодействия между компонентами. На основании полученных термодинамических данных и установленного модельного описания расплава произведен расчет фазовых равновесий в системе Ni–La и построена диаграмма состояния. Установлено, что интервал аморфизации сплавов Ni–La смещен относительно составов максимального химического ближнего порядка вблизи Ni₂La, и совпадает с областью превалирования намного менее устойчивой группировки NiLa, характеризующейся большой отрицательной энтропией образования. Показано, что именно последняя характеристика определяет динамику изменения структурного состояния расплава, ΔC_p , $\Delta_m S$ и, следовательно, может служить основой для создания количественных критериев предрасположенности металлических жидкостей к аморфизации.

В настоящее время не существует количественной концепции прогнозирования способности металлических расплавов к переходу в аморфное и квазикристаллическое состояния. Поиск составов сплавов, испытывающих такого рода превращения, производится в основном методом проб и ошибок с использованием косвенных критериев, которые часто не имеют определенного физического смысла. С другой стороны, имеющиеся сведения о физических, физико-химических свойствах и структуре стеклообразных и квазикристаллических композиций, свидетельствуют о ключевой роли ковалентной составляющей химической связи в их формировании [1, 2]. Особенности короткодействующего, направленного ковалентного взаимодействия компонентов проявляются в явлении ассоциации в жидкой фазе. Для установления характеристик процессов ассоциации, контролируемых термодинамическими и кинетическими сти-

мулы перехода сплава в аморфное или квазикристаллическое состояние, необходимы полные и достоверные сведения о виде и концентрациях присутствующих в жидкости группировок. Они могут быть установлены только в результате детального термодинамического исследования жидкой фазы. Удачным объектом для решения поставленной задачи являются сплавы Ni–La, составляющие основу целого ряда перспективных массивных аморфных металлических материалов [3, 4]. Интерметаллические соединения никеля с лантаном хорошо известны как аккумуляторы водорода. Однако сведения о термодинамических характеристиках промежуточных фаз [5–14] не установлены с необходимой степенью точности. Имеющаяся информация содержит противоречия даже по числу и составу присутствующих в кристаллическом состоянии соединений [5, 6]. Данные о термодинамических свойствах расплава

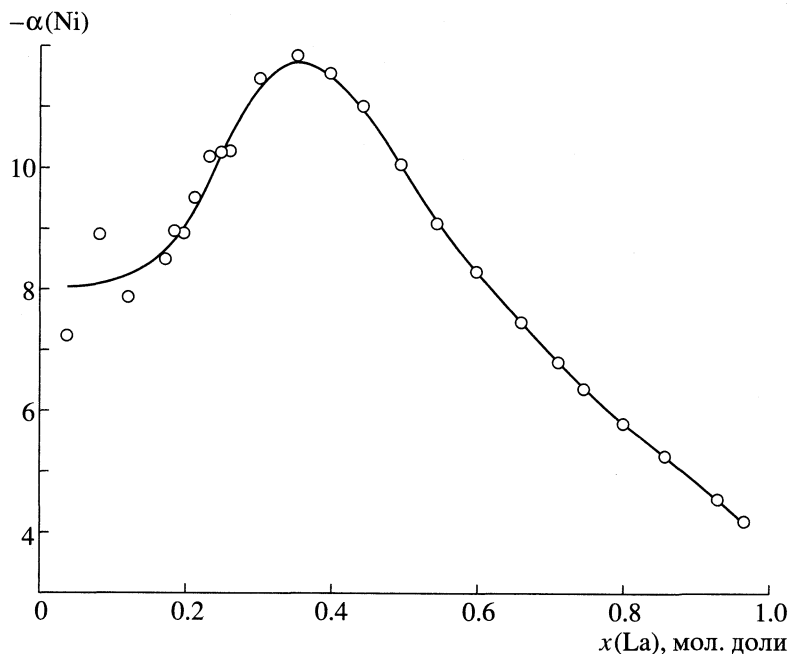


Рис. 1. Концентрационная зависимость α -функции никеля: $\alpha(\text{Ni}) = \ln\{\gamma(\text{Ni})/[1 - x(\text{Ni})]^2\}$, $T = 1733$ К.

Ni–La ограничены измерениями энтальпии смешения при 1376 К [7] и теплоемкости эквивалентного сплава [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С помощью интегрального варианта эффузионного метода, реализованного в условиях сверхвысокого безмасляного вакуума, и кнудсеновской масс-спектрометрии исследованы состав пара и термодинамические свойства жидких и кристаллических сплавов Ni–La в широком интервале температур 685–1854 К и полном диапазоне составов. Интегральные измерения выполняли с использованием эффузионной ячейки, изготовленной из плавленого в вакууме ниобия высокой степени чистоты. Ее внутренняя полость представляла собой полый конус с углом при вершине 60°. Конструкция приемников паров обеспечивала полную конденсацию всего потока пара изучаемого вещества, истекающего из эффузионной ячейки, не затрудняя откачку неконденсируемых остаточных газов из ее внутренней полости. В масс-спектральных экспериментах использовали вдвоенные ячейки Кнудсена, изготовленные из тантала, ниобия или молибдена. Для предотвращения взаимодействия исследуемых сплавов и эталона с материалом эффузионных ячеек на их внутреннюю поверхность плазменным способом напыляли диборид циркония или титана. Влияния материала ячейки на состав пара и величины парциальных давлений компонентов не наблюдалось. В качестве вещества сравнения использовали Ag (99.99%),

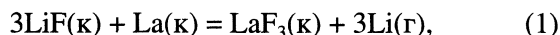
Cu (99.999%), Mn (99.99%) или Ca (99.9%). Образцы приготавливали из никеля (99.9%) и лантана (99.9%). Процедуры синтеза сплавов и проведения экспериментов были аналогичны описанным ранее [16–18].

В большей части температурно-концентрационного диапазона исследования расплава измеримыми были давления паров обоих компонентов, что позволило произвести непосредственный расчет их активностей с использованием сведений о давлениях паров Ni [18] и La [19]. Над жидкими смесями на основе никеля в преобладающей доле температурного интервала измерений давление пара лантана лежало ниже предела чувствительности обоих использованных методик. Поэтому активность La, кроме того, находили по уравнению Гиббса–Дюгема, записанному как через отношение интенсивностей ионных токов $I(\text{Ni}^+)/I(\text{La}^+)$, установленное масс-спектральным методом, так и с использованием α -функции никеля: $\alpha(\text{Ni}) = \ln\{\gamma(\text{Ni})/[1 - x(\text{Ni})]^2\}$, численные значения которой рассчитывали по данным обоих типов измерений (рис. 1).

Кристаллические композиции Ni–La в большей части температурно-концентрационного диапазона их стабильности характеризуются крайне низкими парциальными давлениями паров компонентов. Стандартный подход кнудсеновской масс-спектрометрии, основанный на их определении, позволил установить только $p(\text{Ni})$ для полей гетерогенного равновесия $\text{Ni}_5\text{La} + \text{Ni}_{17}\text{La}_4$, $\text{Ni}_{17}\text{La}_4 + \beta\text{-Ni}_7\text{La}_2$ (табл. 1) диаграммы состояния системы Ni–La (рис. 2). Измеренные значения давления па-

ра (интенсивности ионного тока) никеля над сплавами и металлом [18], в сочетании со сведениями об энергии Гиббса фазовых превращений Ni [20], позволили рассчитать его парциальные термодинамические функции относительно полностью парамагнитной ГЦК-модификации (табл. 2).

С целью расширения диапазона измерений в область низких температур использовали подход [16–17], основанный на инициировании и изучении равновесий с участием летучих продуктов. Так как активность (парциальная энергия Гиббса) лантана в кристаллических сплавах с никелем изменяется в широких пределах, то, как показали результаты выполненных расчетов и предварительных экспериментов, не возможно подобрать одну универсальную добавку, которая позволила бы их исследовать в полном концентрационном диапазоне. Поэтому применили методику инициирования и изучения равновесия реакций с LiF и MgF₂. Их взаимодействие со сплавами Ni–La происходит в соответствии с уравнениями:



Равновесие (1) исследовано ранее при изучении сплавов лантана с алюминием [16]. Взаимодействие MgF₂ с металлическим лантаном происходило чрезмерно интенсивно и приводило к реализации величин $p(\text{Mg})$, существенно превышающих предел применимости кнудсеновской техники по давлению. Поэтому для установления термодинамических параметров превращения (2) исследова-

Таблица 1. Параметры температурных зависимостей давления пара Ni: $\ln p(\text{Ni}), [\text{Па}] = -A/T + B$ над гетерогенными сплавами Ni–La

Фазовое поле	T, K	n	$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$
Ni ₅ La + Ni ₁₇ La ₄	1282–1547	85	50000 ± 80	27.55 ± 0.06
Ni ₁₇ La ₄ + β -Ni ₇ La ₂	1250–1286	26	54478 ± 726	29.92 ± 0.58

ли сплавы, принадлежащие двухфазной области Ni₁₇La₄ + α -Ni₇La₂. Первоначально было проведено две серии измерений $p(\text{Li})$ над смесями с LiF и найдена активность (парциальная энергия Гиббса) лантана в указанной гетерогенной смеси (табл. 2) в соответствии с уравнением

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{La}) &= RT \ln \{a(\text{La})\} = \\ &= 3RT \ln \{p(\text{Li})/p^\circ(\text{Li})\} = \\ &= 3RT \ln \{I(\text{Li}^+)/I^\circ(\text{Li}^+)\}, \end{aligned} \quad (3)$$

где индекс “°” относится к характеристикам, полученным при изучении равновесия (1) с металлическим La [16]. Полученные сведения использованы для определения константы равновесия процесса (2). Для этого выполнено также две серии измерений в разных экспериментальных условиях со сплавами тех же составов с добавками MgF₂. Полученные результаты (рис. 3) хорошо согласуются между собой, что указывает на достижение состояния близкого к равновесному при проведении опытов, и позволяет рекомендо-

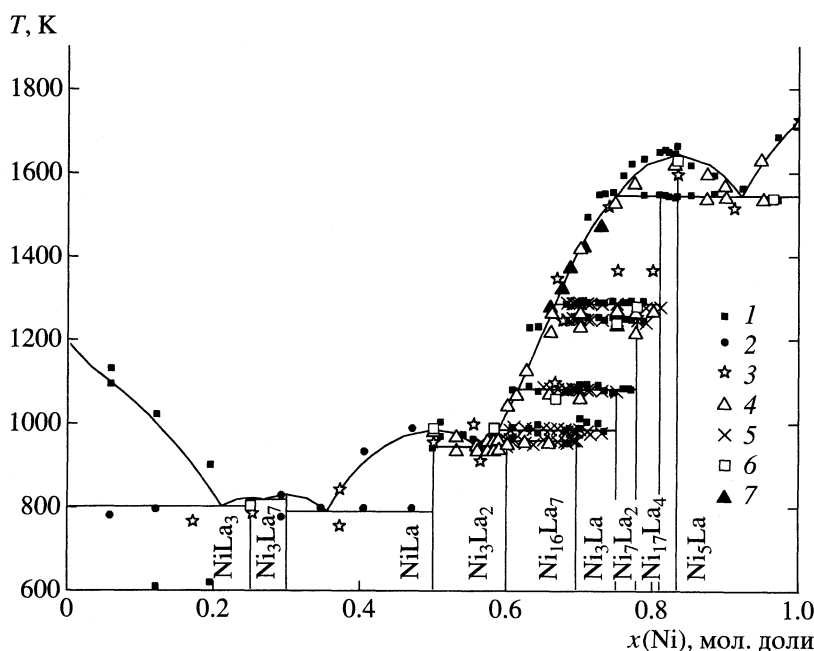


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Ni–La. Линии – результат настоящего расчета. Точки – экспериментальные данные: 1 – [5], 2 – [5], 3 – [25], 4 – [26], 5 – [27], 6 – [28], 7 – [29].

Таблица 2. Парциальные термодинамические функции компонентов в гетерогенных сплавах Ni–La относительно полностью парамагнитного ГЦК-Ni и ГЦК-La

Фазовое поле	T, K	N	Компонент	$-\Delta H$, Дж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль K)
Ni + Ni ₅ La	779–1032	82	La	157852 ± 467	13.38 ± 0.52
Ni ₅ La + Ni ₁₇ La ₄	754–1011	85	La	174067 ± 353	55.90 ± 0.40
	1282–1547	85	Ni	–3244 ± 662	–8.39 ± 0.47
Ni ₁₇ La ₄ + α-Ni ₇ La ₂	749–1014	93	La	70600 ± 618	15.86 ± 0.71
			Ni	21 105 ± 692	1.04 ± 0.53
Ni ₁₇ La ₄ + β-Ni ₇ La ₂	1250–1286		La	21 162 ± 21 232	–23.72 ± 16.73
	1250–1286	26	Ni	32740 ± 6021	10.35 ± 4.75
α-Ni ₇ La ₂ + Ni ₃ La	733–982	77	La	36328 ± 766	0.41 ± 0.89
	733–982		Ni	30896 ± 719	5.45 ± 0.58
Ni ₃ La + Ni ₁₆ La ₇	735–962	77	La	37475 ± 788	6.98 ± 0.89
	735–962		Ni	30514 ± 760	2.85 ± 0.64
Ni ₁₆ La ₇ + Ni ₃ La ₂	734–958	73	La	25617 ± 758	–2.21 ± 0.89
	734–958		Ni	35700 ± 846	7.41 ± 0.81
Ni ₃ La ₂ + NiLa	718–947	78	La	20609 ± 733	–4.30 ± 0.87
	718–947		Ni	39039 ± 1029	8.80 ± 1.07
NiLa + Ni ₇ La ₃	685–792	71	La	392 ± 1179	–6.18 ± 1.60
	685–792		Ni	59255 ± 3250	10.69 ± 4.35
Ni ₇ La ₃ + NiLa ₃	685–819	81	La	–4329 ± 950	–7.54 ± 1.26
	685–819		Ni	70271 ± 3395	13.86 ± 4.48

вать для энергии Гиббса реакции (2) выражение (в Дж/моль):

$$\Delta_r G(2) = (414583 \pm 778) - (367.7 \pm 1.0)T, \quad (4)$$

$$697 \leq T \leq 883 \text{ K},$$

которое хорошо согласуется со справочными данными [19] для 800 K:

$$\Delta_r G(2) = 413282 - 366.12T. \quad (5)$$

Для каждой двухфазной области диаграммы состояния системы Ni–La было изучено несколько составов в различных экспериментальных условиях. Реакцию (2) использовали для установления парциальных термодинамических параметров лантана в гетерогенных полях Ni + Ni₅La, Ni₅La + Ni₁₇La₄, а превращение (1) при исследовании остальных областей. В первом случае в масс-спектрах насыщенного пара наблюдали только ионы Mg⁺. Парциальные термодинамические функции лантана (табл. 2) рассчитывали по соотношению:

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{La}) &= RT \ln \{a(\text{La})\} = \Delta_r G(2) + \\ &+ 3[RT \ln \{p(\text{Mg})\}] / 2 = \Delta G^\circ(\text{La}) + \\ &+ 3[RT \ln \{p(\text{Mg}) / p^\circ(\text{Mg})\}] / 2 = \\ &= \Delta G^\circ(\text{La}) + 3[RT \ln \{I(\text{Mg}^+) / I^\circ(\text{Mg}^+)\}] / 2, \end{aligned} \quad (6)$$

где индекс “°” относится к характеристикам, полученным при изучении двухфазных сплавов Ni₁₇La₄ + α-Ni₇La₂. Во втором – вычисления производили по уравнению (3). Эквивалентность конденсированных продуктов реакций (1), (2) при разной активности лантана была доказана рентгенофазовым анализом образцов после проведения опытов. Полученные результаты в виде зависимостей $\Delta G(\text{La}) = \Delta H(\text{La}) - \Delta S(\text{La})T$ представлены в табл. 2. Определение парциальных функций обоих компонентов в двухфазной смеси Ni₅La + Ni₁₇La₄ (табл. 2) позволило непосредственно рассчитать интегральные термодинамические свойства соответствующих интерметаллических соединений (табл. 3). Интегральные характеристики остальных промежуточных фаз были найдены по уравнению Гиббса–Дюгема. Полностью совпадающие результаты имели место при интегрировании уравнения Гиббса–Дюгема с использованием только концентрационных зависимостей термодинамических функций лантана. Отмеченное обстоятельство служит подтверждением достоверности полученных данных. Установленный скачок парциальных свойств Ni и La при пересечении содержания никеля 80.95 ат. % Ni свидетельствует о стабильности в сплавах Ni–La фазы Ni₁₇La₄, что прекрасно согласуется с выводами [5].

Значения термодинамических функций образования кристаллических сплавов Ni с La приве-

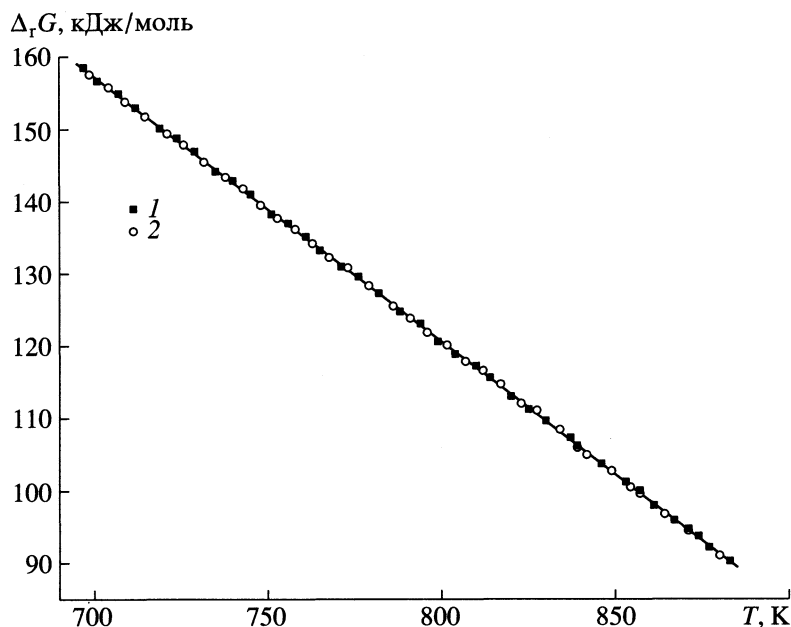


Рис. 3. Энергия Гиббса реакции (2), найденная по измеренным величинам давления пара Mg над смесями MgF_2 со сплавами Ni–La в различных экспериментальных условиях ($x(\text{Ni})$, материал эффузионной ячейки, материал покрытия ее внутренней поверхности, диаметр эффузионного отверстия, $d_{\text{эф}}$, мм): 1 – 0.790, Ta, ZrB_2 , 0.143; 2 – 0.805, Nb, TiB_2 , 0.190.

дены в табл. 3 и на рис. 4. Экстремумы энтальпии и энергии Гиббса смещены в сторону никеля и приходятся на фазу $\text{Ni}_{16}\text{La}_7$, что согласуется с видом диаграммы состояния системы Ni–La (рис. 2). Для соединения Ni_7La_2 характерен полиморфизм. Рассчитанные на основании полученных результатов характеристики $\alpha \rightarrow \beta$ превращения составили: $\Delta_{\text{tr}}H(1/9\text{Ni}_7\text{La}_2) = 1569 \pm 773$ Дж/моль, $T_{\text{tr}} = 1249$ К и хорошо согласуются с данными $T_{\text{tr}} = 1252$ К [5], установленными независимо методом ДТА.

Термодинамические функции кристаллических сплавов Ni–La в настоящей работе установлены с помощью трех разных экспериментальных приемов. При использовании любой из методик для каждой двухфазной области было исследовано несколько составов в разных экспериментальных условиях. Во всех случаях наблюдалось совпадение в пределах ошибок опыта (1–3%) искомых величин интенсивности ионного тока, парциальных давления или энергии Гиббса компонента, найденных для одного и того же гетерогенного поля

Таблица 3. Термодинамические функции образования промежуточных фаз системы Ni–La из полностью парамагнитного ГЦК-Ni и ГЦК-La

Фаза	$x(\text{Ni})$	ΔT , К	$-\Delta_{\text{f}}H$, Дж/моль	$-\Delta_{\text{f}}S$, Дж/(моль К)
1/6 Ni_5La	0.8333	754–1547	26314 ± 555	2.23 ± 0.40
1/21 $\text{Ni}_{17}\text{La}_4$	0.8095	754–1547	30534 ± 541	3.86 ± 0.39
1/9 $\alpha\text{-Ni}_7\text{La}_2$	0.7778	749–1014	32103 ± 521	4.33 ± 0.38
1/9 $\beta\text{-Ni}_7\text{La}_2$	0.7778	1250–1286	30167 ± 571	2.78 ± 0.41
1/4 Ni_3La	0.75	733–982	32254 ± 504	4.19 ± 0.37
1/23 $\text{Ni}_{16}\text{La}_7$	0.6957	735–962	32652 ± 471	4.48 ± 0.35
1/5 Ni_3La_2	0.6	734–958	31677 ± 407	3.56 ± 0.33
1/2 NiLa	0.5	718–947	29824 ± 361	2.25 ± 0.31
1/10 Ni_7La_3	0.3	685–792	18051 ± 519	-1.12 ± 0.67
1/4 NiLa_3	0.25	685–819	14321 ± 461	-2.19 ± 0.60

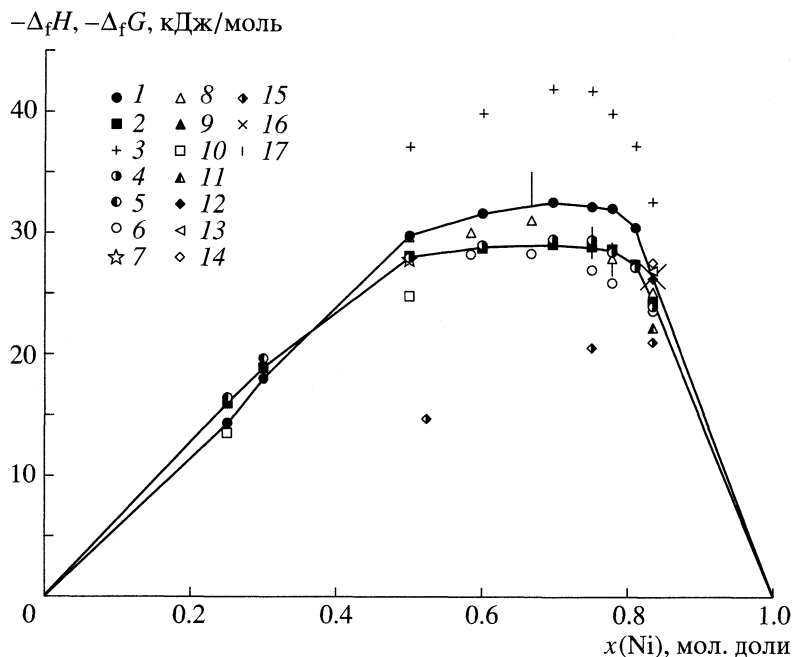


Рис. 4. Термодинамические функции образования промежуточных фаз системы La-Ni: из ГЦК-Ni и ГЦК-La: 1 – $\Delta_f H(793\text{ K})$, 2 – $\Delta_f G(793\text{ K})$ по результатам предлагаемого исследования; 3 – $\Delta_f H(973\text{ K})$, 4 – $\Delta_f G(973\text{ K})$, 5 – $\Delta_f G(773\text{ K})$ по данным [5]; 6 – $\Delta_f G(800\text{ K})$, 7 – $\Delta_f G(950\text{ K})$, 8 – $\Delta_f H(800\text{ K})$, 9 – $\Delta_f H(950\text{ K})$, по данным [6]. Стандартная $T = 298.15\text{ K}$ энтальпия образования $\Delta_f H$ кристаллических сплавов никеля с лантаном: 10 – [7], 11 – [8], 12 – [9], 13 – [10], 14 – [11], 15 – [12], 16 – [13], 17 – 14.

в разных сериях измерений (см., например, рис. 3), что позволило произвести их совместную термодинамическую обработку (табл. 1, 2). Следует также отметить, что ни один из методов расчета не требовал привлечения сведений о сечениях ионизации газообразных молекул, что существенно повышало точность определения свойств.

Хорошее согласие между величинами активности компонентов найденными разными способами наблюдалось и в случае жидких сплавов. Особенно важно подчеркнуть полное совпадение величин давления пара, установленных относительным масс-спектральным методом и абсолютными интегральными измерениями. В результате выполненных экспериментов и расчетов был получен представительный массив данных, насчитывающий более 1600 значений активностей компонентов расплавов Ni-La при разных составах и/или температурах.

СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЛИТЕРАТУРНЫМИ ДАННЫМИ

До настоящего времени термодинамические свойства промежуточных фаз системы Ni-La исследовали с помощью метода электродвижущих сил с твердым CaF_2 электролитом [5, 6], калориметрии растворения в жидких лантане [7], алюминии [8–11], кислотах [12, 13] и дифференциального термического анализа продуктов гидрирования

[14]. Полученные сведения на рис. 4 сопоставлены с настоящими данными. Поскольку, измерения теплотности кристаллических сплавов никеля с лантаном не выполнялись, результаты калориметрических измерений [7–13] приведены для стандартной температуры 298.15 K. Как видно из рис. 4, наблюдается практически полное совпадение величин энергии Гиббса образования $\Delta_f G$ интерметаллических соединений Ni-La установленных в предлагаемом исследовании и работе [5]. Некоторое расхождение с данными [6] обусловлено неточностью сведений о количестве и составе промежуточных фаз, использованных авторами [6] при расчете термодинамических функций. В энтальпии образования $\Delta_f H$ наблюдается расхождение с результатами обеих работ [5, 6], причем оно возрастает при переходе от данных [6] к [5], закономерно отражая сужение температурного интервала измерений и особенности метода электродвижущих сил. Калориметрические определения $\Delta_f H$ [7–13] выполнены, в основном, для соединения Ni_5La . Их результаты характеризуются значительным разбросом (рис. 4). Настоящие значения $\Delta_f H$ с учетом различия температур исследования согласуются с величинами, найденными с помощью более достоверной методики измерения теплот растворения в жидких металлах. При использовании в качестве растворителя водных растворов кислот [12, 13], по всей видимости,

не удастся добиться получения однозначных результатов взаимодействия.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСПЛАВА Ni–La

Помимо ковалентного взаимодействия, ответственного за возникновение молекулоподобных ассоциатов или кластеров, в химической связи между Ni и La присутствует значительная металлическая компонента, которую можно отнести к другому типу или избыточному взаимодействию. Согласно [17, 21], энергию Гиббса образования такого раствора можно представить уравнением:

$$\Delta_f G = \sum n(i) \Delta_f G(i) + RT \{ n(\text{Ni}_1) \ln x(\text{Ni}_1) + n(\text{La}_1) \ln x(\text{La}_1) + \sum n(i) \ln x(i) \} + \Delta_f G^E, \quad (7)$$

где $\Delta_f G(i) = -RT \ln K(i) = \Delta_f H(i) - T \Delta_f S(i)$ – энергия Гиббса образования одного моля ассоциативных комплексов вида i ; $K(i)$ – константа равновесия соответствующей реакции ассоциации; $n(i)$, $x(i)$, $n(\text{Ni}_1)$, $n(\text{La}_1)$, $x(\text{Ni}_1)$, $x(\text{La}_1)$ – количества молей и мольные доли компонентов ассоциированного раствора, $\Delta_f G^E$ – избыточная энергия Гиббса образования ассоциированного раствора, обусловленная, в основном [17], присутствием отличных от ковалентного типов химического взаимодействия между компонентами. Вклады в величину $\Delta_f G^E$, связанные с различием объемов мономерных частиц и ассоциативных группировок в случае металлических жидкостей, как правило, незначительны [22]. Для $\Delta_f G^E$, в соответствии с [21], принято выражение:

$$\Delta_f G^E = \sum L_{ij} n^i(\text{Ni}) n^j(\text{La}) / (n(\text{Ni}) + n(\text{La}))^{(i+j-1)}, \quad (8)$$

где $n(\text{Ni})$, $n(\text{La})$ – количества молей исходных компонентов. Физический смысл представления $\Delta_f G$ выражениями (7), (8) состоит в предположении, что один и тот же атом Ni или La в их жидкой смеси может быть подвержен одновременно двум типам химического взаимодействия с окружающими частицами: делокализованному металлическому и направленному ковалентному. Вид, количество, термодинамические функции образования ассоциатов, число членов и значения коэффициентов терма $\Delta_f G^E$ определяли методом косвенной оптимизации [17, 21]. Он состоял в варьировании параметров модели ($\Delta_f H(i)$, $\Delta_f S(i)$, L_{ij}) и нахождении минимума суммы квадратов невязок между рассчитанными и экспериментально найденными активностями компонентов $[(a_{\text{эксп}} - a_{\text{расч}})/a_{\text{расч}}]^2$. В расчетах использовали полный массив опытных данных. Выполненные вычисления позволили однозначно установить, что добиться адекватного описания термодинамических функций (с точностью не хуже экспериментальной (2–3%)), возможно только в

предположении о присутствии в расплаве Ni–La комплексов двух типов: NiLa, Ni₂La и наличии двух термов в уравнении (8). Численные значения параметров составили ($\Delta_f H$, L_{ij} в Дж/моль, $\Delta_f S$ в Дж/(моль K):

$$\begin{aligned} \Delta_f H(\text{NiLa}) &= -56\,100, & \Delta_f S(\text{NiLa}) &= -25.3; \\ \Delta_f H(\text{Ni}_2\text{La}) &= -60\,100, & \Delta_f S(\text{Ni}_2\text{La}) &= -2.8; & (9) \\ L_{11} &= -62\,530, & L_{12} &= 25\,050. \end{aligned}$$

Независимость параметров L_{11} и L_{12} от температуры указывает на их энтальпийную природу. Это означает, что различие объемов мономерных и ассоциированных частиц в жидкости Ni–La не дает заметного вклада в избыточную энергию Гиббса образования, так как в противном случае оно должно было бы сказаться на способе вычисления энтропии.

Избыточные теплоемкость и энтропия образования

Экстремумы на концентрационных зависимостях интегральных термодинамических характеристик образования расплава смещены в сторону никеля (рис. 5), что хорошо согласуется с видом диаграммы состояния системы Ni–La (рис. 2) и результатами работы [5]. Полученные значения энтальпии смещения практически совпадают с результатами калориметрических измерений [7]. На рис. 5 для двух температур: 1376 и 1823 K также представлены величины изменения интегральных термодинамических функций, обусловленные ковалентным вкладом в химическую связь между компонентами, который ответственен за процессы ассоциации. Видно, что максимумы интенсивности как ковалентного, так и металлического взаимодействия смещены в сторону никеля. Ковалентные вклады в энергии Гиббса и энтальпии смещения преобладают во всем концентрационном интервале, однако, имеют противоположные тенденции температурной зависимости. В случае энергии Гиббса этот вклад возрастает по абсолютной величине при повышении температуры, за счет роста энтропии. Напротив, увеличение доли ковалентного вклада в энтальпию происходит при понижении температуры. Соответствующие характеристики, обусловленные металлической компонентой связи, остаются неизменными (рис. 5). Отчетливо выраженная зависимость интенсивности ковалентного взаимодействия от температуры приводит к большим величинам избыточной теплоемкости расплава C_p^E и разности теплоемкостей жидкости и кристаллов ΔC_p , а также отрицательным во всем концентрационном интервале значениям избыточной энтропии $\Delta_f S^E$ расплава и малым значениям энтропии плавления $\Delta_m S$ (рис. 6).

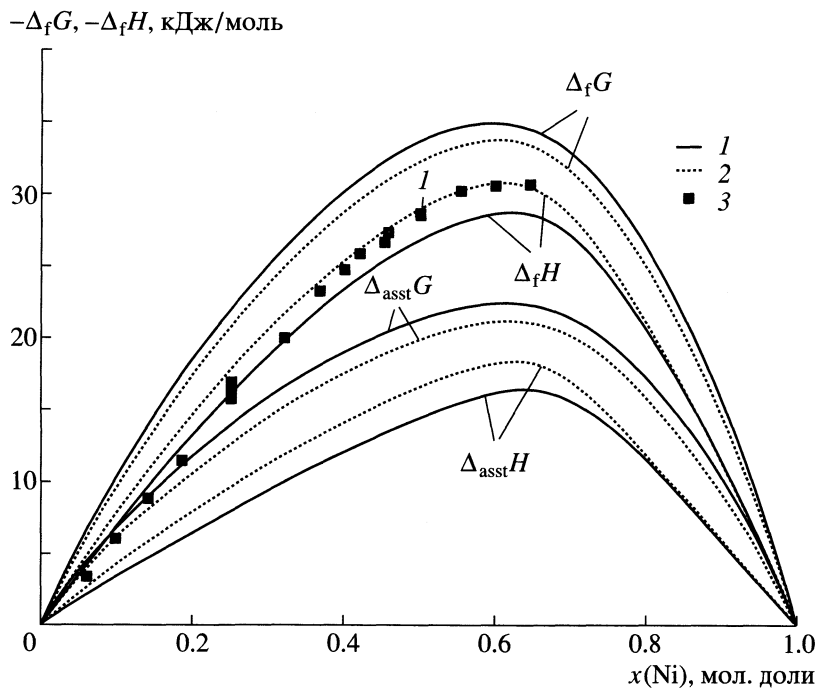


Рис. 5. Установленные концентрационные зависимости энергии Гиббса $-\Delta_f G$ и энтальпии $-\Delta_f H$ смешения жидких сплавов Ni-La, а также вкладов, связанных с ковалентным взаимодействием между компонентами $-\Delta_{\text{asst}} G$, $\Delta_{\text{asst}} H$ при 1823 (1) и 1376 (2) К; 3 – результаты калориметрического определения $\Delta_f H$ при 1376 К [7].

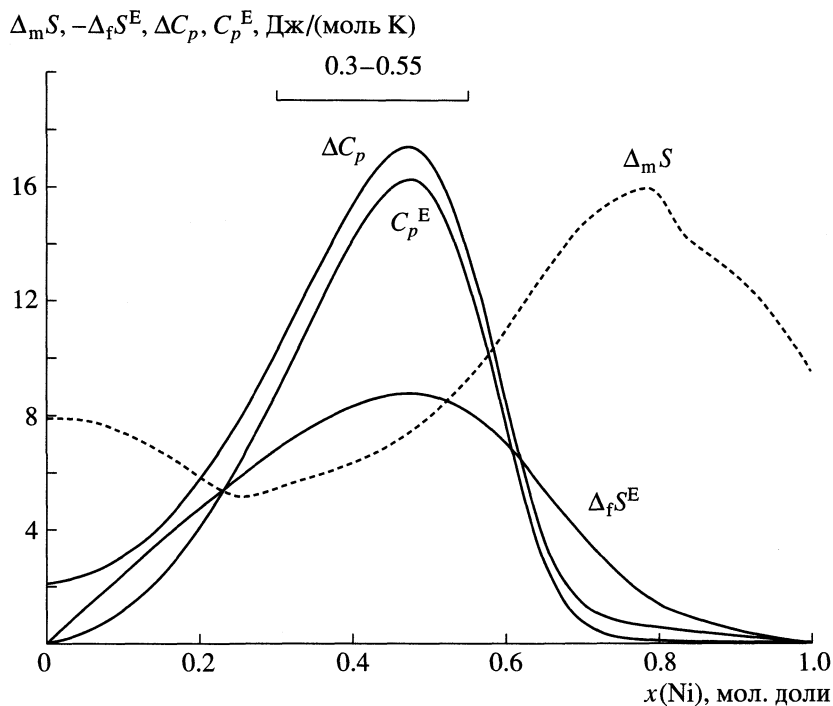


Рис. 6. Концентрационные зависимости энтропии плавления $-\Delta_m S$, (пунктирная линия) и разности теплоемкостей жидкости и кристаллов $-\Delta C_p$, избыточных теплоемкости $-C_p^E$ и энтропии $-\Delta_f S^E$ жидких и переохлажденных жидких сплава Ni-La при 823 К. Отрезком показана область аморфизации расплава Ni-La: $0.3 \leq x(\text{Ni}) \leq 0.55$ [4].

Таблица 4. Координаты точек инвариантных равновесий в системе Ni–La по результатам настоящего расчета и данным работ [5, 25–28, 30]

Реакция	x(Ni)	T, K						
			[30]	[5]	[27]	[28]	[25]	[26]
$L \longleftrightarrow \text{Ni}_5\text{La} + (\text{Ni})$	0.9206	1547.5	1543	1552			1543	1538
$L \longleftrightarrow \text{Ni}_5\text{La}$	0.8333	1646.7	1623	1663		1630	1623	1598
$L + \text{Ni}_5\text{La} \longleftrightarrow \text{Ni}_{17}\text{La}_4$	0.7494	1549		1549				
$L + \text{Ni}_{17}\text{La}_4 \longleftrightarrow \beta\text{-Ni}_7\text{La}_2$	0.6657	1287.3	1287*	1292	1287*	1280*	1268*	
$\alpha\text{-Ni}_7\text{La}_2 \longleftrightarrow \beta\text{-Ni}_7\text{La}_2$	0.7778	1249	1249	1252	1249			
$L + \alpha\text{-Ni}_7\text{La}_2 \longleftrightarrow \text{Ni}_3\text{La}$	0.6154	1084.4	1084	1086	1084	1240	1228	
$L + \text{Ni}_3\text{La} \longleftrightarrow \text{Ni}_{16}\text{La}_7$	0.5821	987.3	987	998	987	990**		
$L + \text{Ni}_{16}\text{La}_7 \longleftrightarrow \text{Ni}_3\text{La}_2$	0.5775	961.4	961	974	961			
$L \longleftrightarrow \text{Ni}_3\text{La}_2 + \text{NiLa}$	0.5589	947.6	948	963	948	940		
$L \longleftrightarrow \text{NiLa}$	0.5	988.2	988	992		990	988	958
$L \longleftrightarrow \text{NiLa} + \text{Ni}_3\text{La}_7$	0.3545	792.6	790	833				
$L \longleftrightarrow \text{Ni}_3\text{La}_7$	0.3	832.5	801	848				
$L \longleftrightarrow \text{Ni}_3\text{La}_7 + \text{NiLa}_3$	0.268	820.5	790	818		790		
$L \longleftrightarrow \text{NiLa}_3$	0.25	824.7	805	843		805		788
$L \longleftrightarrow \text{NiLa}_3 + \beta\text{-La}$	0.21	804.7	800	834		800		768

* Представлены данные для реакции $L + \text{Ni}_5\text{La} \longleftrightarrow \beta\text{-Ni}_7\text{La}_2$. Присутствие фазы $\text{Ni}_{17}\text{La}_4$ не установлено.** Приведены сведения для реакции $L + \text{LaNi}_2 \longleftrightarrow \text{Ni}_7\text{La}_5$. Фаза $\text{Ni}_{16}\text{La}_7$ охарактеризована составом LaNi_2 .

Фазовые равновесия

На основании полученных термодинамических данных и установленного модельного описания расплава произведен расчет фазовых равновесий в системе Ni–La. Вычисления проводили в соответствии с фундаментальными законами термодинамики путем решения систем уравнений, выражающих равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах. Процедура соответствовала общепринятой [23, 24]. Рассматривали все возможные наборы фаз. 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. Величины энергий Гиббса фазовых превращений Ni и La заимствованы из [20]. Результаты расчета на рис. 2 сопоставлены с данными [5, 25–29] экспериментальных исследований ликвидуса и инвариантных реакций, а в табл. 4 с рекомендациями справочного издания [30] и работ [5, 25–28]. Координаты линий равновесия совпадают с полученными при анализе экспериментальных изотерм активностей компонентов.

В системе образуется девять промежуточных фаз, четыре из которых – NiLa_3 , Ni_3La_7 , NiLa , Ni_5La – плавятся конгруэнтно, а пять – Ni_3La_2 , $\text{Ni}_{16}\text{La}_7$, Ni_3La , Ni_7La_2 , $\text{Ni}_{17}\text{La}_4$ – разлагаются по перитектической реакции (рис. 2). Соединение Ni_7La_2

имеет две кристаллические модификации с температурой полиморфного превращения при $T_{tr} = 1249$ К [5, 27, 28]. Существование фазы Ni_2La [6, 25, 26, 28] на фазовой диаграмме не подтвердилось. По всей видимости, она метастабильна, что находится в соответствии с выводами [30]. Полученные расчетом координаты особых точек диаграммы состояния системы Ni–La, практически совпадают с рекомендациями наиболее достоверных работ [27, 28]. Найденные температуры фазовых превращений несколько ниже значений [5], но заметно превышают данные раннего исследования [25], в котором для фазы Ni_7La_2 ошибочно был принят состав Ni_4La . Результаты настоящих экспериментов и расчета совпадают с заключениями авторов [5, 30] о составе соединения Ni_3La_2 , для которого в ряде работ принято другое соотношение компонентов: Ni_xLa ($x \sim 1.4$) [26], Ni_7La_5 [28], $\text{Ni}_{1.51}\text{La}$ [27]. Также доказано существование промежуточных фаз $\text{Ni}_{16}\text{La}_7$ ($\text{Ni}_{2.286}\text{La}$ [27]), Ni_7La_2 и $\text{Ni}_{17}\text{La}_4$. Соединение $\text{Ni}_{17}\text{La}_4$ впервые обнаружено в наиболее позднем исследовании [5] при проведении измерений методами электродвижущих сил и дифференциального термического анализа. Авторы [31, 32] выполнили анализ всех имеющихся сведений о термодинамических свойствах и диаграмме состояния сплавов системы Ni–La с целью получения взаимосогласованных, и, по всей видимости, наиболее точных значений характеристик обоих типов. Полученные настоящим расчетом сведения об условиях равновесия фаз находятся в

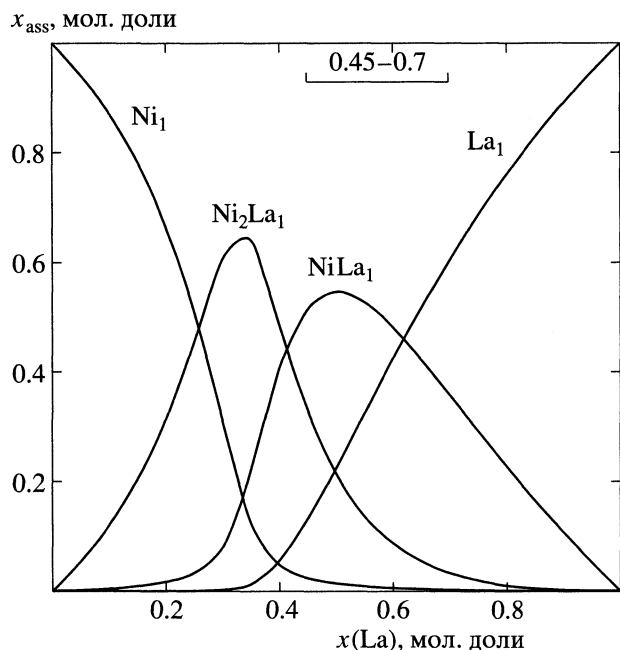


Рис. 7. Концентрации компонентов ассоциированного раствора Ni–La при 823 К. Отрезком показан интервал составов сплавов Ni–La испытывающих превращение в аморфное состояние.

лучшем соответствии с данными наиболее позднего и достоверного экспериментального определения [5], чем результаты [31, 32]. Следует также отметить хорошее согласие рассчитанных и найденных при анализе экспериментальных изотерм активностей компонентов, координат линий равновесия. Все это свидетельствует о достоверности найденных термодинамических величин и адекватности предложенных модельных представлений.

Превращение расплава Ni–La в аморфное состояние

Установленное полное и адекватное термодинамическое описание сплавов Ni–La в жидком и кристаллическом состояниях позволило произвести анализ превращения расплава в аморфное состояние. Согласно выводам [17, 21] энтропия плавления, $\Delta_m S$ и разность между теплоемкостями жидкости и кристаллов (ΔC_p), являются ключевыми характеристиками, определяющими термодинамические и кинетические стимулы аморфизации. Уменьшение $\Delta_m S$ и увеличение ΔC_p приближает точку стеклования к температуре плавления; стабилизирует жидкое и, соответственно, аморфное состояние по отношению к кристаллическому; приводит к малым значениям конфигурационной энтропии S^{conf} жидкости в точке стеклования T_g и большим величинам кон-

фигурационной теплоемкости C_p^{conf} , а следовательно, к резкому увеличению вязкости, энергий активации вязкого течения и кристаллизации при переохлаждении расплава. Рассчитанные на основании результатов настоящего исследования концентрационные функции ΔC_p , $\Delta_m S$ для $T = 823$ К близкой к минимальной температуре стабильности жидкой фазы [5] показаны на рис. 6 совместно с интервалом составов сплавов, испытывающих превращение в стеклообразное состояние [4]. Видно, что $\Delta_m S$ и ΔC_p имеют экстремальные значения в диапазоне концентраций $0.3 \leq x(\text{Ni}) \leq 0.55$, где и наблюдается аморфизация жидкости Ni–La [4]. Характерно, что он смещен относительно составов максимального химического ближнего порядка вблизи Ni_2La , и совпадает с областью преваширования намного менее устойчивой группировки NiLa (9) с большой отрицательной энтропией образования (рис. 7). Выполненные расчеты показали, что именно последняя характеристика определяет динамику изменения структурного состояния расплава (ΔC_p , $\Delta_m S$). Рассчитанные для широкого интервала 500–1400 К температурные зависимости теплоемкости $C_p(L)$ жидких и переохлажденных жидких сплавов Ni–La, составы которых выбраны внутри, по границам и вне области аморфизации представлены на рис. 8. Так как при рассматриваемых температурах теплоемкость кристаллов изменяется незначительно и близка к $3R$, то $C_p(L)$ определяет величину ΔC_p . Отдельными точками на рис. 8 представлены результаты калориметрических измерений $C_p(L)$ эквипотенциального сплава [15].

Совпадение в пределах погрешности определения величин двух сортов подтверждает высокую точность выполненных расчетов. Отрезками на кривых показаны температуры ликвидуса T_L [5]. Как видно из данных рис. 8, для всех составов вид функции $C_p(L) = f(T)$ одинаков: при понижении температуры наблюдается рост, а затем падение теплоемкости. Характерно, что для составов $0.4 \leq x(\text{Ni}) \leq 0.55$, имеющих наибольшую склонность к аморфизации (высокие температуры кристаллизации стеклообразных сплавов) [4], T_L находится на возрастающей ветви кривой $C_p(L) = f(T)$. Это, как отмечалось выше, создает оптимальные термодинамические и кинетические стимулы аморфизации. Для составов, лежащих вне области аморфизации при T_L , наблюдается уменьшение $C_p(L)$. Поэтому они кристаллизуются уже при небольших переохлаждениях. Выполненный численный анализ показал, что вид температурной зависимости $C_p(L)$ в определяющей степени зависит от энтропии образования ассоциатов.

Таким образом, впервые достоверно установлено, что область аморфизации расплава Ni–La совпадает с интервалом составов преобладания

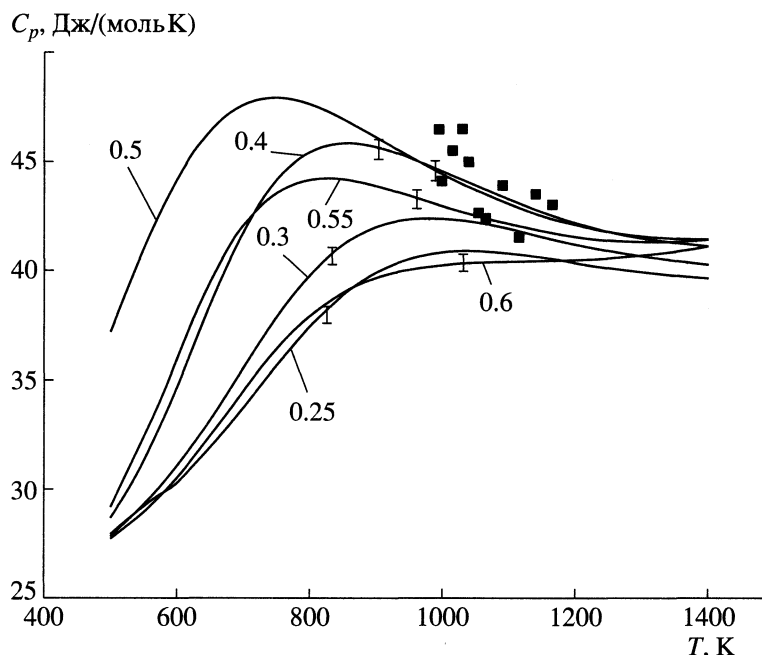


Рис. 8. Температурные зависимости теплоемкости жидких и переохлажденных жидких сплавов Ni–La. Отрезками на кривых показана температура ликвидуса [5], точки – результаты калориметрического определения теплоемкости эквивалентного жидкого сплава Ni–La [15].

ассоциативных группировок с большой отрицательной энтропией образования (рис. 7). Именно энтропийный терм реакций ассоциации в определяющей степени контролирует термодинамические и кинетические стимулы аморфизации и должен стать основой для создания количественных показателей склонности жидких металлических сплавов к стеклообразованию и поиска новых составов, обладающих высокой предрасположенностью к переходу в аморфное состояние.

Настоящая работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05–02–17573, 02–02–16715).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Quasicrystals: an introduction to structure, physical properties, and applications. Ed. by J.-B. Suck, M. Schreiber, P. Haussler. Springer series in materials science. Berlin-Heidelberg–N.Y.: Springer-Verlag, 2002. V. 50. 561 p.
2. Zaitsev A.I., Zaitseva N.E. et al. // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2005. V. 26. № 3. P. 240.
3. Lu Z.P., Liu C.T. // Acta Mater. 2002. V. 50. P. 3501.
4. Inoue A., Zhang T., Masumoto T. // Mater. Trans. JIM. 1989. V. 30. № 12. P. 965.
5. Dischinger J., Schaller H.-J. // J. Alloys and Compounds. 2000. V. 312. P. 201.
6. Резухина Т.Н., Куцев С.В. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 56. № 1. С. 7.
7. Watanabe S., Kleppa O.J. // J. Chem. Thermodynamics. 1983. V. 15. P.633.
8. Chatillon-Colinet C., Diaz H., Mathieu J.C. et al. // Ann. Chim. (Paris) 1979. V. 4. № 8. P. 657.
9. Colinet C., Pasturel A. // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 94. № 1–3. P. 66.
10. Pasturel A., Liautaud F., Colinet C. et al. // J. Less Common Metals. 1984. V.96, P. 93.
11. Colinet C., Pasturel A., Percheron-Guegan A., Achard J.C. // J. Less Common Metals. 1987. V. 134. P. 109.
12. Семенов К.Н., Сиротина Р.А., Савченкова А.П. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 1. С. 2373.
13. Hubbard W.N., Rawlins P.L., Connick P.A. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 1983. V. 15. P. 785.
14. Шилов А.Л. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1384.
15. Feufel H., Schuller F., Schmid J., Sommer F. // J. Alloys Comp. 1997. V. 257. P. 234.
16. Зайцев А.И., Зайцева Н.Е., Мальцев В.В. и др. // Докл. АН. 2004. Т. 395. № 1. С. 69.
17. Zaitsev A.I., Zaitseva N.E., Shakhpazov E.Kh., Kodentsov A.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 24. P. 6047.
18. Зайцев А.И., Зайцева Н.Е. // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 2. С. 225.
19. Гурвич Л.В. // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.

20. *Dinsdale A.T.* // CALPHAD. 1991. V. 15. № 4. P. 317.
21. *Zaitsev A.I., Shelkova N.E., Alexeeva Yu.P. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. № 19. P. 4185.
22. *Zaitsev A.I., Mogutnov B.M.* // High Temp. Mater. Sci. 1995. V. 34. № 1–3. P. 155.
23. *Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А.* Термодинамика сплавов железа. М.: Металлургия, 1984. 208 с.
24. *Кауфман Л., Бернштейн Х.* Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972. 326 с.
25. *Vogel V.R.* // Z. Metallkunde. 1947. B. 38. S. 97.
26. *Buschow K.H.J., Mal H.H.V.* // J. Less-Common Metals. 1972. V. 29. P. 203.
27. *Zhang D., Tang J., Gschneidner K.A., Jr.* // Ibid.: 1991. V. 169. P. 45.
28. *Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф., Свечников В.Н.* // Докл. АН УССР. Сер. А. 1982. № 1. С. 83.
29. *Qi B.G., Li Z., Itagaki K., Yazawa A.* // Materials Transactions. JIM. 1989. V. 30. № 8. P. 583.
30. *Okamoto H.* // J. Phase Equilib. 1991. V. 12. № 5. P. 615.
31. *Du Z., Wang D., Zhang W.* // J. Alloys and Compounds. 1998. V. 264. P. 209.
32. *Liu L., Jin Z.* // Z. Metallkunde. 2000. B. 91. S. 739.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.369+546.532+546.732

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУБЛИМАЦИИ ТРИХЛОРИДА ХРОМА

© 2006 г. В. А. Титов*, Е. Е. Гринберг**

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

**ФГУП "Научно-исследовательский институт особо чистых химических веществ и реактивов" (ИРЕА), Москва

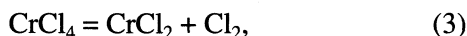
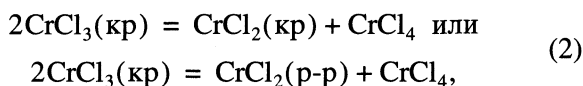
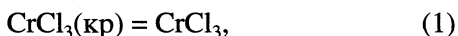
E-mail: tv@che.nsk.su

Поступила в редакцию 24.05.2005 г.

Статическим методом измерения давления пара экспериментально изучена сублимация стехиометрического трихлорида хрома. Установлено, что основной реакцией является $\text{CrCl}_3(\text{кр}) = \text{CrCl}_3(\text{г})$. Рассчитаны энтальпия и энтропия процесса. Проведены эксперименты по сублимации в присутствии избытка хлора. Оценены изменения термодинамических свойств для реакции $2\text{CrCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2 = 2\text{CrCl}_4(\text{г})$.

Трихлорид хрома давно и успешно применяется в качестве реагента в неорганическом и элементо-органическом синтезах, его используют также для получения хромовых покрытий. Практика постановки процессов показывает, что для получения приемлемых результатов существенное значение имеет чистота препарата. Ввиду того, что в реально доступных для проведения процесса ректификации температурах CrCl_3 в жидкой фазе не существует, для определения оптимальных условий сублимационной очистки необходимо знание состава и температурной зависимости давления его паров.

Процессам парообразования трихлорида хрома при его нагревании посвящено огромное количество работ [1–13], и, тем не менее, до сих пор нет полной ясности в том, каковы давление, молекулярный состав пара и фазовый состав вещества при сублимации. Кроме того, неизвестно, какие конденсированные фазы сосуществуют при сублимации. Такую ситуацию связывают с возможностью одновременного протекания при температурах 900–1500 К нескольких процессов:



Экспериментальные исследования относят температуру плавления дихлорида к интервалу $t_{\text{пл}}(\text{CrCl}_2(\text{кр})) = 1069\text{--}1096^\circ\text{C}$, в Термоцентре РФ [14] она принята равной 1097 К, но по данным [15] она выше 1423 К. Таким образом, при нагревании

стехиометрического CrCl_3 должно реализоваться моновариантное равновесие, а введение в систему дополнительного количества хлора приводит к дивариантному равновесию, но возникает дополнительное уравнение материального баланса вследствие того, что величина избытка хлора известна. Отмеченные обстоятельства позволяют изучать систему статическим методом измерения давления пара.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использованы промышленные образцы, полученные и очищенные различными методами. Образец 1 получен хлорированием смеси оксида хрома с углеродом. Образец 2 был синтезирован путем взаимодействия между оксидом хрома и осушенным четыреххлористым углеродом в значительном избытке последнего при температуре ~1300 К. Осажденный в холодной зоне кварцевого реактора продукт не подвергался дальнейшей очистке. Образец 3 получен по аналогичной реакции и подвергнут сублимационной очистке в потоке хлора. Образец 4 получен аналогично образцу 2 и очищен гидротермическим методом при температуре 360–365 К. Проведенный анализ показал содержание в образцах основного вещества (по иодометрическому титрованию): 1 – 94, 2 – 95, 3 – 97, 4 – 96 мас. %; легколетучих углеводородов, в основном, гексахлорбензола: 1 – 1.5, 2 – 3, 3 – <0.5, 4 – ~1.2 мас. %; труднолетучих соединений: 1 – 3.5, 2 – 3, 3 – 2.5, 4 – <2 мас. % Содержание других элементов по результатам атомно-эмиссионного анализа во всех образцах: Ni (0.15–0.19 мас. %); железа (0.02–

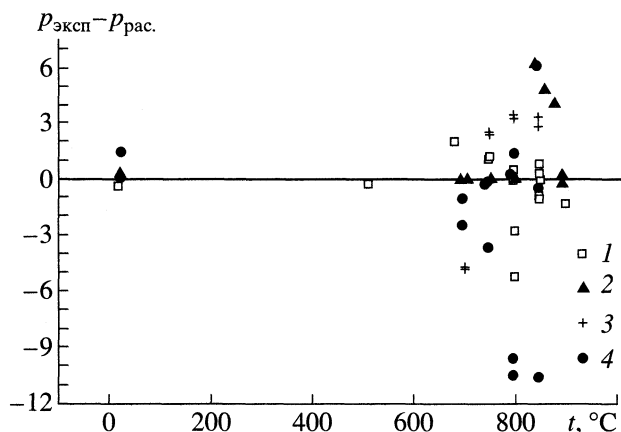


Рис. 1. Отклонения рассчитанных давлений (Торр) от экспериментальных для образцов 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4).

0.09 мас. %); кремния (0.01–0.02 мас. %); Ag, Be, Mn, In, Cd, Ga, Cu, Co, Bi, Pb, Tl, Mo, Au, Ge, Sn, Ti, Al, Mg, Zn, Pt, Ba, As и Te – ниже уровня обнаружения.

Измерения проводили с помощью модифицированного варианта кварцевого нуля манометра типа Новикова–Суворова [16, 17]. После помещения образца в рабочую камеру его в течение 20 ч подвергали тренировке в динамическом вакууме при 773–823 К. Затем прибор герметизировали, проводили измерения, при возможности удаляли выделившийся газ и повторяли опыты. Несмотря на такую методику во всех случаях наблюдалось появление балластного давления, вследствие выделения постороннего газа: образец 1 – 38 Торр при 850°C – (опыт 1), 4 Торр при 850°C – (опыт 2); образец № 2 – 60 Торр при 850°C – (опыт 1), 2 Торр при 750°C – (опыт 2); образец № 3 – 330 Торр при 850°C; образец № 4 – 65 Торр при 850°C – (опыт 1), 21 Торр при 850°C – (опыт 2), 0 Торр (опыт 3). Сами по себе эти характеристики не несут информации об образцах: многократным удалением балластного давления его величину, конечно, можно существенно уменьшить, к тому же это давление напрямую связано с отношением исследуемой навески к объему рабочей камеры, а эти характеристики, естественно, варьировались.

Таким образом, приведенные выше значения иллюстрируют только условия проведения конкретных опытов и позволяют оценить величины поправок, вводимых при обработке наблюдений. В опытах использовалась методика “температурных площадок” [17], температуры наблюдений достигались и нагревом, и охлаждением печи. Равновесие устанавливалось в течение 10–15 мин. Учитывая малый объем рабочей камеры, наблюдаемые градиенты температур по длине печи, данные калибровки установки, работающей в режиме аргонового газового термометра, погреш-

ность измерения температуры не превышала 3 К. Давление измеряли с помощью ртутного манометра и катетометра: погрешность не более 0.2 Торр. В экспериментах с добавочным хлором использовался образец 4 после последнего опыта, таким образом, балластного давления здесь не было. Избыточный предварительно осушенный хлор вводили в рабочую камеру без контакта с атмосферой, используя замкнутую разбиваемую ампулу.

Поведение балластного газа при более низких температурах позволило считать этот газ идеальным и проводить обработку результатов измерений давлений над CrCl_3 по уравнениям: $p/p_{\text{ст}} = \exp(-\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R) + c_i RT/p_{\text{ст}}$, $c_i \neq c_i(T)$ – для каждого i -того опыта. Значения ΔH° , ΔS° и c_i подбирались минимизацией целевой функции [18]:

$$\Psi = \sum_j (p_j - p_{\text{э}j})^2 / w_j,$$

где $w_j = (\Delta p_{\text{э}})^2 + (dp/dT)^2 (\Delta T_{\text{э}j})^2$.

Давление насыщенных паров определяли по разности $p/p_{\text{ст}} - c_i RT/p_{\text{ст}}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получено: $\ln P(\text{атм}) = 24.3 - 29500/T \pm 2S$, где $S^2 = 28500/T^2 - 50.2/T + 0.022$ для $573 < T < 1185$ К;

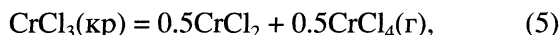
$$\Delta H^\circ(1135.5) = 240.9 \pm 4.0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S^\circ(1141.0) = 198.4 \pm 3.6 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Величины уклонений между расчетными и экспериментально измеренными давлениями представлены на рис. 1. С учетом температурной зависимости давлений они хорошо согласуются с оценками погрешностей экспериментов. Распределение уклонений свидетельствует об отсутствии серьезных систематических погрешностей при вариации образцов. Температуры отнесения энтальпии и энтропии определены по рекомендациям [19].

Рис. 2 дает сравнение полученных результатов с литературными данными, экспериментальные наблюдения [3] обработаны с учетом возможного появления “балластного” давления. Согласование следует признать удовлетворительным, учитывая, что отличие данных [7] уже знакомо нам по исследованию InI [20] и GeI_2 [21]. Здесь отклонения примерно такой же величины и связаны, на наш взгляд, с особенностями методики [7]: температура сублимации определяется наиболее холодным участком рабочей камеры прибора, кроме того, проведение измерений при непрерывном нагреве может привести к ситуации, в которой равновесие не успевает установиться.

Полученные величины термодинамических характеристик сублимации уместно сравнить с данными по реакциям (1)–(4). Вычисленное по III закону изменение энтропии в реакции (1) – $\Delta_1 S^\circ(1141.0) = 197.6$ Дж/(моль К). Для альтернативной реакции (линейной комбинации реакций (1), (3), (4))



$\Delta_5 S^\circ(1141.0) = 177.7$ Дж/(моль К). Давление CrCl_2 здесь значительно выше давления насыщенного пара, что должно привести к развитию реакций (2) и еще большему, в сравнение с наблюдаемым, понижению энтропии сублимации. Таким образом, с хорошей точностью давлениями Cl_2 и CrCl_2 в обсуждаемых экспериментах можно пренебречь и принять реакцию (1) как единственную при сублимации трихлорида хрома. В пользу этого вывода свидетельствует и тот факт, что ни один из исследователей процесса не отмечал появления в экспериментах жидкой фазы. Температурные зависимости давления на рис. 2 не имеют особенностей во всем интервале измерений. Учитывая вышесказанное, характеристики сублимации CrCl_3 при стандартной температуре могут быть вычислены, так как изменение теплоемкости по реакции (1) известно [14, 22]. Получено по II закону:

$$\Delta_1 H^\circ(298.15) = 259.4 \pm 4.1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_1 S^\circ(298.15) = 224.2 \pm 3.7 \text{ Дж/(моль К)};$$

по III закону:

$$\Delta_1 H^\circ(298.15) = 259.2 \pm 2.8 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{при } \Delta_1 S^\circ(298.15) = 224.0 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Эксперименты с избытком хлора обработаны с учетом реакций (1) и (4), что дает два уравнения, связывающие парциальные давления CrCl_3 , CrCl_4 и Cl_2 :

$\ln p_{\text{CrCl}_3} = -\Delta_1 H^\circ/RT + \Delta_1 S^\circ/R, 2\ln p_{\text{CrCl}_4} - 2\ln p_{\text{CrCl}_3} - \ln p_{\text{Cl}_2} = -\Delta_4 H^\circ/RT + \Delta_4 S^\circ/R$. Третье уравнение (материального баланса): $p_{\text{Cl}_2}^{\text{изб}} = p_{\text{Cl}_2} + 2p_{\text{CrCl}_4}$. Общее давление здесь вычисляется как $p = p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{CrCl}_4} + p_{\text{CrCl}_3}$. Характеристики реакции (1) известны, теплоемкости также, аргументами при минимизации целевой функции считаются $\Delta_4 H^\circ(298.15)$ и $\Delta_4 S^\circ(298.15)$. Получено: $\Delta_4 H^\circ(298.15) = -207 \pm 11$ кДж/моль, $\Delta_4 S^\circ(298.15) = -174 \pm 10$ Дж/(моль К). Изменение энтропии, рассчитанное по III закону, $\Delta_4 S^\circ(298.15) = -173$ Дж/(моль К), хорошо согласу-

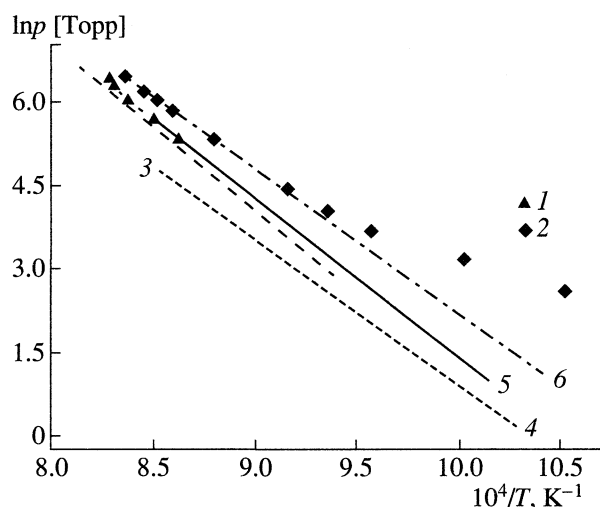


Рис. 2. Давление сублимации трихлорида хрома по данным различных авторов: [1] – 1, [3] – 2, [5] – 3, [7] – 4; 5 – данные настоящей работы, 6 – исправленные данные [3].

ется с найденным. Таким образом, получено еще одно подтверждение адекватности предложенной модели процесса сублимации. Прикладной вывод – при очистке безводного трихлорида хрома можно исключить дорогостоящую процедуру перегонки продукта с обезвоженным хлором.

Авторы благодарят А.В. Исакова за неоценимую помощь в работе с кварцевым стеклом, Л.М. Румянцеву – за помощь в проведении измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ephraim F. // Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1917. V. 50. P. 1088.
2. Jellinek K., Koop R. // Z. Physik. Chem. (Leipzig), 1929. B. 145. S. 309.
3. Doerner H.A. // Tech. Papers Bur. Mines. 1937. V. 577. P. 51.
4. Wagner C., Stein V. // Z. Physik. Chem. Abt. A. 1943. B. 192. S. 129.
5. Галицкий Н.В., Гуськов В.М. // Изв. вузов. Цветн. мет., 1965. V. 4. P. 75.
6. Новиков Г.И., Галицкий Н.В. // Журн. неорган. химии. 1965. V. 10. P. 57.
7. Oppermann H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1968. B. 359. S. 51.
8. Matsuzaki K., Morita H., Sacki Y. // Kogyo Kagaku Zasshi. 1971. V. 74. P. 1592.
9. Ковба В.М. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 10. С. 2689.
10. Olgen J.S., Wyatt R.S. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. V. 4. P. 859.
11. Plies V. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1988. B. 556. S. 120.
12. Рыков А.Н., Корнев Ю.М. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 3183.

13. *Konings R.J.M.* // High Temperature and Materials Science. 1996. V. 105. P. 113.
14. <http://thermo.hotbox.ru/thermocenter.htm>.
15. *Kubashewski O., Evans E.L.L.* Metallurgische Thermochemie / Ed by Wolfgang Knaul. Berlin: VEB VERLAG TECHNIC, 1959.
16. *Новиков Г.И., Суворов А.В.* // Завод. лаб. 1959. № 6. С. 750.
17. *Титов В.А., Чусова Т.П., Коковин Г.А.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. V. 14. С. 3.
18. *Титов В.А., Коковин Г.А.* // Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 98.
19. *Корнилов А.Н., Видавский Л.М.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 2224.
20. *Чусова Т.П., Стенин Ю.Г., Титов В.А. и др.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. Т. 6. С. 62.
21. *Zelenina L.N., Titov V.A., Chusova T.P. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 2003. V. 35. P. 1601.
22. Data Bases for Properties of Electronic Materials // CODATA Bulletin Abstracts, #68, August 1988, P. 9.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

© 2006 г. А. Г. Богачёв*, М. В. Коробов*, В. М. Сенявин*, А. В. Маркин**,
В. А. Давыдов***, А. В. Рахманина***

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

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

***Российская академия наук, Институт высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина,
Московская область, Троицк

E-mail: bogachev@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 05.07.2005 г.

По экспериментальным и литературным данным рассчитаны энергии Гиббса полимеризованных фаз C_{60} и построена равновесная фазовая T - p -диаграмма фуллерена C_{60} при температурах 0–1000 К и давлениях 0–8 ГПа. На диаграмме выявлены области устойчивости орторомбической, тетрагональной, ромбоэдрической полимеризованных фаз C_{60} , примитивной кубической (ПК) и границентрированной кубической (ГЦК) фаз не полимеризованного C_{60} ; при 298 К и 1 бар и в прилегающей области равновесна орторомбическая фаза (линейный полимер). Установлено, что наблюдавшаяся в эксперименте линия равновесия (ГЦК C_{60} – орторомбическая фаза) хорошо описывается фазовой диаграммой. Показано, что оптимальные температуры и давления синтеза полимеризованных фаз определяются кинетическими, а не термодинамическими параметрами.

При давлениях 1–8 ГПа и температурах 400–1173 К фуллерен C_{60} образует полимеры за счет сшивания связей (2 + 2) на соседних шарах фуллеренов [1, 2], при этом практически не происходит разрушения фуллеренового каркаса C_{60} . При помощи ИК- и КР-спектроскопии [3], рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа [4, 5] были охарактеризованы три полимеризованных фазы: орторомбическая (О-фаза), ромбоэдрическая (Р-фаза), тетрагональная (Т-фаза); О-фаза состоит из линейных цепочек, а Р- и Т-фазы – из плоскостей химически связанных сфер C_{60} . Также наблюдалось образование “димерного состояния” фуллерена C_{60} (Ds) [6], которое может быть названо термодинамической фазой лишь условно. Работ, посвященных построению равновесных фазовых диаграмм C_{60} при высоких давлениях и температурах нет. Проводился лишь частичный анализ стабильности полимеров при комнатной температуре [7]. Возможные соотношения энергии Гиббса полимеризованных фаз и неполимеризованной фазы C_{60} , имеющей ГЦК-структуру (ГЦК C_{60}) обсуждались в работе [8]. В нескольких работах приводятся T - p -плоскости, на которые наносили температуры и давления успешного синтеза полимеризованных фаз фуллерена. Подобные диаграммы получили название T - p -карт C_{60} [3, 9].

В настоящей работе на основании полученных и имеющихся в литературе экспериментальных

данных построена равновесная фазовая диаграмма C_{60} с учетом полимеризованных фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризованные фазы фуллерена получали из образцов ГЦК C_{60} на установке высокого давления по способу, описанному в [10]. Синтез Т-фазы проводили по измененной методике при давлении 2.8 (2.2) ГПа и температуре 898 (873) К в течение 1000 с. В скобках приводятся параметры синтеза из [3] (см. табл. 1). Синтезированные образцы анализировали методом ИК-спектроскопии на спектрометре Bruker Tensor 27. По методике [3] в образцах определяли содержание О-, Р-, Т- фаз, ГЦК C_{60} , димерного состояния Ds и примесей коротких линейных олигомеров.

Теплоемкость образцов полимеризованных фаз фуллерена C_{60} измеряли на установке БКТ-3, кото-

Таблица 1. Условия получения фаз высокого давления (τ – время выдержки)

Фаза	p , ГПа	T , К	$\tau \times 10^{-3}$, с
Ромбоэдрическая	6.0	873	2
Орторомбическая	1.5	573	20
Тетрагональная	2.8	898	20
Димерная	1.5	423	1

Таблица 2. Разности энтропий и энтальпий “полимерная фаза–ГЦК C₆₀” при 298 K

Фаза	$-\Delta S_{298}^{\circ}$, Дж/(моль К)	$-\Delta H_{298}^{\circ} \pm \sigma$, кДж/моль
O	87 ± 1.5	20.1 ± 1.6 (0.6)
T	106 ± 1	17.7 ± 2.6 (1.7)
R	114 ± 1.5	10.3 ± 0.5 (0.5)
Ds	48 ± 2	7 ± 4 (4)
ПК C ₆₀	28.8 ± 2.0	7.46 [18]

Примечание. Величина $\Delta H_{298}^{\circ} = -\Delta H_{\text{деп}}$. Приводится полная погрешность, в скобках – ошибка воспроизводимости.

рая работает в температурном интервале 5–340 K как адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом. Энтальпии деполимеризации фаз определяли на дифференциальных сканирующих калориметрах (ДСК) Mettler TA-30 и DSC Mettler 822e при скоростях нагрева от 5 до 80 K/мин в интервале температур 273–873 K. Исследовали до 20 образцов каждой из фаз. Эндотермические пики наблюдали в области температур 440–630 K. Они были отнесены к деполимеризации исходных полимеризованных фаз. Методом ИК-спектроскопии было доказано, что конечным продуктом деполимеризации O-, R- T- фаз и Ds является фаза ГЦК C₆₀. В работе [11] было показано, что процессы деполимеризации фаз C₆₀, наблюдающиеся в экспериментах ДСК, не относятся к фазовым переходам первого рода, а соответствуют превращениям термодинамически неравновесных фаз в равновесное состояние ГЦК C₆₀.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпии деполимеризации ($\Delta H_{\text{деп}}$) O-, R-, T- фаз и Ds-состояния, определенные методом ДСК, приведены в табл. 2. Ошибка воспроизводимости для O-, R-, T-фаз составляет менее 1 кДж/моль C₆₀. По данным ИК-спектрального анализа образцы R-фазы не содержат примесей других полимерных фаз и ГЦК C₆₀. Образцы T-фазы могли содержать до 10% R-фазы, образцы O-фазы – до 10% низших линейных олигомеров. Погрешность в определении энтальпии деполимеризации R-фазы является ошибкой воспроизводимости. В случае T- и O-фаз погрешность учитывает влияние примесей на величину энтальпии деполимеризации, при этом примеси могли приводить только к занижению энтальпии. Образцы Ds-состояния содержали до 20% примеси ГЦК C₆₀ и линейных олигомеров [6]. В отличие от O-, R-, T-фаз данные для Ds-состояния характеризуются высокой ошибкой воспроизводимости. В связи с этим их следует рассматривать как оценочные.

Теплоемкость T-фазы в интервале температур 5–340 K. Зависимость теплоемкости от температуры получена для образца T-фазы, содержащего менее 10% R-фазы. Интегрирование теплоемкости приводит к величине $S = 320.8$ Дж/(К моль).

Построение фазовой диаграммы. Используем выражение для энергии Гиббса i -й полимеризованной фазы:

$$d\Delta G^i(T, p) = -\Delta S^i(T, p)dT + \Delta V^i(T, p)dp, \quad (1)$$

где ΔS^i , ΔV^i , $\Delta G^i(T, p)$ – соответственно разности энтропий, объемов и энергий Гиббса полимеризованной i -й фазы и фазы ГЦК C₆₀. Выражение (1) преобразуется:

$$\Delta G^i(T, p) = \Delta G^i(T_0, p_0) - \int_{T_0}^T \left(\int_0^T \frac{\Delta C_p^i(\tau)}{\tau} d\tau \right) dT + \int_{p_0}^p \Delta V^i(T, p) dp, \quad (2)$$

и после подстановки зависимости объема от давления

$$\Delta V^i(T, p) = \Delta V^i(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial \Delta V^i}{\partial T} \right)_p dT + \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial \Delta V^i}{\partial p} \right)_T dp, \quad (3)$$

получаем общую формулу

$$\Delta G^i(T, p) = \Delta H_0^i - T_0 \Delta S_0^i - \int_{T_0}^T \left(\int_0^T \frac{\Delta C_p^i(\tau)}{\tau} d\tau \right) dT + \int_{p_0}^p \left(\Delta V^i(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial \Delta V^i}{\partial T} \right)_p dT + \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial \Delta V^i}{\partial p} \right)_T dp \right) dp, \quad (4)$$

где ΔH_0^i , ΔC_p^i – соответственно разности энтальпий и теплоемкостей полимеризованной фазы и фазы ГЦК C₆₀, $T_0 = 298$ K, $p_0 = 1$ бар.

При расчете по уравнению (4) принимали, что производные

$$\alpha^i = (\partial V^i / \partial T)_p = \text{const}, \quad (5)$$

$$\beta^i = (\partial V^i / \partial p)_T = \text{const} \quad (6)$$

не зависят от давления и температуры для всех полимеризованных фаз и ГЦК C₆₀, и общая фор-

мула (4) при $p \gg p_0 = 10^5$ Па преобразуется к простому виду:

$$\Delta G^i(T, p) = \Delta H_0^i - T_0 \int_0^{T_0} \frac{\Delta C_p^i(\tau)}{\tau} d\tau - \int_{T_0}^T \left(\int_0^T \frac{\Delta C_p^i(\tau)}{\tau} d\tau \right) dT + \Delta V^i p + \Delta \alpha^i p(T - T_0) + \frac{\Delta \beta^i}{2} p^2. \quad (7)$$

При ~300 К теплоемкости всех полимеризованных фаз практически сравниваются с тепло-

емкостью ГЦК C₆₀, и при $T > T_0 = 298$ К можно считать $\Delta C_p(T) = 0$, тогда

$$\Delta G^i(T, p) = \Delta H_0^i - T \Delta S_0^i + \Delta V^i p + \Delta \alpha^i p(T - T_0) + \frac{\Delta \beta^i}{2} p^2. \quad (8)$$

Уравнение (8) позволяет при заданных температуре и давлении определить фазу с минимальной энергией Гиббса. При равенстве энергий Гиббса $\Delta G^i(T, p) = \Delta G^j(T, p)$ для i -й и j -й фаз можно получить явное выражение для линии раздела двух фаз на p - T -диаграмме:

$$T = \frac{(\Delta H^i - \Delta H^j) + (\Delta V^i - \Delta V^j)p - (\Delta \alpha^i - \Delta \alpha^j)T_0 p + (\Delta \beta^i - \Delta \beta^j)p^2/2}{((\Delta S^i - \Delta S^j) - (\Delta \alpha^i - \Delta \alpha^j)p)}. \quad (9)$$

В простейшем случае, когда $\Delta \alpha^i = \Delta \alpha^j$, $\Delta \beta^i = \Delta \beta^j$, получаем

$$T = \frac{(\Delta H_0^i - \Delta H_0^j) + (\Delta V^i - \Delta V^j)p}{(\Delta S_0^i - \Delta S_0^j)}. \quad (10)$$

Данные, необходимые для расчетов по уравнениям (9) и (10), собраны в табл. 2 и 3. Для расчета ΔS_0^i и ΔS_0^j использовали зависимости теплоемкостей от температуры для О-, R- фаз, ГЦК C₆₀ и Ds-состояния из [7, 12] и для Т-фазы – из настоящей работы. Поскольку принимали, что $\Delta C_p^i = 0$ при $T > T_0$ для всех фаз, в качестве ΔH_0^i , ΔH_0^j брали энтальпии деполимеризации $\Delta H_{\text{деп}}$ со знаком минус, измеренные в ДСК-эксперименте (см. табл. 2). В табл. 2 энтальпии деполимеризации приводятся с полной погрешностью, которая учитывает, помимо ошибки воспроизводимости, погрешности, связанные с примесями других полимеризованных фаз в образцах. Эта систематическая погрешность для О- и Т-фаз ведет к занижению их термодинамической стабильности. Можно предположить, что величины $\Delta H = \Delta H_{298}^\circ + \sigma$ более точно передают свойства полимеризованных О- и Т-фаз.

В литературе приведены значения модуля объемного сжатия $B_T = -V(\partial p/\partial V)_T$ для полимеризованных фаз и ГЦК C₆₀. Для их определения использовали данные РФА, нейтронного рассеяния, измерения скорости распространения звука в образцах и т.д. В частности для ГЦК C₆₀ имеется много измеренных значений B_T [13], причем они лежат в пределах 8–16 ГПа. Для полимеризованных фаз фуллерена C₆₀ экспериментальных значений B_T заметно меньше. В работе [14] содержатся данные для О- и Т-фаз (соответственно 33 и 45 ГПа). В [15] при помощи ультразвуковой методики получены B_T для О- и R-фаз (соответ-

ственно 23.8 и 55 ГПа). В работе [9] приводятся экспериментальные данные по зависимости объемов от давления для Т-фазы и фазы ГЦК C₆₀, а в работе [16] – для Т- и R-фаз. Было отмечено что величина B_T зависит от метода измерения (ультразвуковой метод, например, дает завышенные значения модуля объемного сжатия), а также от агрегатного состояния проводящей давление среды (газа, жидкости, твердого тела). Поэтому при выборе нужных для расчетов разностей $\Delta \beta^i$ использовали данные, полученные одним и тем же методом для обеих фаз.

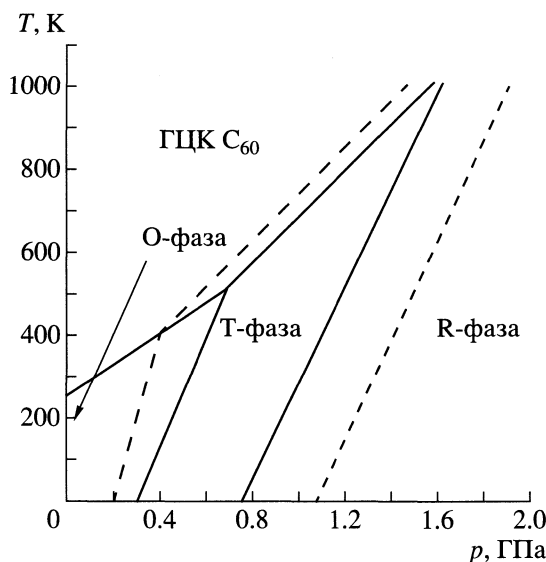
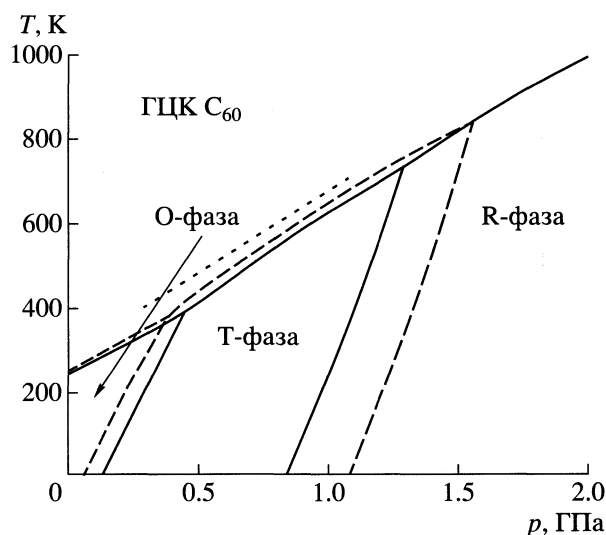
На основании данных дилатометрии [14] рассчитаны значения $\Delta \alpha$ и $\Delta \beta$ (см. табл. 3).

На рис. 1, 2 приводятся два варианта T - p -диаграммы C₆₀. Диаграмма на рис. 1 построена с использованием уравнения (10) в простейшем предположении $\Delta \alpha^i = \Delta \alpha^j$, $\Delta \beta^i = \Delta \beta^j$, диаграмма на рис. 2 – результат использования уравнений вида (9) с параметрами из табл. 2 и 3. Пунктирной линией нанесена фазовая диаграмма, построенная со значениями $\Delta H = \Delta H_{298}^\circ + \sigma$ из табл. 2. Точками показана

Таблица 3. Параметры для построения фазовой диаграммы

Фазы	$-\Delta V \times 10^6$, м ³ /моль	$\Delta \beta \times 10^{14}$, м ³ /(моль Па)	$-\Delta \alpha \times 10^9$, м ³ /(моль К)
О-фаза–ГЦК C ₆₀	33 ± 4 [3]	1.43 [14]	2.2 [14]
Т-фаза–ГЦК C ₆₀	56 ± 1 [3]	1.75 [14]	2.8 [14]
R-фаза–ГЦК C ₆₀	66 ± 2 [3]	1.75 [14]	4.4 (оценка)
Ds–ГЦК C ₆₀	21 [6]	–	–
ПК C ₆₀ –ГЦК C ₆₀	5 ± 1 [13]	–	–

Обозначения: $\Delta \beta = (\partial \Delta V / \partial p)_T$, $\Delta \alpha = (\partial \Delta V / \partial T)_p$.

Рис. 1. Фазовая T - p -диаграмма.Рис. 2. Фазовая T - p -диаграмма. Пунктиром даны линии равновесия, рассчитанные с энтальпиями $\Delta H = \Delta H_{298}^\circ + \sigma$ из табл. 2. Точками нанесена линия обратимого фазового перехода из [17].

линия обратимой полимеризации C_{60} , экспериментально наблюдавшаяся в работе [17].

На рассчитанной фазовой диаграмме присутствуют области устойчивости орторомбической, тетрагональной, ромбоэдрической полимеризованных фаз, ПК и ГЦК C_{60} . Не существует областей температуры и давления, где минимальную энергию Гиббса имела бы фаза Ds. При $T = 298$ К и $p = 1$ бар и в прилегающей области равновесной является О-фаза (линейный полимер). В работе [17] наблюдалось двухфазное равновесие ГЦК C_{60} – полимеризованная фаза, линия которого нанесена на рис. 2. Видно, что эта линия близка к линии равновесия ГЦК C_{60} – Т-фаза. Вместе с тем, близко находится и линия метастабильного равновесия ГЦК C_{60} – О-фаза, которое, по мнению авторов, и наблюдалось в эксперименте.

Таким образом, двухфазное равновесие C_{60} – полимеризованная фаза возможно. Из анализа литературных данных можно предположить, что кинетически возможны только процессы образования полимеризованных фаз из ГЦК C_{60} , в то время как взаимные превращения полимеризованных фаз и равновесия с участием двух полимеризованных фаз не наблюдаются. Для синтеза определяющими, вероятно, являются линии равновесий (стабильных и метастабильных) ГЦК C_{60} – полимеризованные фазы. На диаграмме ГЦК C_{60} граничит с О- и Т-фазами. Сравнительная устойчивость полимеризованных фаз – такая же, как и на диаграммах-картах [3, 9]. При этом теоретическая фазовая диаграмма по сравнению с диаграммой-картой смещена в область более низких давлений и температур. В частности, орторомбическая фаза синтезируется в области, где термодинамиче-

ски стабильна Т-фаза, а Т-фаза синтезируется в области стабильности R-фазы. Таким образом, успешный синтез полимеризованных фаз из ГЦК C_{60} определяется кинетическими параметрами, но не противоречит и законам термодинамики: синтез сопровождается понижением энергии Гиббса, однако, как правило не доходит до фаз с минимальной энергией Гиббса при данных температуре и давлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32179).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iwasa Y., Arima T., Fleming R. et al. // Sci. 1994. V. 264. № 5165. P. 1570.
2. Núñez-Regueiro M., Marques L., Hodeau J.-L. et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 2. P. 278.
3. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 18. P. 11936.
4. Chen X., Yamanaka S., Sako K. et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 356. P. 291.
5. Narymbetov B., Agafonov V., Davydov V. et al. // Ibid. 2003. V. 367. P. 157.
6. Moret R., Launois P., Wagberg, T. et al. // J. Eur. Phys. B. 2004. V. 37. P. 25.
7. Markin A.V., Lebedev B.V., Smirnova N.N. et al. // Thermochim. Acta. 2004. V. 421. P. 73.

8. *Inaba A., Matsuo T., Fransson A. et al.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 24. P. 12226.
9. *Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Popova S.V., et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 18. P. 11465.
10. *Давыдов В.А., Каишеварова Л.С., Рахманина А.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 63. № 10. С. 778.
11. *Korobov M.V., Senyavin V.M., Bogachev A.G., et al.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 381. P. 410.
12. *Markin A.V., Smirnova N.N., Lebedev B.V., et al.* // Thermochim. Acta. 2004. V. 411. P. 101.
13. *Sundqvist B.* // Adv. Phys. 1999. V. 48. № 1. P. 1.
14. *Nagel P., Pasler V., Lebedkin S. et al.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 24. P. 16920.
15. *Soifer Y.M., Kobelev N.P., Levin V.M.* // J. Alloys and Compounds. 2000. V. 310. P. 292.
16. *Kawasaki S., Yao A., Matsuoka Y. et al.* // Solid. State Comm. 2003. V. 125. P. 637.
17. *Bashkin I. O., Rashchupkin V. I., Gurov A. F., et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 7491.
18. *Lebedev B.V., Tsvetkova L.Y., Zhogova K.B.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 229. P. 127.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА ПРАЗЕОДИМА (3+) В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2006 г. Ю. В. Горюшкина, А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова

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

E-mail: goryuv@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 07.07.2005 г.

В герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой при 298.15 К измерены энтальпии реакции металлического празеодима с 1.07 н. HCl и энтальпии растворения трихлорида празеодима в 1.07 н. HCl и воде. По полученным данным рассчитана энтальпия образования иона празеодима в состоянии бесконечно разбавленного водного раствора: $\Delta_f H_{298.15}^\circ \text{Pr}^{3+}(\text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}) = -687.8 \pm 1.7$ кДж/моль.

Настоящая работа посвящена определению энтальпии образования иона празеодима (3+) в бесконечно разбавленном водном растворе. Указанная величина является ключевой в термохимии соединений празеодима и позволяет надежно рассчитывать стандартные энтальпии образования ионных соединений, содержащих этот редкоземельный элемент [1]. Данные по термохимическим свойствам соединений празеодима, в свою очередь, необходимы для расчета стандартных энтальпий образования новых функциональных материалов, синтезированных на их основе.

Энтальпии образования ионов металлов могут быть рассчитаны различными путями, однако ве-

личина $\Delta_f H_{298.15}^\circ \text{Pr}^{3+}(\text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O})$ по имеющимся в литературе данным может быть рассчитана только одним способом – на основе значений энтальпий трех реакций: металлического празеодима с соляной кислотой, трихлорида празеодима с соляной кислотой и трихлорида празеодима с водой. В табл. 1 приведены энтальпии трех вышеупомянутых реакций, найденные в оригинальных работах.

Кроме трех указанных основных реакций для расчета энтальпии образования иона празеодима необходимы также данные по энтальпиям разбавления растворов PrCl_3 и HCl до бесконечного разбавления. Отметим сразу, что эти величины

Таблица 1. Литературные данные по энтальпиям реакций Pr и PrCl_3 с соляной кислотой и растворения PrCl_3 в воде (кДж/моль)

Ссылка	Pr с HCl (p-p)	PrCl_3 в HCl (p-p)	PrCl_3 в H_2O
[8]			–144.5 (1 : 1300)
[2]	–709.2, –732.2 (2.0 н.)		
[3, 9]	–723.4 ± 13.5 (0.12 н.)	–141.8 (0.12 н.)	–141.8 (1 : 4625)
[4]	–687.9 ± 21.1 (1.5 н.)		
[5, 10]	–704.1 (0.25 н.) –692.8 (1.47 н.)	–142.2 ± 7.6 (0.25 н.) –125.6 ± 11.1 (1.47 н.)	–146.6 (1 : 5344)
[11]			–144.3 ± 1.23
[6]	–687.9 ± 3.8 (1.0 н.)		
[13]			–148.4 ± 0.5
[7]	–692.2 ± 1.7 (2.0 н.)		
[14]			–147.7
[12]			–145.12 ± 0.53 (1 : 6168); –147.46 ± 0.53

Примечание. Значения в скобках – концентрация соляной кислоты (н.) и концентрация соли в воде, 1 моль PrCl_3 : x моль H_2O . Курсивом выделены значения ΔH для PrCl_3 в $\infty \text{H}_2\text{O}$. Погрешность пересчитана в настоящей работе с учетом 95% доверительного интервала.

известны в литературе с достаточной степенью надежности и поэтому в табл. 1 не цитируются.

Подчеркнем, что базовой реакцией для расчета величины $\Delta_f H_{298.15}^\circ \text{Pr}^{3+}(\text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O})$ является реакция металла с кислотой. Энтальпия данной реакции измерена в нескольких работах [2–7]. Однако только в [7] металл подробно проанализирован и приведены количественные данные о содержании в нем как металлических, так и неметаллических примесей. Во всех других работах количественные данные элементного анализа металла отсутствуют.

Энтальпия растворения трихлорида празеодима в соляной кислоте измерена в [3, 5]. Однако данные этих работ могут рассматриваться только как оценочные, поскольку величины энтальпий реакций базируются на результатах единичных (один или два) опытов. Данные по энтальпиям растворения трихлорида празеодима в воде получены в [8–12], при этом только в работе [12] используемый образец PrCl_3 подробно проанализирован и количественно охарактеризован. Следует отметить, что в [13, 14] энтальпия растворения трихлорида празеодима в воде приведена только для состояния бесконечно разбавленного раствора, без указания каким образом данная величина рассчитана.

Таким образом, провести строгий расчет ключевой величины $\Delta_f H_{298.15}^\circ \text{Pr}^{3+}(\text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O})$ по имеющимся в литературе данным не представляется возможным. Принимая во внимание тот факт, что надежные величины по энтальпиям образования соединений празеодима необходимы для проведения дальнейших термодинамических расчетов, мы решили провести независимое определение энтальпии образования иона празеодима. Для этой цели в настоящей работе был использован подробно охарактеризованный образец Pr , а также синтезированный нами и проанализированный безводный трихлорид празеодима. Измерения проводились на прецизионной калориметрической аппаратуре с герметичным реакционным сосудом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался образец металлического празеодима, охарактеризованный на наличие как металлических, так и неметаллических примесей. Содержание примесей в образце металлического празеодима (мас. %): O – 0.042, N – 0.0018, H – 0.00058, C – 0.089, Fe < 0.01, Ca < 0.01, Cu < 0.01, Mo < 0.02, La, Ce, Nd < 0.20.

Содержание углерода в образце празеодима определялось методом сжигания пробы в атмосфере кислорода с последующим анализом отходящих углеродсодержащих газов на кулономет-

рическом анализаторе. Анализ на содержание кислорода и азота проводился методом вакуумного плавления образцов с последующим анализом газов на хроматографе.

Содержание водорода определялось методом нагревания образца в токе инертного газа-носителя с последующим анализом на хроматографе. Образец празеодима на содержание в нем металлических примесей анализировался спектральным методом.

Безводный трихлорид празеодима получен нами путем хлорирования порошкообразного оксида Pr_6O_{11} (содержание основного вещества 99.9%) парами тетрахлорида углерода (“ос.ч.”). Синтез проводили по оригинальной методике [15], включающей нагрев и изотермическую выдержку исходного вещества в парах CCl_4 при температуре 950 K в течение 11 ч с одновременным вращением реакционного контейнера. Вращение контейнера позволяет ускорить процесс хлорирования и получить наиболее полное хлорирование исходного вещества за счет увеличения площади реакционной поверхности вследствие гранулирования продукта реакции. Подчеркнем, что конструкция реактора позволяет полностью исключить контакт образца с влагой атмосферного воздуха не только в процессе хлорирования, но и при извлечении контейнера с готовым безводным продуктом из реактора.

Полученный образец идентифицировали методом количественного химического анализа на содержание празеодима и хлора. По данным анализа содержание празеодима (комплексометрическое титрование с трилоном Б) и хлора (гравиметрия, весовая форма AgCl) в образце (мас. %): 56.90 ± 0.15 (теоретическое значение 56.99) и 43.01 ± 0.12 (теоретическое значение 43.01). Согласно данным рентгенофазового анализа, синтезированный образец был однофазный и соответствует PrCl_3 со структурой типа UCl_3 .

Трихлорид празеодима является сильно гигроскопичным веществом, для избежания контакта с влагой воздуха все операции с веществом проводили в сухой камере в инертной атмосфере. Соляную кислоту (1.07 н), используемую в работе в качестве реагирующей жидкости, готовили из концентрированной соляной кислоты (“ос.ч.”) (общее содержание примесей < 0.002 мас. %) и дистиллированной воды с удельной электропроводностью $6 \times 10^{-6} \text{ См см}^{-1}$.

Измерения энтальпий реакций проводили в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой при 298.15 K. Подробное описание установки и методики работы на ней приведено в [16, 17]. Калориметрический сосуд ($V = 80 \text{ см}^3$), изготовленный из титана, заполнялся $55.000 \pm 0.003 \text{ г}$ 1.07 н. соляной кислотой и герметично закрывался. Измерение подъема темпера-

Таблица 2. Результаты измерения энтальпии реакции Pr с 1.07 н. HCl при 298.15 K

ΔR , Ом	g , г	$g(\text{Pr})$, г	Q , Дж	Q' , Дж	$-\Delta U$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль
0.76544	0.05382	0.05318	263.73	262.07	694.39	690.67
0.79913	0.05647	0.05580	275.34	273.59	690.89	687.17
0.87894	0.06191	0.06118	302.84	300.92	693.07	689.35
0.93123	0.06563	0.06485	320.86	318.83	692.75	689.03
0.80391	0.05677	0.05610	276.99	275.23	691.31	687.59
1.04564	0.07378	0.07290	360.28	358.00	691.97	688.25
1.58408	0.11148	0.11016	545.79	542.33	693.70	689.98

Обозначения: ΔR – исправленный подъем температуры в опыте с учетом поправки на теплообмен, g – масса образца, $g(\text{Pr})$ – масса празеодима с учетом поправки на примеси, Q – тепловой эффект в опыте, Q' – тепловой эффект с учетом поправки на примеси, ΔU и ΔH – изменение внутренней энергии и энтальпии в реакции; $\Delta H_{\text{ср}} = -688.86 \pm 1.17$ кДж/моль.

Таблица 3. Результаты измерения энтальпии реакции PrCl_3 с 1.07 н. HCl при 298.15 K

ΔR , Ом	Q , Дж	g , г	$-\Delta H$, кДж/моль	
			Опыт	$\text{PrCl}_3 : 121.24 \text{ HCl} \cdot 6327.54 \text{ H}_2\text{O}$
0.20340	70.081	0.12462	139.05	138.89
0.20236	69.723	0.12230	140.97	140.80
0.19962	68.779	0.12152	139.95	139.76
0.20676	71.239	0.12665	139.08	138.91
0.18701	64.434	0.11326	140.67	140.50
0.18510	63.776	0.11181	141.04	140.89

Обозначения см. табл. 2; $\Delta H_{\text{ср}} = -139.96 \pm 0.96$ кДж/моль.

туры в опыте проводилось с помощью медного термометра сопротивления ($R_{298.15} = 223.90$ Ом, $1 \text{ Ом} = 1.05 \text{ K}$), включенного в мостовую схему. В качестве нуль-инструмента использовался микровольтмикроамперметр Ф-116/2, в схему которого подключен автоматический самопишущий потенциометр КСП-4, записывающий изменение температуры калориметра в течение всего опыта. Термометрическая чувствительность установки – $3 \times 10^{-5} \text{ K/мм}$ шкалы записывающего прибора. Термостатирование воды в оболочке осуществлялось автоматически с точностью $5 \times 10^{-3} \text{ K}$.

Тепловое значение калориметрической системы определяли электрическим способом при помощи потенциометрической схемы с точностью до нескольких сотых долей процента. Напряжение на нагревателе и образцовой катушке ($R = 1.0000_5$ Ом) измеряли высокоомным потенциометром Р-363-2 класса точности 0.002%. Время пропускания тока оценивали с помощью частотомера-хронометра Ф-5080 с точностью 0.002 с. Величина теплового значения калориметра (W) получена в серии из шести опытов равной $344.55 \pm \pm 0.25 \text{ Дж/Ом}$. Доверительные интервалы здесь и далее рассчитаны с вероятностью 95%.

При подготовке калориметрических опытов исследуемые вещества помещались в стеклянные ампулы и герметизировались в сухом боксе в инертной атмосфере. Металлы предварительно очищали с поверхности до металлического блеска. Взвешивание образцов выполнялось на весах фирмы “Sartorius” с точностью 0.00002 г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения энтальпий исследуемых реакций приведены в табл. 2–4.

При расчете энтальпии реакции металлического празеодима с соляной кислотой введена поправка на наличие примесей в исследуемом образце, в предположении, что металлические примеси присутствуют в виде свободных элементов, при этом медь в условиях опыта считалась инертной примесью; углерод, азот, кислород, водород в виде соединений PrC_2 , PrN , Pr_2O_3 , PrH_3 соответственно. При введении поправок использовались величины энтальпии реакций, взятые из [18].

Поправки на теплоту, выделяющуюся при растворении водорода в реакции празеодима с кислотой, на изменение внутренней энергии водорода $(\partial U/\partial p)_T$, на тепловой эффект испарения воды в

Таблица 4. Результаты измерения энтальпии реакции PrCl_3 в воде при 298.15 К

ΔR , Ом	Q , Дж	g , г	$\text{PrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$-\Delta H$, кДж/моль	
				Опыт	1 : 6327.54
0.36109	116.49	0.19777	5551	145.64	145.60
0.30226	97.515	0.16617	6607	145.11	144.96
0.29404	94.863	0.16074	6830	145.93	145.76
0.26104	84.217	0.14374	7638	144.87	144.63
0.25889	83.523	0.14225	7718	145.18	144.93
0.25749	83.071	0.14127	7771	145.40	145.15
0.25377	81.871	0.13981	7853	144.80	144.53
0.22473	72.502	0.12312	8917	145.61	145.26
0.19268	62.162	0.10545	10411	145.76	145.32

Примечание. Опыты проводились с использованием платинового термометра сопротивления $R_{298.15} = 401.32$ Ом, 1 Ом = 0.94 К, тепловое значение $W = 322.62 \pm 0.23$ Дж/Ом. Значение $\Delta H = -145.15$ кДж/моль получено в 0.001 н. растворе HCl ; величина $\Delta H_{\text{cp}} = -145.13 \pm 0.32$ кДж/моль. Обозначения см. табл. 2.

Таблица 5. Термохимический цикл для расчета энтальпии образования иона празеодима

№	Реакции	$\Delta H(i)$, кДж/моль
(1)	$\text{Pr}(\text{кр}) + 124.24\text{HCl}(\text{p-p}, \text{HCl} \cdot 50.93\text{H}_2\text{O}) = \text{PrCl}_3(\text{p-p}, \text{PrCl}_3 \cdot 6327.54\text{H}_2\text{O} \cdot 121.24\text{HCl}) + 121.24\text{HCl}(\text{p-p}, \text{HCl} \cdot 52.19\text{H}_2\text{O} \cdot 0.00825\text{PrCl}_3) + (3/2)\text{H}_2(\text{г})$	$\Delta H(1) = -688.86 \pm 1.17$ [настоящая работа]
(2)	$\text{HCl}(\text{p-p}, \text{HCl} \cdot 50.93\text{H}_2\text{O}) + (\infty\text{H}_2\text{O}) = \text{HCl}(\text{p-p}, \text{HCl} \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	$\Delta H(2) = -1.785 \pm 0.004$ [19]
(3)	$\text{HCl}(\text{p-p}, \text{HCl} \cdot 52.19\text{H}_2\text{O}) + (\infty\text{H}_2\text{O}) = \text{HCl}(\text{p-p}, \text{HCl} \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	$\Delta H(3) = -1.760 \pm 0.004$ [19]
(4)	$\text{PrCl}_3(\text{кр}) + (6327.54\text{H}_2\text{O}) = \text{PrCl}_3(\text{p-p}, \text{PrCl}_3 \cdot 6327.54\text{H}_2\text{O})$	$\Delta H(4) = -145.13 \pm 0.32$ [настоящая работа]
(5)	$\text{PrCl}_3(\text{p-p}, \text{PrCl}_3 \cdot 6327.54\text{H}_2\text{O}) + (\infty\text{H}_2\text{O}) = \text{PrCl}_3(\text{p-p}, \text{PrCl}_3 \cdot \infty\text{H}_2\text{O})$	$\Delta H(5) = -2.15 \pm 0.06$ [20]
(6)	$\text{PrCl}_3(\text{кр}) + 121.24\text{HCl}(\text{p-p}, \text{HCl} \cdot 52.19\text{H}_2\text{O}) = \text{PrCl}_3(\text{p-p}, \text{PrCl}_3 \cdot 6327.54\text{H}_2\text{O} \cdot 121.24\text{HCl})$	$\Delta H(6) = -139.96 \pm 0.96$ [настоящая работа]
(7)	$\text{Pr}(\text{кр}) + 3\text{HCl}(\text{p-p}, \text{HCl} \cdot \infty\text{H}_2\text{O}) = \text{PrCl}_3(\text{p-p}, \text{PrCl}_3 \cdot \infty\text{H}_2\text{O}) + (3/2)\text{H}_2(\text{г})$ или $\text{Pr}(\text{кр}) + 3\text{H}^+(\text{p-p})^* = \text{Pr}^{3+}(\text{p-p}) + (3/2)\text{H}_2(\text{г})$ $\Delta H(7) = \Delta_f H_{298.15}^\circ(\text{Pr}^{3+}, \text{p-p}) = \Delta H(1) - 124.24\Delta H(2) + 121.24\Delta H(3) + \Delta H(4) + \Delta H(5) - \Delta H(6)$	$\Delta H(7) = -687.79 \pm 1.70^{**}$ [настоящая работа]

* $\Delta_f H_{298.15}^\circ \text{H}^+(\text{p-p}, \infty\text{H}_2\text{O}) = 0$.

** Расчет погрешности энтальпии образования проводился по формуле: $\sigma = (\sum \sigma_i^2)^{1/2}$, где σ_i – погрешность промежуточных величин.

свободный объем и на теплоту разбивания калориметрических ампул были пренебрежимо малы и не вводились. В случае растворения PrCl_3 в соляной кислоте и воде энтальпии растворения были приведены к 298.15 К, величина температурного коэффициента растворения взята из [13].

Энтальпия образования иона празеодима в бесконечно разбавленном растворе рассчитывалась с использованием термохимического цикла, представленного в табл. 5. При расчете сделаны следующие предположения. Состав конечных растворов в разных опытах по определению энтальпии реакции Pr с соляной кислотой несколько различен. Но поскольку величина ΔH реакции не зависит от соотношения ингредиентов реакции (табл. 2), ее средняя величина отнесена к уравнению (1). Ана-

логично средняя величина ΔH растворения PrCl_3 в соляной кислоте отнесена к уравнению (6), а энтальпия растворения PrCl_3 в воде (4) приведена к концентрации 1 : 6327.54 H_2O с учетом надежных литературных данных по энтальпиям разбавления водных растворов хлорида празеодима [20]. Принимая во внимание, что $\Delta_f H_{298.15}^\circ \text{H}^+(\text{p-p}, \infty\text{H}_2\text{O}) = 0$, мы нашли энтальпию образования иона празеодима в бесконечно разбавленном водном растворе равной -687.8 ± 1.7 кДж/моль.

В фундаментальных справочниках “Термические константы веществ” [18] и “Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties” Национального бюро стандартов США [21] для энтальпии образования иона Pr^{3+} в состоянии бесконечно разбавленного водного раствора приводятся соответ-

ственно значения -705.0 ± 1.1 и -704.6 кДж/моль, выбранные на основе данных [5].

В 2001 г. была опубликована обзорная статья [22] по термохимическим свойствам соединений лантаноидов, включающая энтальпии образования ионов. Рекомендованная в этом обзоре величина -705.7 ± 2.0 кДж/моль также базируется на результатах [5] по измерению энтальпии реакции металла и безводного трихлорида празеодима с кислотой в комбинации с данными работы [13] по измерению энтальпии растворения PrCl_3 в H_2O . Как мы указывали ранее, данные [5] могут рассматриваться только как ориентировочные. Поэтому для дальнейших термодинамических расчетов мы рекомендуем величину $\Delta_f H_{298.15}^\circ \text{Pr}^{3+}(\text{p-р}, \infty \text{H}_2\text{O}) = -687.8 \pm 1.7$ кДж/моль, полученную в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьев А.Ф., Скуратов С.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1963. № 3. С. 45.
2. Sieverts A., Gotta A. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1928. B. 172. S. 1.
3. Bommer H., Hohmann E. // Ibid. 1941. B. 246. S. 373.
4. Lohr H.R., Cunningham B.B. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 2025.
5. Spedding F.H., Flynn J.P. // Ibid. 1954. V. 76. P. 1474.
6. Stabblefield C.T. // Rev. Sci. Instr. 1969. V. 40. P. 456.
7. Fitzgibbon G.C., Huber E.J.Jr., Holley C.E.Jr. // Rev. Chim. Miner. 1973. V. 10. P. 29.
8. Matignon C. // Ann. Chim. Phys. 1906. V. 10. P. 101.
9. Bommer H., Hohmann E. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1941. B. 246. S. 357.
10. Spedding F.H., Flynn J.P. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 1477.
11. Новиков Г.И., Баев А.К. // Вестн. ЛГУ. 1961. № 22. С. 4.
12. Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Алексеев Г.И. // Тр. Моск. хим.-технологич. ин-та им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 148. С. 3.
13. Крестов Г.А., Кобенин В.А., Семеновский С.В. // Журн. неорганической химии. 1972. Т. 17. С. 805.
14. Blachnik R., Selle D. // Thermochimica Acta. 1979. V. 33. P. 301.
15. Горюшкин В.Ф., Пошевнева А.И., Емельянов В.С. Способ получения безводных трихлоридов лантаноидов: А.с. 1675209 СССР, С 01 F17/00 // Б.И. 1991. № 33.
16. Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Паилова Е.Б. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.
17. Воробьев А.Ф., Бройер А.Ф., Скуратов С.М. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 3. С. 922.
18. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко М.: Наука, 1965–1982. Вып. 1–10.
19. Parker V.B. Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes / Natl. Stand. Ref. Data Series. Natl. Bur. Stand. 1965. V. 2.
20. Spedding F.H., DeKock C.W. // J. Chem. Engn. Data. 1977. V. 22. P. 58.
21. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Natl. Bur. Stand. Tech. Note. 270-5, 1973.
22. Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. // Thermochimica Acta. 2001. V. 375. P. 65.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 539.192

МЕХАНИЗМ АЛЛИЛЬНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ КЛАСТЕРАМИ

© 2006 г. И. П. Глоризов, В. В. Смирнов, Д. А. Потапов, Л. А. Тюрина

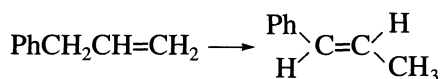
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: gloriozov@nmr.chem.msu.su

Поступила в редакцию 23.05.2005 г.

Методом DFT на примере системы Mg_4 –аллилбензол исследован механизм аллильной изомеризации олефинов на кластерах магния. Показано, что перегруппировка кластерного соединения, отвечающего внедрению тетраядерного кластера по связи C–H аллибензола, в структуру, производную от 2-метилстирола, происходит безактивационно; лимитирующей стадией является высвобождение кластерного ядра, способного взаимодействовать с новой молекулой аллилбензола. Установлено, что с данным процессом конкурирует распад кластера; этот вывод согласуется с экспериментальными данными о кратком времени жизни кластерных магнийгидридных катализаторов.

В [1, 2], нами показано, что магнийорганические соединения нового класса – органополимагнийгидриды – являются катализаторами аллильной изомеризации олефинов. В частности, в системе аллилбензол – магний, хотя и не получается стабильных при комнатной температуре магнийорганических соединений, изомеризация исходного олефина в *транс*-2-метилстирол:



но не очевиден. Главная причина – отсутствие к настоящему времени, помимо [2], количественных данных о скоростях и закономерностях протекания подобных реакций. Экспериментальное исследование затруднено как высокой скоростью процесса при низких температурах, так и отмеченной в [2] лабильностью каталитически активной частицы. Поэтому в настоящей работе принято квантово-химическое исследование изомеризации аллибензола в присутствии кластеров магния.

МЕТОД РАСЧЕТА

начинается уже при 120 К в твердой фазе и проходит с количественным выходом при разогреве системы до температуры плавления (230–235 К). Выход составляет до 10^2 молей продукта на моль металла, причем реакция завершается в течение нескольких минут [2]. В работе [2] высказано предположение, что катализаторами процесса являются метастабильные аддукты кластера Mg_4 с олефином, структурно подобные изученным ранее магнийорганическим кластерным производным антрацена с ядром Mg_4 [3]. Проявление производными непереходного металла каталитических свойств в реакции, традиционно катализируемой переходными металлами (преимущественно – металлами платиновой группы), является важным фактом ввиду перспективы создания нового типа катализаторов реакций конверсии углеводородов.

Механизм каталитического действия кластеров непереходного металла представляет, конечно, огромный интерес и, в то же время, совершен-

Расчеты проведены на компьютерном кластере МВС 1000М в Межведомственном суперкомпьютерном центре (г. Москва) с использованием программного комплекса “ПРИРОДА” (автор Д.Н. Лайков) [4, 5], в котором реализован метод функционала плотности с использованием неэмпирически построенного обобщенного градиент-корректированного функционала РВЕ [6]. Для разложения одноэлектронных волновых функций использованы расширенные атомные базисные наборы *TZ2p* сгруппированных функций гауссова типа вида (311/1) для атома Н, (611111/411/11) для С и (61111111/61111) для Mg. Поправки на энергии нулевых колебаний рассчитаны в гармоническом приближении. Тип стационарных точек – минимумов и переходных состояний (ПС) на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) определен анализом гессианов. Построение реакционных путей проведено методом внутренней координаты ре-

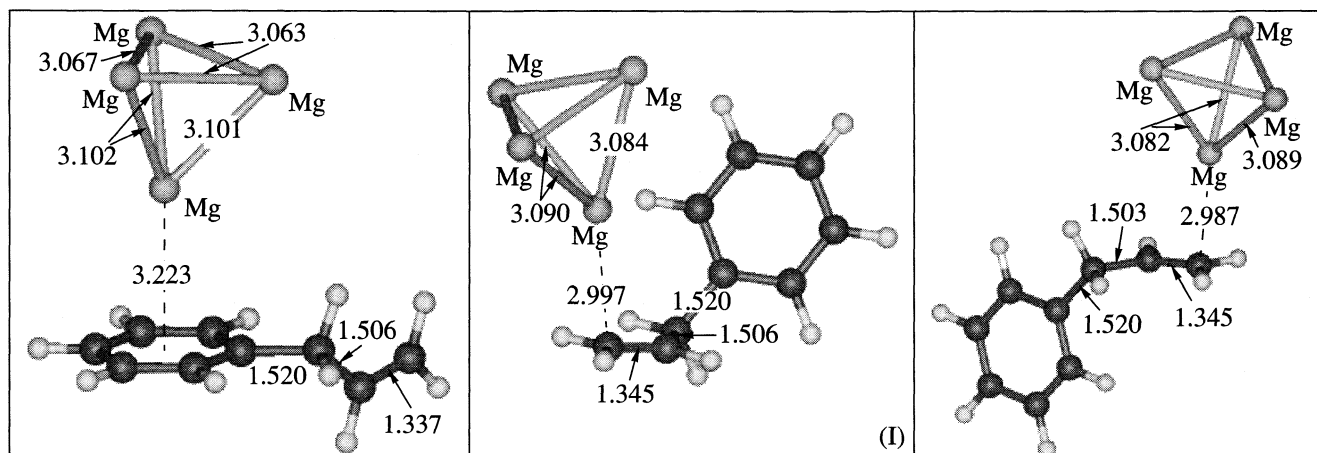


Рис. 1. Возможные типы координации кластера Mg_4 на молекуле аллилбензола: I – координация кластера по кратной связи.

акции (IRC – Intrinsic Reaction Coordinate) [7]. Ранее эта программа использовалась для проведения аналогичных исследований [8–10]. Помимо этого, метод апробирован на объектах, аналогичных исследуемым в настоящей работе – кластерах магния и их аддуктах с углеводородами различной природы [11]. Результаты расчета [11] находятся в хорошем согласии с данными эксперимента и результатами квантово-механических исследований кластеров магния, выполненных на весьма высоком уровне [12, 13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предметом исследования был механизм изомеризации олефинов в присутствии кластеров магния, включающий гидридный перенос с отрывом и последующим присоединением атома водорода (механизм, обычно предполагаемый в катализе переходными металлами [14]). На первом этапе исследовали исходную систему, возникающую при совместной конденсации паров металла с углеводородом. Как показано в [11–13], среди кластеров магния наиболее стабилен тетрамерный кластер тетраэдрического строения, он и рассматривался в качестве исходного состояния металла. Это согласуется с экспериментальными данными, согласно которым в состав получаемого методом металло-парового синтеза магнийорганического производного антрацена [3] и кластерных аналогов реактива Гриньяра [15] входят именно тетраэдрные металлоостовы.

Исходное состояние системы и изомеризация в кластерном аддукте

Расчет показал, что первой стадией взаимодействия тетраэдрического кластера магния с аллилбензолом является образование молекулярного комплекса. Среди многочисленных возможных изомеров комплекса наибольшей стабильностью обладают представленные на рис. 1 комплексы, в которых кластер ориентирован либо по ароматическому ядру (энергия стабилизации в сравнении с изолированными молекулами $E_{ст} = -2.1$ ккал/моль), и его аналоги с ориентацией по кратной связи ($E_{ст} = -1.9$ ккал/моль). Энергетический барьер переориентации кластера в комплексе близок к нулю. Поэтому реальной представляется модель комплекса, в котором кластер путем поворотов вокруг оси, проходящей через центр, осциллирует между двумя указанными положениями.

Внедрение кластера происходит по связи C–H в метиленовой группе аллилбензола. Строение переходного состояния представлено на рис. 2 (аналогично рассчитанном в [11] для других углеводородов). Вычисленная с учетом энергии нулевых колебаний энергия активации образования кластерного гидридного производного из комплекса составляет 12.1 ккал/моль или 10.2 ккал/моль (если исходить из несвязанных молекул). Это намного меньше величин, полученных в [11] для метана и толуола (≥ 28 ккал/моль). Важно отметить, что, хотя процесс начинается с участия атома углерода, ближайшего к ароматическому ядру, в его ходе без образования новых соединений и без преодоления энергетического барьера

происходит миграция кратной связи и переориентация кластера на концевой атом углерода в боковой цепи.

Кластерное производное гидридного строения может существовать в виде двух изомеров II и III (рис. 2) с близкой энергией, разделенных очень небольшим (1 ккал/моль по данным расчета) энергетическим барьером (структура ПС для перехода между ними представлена на рис. 2). В обоих изомерах происходит выравнивание длин связи C–C в боковой цепи углеводорода, причем связь C₂–C₃ короче концевых. Следовательно, изомерные кластерные соединения являются производными уже не аллилбензола, а продукта изомеризации – метилстирола.

Таким образом, миграция кратной связи происходит синхронно с образованием кластерного соединения. Энергия наиболее стабильного изомера последнего ниже энергии исходного комплекса PhCH₂CH=CH₂Mg₄ на 0.5 ккал/моль, суммы энергий исходных молекул – на 2.6 ккал/моль. Ранее [11] мы показали, что в реальных твердофазных системах взаимодействие с окружающими молекулами углеводорода должно понижать энергию аддуктов на несколько (вероятно до 10) ккал/моль. Таким образом, образование кластерного магний-органического производного аллилбензола и тетраядерного кластера магния энергетически выгодно. Возможно, именно одновременное протекание выгодной энергетически изомеризации углеродного скелета и приводит к тому, что внедрение кластера Mg₄ происходит легче, чем, скажем, в случае толуола.

Стадии каталитического процесса

Для того, чтобы процесс был каталитическим, необходимо высвобождение кластерного ядра из образовавшегося магнийорганического кластера PhCH=CHCH₂Mg₄H с тем, чтобы он мог внедриться в новую молекулу исходного аллилбензола. Как показывает расчет, энергетический барьер превращения гидридного кластерного соединения в комплекс кластера с метилстиролом PhCH=CHCH₃Mg₄ с ориентацией кластера по кратной связи составляет 13.0 ккал/моль (с учетом энергии нулевых колебаний), а энергия указанного комплекса на 8.5 ккал/моль ниже, нежели исходного комплекса аллилбензола. Строение переходного состояния и относительные энергии рассчитанных структур представлены ниже:

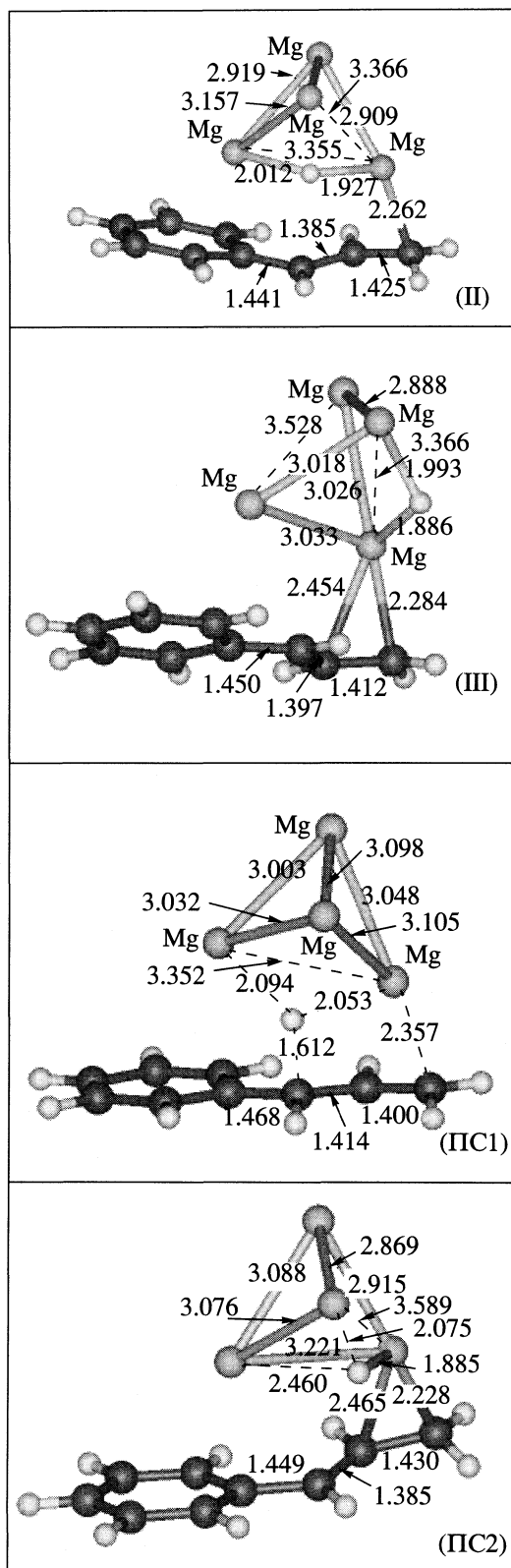


Рис. 2. Строение аддуктов II и III и переходных состояний ПС1 и ПС2.

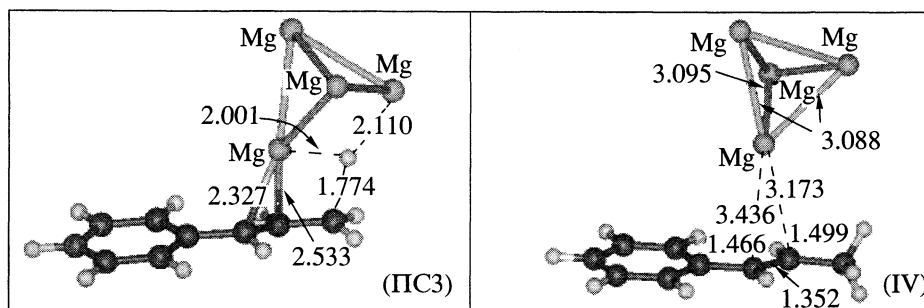
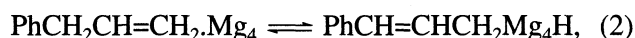
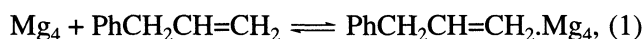


Рис. 3. Строение переходного состояния PC3 и конечного продукта (IV).

Структура	I	II	III	IV	PC1	PC2	PC3
$-E$, а. е.	1148.475145	1148.468459	1148.469885	1148.485294	1148.447972	1148.466813	1148.444259
$-\Delta E^\circ$, ккал/моль	1.9	1.4	2.6	8.5	10.2	1.0	13.0

Энергетическая диаграмма процесса в целом – на рис. 4. Схема каталитической реакции выглядит тогда следующим образом:



В схему не включена реакция, обратная (3). Дело в том, что ее расчетная энергия активации составляет (с учетом энергии нулевых колебаний) 21.5 ккал/моль, что намного выше энергии активации конкурирующей реакции (1). Таким образом, до тех пор, пока в образце присутствует исходный аллилбензол, внедрение кластера по C–H-связи метилстирола не может конкурировать с соответствующей реакцией аллилбензола.

Расчетные энергии активации, определяющие скорость изомеризации элементарных процессов (2) и (3), составляют 10–13 ккал/моль. Протекание реакций с такими энергетическими барьерами в температурном интервале осуществления изомеризации (>230 K) вполне вероятно. Образование с небольшим выходом продуктов изомеризации при более низких температурах (до 120 K) может быть объяснено превращением образовавшихся на стадии совместной конденсации неравновесных по структуре и окружению “заготовок”, для которых барьер превращения может быть более низким, а также использованием энергии накапливающихся в ходе осаждения твердой пленки механических напряжений (о таких процессах см. подробнее в [16]). В целом, результаты расчета согласуются с экспериментальными данными и позволяют адекватно описать механизм низкотемпературной изомеризации в присутствии кластеров магния.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-32909, 02-03-32314).

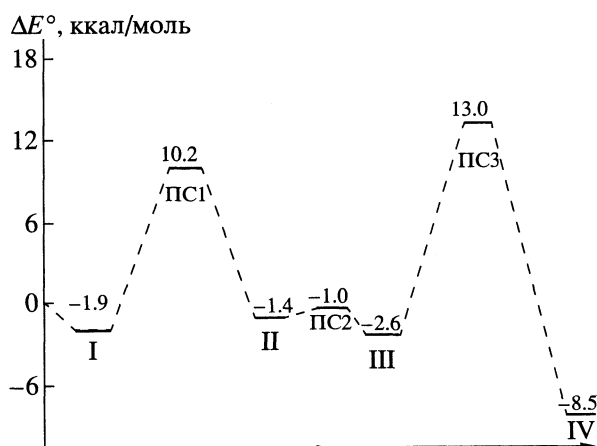


Рис. 4. Диаграмма изменения потенциальной энергии для системы Mg_4 + аллилбензол $\longrightarrow$ Mg_4 + стирол. Обозначения см. рис. 1–3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потапов Д.А., Тюрина Л.А., Смирнов В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 4.
2. Смирнов В.В., Белецкая И.П., Тюрина Л.А. и др. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. С. 885.
3. Tjurina L.F., Smirnov V.V., Beletskaya I.P. // Mend. Comm. 2002. V. 12. № 3. P. 108
4. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
5. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804.
6. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.

7. *Gonzalez C., Schlegel H.B.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 5523.
8. *Oprunenko Yu.F., Akhmedov N.G., Laikov D.N. et al.* // J. Organomet. Chem. 1999. V. 583. P. 136.
9. *Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лукин В.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2248.
10. *Ustynyuk Yu.A., Ustynyuk L.Yu., Laikov D.N., Lunin V.V.* // J. Organomet. Chem. 2000. V. 597. P. 182.
11. *Глориозов И.П., Смирнов В.В., Тюрина Л.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1834.
12. *Jellinek J., Acioli P.H.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 10919.
13. *Acioli P.H., Jellinek J.* // Eur. J. Phys. D. (2003). V. 24. P. 27.
14. *Wells P.B., Wilson G.R.* // J. Catalys. 1967. V. 9. P. 70.
15. *Tjurina L.A., Smirnov V.V., Barkovskii G.B. et al.* // Organometallics. 2001. V. 20. P. 2449.
16. *Лебедев Я.С.* // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 6. С. 1367.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРОМОТИРОВАННОГО МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА

© 2006 г. А. А. Магаева*, В. С. Шмотин**, О. В. Водянкина**, А. С. Князев**,
А. Н. Саланов***, Ю. А. Чесалов***, Е. С. Стоянов***,
Г. В. Одегова***, Л. Н. Курина**

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Томский научный центр,
Отдел структурной макрокинетики

**Томский государственный университет

***Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

E-mail: vodyankina_o@mail.ru

Поступила в редакцию 27.05.2005 г.

Исследованы каталитические свойства, химический состав и морфология поверхности электролитических медных кристаллов, промотированных фосфором в процессе парциального окисления этанола в ацетальдегид. Предложен механизм формирования активной поверхности меди под действием промотирующей добавки. Установлено, что в результате промотирования на поверхности образца образуются полифосфаты меди, под воздействием реакционной смеси в слое промотора формируются частицы металлической меди, ответственные за селективное превращение спирта.

Ацетальдегид широко используется в промышленности в качестве полупродукта: из него получают уксусную кислоту, уксусный ангидрид, этилацетат, 2-этилгексанол и другие вещества. Существует несколько способов получения ацетальдегида, среди которых – жидкофазное окисление этилена в водном растворе PdCl_2 , окисление ацетиленов на ртутьсодержащем катализаторе, а также винилирование *n*-бутанола с последующим гидролизом образующегося винилбутилового эфира [1]. Первый процесс взрывоопасен, отличается трудностью разделения продуктов и низкой стабильностью катализатора. Выделение целевого продукта из смеси образующихся азеотропов при получении ацетальдегида из ацетиленов через винилбутиловый эфир является очень трудоемким.

Альтернативный процесс получения ацетальдегида – парофазное каталитическое окисление этанола [2]. Процесс реализуется в непрерывном проточном режиме и относительно безопасен. В качестве катализаторов этого способа получения карбонильных соединений обычно используют медь и серебро. Однако анализ литературы показывает, что в качестве катализаторов синтеза карбонильных соединений медные системы изучены мало. Сравнение параметров процесса окисления этанола на катализаторах подгруппы меди свидетельствует о том, что выход целевого

продукта и конверсия спирта для медных систем несколько ниже, чем для серебряных [2]. Повысить эти показатели можно путем введения промоторов различной природы.

Для катализаторов подгруппы меди, используемых в процессах парциального окисления органических соединений, известен ряд промоторов – соединения галогенов [3], щелочных металлов [4], фосфора [5]. Одна из наиболее перспективных промотирующих добавок, способствующих образованию на поверхности долгоживущих активных центров, – соединения фосфора [6]. Например, при изучении процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на медном катализаторе авторы [7] предложили в качестве промотирующей добавки фосфид меди. Однако структура промоторов на поверхности меди, механизм их действия остаются практически не изученными.

В связи с этим цель настоящей работы – изучение формирования активной поверхности меди при участии фосфорсодержащей промотирующей добавки в процессе парциального окисления этанола в ацетальдегид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец медного катализатора получен по методике [8] в РИТЦ порошковой металлургии (г. Пермь) путем электролитического осаждения

меди на полиуретановую основу из глицератного раствора сульфата меди(II). После осаждения образец отжигали при 1150 К в течение 3 ч для удаления органической матрицы и восстанавливали окисленную медь в атмосфере водорода при 1073 К в течение 2 ч. Чистота образца составляет 99.985%. Введение фосфора на поверхность медного катализатора проводили путем обработки образца разбавленной фосфорной кислотой с последующим высушиванием при 298 К, прокаливанием при 873 К в течение 3 ч в токе очищенного азота.

Проведено сравнение активности медного катализатора до и после промотирования его поверхности фосфорсодержащими соединениями на проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора [5]. Анализ газообразных и жидких продуктов осуществлялся хроматографически [9]. Морфологию медных катализаторов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе "BS-350" (TESLA) с энергией первичного электронного пучка 16 кВ. Образцы крепили на держатель с помощью серебряного клея и покрывали золотой пленкой толщиной ~100 Å для предотвращения зарядки поверхности.

Химический состав поверхности медных катализаторов до и после обработки реакционной смесью изучали методами ИК-спектроскопии на спектрометре "BOMEM MB-102" и электронной спектроскопии диффузного рассеяния (ЭСДО) на спектрометре "SPECORD M-40" с приставкой на отражение. Для съемки ИК-спектров образцы прессовали в матрицу KBr, для съемки спектров диффузного отражения образцы вносили в кювету с подложкой из MgO в качестве отражающего стандарта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование морфологии поверхности катализаторов методом РЭМ

Как видно из рис. 1а, поверхность меди неоднородна, состоит из кристаллитов с размерами ~10 мкм, формирующих дендритную структуру, что связано с методикой получения образца. Обработка медного катализатора фосфорной кислотой с дальнейшим просушиванием на воздухе при 298 К приводит к формированию на поверхности меди агломератов, состоящих из тонких пластин толщиной ~0.01 мкм (рис. 1б). Каждая пластина одной стороной связана с поверхностью меди. Такая структура определяется исходным строением поверхности образца, рост агломератов происходит, по-видимому, вдоль выходов краевых дислокаций. Температурная обработка про-

мотированного образца при 873 К в течение 3 ч приводит к сплавлению пластинчатых агломератов с образованием пленки (рис. 1в), покрывающей поверхность катализатора.

Воздействие реакционной смеси процесса парциального окисления этанола приводит к существенным изменениям морфологии поверхности, как для исходного, так и для промотированного образцов. Из рис. 1д видно, что при обработке непромотированного медного образца смесью $O_2/C_2H_5OH/N_2 = 0.5/1.0/4.0$ при 873 К на его поверхности образуются продукты углеотложения, имеющие форму нитей длиной ~10 мкм и толщиной ~1 мкм. Данный эффект связан с адсорбцией на поверхности меди углеродсодержащих реагентов, принимающих участие в каталитическом процессе [10]. Подробное изучение генезиса поверхности медного катализатора под действием реакционной смеси было проведено нами ранее [11]. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и РЭМ было показано, что волоконистые структуры, подобные приведенным на рис. 1д, представляют собой оксиуглеродные продукты углеотложения.

В случае промотированного катализатора воздействие реакционной смеси проявляется в меньшей степени (рис. 1г). Обработка его в тех же условиях, что и исходного катализатора, не приводит к видимому зауглероживанию поверхности. Согласно данным РЭМ, на поверхности фосфорсодержащего медного образца, обработанного в условиях каталитического процесса, вдоль слоя промотора образуются отдельные частицы с размерами ~100 нм, которые предположительно представляют собой агломераты частиц металлической меди.

Таким образом, методом РЭМ показано, что воздействие реакционной смеси в случае исходного медного катализатора приводит к зауглероживанию его поверхности. Для фосфорсодержащего образца подобного эффекта не наблюдается. В результате обработки в условиях катализа поверхность промотированного катализатора покрывается слоем промотора, в котором формируются частицы металлической меди.

Исследование химического состава поверхности методами ИК-спектроскопии и ЭСДО

Для изучения процессов, протекающих на поверхности катализатора под действием промотирующей добавки и реакционной смеси процесса окисления этанола, исследован химический состав поверхности промотированного медного образца до и после обработки в условиях каталитического процесса. На рис. 2 показаны ИК-спектры исходного и промотированного фосфором поликристаллического медного катализатора. В спектре

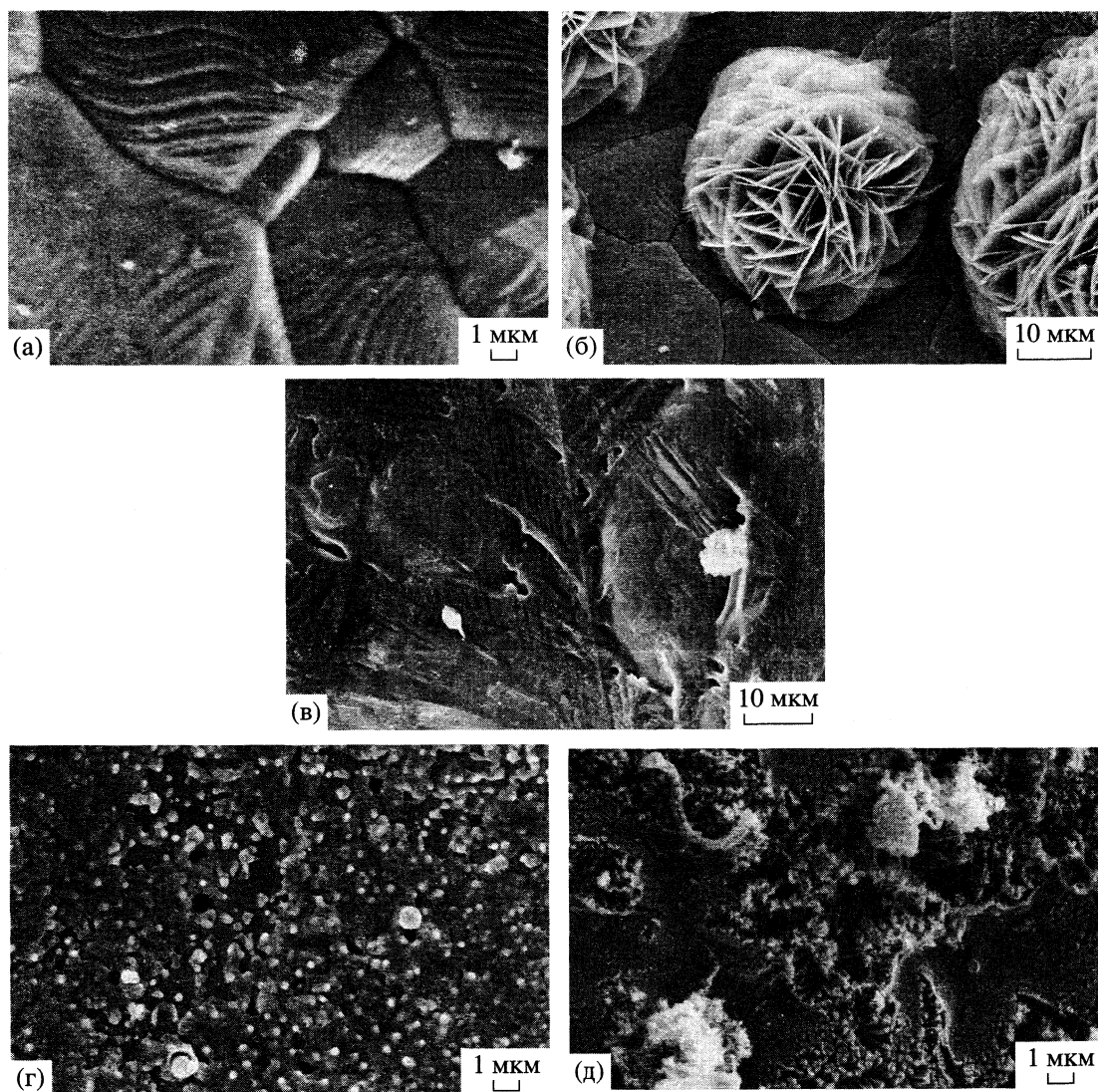


Рис. 1. Морфология поверхности медного катализатора: а – исходный катализатор, б – промотированный образец, высушенный при 298 К, в – образец б, прокаленный при 873 К в токе азота 3 ч; г и д – промотированный и непромотированный образцы после каталитических исследований.

исходного образца наблюдаются полосы поглощения при 935, 884, 792, 585 см^{-1} и поглощение в области 420–300 см^{-1} (рис. 2, спектр 1), которые можно отнести к различным формам адсорбированного на поверхности меди молекулярного и атомарного кислорода [12]. Полосы в диапазоне 1400–1500 см^{-1} свидетельствуют о наличии на поверхности катализатора адсорбированных карбонатных структур. Для очистки поверхности от примесей перед промотированием катализатор предварительно восстанавливали в потоке гелий-водородной смеси (10% об. H_2) при 473 К в течение 2 ч с последующим прокаливанием образцов в потоке очищенного гелия при 873 К (3 ч).

В ИК-спектре образца, полученного после обработки меди раствором H_3PO_4 и последующим

высушиванием при 298 К, присутствуют полосы при 1629, 1160, 1068, 990, 723, 630, 557, 391 см^{-1} (рис. 2, спектр 2). Согласно [13], их можно отнести к трехводному ортофосфату меди – $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, сформированному на поверхности исследуемого медного катализатора. Отсюда можно заключить, что в процессе введения промотора на поверхность предварительно восстановленного Cu -образца принимает участие атмосферный кислород. Кроме того, в ИК-спектре свежeproмотированного медного катализатора (рис. 2, спектр 2) наблюдается малоинтенсивная полоса при 1464 см^{-1} , свидетельствующая о присутствии следов карбоната меди, образование которого, вероятно, происходит при контакте с атмосферой.

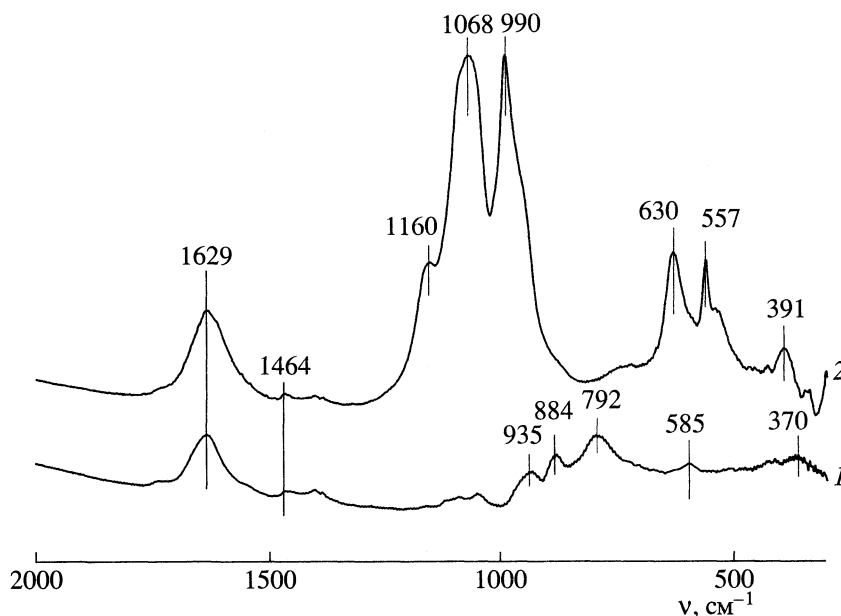


Рис. 2. ИК-спектры медных катализаторов: 1 – исходный образец, 2 – образец, промотированный H_3PO_4 и высушенный при 298 К.

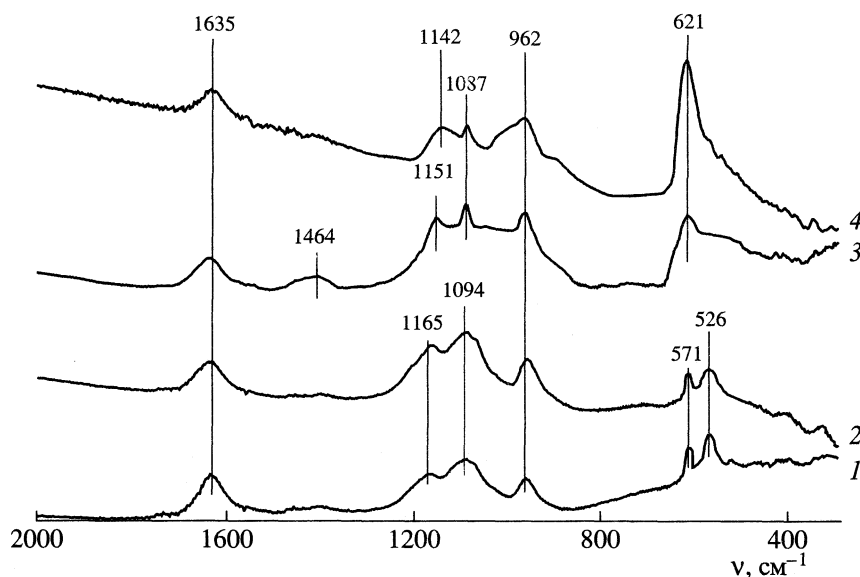
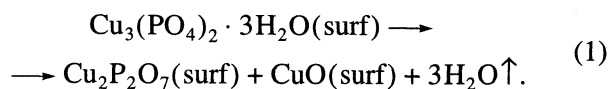


Рис. 3. ИК-спектры промотированных медных катализаторов: 1 – образец, прокаленный при 873 К в токе азота 3 ч и образцы, обработанные реакционной смесью в течение 2 ч при 823 К при различном мольном соотношении $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в реакционной смеси: 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – 0.6.

Прокаливание свежепромотированного соединениями фосфора медного катализатора при 873 К в потоке азота приводит к изменению состояния его поверхности. Наличие в ИК-спектре полос при 1165, 1142, 1094, 962, 571, 526 cm^{-1} свидетельствует о появлении пирофосфата меди – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (рис 3, спектр 1) [13]. Относительно небольшая интенсивность данных полос при значительной навеске свидетельствует о примесном характере

данной фазы в анализируемом образце, т.е. под воздействием температуры протекают дегидратация и превращение трехводного ортофосфата меди в пирофосфатную структуру, распределенную вдоль поверхности меди, согласно реакции:



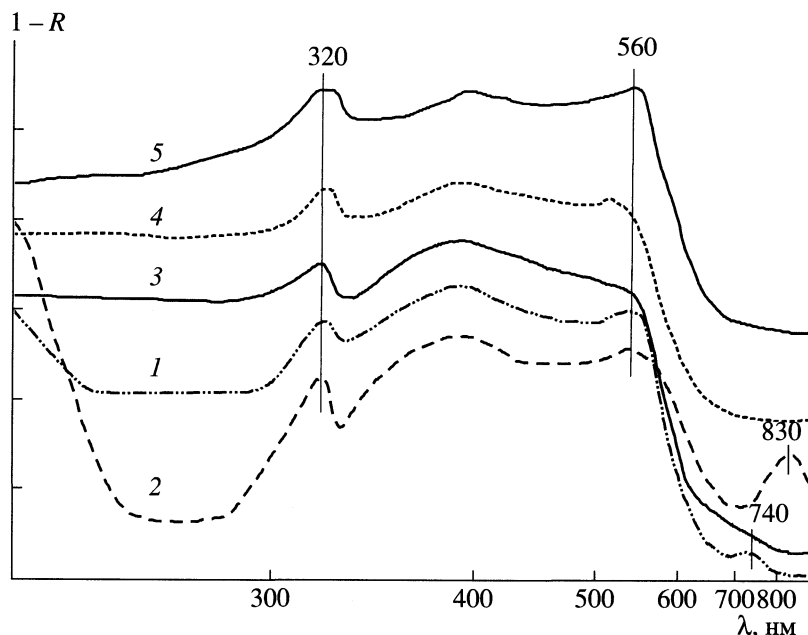


Рис. 4. Спектры диффузного отражения промотированных медных образцов, обработанных H_3PO_4 и высушенных при 298 К (1), прокаленных при 873 К в токе азота 3 ч (2) и обработанных реакционной смесью при 823 К в течение 2 ч при различном мольном соотношении $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в реакционной смеси: 3 – 0.2, 4 – 0.4, 5 – 0.6.

После обработки исследуемого образца реакционной смесью в его ИК-спектре наблюдается появление дополнительной полосы при 621 см^{-1} , интенсивность которой растет с увеличением содержания кислорода в реакционной смеси (рис. 3, спектры 3, 4). В соответствии с [12], полосу при 621 см^{-1} можно отнести к поглощению Cu_2O . Следовательно, в результате реакции происходит восстановление Cu^{2+} до одновалентного состояния, вероятно, в результате частичного разрушения пирофосфата меди. Следует отметить, что относительная интенсивность полос, соответствующих поглощению фосфат-анионов, меняется незначительно. Это может указывать на их сохранение и, вероятно, поликонденсацию в результате восстановления и выхода из структуры пирофосфата части ионов меди. Полосы при 1142 , 1087 , 962 , 911 см^{-1} свидетельствуют, согласно [13], о присутствии конденсированных фосфатных структур. Кроме того, в спектре данного образца, появляется широкая полоса поглощения при 1464 см^{-1} , свидетельствующая о присутствии карбонатных структур на поверхности катализатора (рис. 3, спектр 3).

Данные ИК-спектроскопии по изучению фазового состава и структуры изучаемых образцов хорошо согласуются с результатами их исследования методом ЭСДО. На рис. 4 представлены спектры ЭСДО исследуемого образца промотированного медного катализатора до и после обработки его реакционной смесью. В спектре свежeproмотированного исходного образца, высушенно-

го при 298 К, на фоне непрерывного поглощения, соответствующего поглощению металлической меди, проявляются полосы при 320, 560, 740 нм (рис. 4, спектр 1). Наличие полосы при 740 нм, относящейся к электронным $d-d$ -переходам в ионе Cu^{2+} , свидетельствует о присутствии в исходном свежeproмотированном образце ионов Cu^{2+} в координации искаженного октаэдра [14]. Малая интенсивность полосы при 740 нм указывает на незначительную концентрацию таких ионов в исследуемом образце. Полоса при 560 нм, согласно [15], соответствует поглощению частиц металлической меди. Что касается полосы при 320 нм, то ее, вероятно, можно отнести к переходам в фосфат-анионе. Подобную полосу авторы [16] наблюдали при исследовании катализаторов на основе смешанных солей $\text{CuTh}_2(\text{PO}_4)_3$ до и после обработки в условиях каталитического окисления бутанола-2.

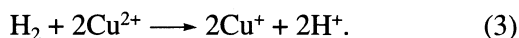
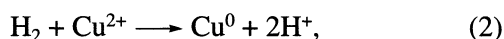
Прокаливание промотированного образца при 873 К в токе азота приводит к изменениям в спектре ЭСДО (рис. 4, спектр 2). Наблюдается значительное увеличение интенсивности полосы в области 700–900 нм, характерной для $d-d$ -переходов в ионе Cu^{2+} , ее сдвиг в низкочастотную область. Кроме того, наблюдается снижение фонового поглощения. Такие изменения можно связать с увеличением количества ионов Cu^{2+} , при этом меняется и их состояние. В данном случае координация ионов меди близка к координации правильного октаэдра. Полученные результаты хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии, согласно кото-

рым, после прокаливания свежепромотированного образца наблюдается переход $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

После обработки образца реакционной смесью (рис. 4, спектры 3–5) наблюдается исчезновение полос, соответствующих поглощению $d-d$ -переходов в ионе Cu^{2+} , что связано с разрушением пиррофосфата меди. Это также хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии (рис. 3, спектры 4, 5), согласно которым, в образце появляется Cu_2O , очевидно, в результате частичного разрушения $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$. При этом наблюдается повышение фонового поглощения за счет присутствия оксида меди (I), который поглощает в той же области, что и металлическая медь. Отсутствие полос, характерных для $d-d$ -переходов в ионе Cu^{2+} в спектре образцов, обработанных реакционной смесью (рис. 4, спектры 3–5), может свидетельствовать об их малой концентрации в исследуемых образцах. Наличие же полосы при 320 нм подтверждает сохранение фосфат-анионов на поверхности образца.

Поскольку высокотемпературная обработка приводит к образованию пленки полифосфата меди, как это было показано при изучении морфологии и химического состава поверхности методами РЭМ (рис. 1в) и ИК-спектроскопии (рис. 3), возможна диффузия меди через слой промотора к поверхности, так как фосфатные структуры являются эффективными катионселективными проводниками для металлов первой группы Периодической системы [17].

Возрастание интенсивности пиков с частотой 560 нм в спектрах диффузного отражения промотированных образцов после обработки в условиях катализа (рис. 4, спектры 3–5) указывает на увеличение содержания на поверхности промотированного катализатора наночастиц Cu^0 , формирующихся под воздействием окислительно-восстановительной реакционной смеси за счет реакций:



Образование молекулярного, а также атомарно-адсорбированного водорода в системе происходит за счет реализации процесса дегидрирования этанола в ацетальдегид на восстановленной поверхности Cu -катализатора [18, 19].

Восстановленные атомы Cu^0 способны организовываться в кластеры, локализованные в слое промотора. Формирование неокисленных частиц меди вдоль слоя промотора обнаружено при изучении морфологии промотированного образца, обработанного реакционной средой (рис. 1г). Подобное заключение сделали авторы [20] при исследовании процесса дегидрирования метанола в метилформиат на хромите меди.

Таким образом, исследование фосфорсодержащего медного катализатора методами ИК-спектроскопии и ЭСДО позволило определить химический состав поверхности образца на всех стадиях его приготовления и после воздействия реакционной смеси. Показано, что образующаяся на поверхности свежепромотированной меди соль $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при прокаливании превращается в пиррофосфат меди $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, конденсирующийся при дальнейшей высокотемпературной обработке в полифосфатную структуру. Под действием реакционной среды, содержащей наряду с кислородом восстановители (спирт, альдегид, водород), на поверхности промотированного медного катализатора образуются дисперсные частицы металлической меди (рис. 1г), в то время как содержание окисленных структур оказывается существенно меньше по сравнению с непромотированными образцами.

Каталитическая активность промотированных медных катализаторов

На рис. 5а представлены экспериментальные данные по влиянию температуры на процесс парциального окисления этанола в ацетальдегид. В качестве основных продуктов при окислении этанола образуются ацетальдегид, моно- и диоксид углерода. Также в незначительных количествах наблюдается появление этилена, уксусной кислоты и формальдегида. Показано, что на непромотированном медном катализаторе с ростом температуры наблюдается увеличение конверсии спирта, одновременно селективность образования ацетальдегида достаточно быстро уменьшается. Снижение селективности по целевому продукту с ростом температуры связано с ускорением процессов глубокого окисления и термического разрушения ацетальдегида с образованием оксидов углерода – CO и CO_2 (рис. 5б).

Интенсификация доли процессов глубокого окисления на исходном Cu -катализаторе с увеличением температуры обусловлена ростом содержания оксидной фазы на поверхности меди за счет увеличения скорости перехода атомарно-адсорбированного кислорода в оксидное состояние, ответственное за образование CO_2 [18]. Известно [21], что атомарно-адсорбированный кислород, участвующий в селективном окислении спиртов до карбонильных соединений, характеризуется малым временем жизни на поверхности меди.

На промотированном катализаторе по сравнению с исходным образцом наблюдается увеличение конверсии этанола и селективности по ацетальдегиду, одновременно выходы CO , CO_2 снижаются (рис. 5а, б), т.е. изменение химического состава поверхности меди под действием промотора сопровождается повышением основных показателей процесса, причем снижение селективности по ацетальдегиду с ростом температуры на промо-

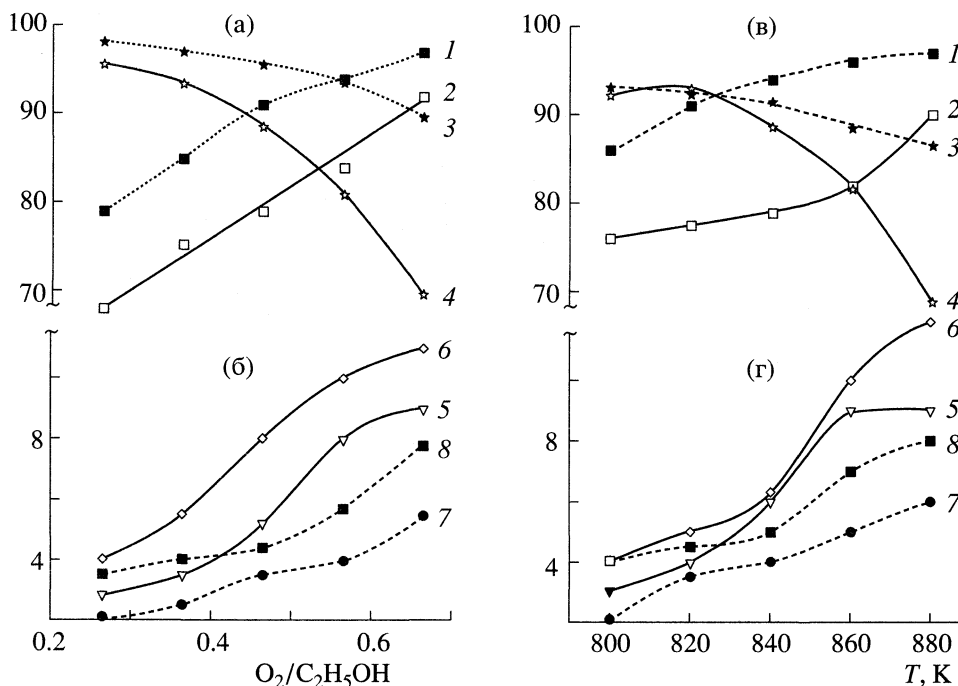
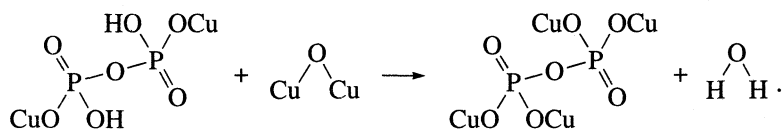


Рис. 5. Каталитическая активность (1, 2 – конверсия спирта; 3, 4 – селективность по ацетальдегиду; 5, 7 – выход CO; 6, 8 – выход CO₂) исходного медного катализатора (2, 4–6) и образца, промотированного фосфором (1, 3, 7, 8) в зависимости от температуры (а, б) и содержания кислорода в реакционной смеси (в, г).

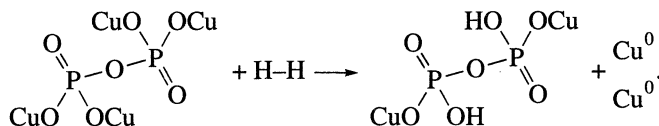
тированном образце менее значительно (рис. 5а, кривые 3, 4). Это свидетельствует о ключевой роли промотирующей добавки, препятствующей окислению поверхности катализатора. Образую-

щийся при взаимодействии с кислородом реакционной смеси Cu₂O взаимодействует с полифосфатной структурой, что предотвращает его участие в глубоком окислении этанола:



В дальнейшем под действием восстановителей, содержащихся в реакционной смеси (этанол, ацетальдегид, водород), происходит образование кла-

стеров восстановленной меди, способных принимать участие в селективном превращении этанола в ацетальдегид:



Таким образом, поверхность промотированного фосфором медного катализатора под воздействием окислительно-восстановительной реакционной смеси обратимо меняется. Присутствие полифосфатной структуры предотвращает формирование оксидов меди, что сопровождается увеличением селективности по ацетальдегиду.

На рис. 5в представлены экспериментальные данные по влиянию содержания кислорода в реакционной смеси на конверсию этанола и селективность по ацетальдегиду для исходной и промотированной каталитических систем. Как видно, на промотированном фосфором медном катализаторе снижение селективности образования це-

левого продукта с ростом содержания кислорода в реакционной смеси существенно меньше по сравнению с исходным образцом, что свидетельствует о более устойчивом ведении процесса в широком диапазоне условий.

Выход продуктов глубокого окисления снижается на 4–5% (рис. 5д) даже в условиях сверхстехиометрического количества кислорода в реакционной смеси для парциального окисления этанола в ацетальдегид, т.е. введение промотирующей добавки на поверхности медного катализатора приводит к увеличению центров селективного превращения этанола в ацетальдегид, в качестве которых выступают высокодисперсные частицы металлической меди (их образование подтверждено комплексом физико-химических методов исследования). Следует отметить, что границы устойчивого ведения процесса парциального окисления этанола в ацетальдегид в присутствии промотора расширяются, что играет немаловажную роль для стабильной реализации процесса.

Таким образом, из совокупности полученных каталитических и физико-химических данных следует, что введение фосфорсодержащего промотора на поверхность массивного медного катализатора изменяет соотношение параллельно реализующихся превращений этанола. Низкая диффузионная проницаемость кислорода через полифосфатную структуру промотора приводит к снижению доли процессов глубокого окисления спирта, одновременно интенсифицируется процесс его селективного превращения. Роль промотирующей добавки заключается в стабилизации высокодисперсной поверхности медного катализатора, формирующейся в условиях кислородсодержащей реакционной смеси.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МД-243.2003.03 и гранта МО РФ № Е02-5.0-340.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высш. школа, 2003. 536 с.
2. Брайлковский С.М., Темкин О.Н., Трофимова И.В. // Проблемы кинетики и катализа. 1985. Т. 19. С. 146.
3. Van Santen R. A., Kuipers H.P.C.E. // Adv. Catal. 1987. V. 35. P. 265.
4. Campbell C.T. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5789.
5. Князев А.С., Сушкова Е.В., Водянкина О.В. и др. // Нефтехимия. 2003. № 6. Т. 43. С. 454.
6. Князев А.С., Боронин А.И., Водянкина О.В. и др. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 153.
7. Keith B., Hardy H., Francis R.F., Alfred D. Vapor phase oxidation process: Пат. № 3948997 Англия, МКИ C07C 045/00, Laporte Industries Limited, заявл. 14.03.1974, опубл. 6.04.1976.
8. Анциферов В.Н., Камелин В.В., Кичигин В.И., Кошечев О.П. Научные и технологические основы получения высокопористых ячеистых материалов. Пермь: ПГТУ, 1997. 187 с.
9. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. М: Химия, 1972. 320 с.
10. Князева А.А., Водянкина О.В., Курина Л.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1412.
11. Vodyankina O.V., Kurina L.N., Boronin A.I. et al. // J. Mol. Catalysis. 2000. V. 158. № 1. P. 381.
12. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
13. Атлас ИК-спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981.
14. Lever A.B.P. Inorganic electronic spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 554.
15. Gurin V.S., Kovalenko D.L., Petranovskii V.P., Bogdan-chikova N.E. // J. Mater. Sci. 2003. V. 14. P. 333.
16. Arsalane S, Kacimi M., Ziyad M. et al. // Appl. Catalysis A: General. 1994. V. 144. P. 243.
17. Cramer C., Bruckner S., Gao Y. et al. // J. Non-Crystal. Solids. 2002. V. 307-310. P. 905.
18. Князева А.А., Водянкина О.В., Курина Л.Н. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 974.
19. Bowker M., Madix R.J. // Surf. Sci., 1982. V. 116. P. 549.
20. Moroz E.M., Bulusheva V.S., Ushakov V.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 33. № 1. P. 185.
21. Werner H., Herein D., Schulz G. et al. // Catal. Lett. 1997. V. 49. P. 109.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЕЦ ЛИЗЕГАНГА В УСЛОВИЯХ СТИМУЛИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2006 г. Г. А. Скоробогатов, А. В. Каменский

Санкт-Петербургский государственный университет,

E-mail: 2Gera.Skor@pobox.spbu.ru

Поступила в редакцию 30.05.2005 г.

Предложен математический аппарат для описания кинетики химических реакций, сопровождающихся фазовыми переходами. Выделено явление стимулированного осаждения, которое вместе с процессом спонтанного осаждения-растворения позволяет адекватно описывать явления периодического осадкообразования (кольца Лизеганга), скорректировать и обобщить понятие произведения растворимости.

В настоящее время химическая кинетика представляет собой обширное учение о релаксационных атомно-молекулярных процессах, происходящих в области далеких (нелинейных) отклонений от термодинамического равновесия [1]. Она имеет адекватный математический аппарат для описания химических процессов как в газовой фазе [2–4], так и в конденсированной среде [3, 4]. Методы статистической физики и квантовой механики используются для вычисления абсолютных констант скорости элементарных химических актов [5, 6]. На этом фоне видно удручающее отставание науки о химических процессах, сопровождающихся фазовыми переходами. Например, в монографии [4] указанным процессам посвящена всего одна страница, где отмечается их плохая воспроизводимость из-за большого, но не контролируемого влияния микропримесей на процесс образования и роста центров реакции. Отсутствует даже математический аппарат для описания поведения во времени компонента, испытывающего одновременно и химические, и фазовые превращения. Правда, в водной среде степень осаждения (либо растворимость) некоторой соли M_nX_m по достижении равновесия количественно характеризуют произведением растворимости [7]

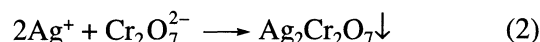
$$[M^{m+}]^n[X^{n-}]^m = \text{PP}(M_nX_m), \quad (1)$$

но это понятие внутренне противоречиво. Например, откуда “знают” ионы M^{m+} и X^{n-} в растворе, что где-то на дне сосуда имеется осадок M_nX_m , обеспечивающий насыщенность раствора? Или еще: сколько соли M_nX_m должно находиться на дне сосуда, чтобы обеспечить насыщенность водного раствора, при которой и определена величина PP ? Например, достаточно ли двух–трех молекул M_nX_m на дне сосуда, чтобы в объеме обеспечить соблюдение соотношения (1)? Начнем рассмотре-

ние с принципов периодического осадкообразования (кольца Лизеганга).

Периодическое осадкообразование

С момента открытия Р. Лизегангом периодического осадкообразования в реакции



прошло более 100 лет. Позднее были открыты [8] многие десятки реакций, проявляющих пространственную периодичность. Например, наиболее четкие “кольца Лизеганга” получаются в реакциях



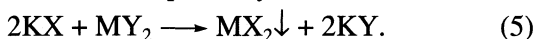
Долгое время считалось, что “механизм перенасыщения” В. Оствальда [8] объясняет суть периодических процессов типа (2)–(4). Это мнение подкреплялось, казалось бы, успешным математическим моделированием [9–14] периодического осадкообразования по механизму перенасыщения. Однако в [15] было указано на прямые математические ошибки работ [11–14]. К этому мы добавим то, чего не заметил автор [15]: в работах [12–14], а также в более ранних моделях [9, 10], применяется одна и та же недопустимая математическая процедура. А именно, указанные авторы отбрасывают в соответствующих кинетических уравнениях производные по времени, что превращает диффузионные уравнения параболического типа, не имеющие осцилляционных решений, в волновые уравнения гиперболического типа с богатым набором осцилляционных решений.

Квантово-механическое “объяснение” [8, 16, 17] колец Лизеганга как визуализации волн де Бройля просто несерьезно. Были, конечно, и серьезные попытки [18–20] разрешения проблемы, из

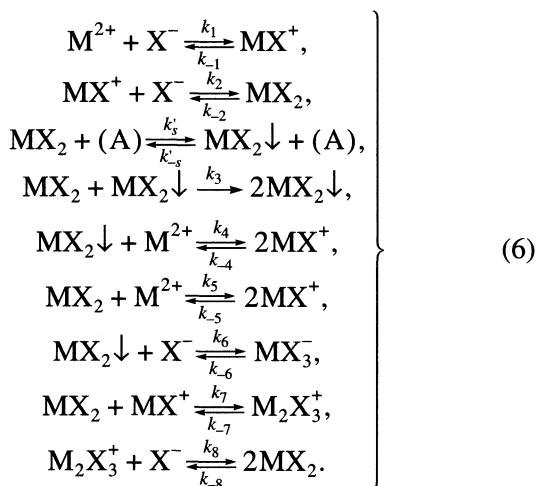
них реальных успехов достигла “постнуклеационная” модель [21–24] структурирования стареющих коллоидов. Но постнуклеационная модель откровенно механистична и не выдерживает простейшей проверки на количественный расчет зависимости периодических структур ни от концентраций компонентов, ни от самого типа реагирующих компонентов. Таким образом, приходится констатировать, что механизм образования колец Лизеганга до сих пор не известен.

Между тем, в теории гомогенных колебательных химических реакций (типа Белоусова–Жаботинского) установлена [25] *прямая теорема (ПТ)*: любой процесс, периодичный во времени, можно перевести в режим пространственной периодичности. Этот результат неоднократно воспроизводился в численных экспериментах [26–30]. В [31] была высказана гипотеза об *обратной теореме (ОТ)*: в основе любого пространственно-периодического процесса лежит процесс, периодичный во времени. Следовательно, если удастся для реакций типа (2), (3) построить кинетическую схему с осциллирующими во времени решениями, то, в силу ПТ, такая схема и обеспечит периодичное в пространстве осадкообразование при условии создания пространственного градиента какого-нибудь компонента.

Ограничимся реакциями типа (3), (4), имеющими общую стехиометрическую запись:



Для (5) примем следующую минимальную кольцевую кинетическую схему (MX_2 – так называемый петергофатор):



Здесь, по терминологии А. И. Русанова [32], MX_2 означает “зародыши” твердой фазы, а $\text{MX}_2\downarrow$ – “зрелые” мицеллированные частицы твердой фазы. Объективным критерием для такого разбиения служит то, что зародыши MX_2 не седиментируют в поле тяготения и не видны невооруженным глазом, а частицы $\text{MX}_2\downarrow$ рассеивают свет в видимой области спектра и седиментируют. По этим

признакам MX_2 можно считать растворенным компонентом, а $\text{MX}_2\downarrow$ – диспергированной кристаллической твердой фазой. Фиктивный компонент А соответствует центрам спонтанной кристаллизации растворенного компонента MX_2 , т.е. это либо флуктуации плотности, либо некоторые микропримеси. Поскольку концентрация [А] в ходе брутто-процесса не меняется, можно произведение $k'_s[\text{A}]$ обозначить новой константой скорости 1-го порядка k_s и далее компонент А никак не учитывать. Схема (6) является кольцевой, содержит положительную обратную связь ($k_3 > 0$) и имеет число звеньев (n), равное 4. Согласно [33], необходимым условием возникновения концентрационных колебаний в пространственно-однородной кольцевой кинетической схеме является $n \geq 3$.

Каждая стадия брутто-процесса (6) выглядит как элементарная реакция газовой кинетики, но в жидкой фазе даже первая реакция схемы (6) является сложным процессом сольватированных ионов, а третья–пятая стадии вообще – гетерогенные процессы наночастиц, состоящих из тысяч и миллионов молекул. Поэтому отдельные стадии брутто-процесса (6) будем называть *стехиометрически-элементарными* (СЭ) реакциями. Такое название логично, поскольку каждой СЭ-реакции схемы (6) в кинетических дифференциальных уравнениях (ДУ) соответствует слагаемое, определяемое законом действующих масс для истинно-элементарной реакции той же стехиометрии.

Периодическое осадкообразование наблюдается либо в среде загустителя (желатина, агар-агара), либо в тонких капиллярах, т.е. в условиях, исключающих седиментационное удаление осадка $\text{MX}_2\downarrow$ из реакционной среды. Поэтому для достаточно малого объема (когда диффузионными ограничениями в приходе-расходе компонентов можно пренебречь) мы имеем, по терминологии [8, 25], *сосредоточенную систему* с кинетической схемой (6), которой можно сопоставить следующие кинетические ДУ:

$$\begin{aligned} d[\text{X}^-]/dt &= k_{-1}[\text{MX}^+] - k_1[\text{X}^-][\text{M}^{2+}] + k_{-2}[\text{MX}_2] - \\ &\quad - k_2[\text{X}^-][\text{MX}^+] + k_{-6}[\text{MX}_3^-] - k_6[\text{MX}_2\downarrow][\text{X}^-] + \\ &\quad + k_{-8}[\text{MX}_2]^2 - k_8[\text{M}_2\text{X}_3^+][\text{X}^-], \\ d[\text{M}^{2+}]/dt &= [\text{M}^{2+}]_\infty \lambda e^{-\lambda t} + k_{-1}[\text{MX}^+] - \\ &\quad - k_1[\text{X}^-][\text{M}^{2+}] + k_{-4}[\text{MX}^+]^2 - k_4[\text{MX}_2\downarrow][\text{M}^{2+}] + \\ &\quad + k_{-5}[\text{MX}^+]^2 - k_5[\text{MX}_2][\text{M}^{2+}], \\ d[\text{MX}^+]/dt &= k_1[\text{X}^-][\text{M}^{2+}] - k_{-1}[\text{MX}^+] + \\ &\quad + k_{-2}[\text{MX}_2] - k_2[\text{X}^-][\text{MX}^+] + 2k_4[\text{MX}_2\downarrow][\text{M}^{2+}] - \\ &\quad - 2k_{-4}[\text{MX}^+]^2 + 2k_5[\text{MX}_2][\text{M}^{2+}] - 2k_{-5}[\text{MX}^+]^2 + \\ &\quad + k_{-7}[\text{M}_2\text{X}_3^+] - k_7[\text{MX}_2][\text{MX}^+], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d[MX_2]/dt &= k_2[X^-][MX^+] - k_{-2}[MX_2] + \\
&+ k_{-3}[MX_2\downarrow] - k_3[MX_2] + k_{-5}[MX^+]^2 - \\
&- k_5[M^{2+}][MX_2] - k_3[MX_2\downarrow][MX_2] + \\
&+ k_{-7}[M_2X_3^+] - k_7[MX_2][MX^+] - \\
&- 2k_{-8}[MX_2]^2 + 2k_8[M_2X_3^+][X^-], \\
d[MX_2\downarrow]/dt &= k_s[MX_2] - k_{-s}[MX_2\downarrow] + \\
&+ k_3[MX_2\downarrow][MX_2] + k_{-4}[MX^+]^2 - \\
&- k_4[MX_2\downarrow][M^{2+}] + k_{-6}[MX_3^-] - k_6[MX_2\downarrow][X^-], \\
d[MX_3^-]/dt &= +k_6[MX_2\downarrow][X^-] - k_{-6}[MX_3^-], \\
d[M_2X_3^+]/dt &= k_7[MX_2][MX^+] - k_{-7}[M_2X_3^+] - \\
&- k_8[M_2X_3^+][X^-] + k_{-8}[MX_2]^2
\end{aligned} \quad (7)$$

с начальными условиями

$$\begin{aligned}
[M^{2+}]_0 &= [MX^+]_0 = [MX_2]_0 = [MX_2\downarrow]_0 = \\
&= [MX_3^-]_0 = [M_2X_3^+]_0 = 0, \quad [X^-]_0 > 0 \text{ при } t = 0.
\end{aligned} \quad (8)$$

В (7) постоянная λ (с размерностью c^{-1}) характеризует скорость поступления в систему внешнего компонента $[M^{2+}]$ с ростом его концентрации от 0 до предельной величины $[M^{2+}]_\infty$ (что возможно, впрочем, только при $[X^-]_0 = 0$). Введем безразмерное время $\tau = \lambda t$, а также безразмерные концентрации и константы скорости:

$$\begin{aligned}
a &= [X^-]/[X^-]_0, \quad b = [M^{2+}]/[X^-]_0, \\
c &= [MX^+]/[X^-]_0, \quad x = [MX_2]/[X^-]_0, \\
y &= [MX_2\downarrow]/[X^-]_0, \quad z = [MX_3^-]/[X^-]_0, \\
u &= [M_2X_3^+]/[X^-]_0, \quad m = [M^{2+}]_\infty/[X^-]_0, \\
K_i &= (k_i/\lambda)[X^-]_0 \text{ для } i = 1, 2, 3, 4, -4, 5, -5, 6, 7, 8, -8, \\
K_j &= k_j/\lambda \text{ для } j = -1, -2, s, -s, -6, -7.
\end{aligned} \quad (9)$$

В обозначениях (9) уравнения (7), (8) запишутся более компактно:

$$\begin{aligned}
da/d\tau &= K_{-1}c - K_1ab + K_{-2}x - K_2ac + \\
&+ K_{-6}z - K_6ay + K_{-8}x^2 - K_8au, \\
db/d\tau &= me^{-\tau} + K_{-1}c - K_1ab + \\
&+ K_{-4}c^2 - K_4by + K_{-5}c^2 - K_5bx, \\
dc/d\tau &= K_1ab - K_{-1}c + K_{-2}x - K_2ac + \\
&+ 2K_4by - 2K_{-4}c^2 + 2K_5bx - 2K_{-5}c^2 + K_{-7}u - K_7cx, \\
dx/d\tau &= K_2ac - K_{-2}x + K_{-s}y - K_sx - K_3xy +
\end{aligned} \quad (10)$$

$$+ K_{-5}c^2 - K_5bx + K_{-7}u - K_7cx + 2K_8au - 2K_{-8}x^2,$$

$$dy/d\tau = K_sx - K_{-s}y + K_3xy +$$

$$+ K_{-4}c^2 - K_4by + K_{-6}z - K_6ay,$$

$$dz/d\tau = K_6ay - K_{-6}z,$$

$$du/d\tau = K_7cx - K_{-7}u + K_{-8}x^2 - K_8au,$$

где

$$a = 1, \quad b = c = x = y = z = u = 0 \text{ при } \tau = 0. \quad (11)$$

Нетрудно убедиться непосредственной проверкой, что система ДУ (10) имеет два интеграла, соответствующих сохранению суммы каждого из элементов X и M:

$$a + c + 2x + 2y + 3z + 3u = 1 \text{ при всех } \tau \geq 0,$$

$$b + c + x + y + z + 2u = m(1 - e^{-\tau}) \text{ при всех } \tau \geq 0.$$

Детали численного интегрирование ДУ (10) на персональном компьютере описаны ранее [34, 35]. Было установлено, что для ДУ (10) с начальными условиями (11) имеется область значений констант скорости, при которых задача Коши (10), (11) имеет осцилляционные решения (рис. 1 и 2, а также табл. 1). Из данных табл. 1 видно, что для реализации колебательных режимов из всех реакций схемы (6) абсолютно необходимыми являются только реакции с константами скорости $k_1, k_2, k_s, k_3, k_6, k_7, k_8$. Коль скоро схема (6) приводит к концентрационным колебаниям в сосредоточенном случае, то при создании пространственного градиента одного из компонентов, схема (6) с неизбежностью приведет, в силу ПТ, к пространственно-периодическим структурам.

Заметим, что брутто-схема (6) предполагает обратимость осаждения соли $MX_2\downarrow$. Действительно, для тех солей, для которых произведение растворимости ничтожно (10^{-28} для NiS , 10^{-49} для Ag_2S , 10^{-70} для SnS_2 , и т.п. [7]) периодическое осадкообразование никогда не наблюдалось [8].

В схеме (6) четвертая реакция (*стимулированное осаждение*) протекает необратимо в одну сторону в отличие от третьей реакции (*спонтанное осаждение* на микропримесях и других центрах кристаллизации А), подчиняющейся принципу детального равновесия. В схеме (6) исключение четвертой реакции (т.е. принятие $k_3 = 0$) лишает уравнения (7) (или (10)) положительной обратной связи, что приводит к исчезновению колебательных во времени решений. Соответственно, исчезают и периодические в пространстве решения.

Используем полученные результаты для извлечения информации о константах скорости СЭ-реакций брутто-процесса (3). Согласно данным табл. 1 в этом случае необходимыми для колебательного режима являются следующие СЭ-реакции:

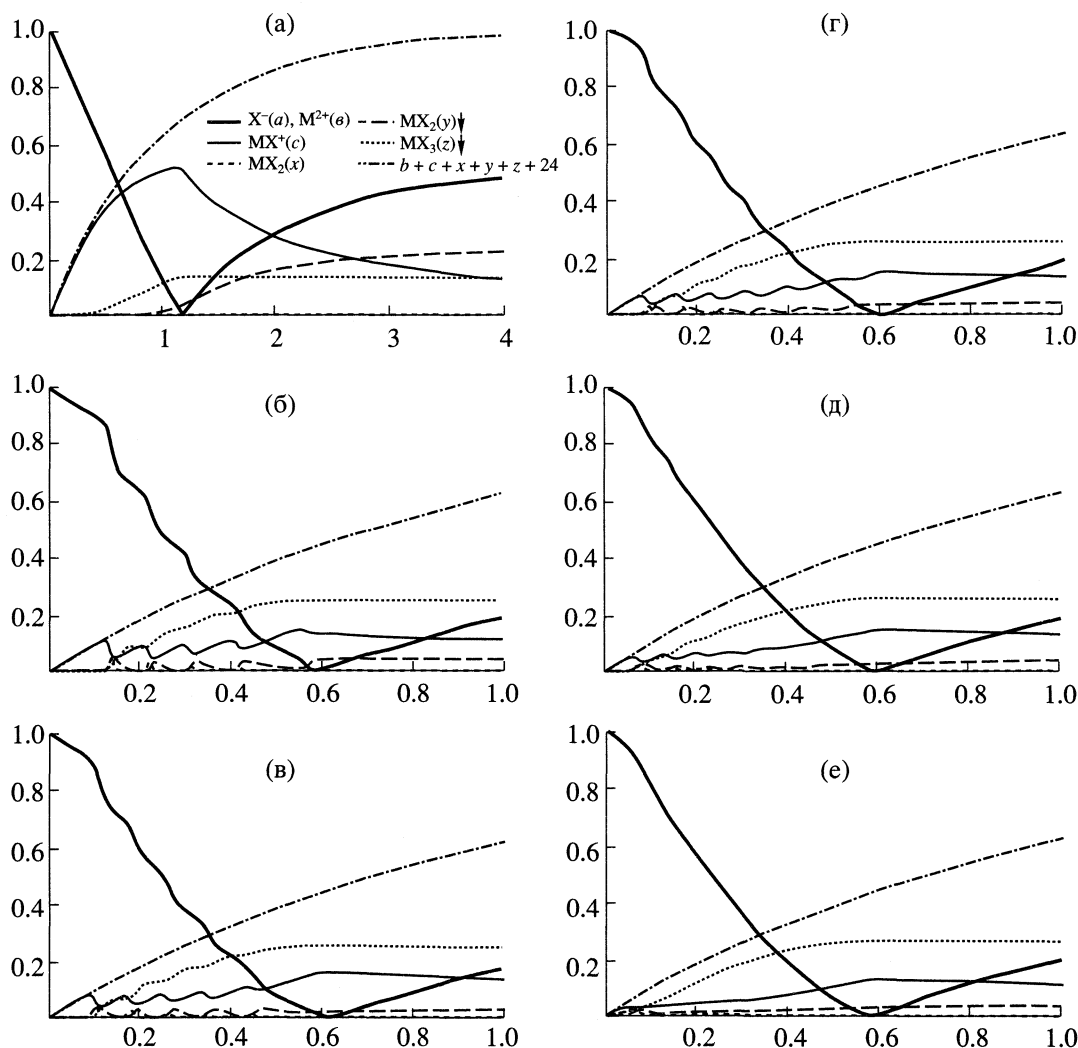
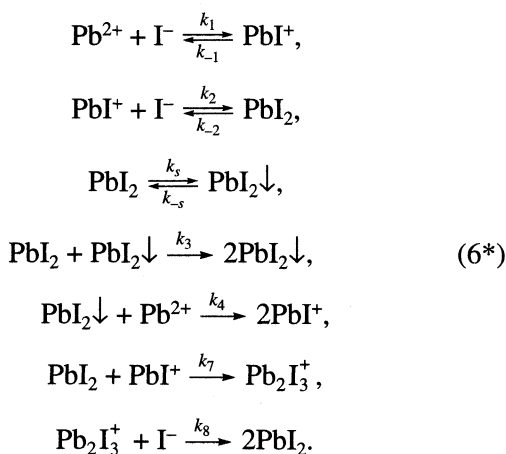


Рис. 1. Зависимости от безразмерного времени ($\tau = \lambda t$) относительных концентраций ($N = [N]/[X^-]_0$) в кинетической схеме (6), полученные численным решением задачи Коши (10), (11) при следующих значениях безразмерных параметров (9): $m = 1$, $K_1 = 10^5$, $K_s = 5$, $K_3 = 10^4$, $K_4 = 1$, $K_6 = 100$, $K_7 = 2000$, $K_8 = 10^5$, $K_{-1} = K_{-2} = K_{-3} = K_4 = K_5 = K_{-5} = K_{-6} = K_{-7} = K_{-8} = 0$. Константа скорости K_2 варьируется и наилучшие колебания получены при $0.01 \leq K_2 \leq 0.1$; $k_2 = 0$ (а), 0.00001 (б), 0.01 (в), 0.1 (г), 1 (д), 10 (е); ж-м – принято $K_2 = 0.01$, варьируется константа скорости K_3 . Наилучшие колебания получены при $K_3 = 15000 \pm 5000$; $k_3 = 1000$ (ж), 5000 (з), 10000 (и), 20000 (к), 50000 (л), 100000 (м).



На рис. 2 представлены результаты компьютерной подгонки топологии и числа осцилляций переменной y к экспериментально полученной [36, 37] периодической картине осадка PbI_2 (т.е. компонента $\text{MX}_2\downarrow$ в схеме (6)). Конечно, строго говоря, следовало бы кинетические ДУ (7) дополнить диффузионными членами $D_N(\partial^2[N]/\partial^2x)$ для каждого компонента N и интегрировать получившиеся ДУ в частных производных, т.е. рассматривать полномасштабную рассредоточенную задачу. Но это – очень сложная задача, которая выходит за рамки настоящего исследования (цель которого скромнее – найти новую сосредоточенную колебательную схему). Однако в соответствии с *прямой теоремой* временные колебания со-

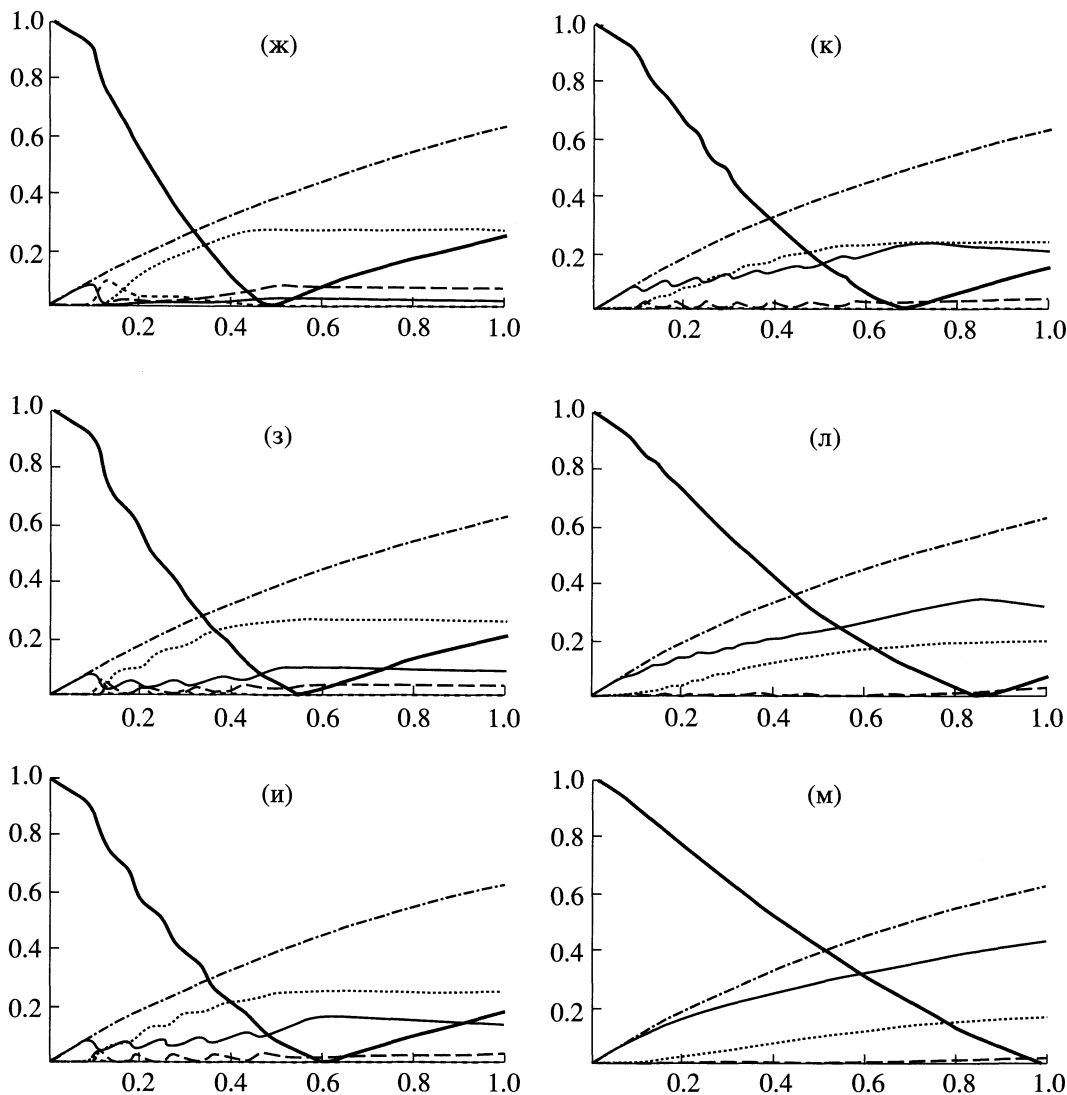
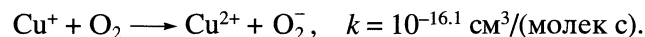
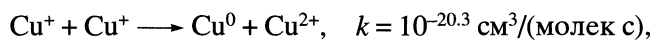


Рис. 1. Окончание.

средоточенной схемы с неизбежностью дадут в рассредоточенном случае картину пространственной периодичности. И на не слишком больших интервалах пространства и времени пространственная периодичность должна повторять временную периодичность, что можно заметить на рис. 2. Так, на рис. 2а, где эксперимент длился лишь 25 мин, экспериментальная пространственная периодичность $[PbI_2 \downarrow]$ почти не отличается от рассчитанных временных осцилляций переменной y сосредоточенной модели. Напротив, на рис. 2б, где эксперимент длился 96 ч, самые последние полосы осадка $PbI_2 \downarrow$ все более отклоняются от теоретических осцилляций переменной $[MX_2 \downarrow]$ сосредоточенной модели.

Найденные константы скорости СЭ-реакций (6*) представлены в табл. 2. В последних двух столбцах табл. 2 даны константы скорости СЭ-

реакций (6*) 2-го порядка. Как видно, одна и та же реакция в водном агар-агаре имеет на 3–4 порядка меньшую константу скорости, чем в чистой воде. СЭ-реакции (6*) имеют константы скорости того же порядка, что и другие (из изученных [38]) реакции в водной среде при 25°C:



Произведение растворимости

Представление о процессе *стимулированного осаждения* оказалось ключевым для построения математической модели осадкообразования, периодичного во времени и, следовательно [25–30], в пространстве. Если это – объективная реальность, а не формальная конструкция, полезная

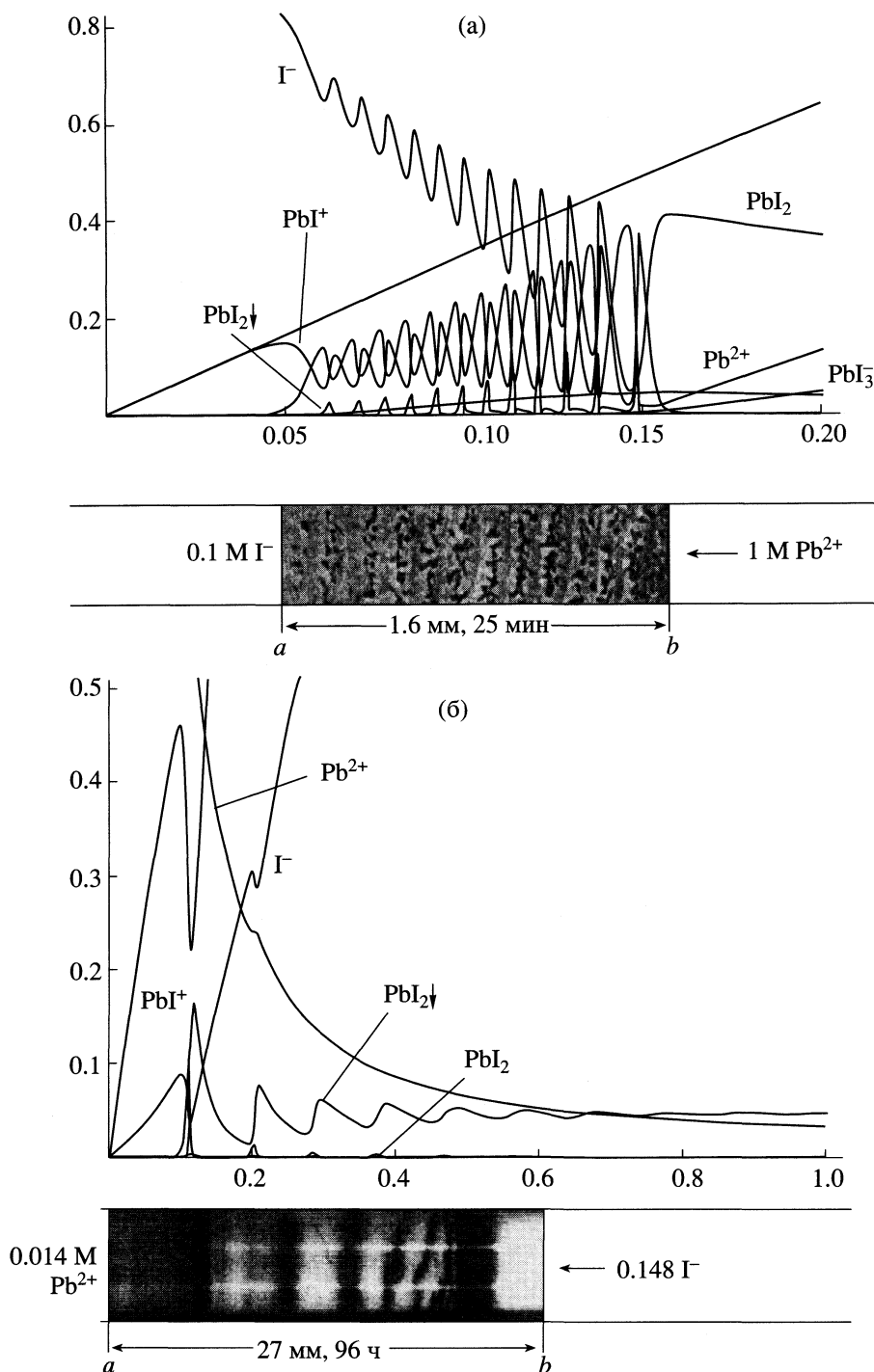


Рис. 2. Компьютерная подгонка топологии и числа колебаний переменной у MX_2 – петергофатора к полученной в эксперименте картине осадка PbI_2 в процессе (3) в воде (а) и в водном 1% агар-агаре (б) при $25^\circ C$, a – фронт катионов Pb^{2+} (а), анионов I^- (б), прошедших в толщу раствора KI (а), раствора $Pb(NO_3)_2$ в водном агар-агаре (б); b – граница раздела растворов KI и $Pb(NO_3)_2$; случай $\lambda = 10^{-2.1 \pm 0.1} \text{ c}^{-1}$, $[I^-]_0 = 10^{19.78} \text{ частиц/см}^3$ (а), случай $\lambda = 10^{-4.9 \pm 0.2} \text{ c}^{-1}$, $[Pb^{2+}]_0 = 10^{18.93} \text{ частиц/см}^3$ (б).

только для получения колебательных решений системы ДУ (7), она должна решать и другие проблемы, не связанные с динамическими явлениями

периодического осадкообразования. Проиллюстрируем это на статической задаче описания растворимости малорастворимых солей.

Таблица 1. Число максимумов (N) на кинетических кривых $c(\tau)$ и $y(\tau)$ в зависимости от значения безразмерной константы скорости K_i в задаче Коши (10), (11) при $m = 1$

K_1	0	1	10	100	1000	100000	100000000	
N	0	0	5	6	6	6	6	
K_{-1}	0	0.1	1	1000	10000	100000	1000000	
N	6	6	6	6	6	1	0	
K_2	0	0.00001	0.01	0.1	1	10		
N	0	5	6	6	4	1		
K_{-2}	0	1	100	500	1000			
N	6	6	6	3	0			
K_s	0	0.01	1	5	100			
N	5	5	5	6	2			
K_{-s}	0	0.1	1	5	50	500		
N	6	6	6	3	1	1		
K_3	1000	5000	10000	20000	50000	100000		
N	1	4	6	9	7	3		
K_4	0	0.1	10	100	10000	1000000	10000000	100000000
N	6	6	6	6	7	6	6	6
K_{-4}	0	1	10	50	200			
N	6	6	5	2	0			
K_5	0	1	50	1000	100000	1000000	10000000	100000000
N	6	6	6	6	6		3	0
K_{-5}	0	1	10	100	1000			
N	6	5	4	1	1			
K_6	0	1	10	50	100	200	500	1000
N	1	1	1	5	6	5	2	1
K_{-6}	0	0.1	5	50	100	500		
N	6	6	3	2	1	0		
K_7	0	100	300	500	1000	2000	10000	100000
N	0	0	1	4	5	6	3	1
K_{-7}	0	10	1000	100000	1000000			
N	6	6	6	4	0			
K_8	0	100	1000	10000	100000	1000000		
N	0	1	4	5	6	6		
K_{-8}	0	1	10	1000	100000	1000000	10000000	100000000
N	6	6	6	6	6	5	2	0

Примечание. При пробном варьировании каждой константы скорости прочим приписывали оптимальные значения: $K_1 = 100000$, $K_2 = 0.01$, $K_s = 5$, $K_3 = 10000$, $K_{-4} = 1$, $K_6 = 100$, $K_7 = 2000$, $K_8 = 100000$, а остальные – нули. Жирным шрифтом отмечены те константы (и их оптимальные значения), без которых осцилляционные решения исчезают.

Для конкретности рассмотрим схему (5) выпадения в осадок малорастворимой соли $\text{MX}_2\downarrow$. Ограничимся простейшим случаем, когда посторонние электролиты в растворе отсутствуют, так что общая ионная сила раствора низка и можно не заменять концентрации активностями. Ныне принимается (см. [7] или [39]), что осаждению соли $\text{MX}_2\downarrow$ предшествуют три верхние реакции (6). Последние описываются ДУ (7), в которых

$$\lambda = k_3 = k_4 = k_{-4} = k_5 = k_{-5} = k_6 = k_{-6} = k_7 = k_{-7} = k_8 = k_{-8} = 0, \quad (12)$$

$$[\text{M}^{2+}]_0 = m, \quad [\text{X}^-]_0 = x. \quad (13)$$

По достижении равновесия в ДУ (7) все производные следует считать равными нулю, что дает для равновесных концентраций соотношения

$$k_{-1}\langle \text{MX}^+ \rangle = k_1\langle \text{X}^- \rangle \langle \text{M}^{2+} \rangle, \quad (14)$$

Таблица 2. Абсолютные константы скорости реакций (6*) для брутто-процесса (3)

<i>i</i>	$\lg K_i$		$\lg \lambda K_i$ [с ⁻¹]		$-\lg k_i$ [см ³ /(молекул с)]	
	Из рис. 2а	Из рис. 2б	Из рис. 2а	Из рис. 2б	В воде (рис. 2а)	В агар-агаре (рис. 2б)
1	5.0 ± 0.3	5.0 ± 0.2	2.9 ± 0.4	0.1 ± 0.4	16.9 ± 0.4	18.8 ± 0.4
-1	3.0 ± 0.2	4.0 ± 0.2	0.9 ± 0.3	-0.9 ± 0.4		
2	-2.0 ± 0.3	-3 ± 1	-4.1 ± 0.4	-7.9 ± 1.2	23.9 ± 0.4	26.8 ± 1.2
-2	0 ± 1	0 ± 0.5	-2.1 ± 1.0	-4.9 ± 0.7		
<i>s</i>	-2.5 ± 2.5	-2 ± 1	-5 ± 3	-6.9 ± 1.2		
- <i>s</i>	≤ 3	≤ 0	≤ 1	≤ -5		
3	4.3 ± 0.1	4.3 ± 0.1	2.2 ± 0.2	-0.6 ± 0.3	17.6 ± 0.2	19.5 ± 0.3
4	6.0 ± 0.2	2.0 ± 0.1	3.9 ± 0.3	-2.9 ± 0.3	15.9 ± 0.3	21.8 ± 0.3
7	3.3 ± 0.2	3.0 ± 0.1	1.2 ± 0.3	-1.9 ± 0.3	18.6 ± 0.3	20.8 ± 0.3
8	5 ± 1	4.0 ± 0.3	3 ± 1	-0.9 ± 0.5	17 ± 1	19.8 ± 0.5

$$k_{-2}\langle \text{MX}_2 \rangle = k_2\langle \text{X}^- \rangle \langle \text{MX}^+ \rangle, \quad (15)$$

$$k_{-3}\langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle = k_3\langle \text{MX}_2 \rangle, \quad (16)$$

$$\langle \text{M}^{2+} \rangle + \langle \text{MX}^+ \rangle + \langle \text{MX}_2 \rangle + \langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle = m, \quad (17)$$

$$\langle \text{MX}^+ \rangle + 2\langle \text{MX}_2 \rangle + 2\langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle + \langle \text{X}^- \rangle = x, \quad (18)$$

где через $\langle \text{N} \rangle$ обозначена равновесная концентрация $[\text{N}]_{\text{eq}}$ компонента N. Из (15) и (16) после удаления концентрации $\langle \text{MX}_2 \rangle$ получаем соотношение

$$\frac{\langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle}{\langle \text{X}^- \rangle \langle \text{MX}^+ \rangle} = \frac{k_2 k_s}{k_{-2} k_{-s}} = K_{c,2} K_{c,s}, \quad (19)$$

где $K_{c,2} = k_2/k_{-2}$, $K_{c,s} = k_s/k_{-s}$ – константы равновесия. А если из (14) и (19) удалить концентрацию $\langle \text{MX}^+ \rangle$ и ввести константу равновесия $K_{c,1} = k_1/k_{-1}$, то получим

$$\frac{\langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle}{\langle \text{X}^- \rangle^2 \langle \text{M}^{2+} \rangle} = K_{c,1} K_{c,2} K_{c,s}. \quad (20)$$

В ныне принятой трактовке (см. [7] или [39]) концентрацию твердой фазы $\langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle$ идентифицируют с активностью $a_{\text{MX}_2 \downarrow}$, которую полагают равной единице. В таком случае из (20) вытекает хорошо известное, но, как будет показано далее, ошибочное выражение

$$\langle \text{M}^{2+} \rangle \langle \text{X}^- \rangle^2 = \frac{a_{\text{MX}_2 \downarrow}}{K_{c,1} K_{c,2} K_{c,s}} = \text{ПР}_{\text{MX}_2}, \quad (21)$$

где постоянную (при заданной температуре) величину ПР_{MX_2} называют *произведением растворимости*. Последнее является фундаментальным понятием в современной физической химии водных растворов и позволяет вычислять растворимость соли MX_2 в присутствии любых других солей, содержащих катион M^{2+} или анион X^- . Однако это полезное понятие имеет существенный

дефект (ограничение). По сути величина ПР является константой равновесия, а, по определению, любая константа равновесия связывает равновесные концентрации начальных и конечных компонентов, позволяя вычислять конечные концентрации из начальных, и наоборот. Но при выводе ПР по способу (21) концентрацию твердой фазы заменяют активностью $a_{\text{MX}_2 \downarrow} = 1$, независимо от того, сколько твердой фазы диспергировано в растворе (или выпало в осадок). Конечно, концентрация твердого вещества $\text{MX}_2 \downarrow$ в самом себе равна 100%, так что $a_{\text{MX}_2 \downarrow} = 1$ для компонента $\text{MX}_2 \downarrow$, компактно лежащего на дне сосуда и не участвующего в равновесиях (14)–(18). Мы же предлагаем рассматривать концентрацию $[\text{MX}_2 \downarrow]$ твердого вещества $\text{MX}_2 \downarrow$, диспергированного в растворе, содержащем ионы M^{2+} и X^- . А при нынешнем подходе [7, 39] к понятию ПР вообще снимается задача вычисления количества диспергированной твердой фазы $\text{MX}_2 \downarrow$, находящейся в *моментальном* равновесии с заданным количеством ионов M^{2+} и X^- . (Следует отличать *моментальное* равновесие от *окончательного*, которое устанавливается по окончании “логарифмической стадии” [1] релаксации, когда все наночастицы $\text{MX}_2 \downarrow$ слиты в один монокристалл.)

Если использовать обозначение (21), то из (20) вытекает странное соотношение

$$\langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle = K_{c,1} K_{c,2} K_{c,s} \text{ПР}_{\text{MX}_2}, \quad (22)$$

которое означает, что количество компонента MX_2 в твердой фазе не зависит от того, сколько исходных реагентов было взято в реакции (5). С другой стороны, прямолинейное использование формулы (20) приводит к соотношению

$$\langle \text{M}^{2+} \rangle \langle \text{X}^- \rangle^2 = (K_{c,1} K_{c,2} K_{c,s})^{-1} \langle \text{MX}_2 \downarrow \rangle, \quad (23)$$

которое противоречит экспериментальным фактам.

Для ликвидации всех этих противоречий сделаем единственное уточнение к механизму осаждения компонента $\text{MX}_2\downarrow$ в процессе (5). А именно, помимо первых трех реакций в схеме (6) будем учитывать еще и процесс стимулированного осаждения с константой скорости $k_3 > 0$. Тогда по достижении моментального равновесия из ДУ (7) вытекают соотношения (14), (15), (17), (18), а вместо (16) – более общая формула

$$k_{-s}[A]_0\langle\text{MX}_2\downarrow\rangle = k_s[A]_0\langle\text{MX}_2\rangle + k_3\langle\text{MX}_2\rangle\langle\text{MX}_2\downarrow\rangle, \quad (16')$$

где $\langle\text{MX}_2\downarrow\rangle$ – концентрация твердой фазы $\text{MX}_2\downarrow$, диспергированной во всей толще раствора. После удаления концентрации $\langle\text{MX}^+\rangle$ из (14) и (15) имеем

$$\frac{\langle\text{MX}_2\rangle}{\langle\text{M}^{2+}\rangle\langle\text{X}^-\rangle^2} = K_{c,1}K_{c,2}, \quad (24)$$

а после удаления $\langle\text{MX}_2\rangle$ из формул (16') и (24) вместо (23) получаем более общую зависимость

$$\langle\text{M}^{2+}\rangle\langle\text{X}^-\rangle^2 = \frac{k_{-s}\langle\text{MX}_2\downarrow\rangle}{K_{c,1}K_{c,2}(k_s + k_3\langle\text{MX}_2\downarrow\rangle)}. \quad (25)$$

Последняя уже не приводит к парадоксам и противоречиям. Твердая фаза $\text{MX}_2\downarrow$ не должна быть состарившейся, не должна лежать на дне сосуда и, тем более, не должна быть куском монокристалла. Тогда, если концентрация взвеси $\langle\text{MX}_2\downarrow\rangle$ в том объеме, где протекает процесс (5), настолько велика, что

$$k_s \ll k_3\langle\text{MX}_2\downarrow\rangle, \quad (26)$$

то из (25) имеем

$$\langle\text{M}^{2+}\rangle\langle\text{X}^-\rangle^2 = \frac{k_{-s}}{K_{c,1}K_{c,2}k_3} \equiv \text{ПР}_{\text{MX}_2}, \quad (27)$$

Если же в поле тяготения седиментация вызывает выпадение твердой фазы $\text{MX}_2\downarrow$ и ее удаление из сферы реакций (6), то оказывается

$$k_s \gg k_3\langle\text{MX}_2\downarrow\rangle, \quad (28)$$

так что (25) дает зависимость (23), но которая теперь уже не противоречит фактам, ибо объемная концентрация $\langle\text{MX}_2\downarrow\rangle$ столь мала, что произведение концентраций $\langle\text{M}^{2+}\rangle\langle\text{X}^-\rangle^2$ и не обязано достигать значения (27).

Становится ясно, что растворимость малорастворимой соли MX_2 подчиняется ныне принятому закону (27) не только при условии насыщения [7, 39] раствора солью MX_2 , но еще при двух условиях. Во-первых, компонент $\text{MX}_2\downarrow$ должен быть диспергирован во всей толще раствора, чтобы участвовать в схеме (6), ибо седиментировавший осадок $\text{MX}_2\downarrow$ выбывает из схемы (6), и ионы X^- , M^{2+} “не знают” о его присутствии. Во-вторых, даже при наличии частичной седиментации количество компонента $\text{MX}_2\downarrow$ в толще раствора должно быть достаточно большим, чтобы выполнялось нера-

венство (26). При выполнении этих трех условий из (25) получается формула (27), в которой произведение растворимости ПР сведено к комбинации констант скорости СЭ-реакций.

Если в растворе MX_2 отсутствуют посторонние электролиты с общими ионами, то в (13) имеем $x = 2m$ и $\langle\text{X}^-\rangle \approx 2\langle\text{M}^{2+}\rangle$, а формула (25) приобретает более простой вид:

$$\langle\text{M}^{2+}\rangle^3 = \frac{k_{-s}\langle\text{MX}_2\downarrow\rangle}{4K_{c,1}K_{c,2}(k_s + k_3\langle\text{MX}_2\downarrow\rangle)}. \quad (29)$$

Если же $x \neq 2m$, то (25) следует уточнить, исходя из соотношений (17), (18). А именно, вычитая удвоенное равенство (17) из (18), получаем

$$\langle\text{MX}^+\rangle = \langle\text{X}^-\rangle - x + 2m - 2\langle\text{M}^{2+}\rangle. \quad (30)$$

Если левую и правую части (30) разделить соответственно на левую и правую части (14), получится соотношение, не содержащее концентрации $\langle\text{MX}^+\rangle$, из которого следует

$$\langle\text{X}^-\rangle = \frac{2\langle\text{M}^{2+}\rangle + x - 2m}{1 - K_{c,1}\langle\text{M}^{2+}\rangle}. \quad (31)$$

Подстановка (31) в левую часть (25) и дает искомое обобщение формулы (25):

$$\begin{aligned} \langle\text{M}^{2+}\rangle \left(\frac{\langle\text{M}^{2+}\rangle + \frac{1}{2}x - m}{1 - K_{c,1}\langle\text{M}^{2+}\rangle} \right)^2 &= \\ &= \frac{k_{-s}\langle\text{MX}_2\downarrow\rangle}{4K_{c,1}K_{c,2}(k_s + k_3\langle\text{MX}_2\downarrow\rangle)}. \end{aligned} \quad (32)$$

Если $x = 2m$, то (32) упрощается:

$$\frac{\langle\text{M}^{2+}\rangle^3}{(1 - K_{c,1}\langle\text{M}^{2+}\rangle)^2} = \frac{k_{-s}\langle\text{MX}_2\downarrow\rangle}{4K_{c,1}K_{c,2}(k_s + k_3\langle\text{MX}_2\downarrow\rangle)}. \quad (32')$$

Формула (32') является точной, а формула (29) – приближенной.

Если выполняется неравенство (26), то (32') еще более упрощается и дает формулу, уточняющую (27):

$$\frac{\langle\text{M}^{2+}\rangle^3}{(1 - K_{c,1}\langle\text{M}^{2+}\rangle)^2} = \frac{k_{-s}}{4k_3K_{c,1}K_{c,2}} = \frac{1}{4}\text{ПР}_{\text{MX}_2}. \quad (32'')$$

Соотношения (27) и (32'') в отличие от того, что известно в современной физической химии [7, 39], дают выражение ПР_{MX_2} через константы скорости СЭ-реакций схемы (6). Если в растворе присутствуют посторонние ионы в достаточно высоких концентрациях, то вышеприведенные формулы (14)–(32) сохраняются, если везде концентрации $\langle\text{N}\rangle$ заменить на активности a_{N} .

Используем соотношения (25) и (27) для извлечения информации о константах скорости СЭ-реакций (6*). В табл. 2 дана лишь верхняя граница константы скорости k_{-s} . Используем формулу (27) для получения более точного значения. Согласно [39] при 25°C для соли PbI_2 имеем $PR = 10^{54.3}$ молекул/см³. Далее, из данных табл. 2 для рис. 2а следует

$$K_{c,1} = k_1/k_{-1} = 10^{-17.8 \pm 0.5},$$

$$K_{c,2} = k_2/k_{-2} = 10^{-22 \pm 1}, \quad k_3 = 10^{-17.6 \pm 0.2}.$$

Отсюда по формуле (27) находим:

$$k_{-s}(25^\circ\text{C, в воде}) =$$

$$= K_{c,1}K_{c,2}k_3PR_{PbI_2} = 10^{-3.1 \pm 2.0} \text{ с}^{-1}. \quad (33)$$

Аналогично из данных табл. 2 для рис. 2б имеем

$$k_{-s}(25^\circ\text{C, в 1%-м агар-агаре}) =$$

$$= K_{c,1}K_{c,2}k_3PR_{PbI_2} = 10^{-4.9 \pm 2.2} \text{ с}^{-1}. \quad (34)$$

Обсуждение результатов

Из (27) вытекает выражение для константы скорости

$$k_{-2} = \lambda K_{-2} = \lambda K_{c,1} \frac{K_2 K_3 PR_{MX_2}}{K_{-s} [X^-]_0^3}, \quad (35)$$

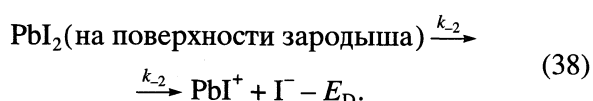
где $[X^-]_0$ – та концентрация внутреннего компонента в кинетической схеме (6), для которой производилась численная оптимизация на рис. 2 безразмерных констант скорости K_2 , K_3 и K_{-s} . Температурную зависимость константы скорости k_{-2} (с⁻¹) можно представить в аррениусовской форме:

$$k_{-2} = 10^{14 \pm 1} \exp\left(-\frac{E_D(XM - X)}{RT}\right), \quad (36)$$

где принято наиболее типичное для мономолекулярных реакций [2–5] значение предэкспонента $10^{14 \pm 1} \text{ с}^{-1}$, E_D – энергия диссоциации $XM - X$ на ионы XM^+ и X^- , находящиеся в водной среде. Обращением формулы (36) получаем

$$E_D(XM - X) = -RT \ln(10^{-14 \pm 1} k_{-2}). \quad (37)$$

Теперь из величины $k_{-2}(25^\circ\text{C}) = 10^{-2.1 \pm 1} \text{ с}^{-1}$ (см. табл. 2 для рис. 2) вычисляем энергию диссоциации $E_D(Pb-I) = (92 \pm 11) \text{ кДж/моль}$ для реакции (6*-2) в воде:



Аналогично из данных табл. 2 для рис. 2б получаем $E_D(Pb-I) = 108 \pm 10 \text{ кДж/моль}$. Среднее значение $E_D(Pb-I) = 100 \pm 11 \text{ кДж/моль} = 24 \pm 3 \text{ ккал/моль} =$

$= 1.0 \pm 0.1 \text{ эВ}$. Для сравнения: согласно [40] в газовой фазе $E_D(Pb-I) = 7.2 \pm 0.5 \text{ эВ}$.

Существенно, что, по Линдемману [2–6], даже в газовой фазе реакция (38) идет по закону 1-го порядка лишь в пределе высоких концентраций. В жидкой же фазе реакция (38) гораздо более сложна, поскольку ионы Pb^+ и I^- в водной среде гидратированы, а частицы зародышей PbI_2 могут содержать тысячи и миллионы молекул. Почему же столь сложный процесс удается описывать в схеме (6) как формально элементарную реакцию 1-го порядка? И почему четвертая реакция сверху в схеме (6) необратима? Не противоречит ли это принципу детального равновесия? И, самое главное, допустимо ли сложные процессы спонтанного и стимулированного осаждения описывать в ДУ (7) как простые реакции 1-го и 2-го порядка, соответственно?

Для ответа на эти вопросы рассмотрим детальную кинетику процессов $6 \pm s$ и $6 + 3$. И зародыши MX_2 , и зрелые наночастицы $MX_2 \downarrow$ являются агрегатами $(MX_2)_n$, увеличивающимися (уменьшающимися) по мере подсоединения (отщепления) очередной молекулы MX_2 :



Даже и эти реакции не являются элементарными, поскольку в них все частицы гидратированы, так что реакции (39) будем называть *квазиэлементарными* (КЭ).

Если через μ обозначить концентрацию индивидуальных молекул MX_2 , то кинетику реакций (39) можно описывать следующей системой ДУ:

$$\frac{d[(MX_2)_n]}{dt} = k_n \mu [(MX_2)_{n-1}] - k_{-n} [(MX_2)_n], \quad (40)$$

$$n = 2, 3, 4, \dots, n_{\max}.$$

КЭ-реакции (39) протекают гораздо быстрее любой из стадий брутто-процесса (6), а потому в ДУ (40) концентрацию μ можно считать медленно меняющейся величиной μ_0 . Кроме того, в силу этой же причины, реакции (39) быстро выходят на квазистационарный режим, когда все производные в левых частях ДУ (40) равны нулю. В результате, ДУ (40) сводятся к системе алгебраических уравнений:

$$[(MX_2)_n]_{\text{стац}} = (k_n/k_{-n}) \mu_0 [(MX_2)_{n-1}]_{\text{стац}}. \quad (41)$$

При малых значениях n константы скорости k_n и k_{-n} могут иметь особенности при “магических” значениях $n = 4, 12, 24, 60$ и т.п. Однако при значениях n порядка тысяч, миллионов и миллиардов отношение k_n/k_{-n} практически не зависит от n . Тогда (41) упрощается:

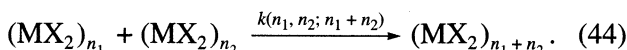
$$[(MX_2)_n]_{\text{стац}} = q [(MX_2)_{n-1}]_{\text{стац}}, \quad (42)$$

где $q = \mu_0(k_n/k_{n^*})$. Сумма членов геометрической прогрессии (42) в случае $q < 1$ равна

$$S(q, n^*) = \sum_{n=2}^{n^*} [(MX_2)_n]_{\text{стац}} = \frac{q}{q-1} [(MX_2)_{n^*}]_{\text{стац}}, \quad (43)$$

поскольку граница n^* , отделяющая зародыши от зрелых наночастиц, исчисляется миллионами.

Для зрелых наночастиц (в отличие от зародышей) помимо конденсационного канала роста имеется коагуляционный канал:



Для описания состояния в момент времени t всей дисперсной системы частиц $(MX_2)_n$ введем грубозернистую функцию распределения $f(m, t)$, m – масса наночастицы $(MX_2)_n$. Временная эволюция этой функции распределения подчиняется кинетическому уравнению типа Больцмана [31]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(m_1, t)}{\partial t} + \frac{\partial k(m_1) \mu_0 f(m_1, t)}{\partial m_1} = \\ = \int_0^{\max} \int_0^{\max} [k(m_2, m_3; m_1) f(m_2, t) f(m_3, t) - \\ - k(m_1, m_2; m_3) f(m_1, t) f(m_2, t)] dm_2 dm_3, \end{aligned} \quad (45)$$

где $k(m_1)$ – это конденсационная (см. (39)) константа скорости k_n для частиц $(MX_2)_n$ с массой m_1 ; $k(m_1, m_2; m_3)$ – коагуляционная (см. (44)) константа скорости для наночастиц $(MX_2)_{n_1}$, $(MX_2)_{n_2}$, $(MX_2)_{n_1 + n_2}$ с массами $m_1, m_2, m_3 = m_1 + m_2$ соответственно.

Далее функцию распределения разобьем на две части: все частицы $(MX_2)_n$ с массой меньше m^* (чему соответствует $n = n^*$) отнесем к зародышам:

$$\begin{aligned} S(q, n^*) &= \int_0^{m^*} f(m, t) dm, \\ [MX_2] &= \int_0^{m^*} m f(m, t) dm, \end{aligned} \quad (46)$$

а все частицы $(MX_2)_n$ тяжелее m^* отнесем к зрелым наночастицам:

$$[MX_2 \downarrow] = \int_{m^*}^{\max} m f(m, t) dm. \quad (47)$$

Коагуляционные константы скорости представим в форме, учитывающей закон сохранения массы $k(m_2, m_3; m_1) = \delta(m_2 + m_3 - m_1) \kappa(m_2, m_1)$. Умножим обе части уравнения (45) на m_1 и проинтегрируем по m_1 от 0 до m^* :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{m^*} m_1 f(m_1, t) dm_1 + m^* k(m^*) \mu_0 f(m^*, t) - \\ - \mu_0 \int_0^{m^*} k(m_1) f(m_1, t) dm_1 = \\ = \int_0^{m^*} m_1 dm_1 \int_0^{\max} \kappa(m_2, m_1) f(m_2, t) f(m_1 - m_2, t) dm_2 - \\ - \int_0^{m^*} m_1 dm_1 f(m_1, t) \int_0^{\max} \kappa(m_1, m_1 + m_2) f(m_2, t) dm_2. \end{aligned} \quad (48)$$

Используем обозначения (46), (47), а для констант скорости примем следующую аппроксимацию:

$$k(m) = k(0)m, \quad \kappa(m_2, m_1) = \beta m^* m_1.$$

В результате из (48) получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d[MX_2 \downarrow]}{dt} &= - \frac{d[MX_2]}{dt} = \\ &= \mu_0 k(m^*) m^* f(m^*, t) - \mu_0 k(0) [MX_2] + \\ &+ \beta m^* \int_0^{\max} m_2 f(m_2, t) dm_2 \int_0^{m^*} (x + m_2) f(x, t) dx - \\ &- \beta m^* \int_0^{\max} m_2 f(m_2, t) dm_2 \int_0^{m^*} x f(x - m, t) dx. \end{aligned} \quad (49)$$

Для $q > 1$ имеем $m^* f(m^*, t) \approx [MX_2]$, в результате чего (49) приобретает вид

$$\begin{aligned} \frac{d[MX_2 \downarrow]}{dt} &= \beta m^* \left[\int_0^{\max} y f(y, t) dy \int_0^{m^*} x f(x, t) dx - \right. \\ &- \left. \int_{y \leq m^*} y f(y, t) dy \int_{x \leq m^*} x f(x, t) dx \right] + \\ &+ \beta m^* \left[\int_0^{\max} y^2 f(y, t) dy \int_0^{m^*} f(x, t) dx - \right. \\ &- \left. \int_{y \leq m^*} y^2 f(y, t) dy \int_{x \leq m^*} f(x, t) dx \right] + \\ &+ \mu_0 (k(m^*) - k(0)) [MX_2]. \end{aligned} \quad (50)$$

С учетом обозначений (46), (47) и

$$k_s = \mu_0 (k(m^*) - k(0)), \quad k_3 = \beta m^* \quad (51)$$

уравнению (50) можно придать более простой вид:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[\text{MX}_2\downarrow] = & k_s[\text{MX}_2] + \\ & + k_3([\text{MX}_2] + [\text{MX}_2\downarrow])[\text{MX}_2] - k_3[\text{MX}_2]^2 + \\ & + k_3S(q, m^*) \left[\int_{m^*}^{\max} (y^2 - m^2) f(y, t) dy \right]. \end{aligned} \quad (52)$$

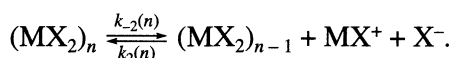
В правой части (52) в квадратной скобке находится дисперсия функции распределения $D\{f(m, t)\}$, так что из (52) получаем окончательно:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[\text{MX}_2\downarrow] = & k_s[\text{MX}_2] + \\ & + k_3[\text{MX}_2][\text{MX}_2\downarrow] + k_3S(q, m^*)D\{f(m, t)\}. \end{aligned} \quad (53)$$

В правой части (53) первое слагаемое описывает конденсационный рост наночастиц $\text{MX}_2\downarrow$, а второе слагаемое – их коагуляционный рост. Таким образом, мы получили “микроскопическое” обоснование формально-кинетического описания СЭ-реакций $6 + s$ и $6 + 3$ кинетическими ДУ (7), причем свели константы скорости этих реакций к комбинации (51) более элементарных реакций. Интересно, что в правой части кинетического уравнения (53) появился член, содержащий дисперсию $D\{f(m, t)\}$, и отсутствующий в кинетических ДУ (7). Так и должно быть: в детерминистских ДУ (7) дисперсия концентраций отсутствует, а появляется лишь при более детальном описании химического процесса в формализме функции распределения либо стохастических чисел заполнения [31].

Формально-кинетическое уравнение (53) является усредненным результатом большой цепочки миллионов и миллиардов реакций, так что не удивительно, что реакция $6 + 3$, формально имеющая простой вид реакции 2-го порядка, не подчиняется принципу детального равновесия. Ибо последнему обязаны подчиняться только истинно-элементарные атомно-молекулярные процессы.

Аналогично реакция $(6-2)$ является результатом усреднения по всем зародышам MX_2 огромной серии реакций



Поэтому реакцию (38) следует рассматривать как диссоциацию молекул PbI_2 на поверхности зародышей $(\text{PbI}_2)_n$ с переходом ионов PbI^+ и I^- в водную фазу. При этом аналитическое представление (36) допустимо, поскольку оно приемлемо для каждой из констант скорости $k_{-2}(n)$, а последние очень слабо зависят от не слишком малых n .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prigogine I.* From being to becoming: time and complexity in the physical sciences. San Francisco: W.H. Freeman & Co., 1980.
2. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
3. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. школа, 1978.
4. *Бенсон С.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964.
5. *Робинсон П., Холбрук К.* Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975.
6. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я.* Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976.
7. *Whitten K.W., Gaily K.D., Davis R.E.* General Chemistry with Qualitative Analysis. 4th Ed. Ontario: Sounders College Publ., 1992.
8. *Шемякин Ф.М., Михалев П.Ф.* Физико-химические периодические процессы. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1938.
9. *Schemjakin F.M., Witt A.A.* // Acta physicochimica URSS, 1935. V. 2, № 2. P. 171.
10. *Витт А.А., Шемякин Ф.М.* // Журн. общ. химии. 1935. Т. 5. В. 6. С. 814.
11. *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Салганик Р.Л.* // Докл. АН СССР, 1961. Т. 140. С. 1281.
12. *Keller J.B., Rubinow S.I.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 9. P. 5000.
13. *Smith D.A.* // Ibid. 1984. V. 81. № 7. P. 3102.
14. *de Cogan D., Henini M.* // J. Chem. Soc. (Faraday Trans., II), 1987. V. 83. P. 837.
15. *Venzl G., Ross J.* // J. Chem. Phys., 1982. V. 77, № 3. P.1302.
16. *Кузьменко Г.И.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 32. № 9. С. 2399.
17. *Кузьменко Г.И.* // Там же. 1977. Т. 51. № 10. С. 2607.
18. *Шубников А.В., Парвов В.Ф.* Зарождение и рост кристаллов. М.: Наука, 1969.
19. *Жуковский В.М., Петров А.Н.* Термодинамика и кинетика реакций в твердых телах. Учебное пособие. Свердловск: Изд-во Уральского ун-та, 1987. Ч. 2.
20. *Лифшиц И.М.* Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем: избранные труды. М.: Наука, 1987.
21. *Venzl G.* // J. Chem. Phys., 1986. V. 85, № 4. P. 2006.
22. *Brechet Y., Kirkaldy J.S.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 3. P. 1499.
23. *Chopard B., Luthi P., Droz M.* // J. Stat. Phys. 1994. V. 76. № 1–2. P. 661.
24. *Droz M.* // Ibid. 2000. V. 101. № 1–2. P. 509.
25. *Жаботинский А.М.* Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974.
26. *Полякова М.С., Романовский Ю.М.* // Вестн. МГУ. 1971. № 4. С. 441.
27. *Свирижев Ю.М.* Нелинейные волны, диссипативные структуры и катастрофы в экологии. М.: Наука, 1987.
28. *Кузовков В.Н.* // Теорет. и эксперим. химия. 1988. Т. 24. № 1. С. 1.
29. *Vasquez D.A., Horsthemke W., McCarty P.* // J. Chem. Phys., 1991. V. 94. № 5. P. 3829.

30. *Gerami R., Ejtehad M.R.* // Eur. Phys. J. (B). 2000. V. 13. № 3. P. 601.
31. *Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А.* Теоретическая химия. – СПб.: СПбГУ, 2001.
32. *Русанов А.И.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. В. 4. С. 532.
33. *Скоробогатов Г.А.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 403.
34. *Скоробогатов Г.А., Каменский А.В.* // Вестн. СПбГУ. Сер. 4. 2005. В. 1. С. 109.
35. *Каменский А.В., Скоробогатов Г.А.* // Там же. Сер. 4. 2005. В. 2. С. 134.
36. *Morse H.W.* // J. Phys. Chem. 1930. V. 34. P. 1554.
37. *Kai S., Müller S. C., Ross J.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 3. P. 1392.
38. Таблицы констант скорости элементарных реакций в газовой, жидкой и твердой фазах. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1976. С. 43.
39. *Adamson A.W.* A Textbook of Physical Chemistry. 2nd Ed. N.Y.: Acad. Press, 1979.
40. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПЕРМАНГНАТ- И ХЛОРИД-ИОНОВ
В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

© 2006 г. А. В. Леванов, И. В. Кусков, Э. Е. Антипенко, В. В. Луний

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

Поступила в редакцию 20.06.2005 г.

Проведено исследование реакции MnO_4^- с Cl^- в кислой среде при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ и ионной силе 1 М. Установлено, что стехиометрическое уравнение реакции имеет вид $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- = \text{Mn}^{3+} + 2\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; реакция протекает через две стадии: на первой происходит расхождение перманганат-иона, причем на один ион MnO_4^- образуется одна молекула Cl_2 , на второй образуется вторая молекула Cl_2 и конечный продукт восстановления MnO_4^- (трехвалентный марганец). Показано, что первая стадия имеет первый порядок по MnO_4^- , второй порядок по H^+ , второй порядок по Cl^- , константа скорости равна $(9.8 \pm 0.6) \times 10^{-2} \text{ л}^4/(\text{моль}^4 \text{ мин})$. На основании анализа литературных данных получено, что ее энергия активации равна 18–20 ккал/моль.

Перманганат является одним из немногих окислителей, способных количественно окислить хлорид-ион до Cl_2 в водных растворах [1], а взаимодействие между перманганатом калия и концентрированной соляной кислотой широко используется в лабораторной практике для получения хлора [2]. Несмотря на это, кинетика реакции MnO_4^- с Cl^- исследована недостаточно (известны всего две работы [3, 4], причем установленные в них кинетические закономерности различаются).

Целью настоящей работы является всестороннее исследование реакции между перманганат-ионом и хлорид-ионом в кислой среде – изучение влияния концентраций MnO_4^- , H^+ и Cl^- на скорость реакции, выявление ее кинетических закономерностей, а также изучение стехиометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления реакционных растворов использовали дистиллированную воду, фармакопейный перманганат калия, соляную кислоту “ос.ч.”, хлорид натрия “х.ч.”, моногидрат перхлората натрия “ч.д.а.” фирмы Merck.

Оптические спектры записывали на спектрофотометре Agilent 8453 UV-Vis. Измерения оптической плотности растворов проводили на спектрофотометре Agilent 8453 UV-VIS или фотометре КФК-3.

Для определения газообразных продуктов реакционный раствор помещали в барботажный реактор, представляющий собой стеклянный цилиндр с впаянным в дно фильтром из пористого

стекла, и пропускали через него поток азота со скоростью 22–23 л/ч (ст.у.). При этом образовывалось очень большое количество пузырьков, что обеспечивало развитую поверхность контакта газа с раствором и эффективную десорбцию газообразных продуктов реакции. Выходящие из реактора газы направляли в оптическую кювету спектрофотометра. В области 190–1100 нм спектр поглощения газообразных продуктов реакции представлял собой единственную полосу с максимумом при 330 нм. Согласно [5], этот спектр соответствует молекулярному хлору Cl_2 . Для измерения количества хлора, образующегося в ходе реакции, выходящие из реактора газы пропускали через ловушку с раствором KI, где происходило поглощение Cl_2 и выделение эквивалентного количества I_2 , концентрацию которого определяли на фотометре КФК-3. Зная концентрацию иода и объем раствора в ловушке, получали зависимость количества хлора (n_{Cl_2}), выделившегося из реактора, от времени. За начало отсчета принимали момент времени, когда хлор начинал поступать в ловушку.

Перманганат-ион имеет максимум поглощения при 525 нм ($\epsilon_{525} = 2300 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$) (рис. 1). Поглощение продуктов его восстановления хлорид-ионами при этой длине волны невелико (рис. 1), и на начальной стадии протекания реакции им можно пренебречь. Поэтому за кинетикой реакции следили по расходованию перманганат-иона, а концентрацию его определяли путем измерения оптической плотности при 525 нм.

Все кинетические эксперименты проводили в водных растворах с ионной силой 1 М при темпера-

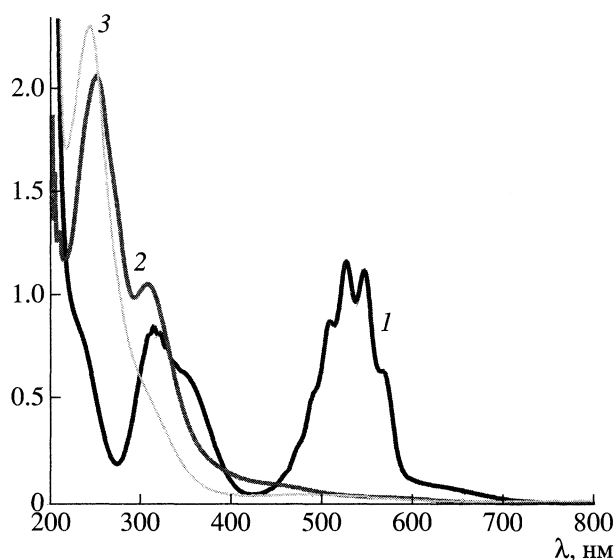


Рис. 1. Спектры поглощения водного раствора 0.5 мМ перманганата калия (1) и соединений марганца, образующихся при реакции 0.5 мМ KMnO_4 и 4.9 М HCl (2), ~0.2 мМ KMnO_4 и 1.0 М HCl (3).

туре $\sim 20^\circ\text{C}$. Исходный состав реакционных растворов изменялся в диапазоне $[\text{MnO}_4^-] = 0.20\text{--}0.75\text{ мМ}$, $[\text{H}^+] = 0.1\text{--}1.0\text{ М}$, $[\text{Cl}^-] = 0.4\text{--}1.0\text{ М}$. Смешивали раствор перманганата с раствором, содержащим хлорид натрия и соляную кислоту, и в момент смешения включали секундомер. Отбирали пробу реакционного раствора в оптическую кювету и через определенные промежутки времени снимали значения оптической плотности при 525 нм. Типичная зависимость концентрации перманганат-иона от времени реакции приведена на рис. 2. Измерения проводили на начальной стадии протекания реакции, а концентрации реагентов подбирали таким образом, чтобы в ходе измерений зависимость оптической плотности от времени была прямолинейной. Обработка экспериментальных данных проводилась дифференциальным методом. Так как экспериментальные зависимости $A_{525}(t)$ являлись прямыми линиями, скорость уменьшения оптической плотности dA_{525}/dt вычисляли как угловой коэффициент зависимости $A_{525}(t)$, а соответствующее этой скорости значение оптической плотности определяли как среднее по времени $\bar{A}_{525}$ значение функции $A_{525}(t)$. В каждом эксперименте определяли величины dA_{525}/dt и $\bar{A}_{525}$ при заданных начальных концентрациях MnO_4^- , H^+ , Cl^- .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Порядок реакции и константа скорости. Постулировали следующий вид зависимости скоро-

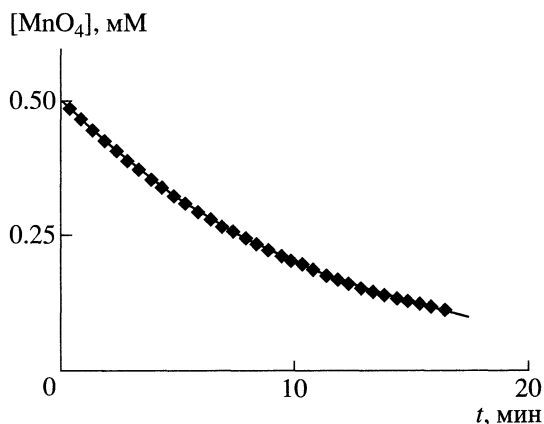


Рис. 2. Зависимость концентрации перманганат-иона от времени протекания реакции. Состав реакционного раствора: $[\text{H}^+] = 1\text{ М}$, $[\text{Cl}^-] = 1\text{ М}$, $[\text{MnO}_4^-]_0 = 0.5\text{ мМ}$; $y = 0.500e^{-0.092x}$, $R^2 = 1.000$.

сти расходования перманганат-ионов от концентрации исходных веществ:

$$d[\text{MnO}_4^-]/dt = -k[\text{MnO}_4^-]^m[\text{H}^+]^a[\text{Cl}^-]^b. \quad (1)$$

Реакция проводилась в условиях, когда убывлю концентраций H^+ и Cl^- за время эксперимента можно было пренебречь, поскольку они присутствовали в значительном избытке по сравнению с перманганатом. Поэтому выражение (1) можно записать как

$$d[\text{MnO}_4^-]/dt = -k_1[\text{MnO}_4^-]^m, \quad (2)$$

где

$$k_1 = k[\text{H}^+]^a[\text{Cl}^-]^b \quad (3)$$

– эффективная константа скорости исчезновения перманганат-иона. Используя закон Бугера–Ламберта–Бера: $A_{525} = \epsilon_{525}[\text{MnO}_4^-]L$, заменим в выражении (2) концентрацию перманганат-иона $[\text{MnO}_4^-]$ на оптическую плотность при 525 нм:

$$dA_{525}/dt = -k_1\epsilon^{1-m}L^{1-m}A_{525}^m. \quad (4)$$

В наших экспериментах определялись величины dA_{525}/dt и $\bar{A}_{525}$, т.е. для экспериментально измеряемых величин выражение (4) имеет вид

$$dA_{525}/dt = -k_1\epsilon^{1-m}L^{1-m}\bar{A}_{525}^m, \quad (5)$$

или, в логарифмической форме,

$$\lg(-dA_{525}/dt) = \text{const} + m \lg \bar{A}_{525}. \quad (6)$$

Таким образом, угловой коэффициент прямолинейной зависимости $\lg(-dA_{525}/dt)$ от $\lg \bar{A}_{525}$ равен m – порядку реакции по перманганат-иону. Как следует из экспериментальной зависимости $\lg(-dA_{525}/dt)$

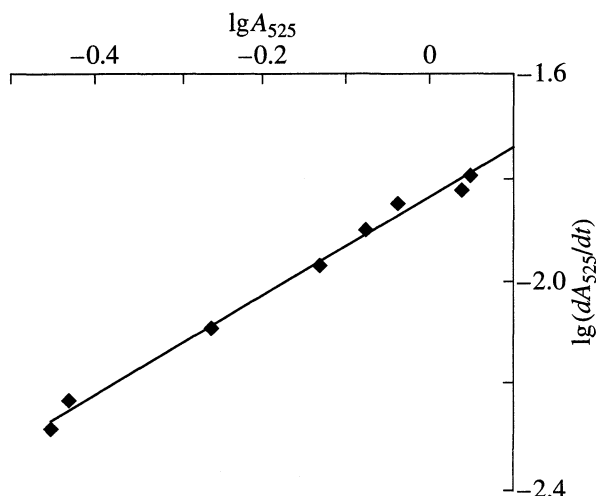


Рис. 3. Зависимость $\lg(-dA_{525}/dt)$ от $\lg \bar{A}_{525}$. Состав реакционных растворов: $[H^+] = 0.4$ М, $[Cl^-] = 1$ М, $[MnO_4^-]_0 = 0.2-0.75$ мМ; $y = 0.96x - 1.83$, $R^2 = 0.99$.

от $\lg \bar{A}_{525}$ (рис. 3), порядок реакции по перманганат-иону равен 1. В случае первого порядка по MnO_4^- , из формулы (5) вытекает следующее выражение для определения эффективной константы k_1 из экспериментальных данных:

$$k_1 = -(dA_{525}/dt)/\bar{A}_{525}. \quad (7)$$

Исходя из соотношения (3), порядок реакции по H^+ и Cl^- определяли как угловой коэффициент прямолинейных зависимостей $\lg k_1$ от $\lg[H^+]$ (при постоянной концентрации Cl^-) и $\lg[Cl^-]$ (при постоянной концентрации H^+) соответственно. Из графиков, приведенных на рис. 4, следует, что порядок реакции и по иону водорода, и по хлорид-иону равен 2.

Используя найденные значения порядка реакции по каждому из участников, значение константы скорости k рассчитывали как среднее арифметическое:

$$k = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{k_{1j}}{[H^+]_j^2 [Cl^-]_j^2}, \quad (8)$$

где индекс j обозначает номер эксперимента, $[H^+]_j$ и $[Cl^-]_j$ — концентрации H^+ и Cl^- в j -ом эксперименте, k_{1j} — значение константы k_1 , соответствующее этим концентрациям, вычисленное по (7), N — число экспериментов. При доверительной вероятности 95% величина $k = (9.8 \pm 0.6) \times 10^{-2}$ л⁴/(моль⁴ мин).

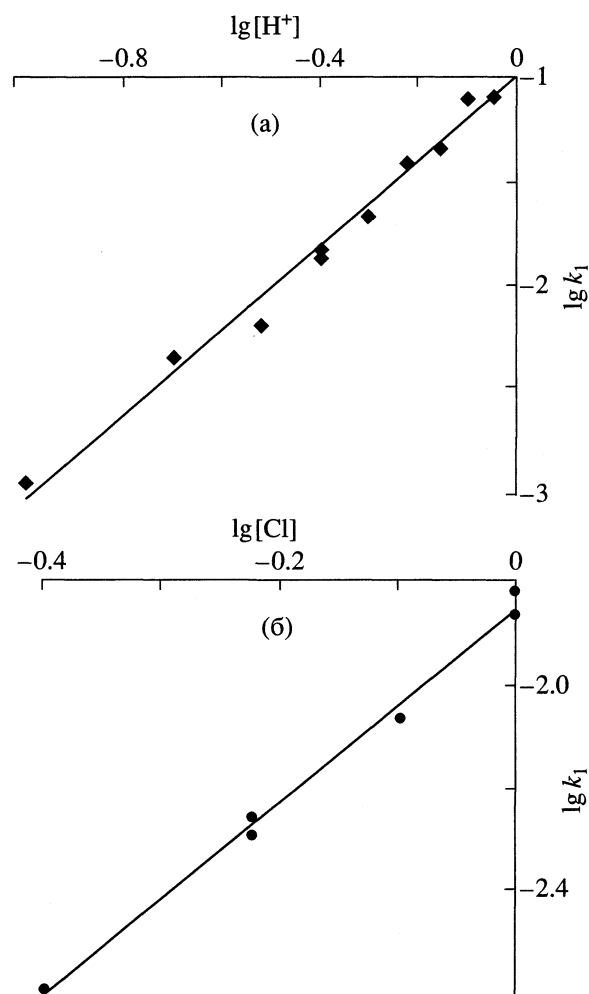


Рис. 4. Зависимость $\lg k_1$ от $\lg[H^+]$ (а) и $\lg[Cl^-]$ (б). Состав реакционных растворов: $[H^+] = 0.1-1$ (а), 0.4 М (б); $[Cl^-] = 1$ (а), $0.4-1$ М (б); $[MnO_4^-]_0 = 0.5$ мМ; $y = 1.98x - 0.99$ (а), $1.81x - 1.85$ (б); $R^2 = 0.99$.

Сравнение с литературными данными. Как отмечалось выше, кинетика реакции MnO_4^- с Cl^- в кислой среде изучалась еще в [3, 4]. За ходом реакции следили по убыли концентрации перманганат-иона, а измерения проводились на начальной стадии, так же, как и в настоящей работе. Сравнение полученных результатов проводится в таблице. Значения порядков реакции по перманганат-и хлорид-иону, определенные в нашей работе, совпадают со значениями, приведенными в [3, 4]. Значения порядка реакции по иону H^+ различаются: в нашей работе получен второй порядок, в [3] — третий, в [4] — первый. Можно сделать вывод, что в достаточно широком диапазоне изменения условий эксперимента порядок реакции по MnO_4^- и Cl^- остается неизменным, а порядок по

Кинетические характеристики и параметры кинетического уравнения (1) реакции MnO_4^- с Cl^- в кислой среде, установленные в настоящей и других работах

Параметры (1)			$t, ^\circ\text{C}$	I, M	Исходный состав, M			Литература
k	a	b			$[\text{MnO}_4^-] \times 10^3$	$[\text{H}^+]$	$[\text{Cl}^-]$	
$3.12 \text{ л}^5 \text{ моль}^{-5} \text{ мин}^{-1}$	3	2	27.9	3	0.4	1.5–3.0	0.01–1.0	[3]
$1.349 \text{ л}^3 \text{ моль}^{-3} \text{ мин}^{-1}$	1	2	25		1	(1.5–2.32)	0.071–0.25	[4]
$0.098 \text{ л}^4 \text{ моль}^{-4} \text{ мин}^{-1}$	2	2	20	1	0.2–0.75	0.1–1.0	0.4–1.0	

Примечание. Значение в скобках – содержание H_2SO_4 .

H^+ может меняться. Наиболее значимыми факторами, влияющим на порядок реакции по H^+ , представляются ионная сила и кислотность реакционного раствора.

В работах [3, 4] исследовалась также температурная зависимость скорости реакции MnO_4^- с Cl^- . Поскольку порядок реакции по H^+ зависит от условий эксперимента, определение энергии активации можно проводить только путем сравнения значений констант скорости, измеренных при одних и тех же концентрациях H^+ и ионной силе. В [4] эти условия выполнены – константы скорости определялись в растворах 1.5 M H_2SO_4 при 25, 30, 35, 40°C. Получено значение энергии активации 18.2 ккал/моль. В работе [3] использовались константы скорости, измеренные при 18.3°C, $[\text{H}^+] = 3 \text{ M}$ и 27.9°C, $[\text{H}^+] = 1.5, 2, 2.5, 3 \text{ M}$. Согласно сказанному выше, для определения энергии активации по данным [3] надо использовать значения константы скорости, соответствующие $[\text{H}^+] = 3 \text{ M}$. При 18.3°C и $[\text{H}^+] = 3 \text{ M}$ величина $k_{\text{средн}} = 1.93 \times 10^{-2} \text{ л}^5/(\text{моль}^5 \text{ с})$, при 27.9°C и $[\text{H}^+] = 3 \text{ M}$ значения $k_{\text{средн}} = 5.76 \times 10^{-2} \text{ л}^5/(\text{моль}^5 \text{ с})$ [3], откуда энергия активации равна 19.9 ккал/моль. Значения энергии активации, приведенные в [4] и вычисленные на основе данных [3], достаточно близки друг к другу. Таким образом, в качестве оценки энергии активации реакции MnO_4^- с Cl^- в кислой среде можно использовать значение 18–20 ккал/моль.

Стехиометрия и продукты. Спектры продуктов восстановления перманганат-иона хлорид-ионом приведены на рис. 1 (спектры 2 и 3). Их характерными особенностями являются максимумы при 247 (спектр 2) и 239 нм (спектр 3), максимум при 304 нм (спектр 2) и точка перегиба при ~300 нм (спектр 3). Эти спектры принадлежат соединениям трехвалентного марганца. Действительно, для спектров Mn(III) в кислых растворах, содержащих хлорид-ионы, характерны максимумы поглощения при 240–245 нм и ~300 нм, причем форма и интенсивность спектров сильно зависит от концентрации кислоты и хлорид-ионов [6, 7]. Спектр 2 и, в меньшей степени, спектр 3 на рис. 1

похожи на спектр иона MnCl_5^{2-} в ацетоне [8].

Это указывает на присутствие иона MnCl_5^{2-} в растворах, образующихся в результате взаимодействия MnO_4^- с Cl^- в кислой среде, причем, по мере увеличения кислотности и концентрации Cl^- , доля MnCl_5^{2-} , по отношению к другим комплексным ионам Mn(III) , возрастает. Таким образом, основными продуктами восстановления перманганат-иона при взаимодействии с Cl^- в кислой среде являются соединения Mn(III) . Следует отметить, что при протекании реакции в слабокислых растворах происходит также образование небольших количеств бурого осадка, предположительно гидрата оксида Mn(IV) .

Как указывалось выше, при реакции перманганат-иона с хлорид-ионом в кислой среде в газовую фазу выделяется молекулярный хлор Cl_2 . Представляет интерес выяснить соотношение между расходом перманганат-иона и количеством образовавшегося хлора. Типичные зависимости количества выделившегося хлора, отнесенного к объему реакционного раствора (n_{Cl_2}/V), приведены на рис. 5. При полном протекании реакции, на 1 моль израсходованного MnO_4^- образуется 2–2.1 моль Cl_2 . Такое же отношение числа молей хлора к перманганату было найдено в [3].

Как известно, в зависимости от температуры и других условий эксперимента, конечными продуктами восстановления перманганат-иона хлорид-ионом в кислой среде могут быть соединения либо четырех-, либо трех-, либо двухвалентного марганца [9]. Например, реакцию между концентрированной соляной кислотой и перманганатом при температуре от –10 до –20°C используют для получения хлорида калия-марганца (IV), а при температуре ~20°C – для получения хлорида калия-марганца (III) [10]; т.е. стехиометрическое уравнение реакции между перманганат- и хлорид-ионом в кислой среде может иметь вид $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 3\text{Cl}^- = \text{Mn}^{4+} + 1.5\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, или $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- = \text{Mn}^{3+} + 2\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, или $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Cl}^- =$

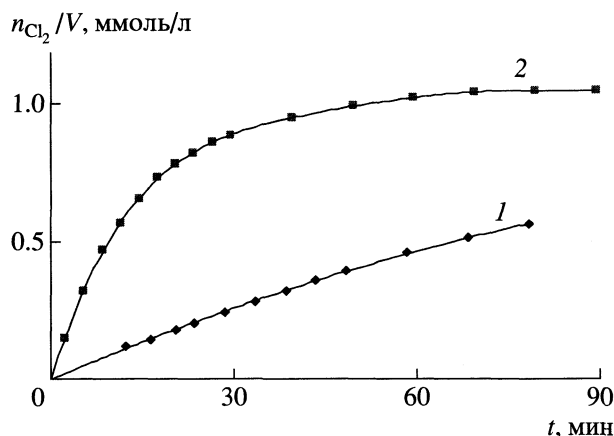


Рис. 5. Зависимости количества выделившегося хлора, отнесенного к объему реакционного раствора, от времени протекания реакции. Состав реакционного раствора: $[H^+] = 0.4$ M, $[Cl^-] = 1$ M, $[MnO_4^-]_0 = 0.5$ mM (1), $[H^+] = 1$ M, $[Cl^-] = 1$ M, $[MnO_4^-]_0 = 0.5$ mM (2).

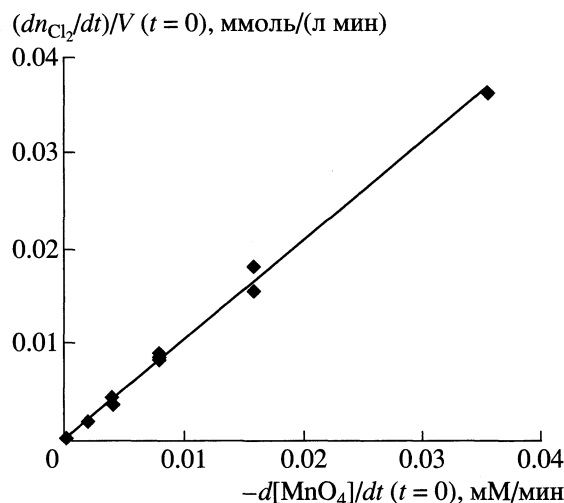
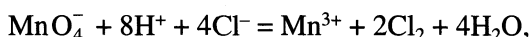


Рис. 6. Зависимость скорости выделения хлора от скорости исчезновения перманганат-иона в начальный момент протекания реакции. Состав реакционных растворов: $[H^+] = 0.01$ – 0.6 M, $[Cl^-] = 1$ M, $[MnO_4^-]_0 = 0.5$ – 1 mM; $y = 1.0x$.

$= Mn^{2+} + 2.5Cl_2 + 4H_2O$, и на израсходованный один моль перманганата может образовываться 1.5, 2, или 2.5 моль Cl_2 . В нашем случае стехиометрическое уравнение реакции имеет вид



так как экспериментально обнаружено, что продуктом восстановления перманганат-иона является трехвалентный марганец, а отношение количества хлора к перманганату равно 2.

Для того, чтобы получить представления о схеме реакции, важно знать, происходит ли образование молекул хлора на стадии с участием перманганат-иона, или на последующих стадиях. Для этого мы сравнили скорости исчезновения перманганат-иона и выделения хлора в начальный момент протекания реакции. Скорость исчезновения перманганат-иона вычислялась согласно определенному в настоящей работе кинетическому закону:

$$\left. \frac{d[MnO_4^-]}{dt} \right|_{t=0} = k[MnO_4^-]_0[H^+]^2[Cl^-]^2$$

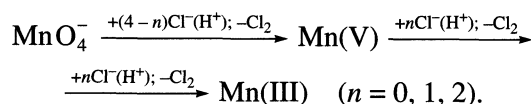
$$(k = 0.098 \text{ л}^4 \text{ моль}^{-4} \text{ мин}^{-1}),$$

где $[MnO_4^-]_0$ — начальная концентрация перманганат-иона. Скорость выделения хлора $\left. \frac{1}{V} \frac{dn_{Cl_2}}{dt} \right|_{t=0}$ определялась как значение при $t = 0$ производной по времени экспериментальной зависимости n_{Cl_2}/V от t . Оказалось, что в начальный момент реакции скорость образования хлора равна скорости исчезновения перманганат-иона (рис. 6), т.е. на один израсходованный ион MnO_4^- образуется одна мо-

лекула Cl_2 . Можно заключить, что вторая молекула Cl_2 образуется на последующих стадиях, уже без участия перманганат-иона.

Схема реакции. На основании вышеприведенных сведений, ход реакции MnO_4^- с Cl^- в кислой среде можно разделить на две стадии.

На первой стадии перманганат-ион восстанавливается хлорид-ионами до соединений марганца в степени окисления, промежуточной между +7 и +3, и при этом выделяется одна молекула Cl_2 . На второй стадии марганец в промежуточной степени окисления восстанавливается хлорид-ионами до $Mn(III)$, и выделяется вторая молекула Cl_2 . Так как в ходе всей реакции происходит перенос четырех электронов, а на каждой стадии образуется по одной молекуле Cl_2 , для чего требуется перенос двух электронов, можно предположить, что на первой стадии MnO_4^- восстанавливается до пятивалентного марганца. Отметим, что соединения $Mn(V)$ могут образовываться при восстановлении MnO_4^- . Является общепринятым, что на начальной стадии реакции между алкенами и MnO_4^- образуются циклический эфир манганата (V) [11], а в [12, 13] получено спектроскопическое подтверждение образования таких интермедиатов. Таким образом, можно предложить следующую схему реакции между перманганат- и хлорид-ионами в кислой среде:



Перманганат-ион участвует только в первой стадии. И в данной работе, и в [3, 4], за ходом реакции следили по расходованию перманганат-иона, поэтому кинетические закономерности, приведенные выше в настоящей работе, также как и в [3, 4], относятся к первой стадии реакции. Из экспериментально найденных кинетических закономерностей первой стадии (высокое значение суммарного порядка, сильное влияние H^+ на скорость) следует, что она протекает через образование комплекса MnO_4^- с H^+ и Cl^- , находящегося в равновесии с исходными веществами. Исходя из значений порядка реакции по Cl^- (второй порядок и в данной работе, и в [3, 4]) и по H^+ (второй порядок – настоящая работа, первый – [4], третий – [3]), можно заключить, что комплекс имеет состав $HMnO_4Cl_2^{2-}$ или $H_2MnO_4Cl_2^-$ или $H_3MnO_4Cl_2$ (содержит два хлорид-иона и, в зависимости от кислотности и ионной силы раствора, один, два или три иона H^+). Распад комплекса приводит к образованию одной молекулы Cl_2 и соединения $Mn(V)$. При условии, что константа устойчивости комплекса невелика, из этой схемы следуют выражения для скорости исчезновения перманганат-иона, аналогичные экспериментально найденным в настоящей работе и в [3, 4]. Порядок реакции по иону H^+ определяется тем, сколько этих ионов входит в состав комплекса.

Экспериментальные зависимости количества выделившегося хлора от времени позволяют оценить значение удельной скорости второй стадии (т.е. скорости второй стадии, деленной на концентрацию соединения $Mn(V)$). При ионной силе 1 М, $[H^+] = 0.4\text{--}0.8$ М и $[Cl^-] = 1$ М, она ориентировочно равна $3 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Удельная скорость первой стадии в этих же условиях изменяется от 1.6×10^{-2} до $6.3 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Таким образом, в настоящей работе проведены подробные исследования кинетики расходования перманганат-иона и образования Cl_2 при реакции MnO_4^- с Cl^- в кислой среде. Впервые показано, что реакция протекает через две стадии.

Расходование перманганат-иона происходит на первой стадии, причем на один ион MnO_4^- образуется одна молекула Cl_2 . На второй стадии образуется вторая молекула Cl_2 и конечный продукт восстановления перманганат-иона ($Mn(III)$) при температуре $\sim 20^\circ C$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32915) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (грант НШ № 1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson E.R., Levy L.M., Maddox R.L., Blum J. // FMPC-207. 1957. P. 1–24. (Nuclear Science Abstracts. 1957. V. 11. Abstract № 7424.) Цит. по Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Chlor. Erg. B1. Weinheim: Verlag Chemie, 1968. S. 314.
2. Практикум по неорганической химии / Под ред. В.П. Зломанова. М.: Изд-во МГУ, 1994. С. 79.
3. Liu K. J., Lester H., Peterson N.C. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 12. P. 2128.
4. Solanki S. K., Shastry V. R. // J. Indian. Chem. Soc. 1973. V. 50. № 2. P. 152.
5. Maric D., Burrows J.P., Meller R., Moortgat J.K. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1993. V. 70. № 3. P. 205.
6. Dingle R. // Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. № 1. P. 33.
7. Wells C.F., Mays D., Barnes C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. № 5. P. 1341.
8. Levason W., McAuliffe C.A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. P. 455.
9. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 1996. С. 402.
10. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. С. 1689.
11. Lee D.G., Chen T. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 7534.
12. Ogino T., Kikuri // Ibid. 1989. V. 111. P. 6174.
13. Ogino T., Hasegawa K., Hoshino E. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 2653.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Ru И Re НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ Co В Co/SiO₂-КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2006 г. Г. В. Панкина*, П. А. Чернавский*, А. Ю. Ходаков**,
Ж.-С. Жирардон**, В. В. Лунин*

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

**Universite des Sciences et Technologie de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

Поступила в редакцию 30.06.2005 г.

Показано, что промотирование катализаторов Co/SiO₂ благородными металлами, такими как Ru и Re, приводит к существенному уменьшению среднего размера частиц Co, причем доля суперпарамагнитных частиц в них при этом возрастает. Для аппроксимации зависимости намагниченности от величины магнитного поля применена функция Ланжевена, что позволило количественно оценить величину размера наночастиц Co. Установлено, что понижение температуры восстановления Co/SiO₂ в присутствии Ru и Re уменьшает вероятность капсулирования частиц Co в порах носителя.

Установление закономерностей между размерами наночастиц активного компонента и активностью и селективностью Co-нанесенных катализаторов является одной из сложнейших проблем синтеза Фишера–Тропша (СФТ) [1, 2]. Известно, что присутствие благородного металла (БМ) в катализаторе обеспечивает промотирующий эффект, позволяющий понизить температуру восстановления оксидов кобальта и повысить их степень восстановления [1, 3–5], что касается влияния БМ на размер частиц металлического Co, то на этот счет в литературе не существует единого мнения.

Так, в [1] утверждается, что в присутствии Pt, Ru и Re наблюдается уменьшение среднего размера частиц Co. В [5] авторы оперируют понятием “дисперсность”, не всегда позволяющим корректно оценить размер частиц Co. В ряде работ практически не обращается внимание на влияние БМ на размер частиц Co в Co-нанесенных катализаторах [3, 4]. Следует отметить, что в большинстве работ дисперсность металлического Co определялась по хемосорбции CO или водорода. Что касается катализатора Co/SiO₂, то известно, что в процессе его восстановления происходит капсулирование частиц металлического Co в порах силикагеля, приводящее к значительным ошибкам при определении размеров частиц Co по хемосорбции [6].

Получение размерных характеристик и распределений частиц и наночастиц по размерам (РЧР) с использованием магнитных свойств катализаторов известно уже несколько лет [7–9]. В последнее время предложен простой метод для нахождения функции РЧР для наночастиц из зависимостей намагниченности от величины напряженности магнитного поля с помощью вибраци-

онного анизометра [10]. В литературе отсутствуют работы по влиянию промоторов БМ на РЧР Co в Co-нанесенных катализаторах, поскольку нахождение функций РЧР в таких системах является сложной задачей.

В настоящей работе исследовано влияние Ru и Re на средний размер частиц Co в Co/SiO₂ катализаторах СФТ. Для исследования влияния Ru и Re на процесс восстановления оксидов Co и окисления восстановленного Co применен метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ) и температурно-программируемого окисления (ТПО) с измерением намагниченности *in situ*. Для измерения размеров частиц Co использован метод магнитной гранулометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя использован синтетический аморфный диоксид кремния SiO₂ марки САВ-О-SIL M-5 с удельной поверхностью 200 м²/г. Катализаторы приготовлены методом пропитки силикагеля раствором Co(CH₃COO)₂ · 4H₂O – “AC170” и пропиткой раствором Co(NO₃)₂ · 6H₂O – “N100” и одновременной пропиткой соответствующей солью Re и Ru с последующей сушкой при температуре 100 и 170°C. Таким образом, были получены системы Co₃O₄/SiO₂, промотированные Re и Ru. В таблице приведено содержание Co, Re и Ru в исследуемых образцах катализаторов.

Проточный микрореактор выполнял роль измерительной ячейки вибрационного магнитометра, что позволило непрерывно регистрировать намагниченность в процессе реакции. Исследуемый образец неподвижно закрепляли между двумя мембранами из пористого кварца. В качестве

Концентрация Co и промоторов в Co-катализаторах

Катализатор	[Co], мас. %	[Ru] или [Re], мас. %	<i>t</i> , °C
CoN100	9.8	0	100
RuCoN100	6.5	0.11	100
ReCoN100	7.0	0.20	100
CoAc170	9.5	0	170
RuAc170	7.4	0.14	170
ReAc170	8.6	0.37	170

Обозначение: *t* – температура сушки.

детектора на выходе из реактора использовали катарометр. Перед каждым экспериментом магнитометр калибровали по образцу Co особой чистоты. Намагниченность полагали пропорциональной массе металлического Co. Скорость нагрева для всех неизотермических экспериментов – 0.3 К/с. Масса образца катализатора составляла 20 мг.

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) проводили в токе смеси 5 об. % H₂ + Ar. Предварительно катализатор прокаливали в токе Ar при 300°C в течение 30 мин. За процессом восстановления наблюдали по скорости поглощения водорода.

Непосредственно перед окислением катализатор восстанавливали в водороде при 700°C до постоянной намагниченности, что соответствовало степени восстановления кобальта ~70–80%. После восстановления катализаторы охлаждали до 7°C в токе Ar особой чистоты.

Окисление проводили в изотермическом режиме при 7°C в смеси 1 об. % O₂ + He. При этом образуется стабильная при данной температуре оксидная пленка, а дальнейшее окисление возможно только при увеличении температуры.

Измерения коэрцитивной силы (*H_c*) и остаточной намагниченности проводили при температуре 7°C. Намагниченность насыщения (*σ_s*) определяли методом экстраполяции к бесконечному полю в координатах 1/*H*–*σ*.

Оценку размеров частиц Co проводили после восстановления в токе H₂ при 500°C. Полноту восстановления контролировали по изменению намагниченности. После достижения постоянного значения намагниченности исследуемый образец охлаждали до 200°C и при этой температуре заменяли поток водорода на Ar для того, чтобы десорбировать H₂ с поверхности Co, а затем температуру понижали до температуры воды в радиаторе 7°C, который служит для охлаждения реактора. Полевые зависимости намагниченности образцов при температуре ~20°C получали на вибрационном магнитометре с максимальным полем 7.2 кЭ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурно-программируемое восстановление и восстановление в чистом H₂

На рис. 1 приведены спектры ТПВ и зависимости намагниченности от *T* для катализаторов N100 и 0.2 мас. % RuN100 (а) и для N100 и 0.2 мас. % ReN100 (б). Первый пик на спектре ТПВ отвечает, по-видимому, разложению нитрата кобальта и, связанному с этим поглощению водорода. Положение двух последующих пиков на спектрах ТПВ соответствует процессам Co₃O₄ ⇒ CoO и CoO ⇒ Co соответственно [11]. Процесс восстановления оксидов Co до металлического Co сопровождается ростом намагниченности, причем о завершении процесса восстановления можно судить по незначительному уменьшению намагниченности, обусловленному зависимостью намагниченности Co от температуры.

Из рис. 1 видно, что в присутствии Ru и Re в катализаторе N100 наблюдается снижение температуры появления металлического Co – с 280°C до 190°C, т.е. облегчается процесс его восстановления. Как следствие снижения *T* восстановления оксидов Co до металла, уменьшается вероятность взаимодействия оксидов кобальта с носителем, что приводит к росту степени восстановления и увеличению числа активных центров на металлическом Co [1, 12]. Промотирующий эффект связан с явлением спилловера водорода с металлов промоторов Re и Ru на носитель или фазу CoO_x [12]. Сравнение скорости поглощения водорода и роста намагниченности для ReN100 и RuN100 показывает (рис. 1), что промотирующее влияние Re и Ru мало чем отличается. Однако следует отметить, что температура первого максимума скорости поглощения водорода в случае катализатора RuN100 несколько ниже.

На рис. 2 приведены зависимости намагниченности от *T* в процессе восстановления в чистом водороде для катализаторов ReAc170, RuAc170 и Ac170. Из рис. 2 видно, что и в случае катализатора Ac170, полученного пропиткой ацетатом кобальта, также имеет место промотирующий эффект, обусловленный присутствием Re и Ru. Однако, в данном случае, в присутствии Ru процесс восстановления протекает заметно интенсивнее и начинается при 180°C, в то время как в присутствии Re – при 280°C.

Окисление частиц Co

Оценку размеров частиц Co можно получить из зависимостей намагниченности от времени в процессе окисления катализаторов в смеси 1% O₂ + He при ~20°C (*t*). Подобные зависимости приведены на рис. 3а для катализаторов RuN100 и ReN100 и на рис. 3б для катализаторов ReAc170, RuAc170 и Ac170. Степень окисления металлического ко-

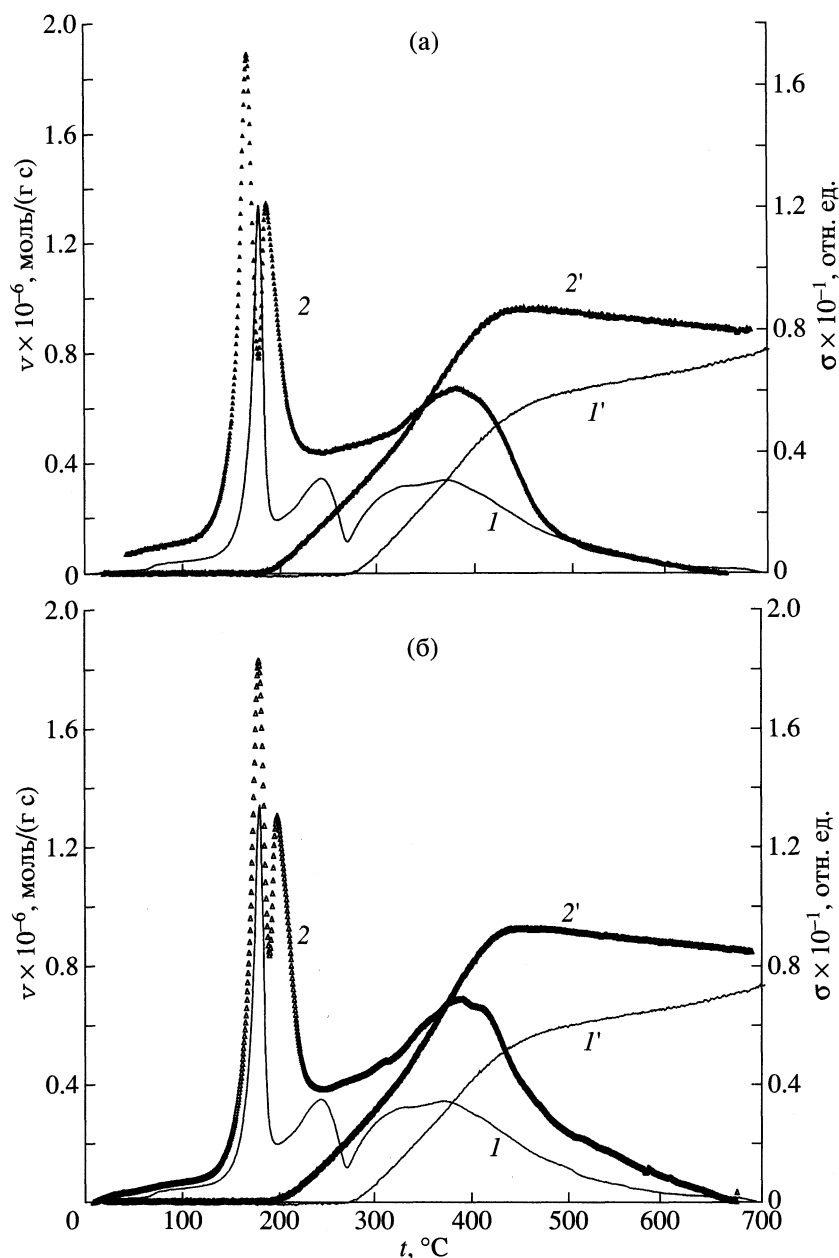


Рис. 1. Спектры ТПВ (1, 2) и зависимости намагниченности (1', 2') t для катализаторов N100 и 0.2 мас. % RuN100 (а), 0.2 мас. % ReN100 (б); v – скорость поглощения водорода.

бальта определяли не по скорости поглощения кислорода, а по степени уменьшения намагниченности при переходе $\text{Co}_{\text{мет}} \Rightarrow \text{CoO}$, поскольку Co_3O_4 при $t \sim 20^{\circ}\text{C}$ не образуется.

Из рис. 3а следует, что процесс окисления Co в RuN100 протекает в меньшей степени, чем в ReN100. Большая степень окисления частиц Co, в соответствии с теорией низкотемпературного окисления металлов, связана с меньшим средним размером частиц Co в катализаторе ReN100 [13]. Что касается рис. 3б, то видно, что присутствие

БМ в As170 также приводит к резкому увеличению степени окисления частиц Co.

Зависимости намагниченности от величины магнитного поля

На рис. 4 приведены зависимости намагниченности Co в исследуемых системах от величины магнитного поля, полученные непосредственно после восстановления в водороде и десорбции адсорбированного водорода в Ag. Проведенные нами тщательные измерения в области малых по-

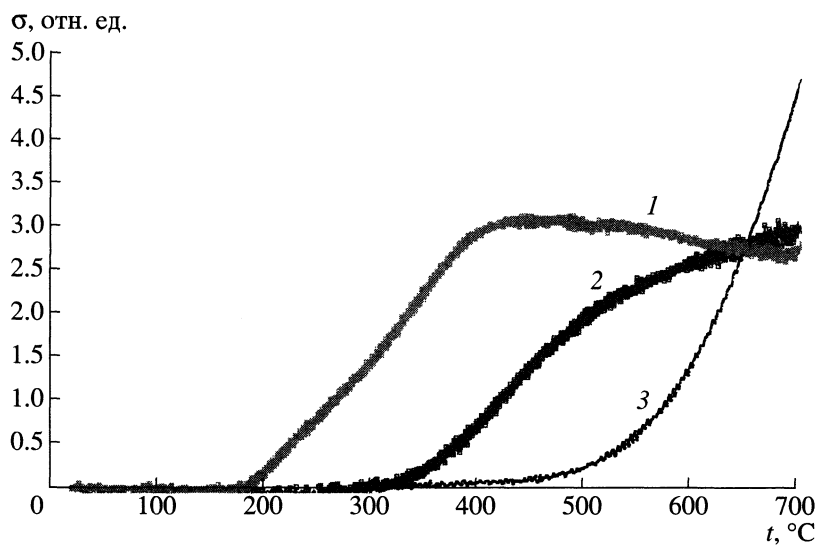


Рис. 2. Зависимости намагниченности от t в процессе восстановления в чистом водороде для катализаторов RuAc170 (1), ReAc170 (2) и Ac170 (3).

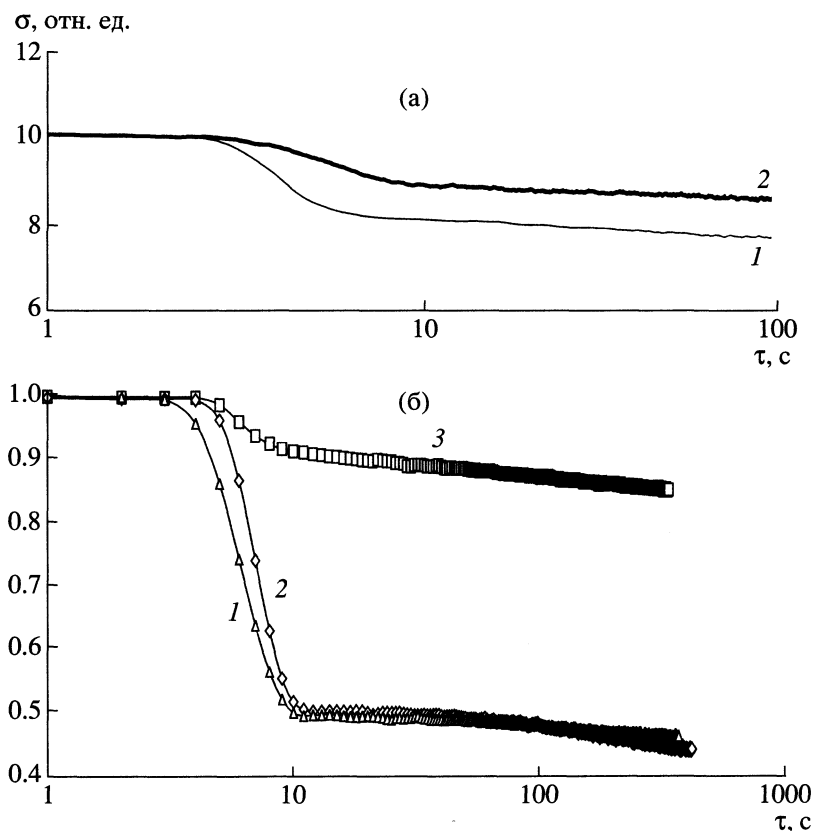


Рис. 3. Зависимости намагниченности от времени окисления катализаторов: а – RuN100 (1) и ReN100 (2) и б – RuAc170 (1'), ReAc170 (2'), Ac170 (3) в смеси 1 об. % O_2 + He при $t \sim 20^\circ C$.

лей показали, что для катализаторов Ac170, RuAc170 и ReAc170 отсутствует как остаточная намагниченность, так и коэрцитивная сила (гистерезис), кроме того, в области больших полей кривая намагничивания не достигает насыщения

и имеет заметный наклон. Оба эти факта указывают на суперпарамагнитное состояние частиц Co в исследуемых системах. Следует, однако, отметить, что для катализатора Ac170 наблюдается более “крутая” зависимость намагниченности от

поля, чем для RuAc170 и ReAc170. Это может указывать на сравнительно больший размер частиц Co в случае Ac170.

Известно, что поведение суперпарамагнитных частиц в магнитном поле описывается уравнением Ланжевена [8, 14]:

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_\infty} = \text{cth}\left(\frac{I_s H_i V}{3kT}\right) - \frac{3kT}{I_s H_i V}, \quad (1)$$

где σ_i – намагниченность частицы, соответствующая величине магнитного поля H_i , σ_∞ – намагниченность насыщения, соответствующая бесконечно большой величине магнитного поля H_{∞} , I_s – удельная намагниченность насыщения металлического Co, V – объем шарообразной частицы диаметра d .

Расчет неизвестных параметров σ_∞ и V в уравнении (1) может быть проведен методами нелинейной регрессии с использованием стандартных программных средств. В результате такой процедуры были найдены средние размеры частиц в системах Ac170, RuAc170 и ReAc170, которые составили 6 нм, 3.6 нм и 3.3 нм, соответственно.

Оценка верхней границы размеров суперпарамагнитных частиц при $t \sim 20^\circ\text{C}$ может быть проведена с использованием уравнения:

$$KV = 30kT, \quad (2)$$

где K – константа анизотропии для ГЦК Co, равная 4.5×10^6 эрг/см³ [15], а V – объем частицы. Наибольший диаметр суперпарамагнитных частиц, удовлетворяющий уравнению (2) при $T = 283$ K (температура, при которой проводились измерения) составляет ~ 10 нм. Следовательно, если зависимость намагниченности от поля имеет гистерезис, то система содержит частицы, имеющие размер более 10 нм. Анализ полевых зависимостей для катализаторов N100, ReN100 и RuN100 показал, что в этих случаях имеет место гистерезис. Наличие гистерезиса может свидетельствовать как о присутствии в системе однодоменных частиц, так и многодоменных.

Для ответа на вопрос, какой именно тип частиц преобладает в исследуемых системах, мы воспользовались следующим методическим приемом. Известно [16], что зависимость коэрцитивной силы (H_c) от размера частиц ферромагнетика имеет вид кривой с максимумом. Для Co максимум H_c соответствует размеру ~ 20 нм (однодоменные частицы) [16]. При уменьшении размера частиц от 20 нм наблюдается резкое уменьшение величины H_c . При переходе в суперпарамагнитное состояние H_c обращается в ноль. Для частиц, размер которых больше ~ 20 нм (многодоменные частицы) с увеличением размера частиц также наблюдается уменьшение значения H_c , но до некоторого предела, соответствующего массивному металлу. С другой стороны, при низкотемпера-

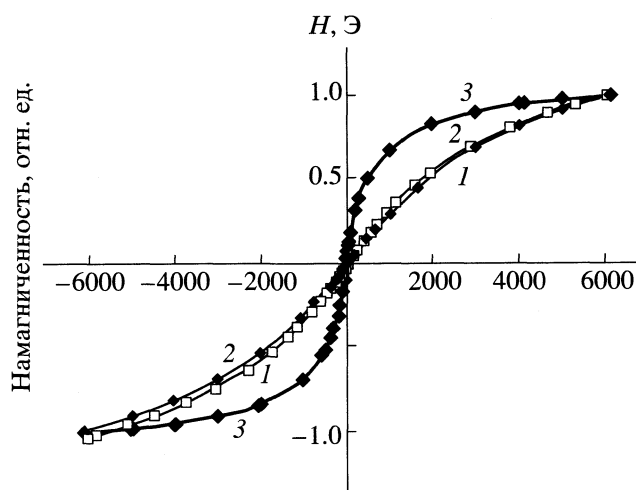


Рис. 4. Зависимости намагниченности от величины магнитного поля для катализаторов RuAc170, $d = 3.6$ нм (1); ReAc170, $d = 3.3$ нм (2) и Ac170, $d = 6$ нм (3), полученные после восстановления в водороде при 700°C и десорбции адсорбированного водорода в Ar.

турном ($T_{\text{ок}} < 600$ K) окислении наблюдается уменьшение размера металлического ядра частицы за счет образования оксидной пленки. Таким образом, в исследуемой системе в результате окисления происходит уменьшение максимального размера частиц Co.

В соответствии с вышесказанным, изменение коэрцитивной силы в результате окисления частиц Co будет происходить в сторону увеличения H_c в случае, если система содержит частицы, размер которых превышает ~ 20 нм, или в сторону уменьшения H_c , если система состоит из частиц, размер которых менее ~ 20 нм. Если система не содержит многодоменных частиц, то для анализа распределения частиц по размерам можно воспользоваться уравнением [9]

$$\gamma = 1 - 2\sigma_f/\sigma_s, \quad (3)$$

где γ – доля суперпарамагнитных частиц, σ_f – остаточная намагниченность, σ_s – намагниченность насыщения. Расчет показал, что в катализаторе Ru N100 доля частиц с размерами от 10 до 20 нм составляет 24%, а для катализатора Re N100 – 19%, что находится в соответствии с выводами, полученными при их окислении. Сравнение средних размеров частиц Co в катализаторах, полученных пропиткой SiO₂ из растворов нитратов и ацетатов кобальта в присутствии промоторов БМ показало, что в ReAc170 и RuAc170 размер частиц Co значительно ниже, чем в RuN100 и ReN100. Причем промотирующий эффект Re для Ac170 выражен сильнее, в то время как в случае N100 промотирующий эффект Ru сильнее, что, по-видимому, связано со свойствами пропиточного раствора.

Таким образом, промотирование катализаторов Co/SiO₂ благородными металлами, такими как Ru и Re, приводит к существенному уменьшению среднего размера частиц Co, причем доля суперпарамагнитных частиц в них при этом возрастает. Применение функции Ланжевена для аппроксимации зависимости намагниченности от величины магнитного поля позволило количественно оценить величину размера частиц Co, в то время как зависимость скорости окисления от времени позволяет произвести лишь качественную оценку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vada S., Hoff F., Adnanes E. et al. // Topics in Catalysis. 1995. V. 2. P. 155.
2. Goodwin J.G. // Preprints ACDiv. Petr. Chem. 1991. V. 36. P. 156.
3. Guczi L., Hoffer T., Zsoldos Z. et al. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 802.
4. Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A., Grayson H.V. // J. Catal. 1993. V. 100. P. 345.
5. Gary Jacobs, Tapan K. Das, Yongging Zhang et al. // Appl. Catal. A: General. 2002. V. 203. P. 263.
6. Чернавский П.А., Лунин В.В. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. С. 531.
7. Richardson J.T. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 3. P. 1781.
8. Yakushiji K., Mitani S., Nakanashi K. et al. // J. Magn. and Magn. Materials. 2000. V. 212. P. 75.
9. Barbier A., Tuel A., Arcon I. et al. // J. Catal. 2001. V. 200. P. 106.
10. Bagrets N., Perov N., Bagrets A. et al. // J. Magn. and Magn. Materials. 2004. V. 272–276. P. 1565.
11. Чернавский П.А., Лермонтов С.А., Панкина Г.В. и др. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 2. С. 292.
12. Hilmen A.M., Schanke D., Holmen A. // Catal. Lett. 1996. V. 38. P. 143.
13. Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В. // Кинетика и катализ. 2005. В печати.
14. Ивановский В.И., Черникова Л.А. Физика магнитных явлений. М.: Изд-во МГУ, 1981. С. 220.
15. Sort J., Surinach S., Munoz J.S. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 014421.
16. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 358 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541. 11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ДИССОЦИИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2006 г. **В. П. Васильев**, Л. А. Кочергина, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: Kochergina@isuct.ru

Поступила в редакцию 16.09.2004 г.

Определены тепловые эффекты растворения кристаллической янтарной кислоты (H_2Suc) в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе.

Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий образования янтарной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения кислоты в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический препарат янтарной кислоты марки “х.ч.”. Чистоту кислоты проверяли методом потенциометрического титрования раствором КОН; она составила 99.9%. Бескарбонатный раствор КОН и раствор HNO_3 готовили по обычной методике [1] из реактивов марки “х.ч.” Для поддержания заданного значения ионной силы применяли перекристаллизованный из бидистиллята нитрат калия.

Калориметрические измерения проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью изменения температуры во времени [2]. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 5×10^{-5} г. Экспериментальные данные представлены в табл. 1–3. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Стандартную энтальпию образования растворов кислоты при конечном разведении рассчитывали по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(H_2Suc, \text{p-p}, nH_2O, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(H_2Suc, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_{\text{sol}} H^\circ(H_2Suc, \text{к}, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (1)$$

где $\Delta_f H^\circ(H_2Suc, \text{к}, 298.15 \text{ K}) = -829.97 \pm 1.0$ кДж/моль – стандартная энтальпия образования кристалличес-

кой янтарной кислоты [4]; $\Delta_{\text{sol}} H(H_2Suc, \text{к}, 298.15 \text{ K})$ – теплота растворения кислоты в воде при различных разведениях. Данные по теплотам растворения янтарной кислоты при разведениях от 1200 до 23900 моль H_2O /моль H_2Suc , приведены в (табл. 1). Как можно видеть, теплота образования янтарной кислоты в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависит от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Стандартные энтальпии образования гипотетически недиссоциированной молекулы янтарной

Таблица 1. Теплоты растворения янтарной кислоты в воде при 298.15 К (Дж/моль)

$g, \text{ г}$	$m \times 10^3$	β	$-\Delta_{\text{sol}} H$	$-\Delta_f H_1^\circ$	$-\Delta_f H_2^\circ$
0.01065	2.32	23900	29.25	800.65	801.20
0.01990	4.22	13200	29.76	800.14	800.56
0.03640	7.72	7200	28.16	801.74	802.05
0.05540	11.75	4700	27.93	801.97	802.23
0.08020	17.01	3300	27.64	802.26	802.48
0.10335	21.92	2500	28.26	801.64	801.83
0.12220	25.92	2100	30.16	799.74	799.92
0.13950	29.59	1900	29.66	800.24	800.40
0.15820	33.56	1700	29.66	800.24	800.39
0.18210	38.63	1400	28.52	801.38	801.52
0.19925	42.26	1300	29.77	801.13	800.27
0.22115	46.91	1200	29.34	800.56	800.69

Обозначения: g – масса навески кислоты; m – моляльность раствора; β – разведение, моль H_2O /моль H_2Suc ; $\Delta_f H_1^\circ \equiv \Delta_f H^\circ(H_2Suc, \text{p-p}, nH_2O, 298 \text{ K})$; $\Delta_f H_2^\circ \equiv \Delta_f H^\circ(H_2Suc, \text{p-p}, nH_2O, \text{гип. недис.}, 298 \text{ K})$.

Таблица 2. Теплоты растворения янтарной кислоты в растворах КОН при 298.15 К (кДж/моль)

<i>g</i> , г	$c_{\text{кон}} \times 10^3$, моль/л	$c_{\text{H}_2\text{Suc}} \times 10^3$, моль/л	<i>I</i>	$\Delta_{\text{sol}}H$, (H ₂ Suc, к, 298 К)	$\Delta_f H_i - \Delta Z^2 \Psi(I)$
0.02025	17.06	4.28	0.021	77.13	77.35
0.02930	24.76	6.20	0.031	77.65	77.91
0.04230	35.76	8.95	0.045	77.69	78.00
0.04905	41.27	10.37	0.052	77.20	77.52
0.05835	49.52	12.37	0.062	77.06	77.40
0.06930	58.87	14.66	0.074	77.44	77.81
0.07380	62.17	15.61	0.078	75.93	76.31
0.07525	63.82	15.91	0.080	77.18	77.56
0.08870	74.83	18.76	0.094	76.84	77.24
0.10140	85.83	21.45	0.107	77.93	78.35
0.10160	85.83	21.49	0.107	76.24	76.66
0.11290	95.73	23.88	0.120	76.78	77.22

кислоты при конечных разведениях в водном растворе находили по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H(\text{H}_2\text{Suc}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Suc}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ К}) - \\ - \alpha_1 \Delta_{\text{dis}} H_1^\circ - \alpha_2 \Delta_{\text{dis}} H_2^\circ, \end{aligned} \quad (2)$$

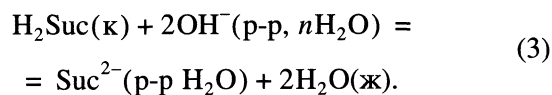
где α_1 и α_2 – доли частиц HSuc[−] и Suc^{2−} соответственно; $\Delta_{\text{dis}} H_1^\circ$, $\Delta_{\text{dis}} H_2^\circ$ – тепловые эффекты ступенчатой диссоциации янтарной кислоты, значения $\Delta_{\text{dis}} H_1^\circ$, $\Delta_{\text{dis}} H_2^\circ$ определены ранее [5] в нашей лаборатории. Суммарный вклад второго и третьего слагаемых в правой части уравнения (2) не превышал 0.05 кДж/моль, и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

Стандартную энтальпию образования янтарной кислоты в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных с помощью уравнения (2), на нулевое значение моляльности раствора *m*. В результате по МНК найдена величина $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Suc}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ К}) = -801.7 \pm 1.9$ кДж/моль. Стандартные энтальпии образования частиц (HSuc[−] и Suc^{2−}) в водном растворе определяли, используя данные по стандарт-

ным энтальпиям образования кислоты в гипотетическом недиссоциированном состоянии и значения ступенчатых теплот диссоциации янтарной кислоты.

Для независимого определения стандартной энтальпии образования сукцинат-иона и других продуктов диссоциации кислоты в водном растворе использовали вторую методику. С этой целью была поставлена серия опытов по определению теплот растворения янтарной кислоты в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее 1 : 2. (табл. 2).

Процесс растворения кислоты в растворе КОН можно представить схемой:



Надежность такой схемы растворения подтверждается диаграммой равновесий в водном растворе янтарной кислоты. На рис. 2 можно видеть, что при pH > 6.8 преобладают частицы Suc^{2−}. В условиях нашего эксперимента значение pH было значительно выше, так как брался двойной избыток щелочи. Расчет показал, что полнота протекания реакции (3) для всех калориметрических опытов составляла не менее 99.9%.

Тепловые эффекты растворения кислоты в растворе КОН при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению, предложенному [6]:

$$\Delta_f H_i - \Delta Z^2 \Psi(I) = \Delta_f H_i^\circ + bI, \quad (4)$$

где $\Delta_f H_i$ и $\Delta_f H_i^\circ$ – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при $I = 0$, соответственно; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов

Таблица 3. Стандартные энтальпии образования янтарной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе кДж/моль

Частица	Состояние	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К})$
H ₂ Suc	к.	829.9 ± 1.0
H ₂ Suc	p-p, H ₂ O, гип. недис.	801.3 ± 0.9
HSuc [−]	p-p, H ₂ O, гип. недис.	797.7 ± 0.9
Suc ^{2−}	p-p, H ₂ O	796.5 ± 0.9

продуктов реакции и исходных компонентов; b – эмпирический коэффициент.

В координатах $\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I)$ от I точки, удовлетворительно укладывались на прямую, параллельную оси абсцисс.

Используя полученные величины и значения $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$ и $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K})$, рекомендованные в [7], рассчитали стандартную энтальпию образования депротонированного аниона кислоты:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Suc}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Suc}, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \\ + 2\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_{\text{sol}} H^\circ_{(3)} - 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (5)$$

Стандартные энтальпии образования частиц HSuc^- в состоянии “гип. недис.” рассчитывали также по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HSuc}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{Suc}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HSuc}^-, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (6)$$

Стандартную энтальпию образования частицы H_2Suc находили по соотношению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Suc}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HSuc}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{Suc}, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (7)$$

В качестве наиболее вероятной принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Suc}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = -801.3 \pm 0.9 \text{ кДж/моль}$. Значения стандартных энтальпий образования янтарной кислоты удовлетворительно согласуются с результатами, полученными [8, 9] лишь при одном разведении.

Таким образом, значения стандартных энтальпий образования янтарной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе, представленные в табл. 3, достаточно надежным, поскольку получены на основе двух независимых методик. Они являются ключевыми величинами в термохимии оксикислот, открывают возможность про-

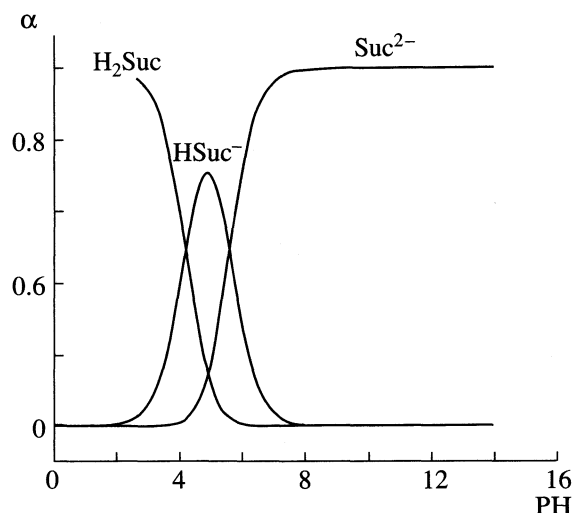


Диаграмма равновесий в водном растворе янтарной кислоты при $I = 0$ и $T = 298.15 \text{ K}$.

ведения строгих термодинамических расчетов с системами с янтарной кислотой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
2. Черников В.В. Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиянтарной, 1-аминоэтилен-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметиленфосфоновой кислот. Дис.... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
3. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики, Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
4. *Organometallic Compounds*. L.; N.Y.: Acad. Press, 1970. Ch. 5. 262 p.
5. Крутов Д.В. Термодинамика протолитических равновесий в водных растворах янтарной, винной, лимонной и этилендиитиодидуксусной кислот: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1997.
6. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов, М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
7. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ, 1965–1971.
8. Apelblat A. // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. № 4. P. 351.
9. Tkaczyk M., Apelblat A. // Ibid. 1990. V. 22. № 7. P. 715.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

САМОАССОЦИАЦИЯ АНТИБИОТИКА ДАУНОМИЦИНА В РАЗЛИЧНЫХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

© 2006 г. М. П. Евстигнеев*, В. В. Хомич*, Д. Б. Дэвис**

**Севастопольский национальный технический университет*

E-mail: max_evstigneev@mail.ru

***Беркбек-колледж Лондонского университета*

Поступила в редакцию 09.03.2005 г.

Методом ЯМР-спектроскопии (1D и 2D ^1H , 500 МГц) исследована самоассоциация антиопухолевого антибиотика дауномицина (DAU) в различных буферных растворителях: водно-солевой раствор, фосфатный буфер, HEPES, TRIS. На основании данных двумерных спектров NOESY, концентрационных и температурных зависимостей химических сдвигов протонов антибиотика в исследованных растворителях сделан вывод о независимости параметров самоассоциации DAU от типа буферного раствора. Методом молекулярной механики построены две наиболее вероятные пространственные структуры димера молекул DAU в растворе, отличающиеся параллельной и антипараллельной ориентацией хромофоров в комплексе.

В настоящее время антрациклиновые антибиотики (дауномицин, доксорубин и др.) и их производные (митоксантрон и др.) – одни из наиболее эффективных антиопухолевых препаратов, применяемых в клинической практике для лечения различных типов злокачественных раковых образований [1, 2]. Механизм действия антрациклинов до сих пор до конца не раскрыт, однако, существует мнение, что интеркаляция ароматического хромофора антибиотика в ДНК с последующим ингибированием матричного синтеза и замедлением роста опухоли – основная причина антиканцерогенной активности антибиотиков антрациклиновой серии [3, 4]. Физико-химические исследования взаимодействия типичного антрациклинового антибиотика дауномицина (DAU) с ДНК, проведенные ранее, показали, что корректный анализ комплексообразования с биополимером требует учета самоассоциации DAU в растворе, если используемые экспериментальные концентрации антибиотика принадлежат диапазону десятков микромолей и выше [5]. Кроме того, в работах [6, 7] было указано на возможную биологическую роль агрегации антрациклиновых антибиотиков, изменяющую характеристики их транспорта через клеточную мембрану. Таким образом, изучение самоассоциации антрациклинов в водном растворе – важная задача, предвещающая биофизические исследования механизма биологического действия антрациклиновых антибиотиков.

Ранее исследования самоассоциации дауномицина проводились с использованием различных экспериментальных методов: ЯМР [5, 8], круговой дихроизм [8, 9], спектрофотометрия [5, 9, 10], седиментация [5]. По-видимому, применение раз-

личных подходов для анализа экспериментальных данных – основная причина большого разброса полученных значений равновесной константы димеризации антибиотика от 750 до 4000 M^{-1} , ($T = 298 \text{ K}$). Вместе с тем необходимо отметить, что даже в пределах одного экспериментального метода различными авторами использовались различные модельные подходы для анализа экспериментальных данных. В большинстве случаев анализ самоассоциации DAU методом спектрофотометрии [5, 9, 10] или ЯМР [5, 8] проводился по двумерной или одномерной модели [11] в условиях, близких к физиологическим, соответствующим слабощелочным pH и высоким ионным силам ($I \sim 0.1 \text{ M}$). Полагая одинаковость модельного подхода, значений pH и ионной силы, авторы большинства цитируемых выше работ, как правило, использовали различные типы буферного растворителя. В настоящее время считается, что буфер не влияет на параметры взаимодействия изучаемых молекул в растворе, и, следовательно, сравнительный анализ параметров ассоциации молекул дауномицина при одинаковых прочих условиях является однозначным.

Однако ранее было показано, что тип буферного растворителя может оказывать определенное влияние на физико-химические свойства исследуемых молекулярных объектов в растворе. Прежде всего это относится к снижению электрофоретической подвижности биополимеров [12, 13] и изменению кинетики фермент-субстратных взаимодействий [14] за счет комплексообразования молекул буфера с ионогенными группами биополимеров. Кроме того, существуют сведения о специфических химических взаимодействиях неко-

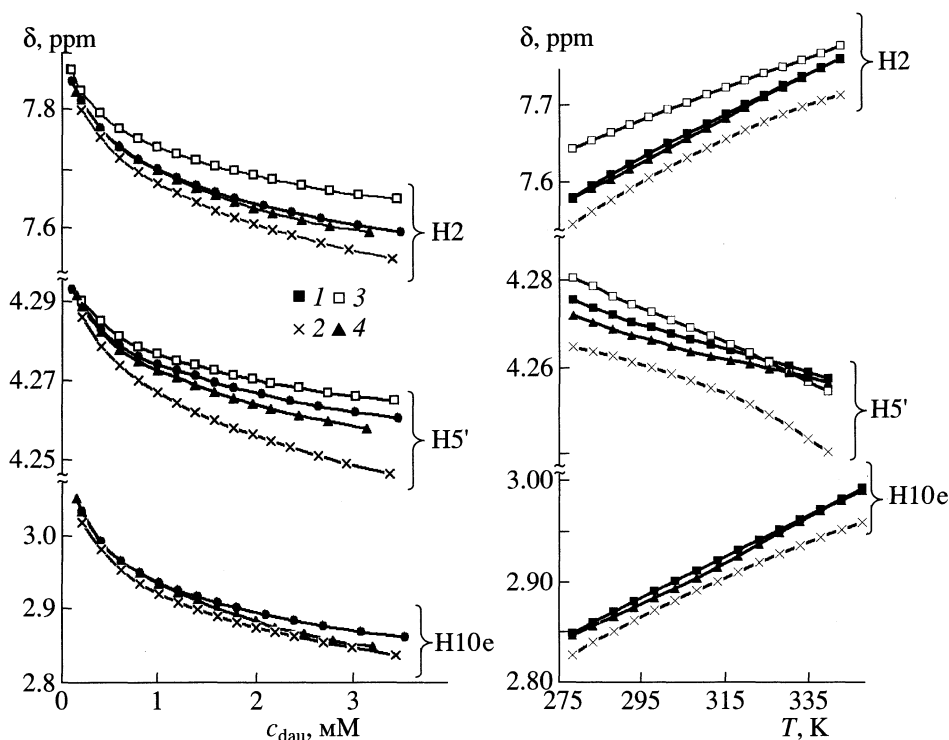
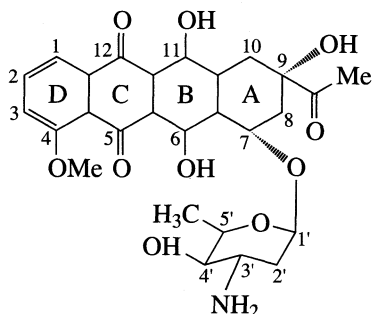


Рис. 1. Концентрационные (а) и температурные (б) зависимости химических сдвигов протонов кольца D (H2), кольца A (H10e) и аминоксахара (H5') дауномицина в водно-солевом ($D_2O + NaCl$) растворе (1), 0.1 М фосфатном буфере (2), HEPES (3) и TRIS- (4) буферах. Указанные протоны выбраны в качестве примера.

торых типов буферных растворителей с органическими соединениями [15]. В целом проведенный нами обзор литературы показывает, что оценка возможного влияния типа буфера на параметры самоассоциации ароматических молекул в растворе до сих пор не проводилась. Следовательно, анализ параметров ассоциации, выполненный на основании данных измерений в разных буферах, при прочих равных условиях, не может считаться однозначным.

В настоящей работе методом 1D и 2D 1H ЯМР-спектроскопии проведено исследование самоассоциации антиопухолевого антибиотика дауномицина



в различных буферных растворителях, широко используемых в биофизических исследованиях: в водно-солевом растворе ($D_2O + NaCl$), 0.1 М фос-

фатном, TRIS- и HEPES-буферах. Выбор указанных буферов обусловлен широким использованием их в исследованиях самоассоциации ароматических молекул и в других биофизических исследованиях, а также существенными различиями в строении буферного иона и распределении заряда на нем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дауномицин ("Fluka") растворяли в D_2O с изотопной чистотой 99.95% ("Sigma") и лиофилизировали. Растворы готовили путем добавления взвешенного количества образца в солевой раствор D_2O (0.1 М NaCl), а также в 0.1 М фосфатный, TRIS- и HEPES-буферы (pD 7.3), содержащие 10^{-4} М ЭДТА. Концентрацию ароматических молекул в водном растворе определяли спектрофотометрически; для дауномицина $\epsilon = 11500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 477 \text{ nm}$) [5].

ЯМР-спектры (1D и 2D 1H) измеряли на спектрометре "Bruker DRX" с резонансной частотой 500 МГц. Концентрационные измерения протонных химических сдвигов молекул выполняли при $T = 303 \text{ K}$ в интервале концентраций от 3.5 до 0.1 мМ (рис. 1а); температурные зависимости химических сдвигов протонов ароматических молекул измерены в диапазоне температур от 278 до 348 К при одинаковой концентрации DAU ($c = 1.6 \text{ mM}$) во всех растворителях (рис. 1б). Хими-

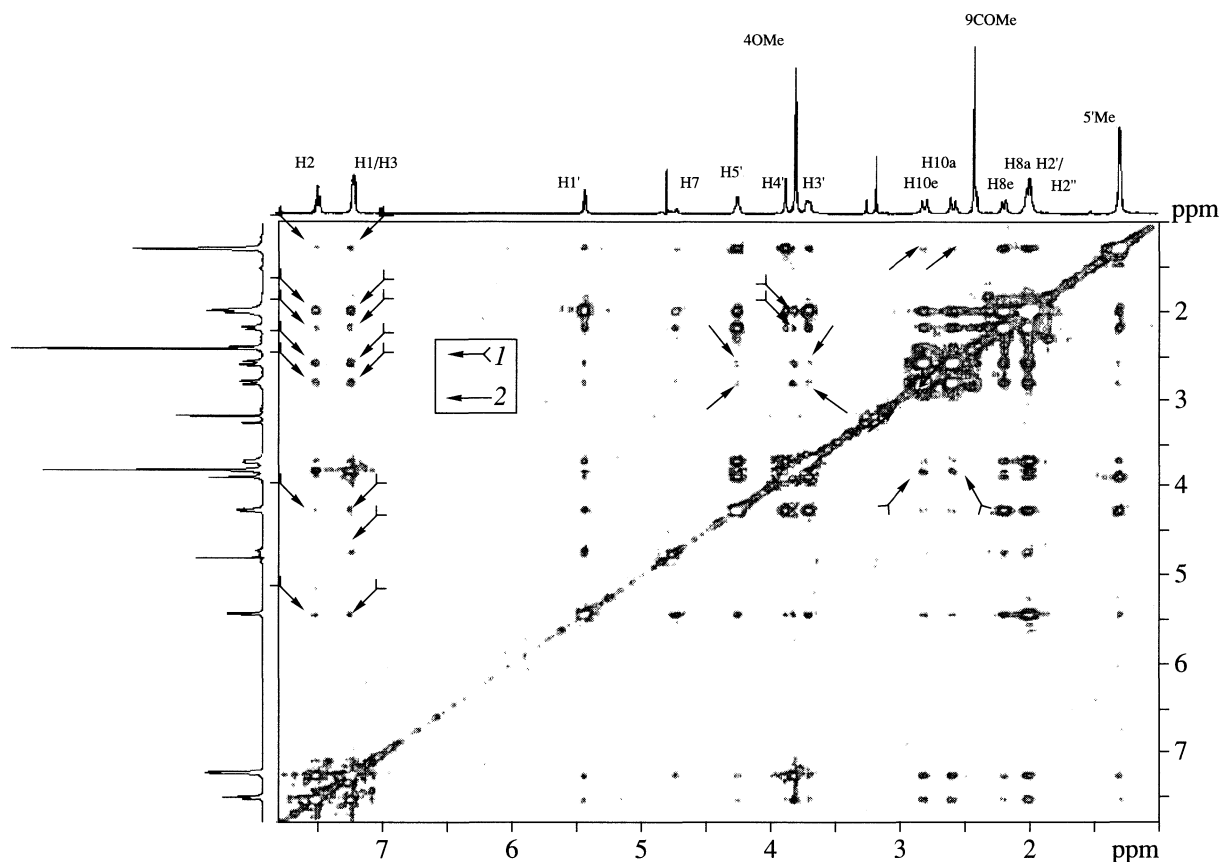


Рис. 2. Двумерный NOESY-спектр (0.1 М фосфатный буфер, $T = 303$ К, $c = 5.5$ mM, $\tau_{\text{mix}} = 200$ мс) с указанием межмолекулярных кросс-пиков, соответствующих антипараллельной (1) и параллельной (2) структурам димера DAU (1 : 1) в растворе.

ческий сдвиг определяли относительно 2,2 диметил-2-силапентан-5-сульфокислоты, в качестве внутреннего стандарта использовали бромид тетраметиламмония. Отнесение сигналов в спектрах

^1H ЯМР, отождествление химических и пространственных связей проводили соответственно с помощью двумерных гомоядерных TOCSY- и NOESY-экспериментов. Методика приготовления образцов и проведения экспериментов описана в [16].

Таблица 1. Межмолекулярные кросс-пики, соответствующие параллельной ($\uparrow\uparrow$) и антипараллельной ($\uparrow\downarrow$) структурам димера дауномицина

Атом	H2	H1/H3	4OMe	H10e	H10a
H2	—	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
H1/H3	—	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
H1'	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—	—
H7	—	$\uparrow\downarrow$	—	—	—
H5'	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$
4OMe	—	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
H3'	—	—	—	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$
H10e	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—
H10a	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—
H8e	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—
H8a	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—
5' Me	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Двумерные спектры ЯМР

Анализ 2D-NOESY-спектров (рис. 2), снятых в D_2O , TRIS- и фосфатном буферах свидетельствует о том, что в растворах антибиотика наблюдаются кросс-пики между протонами, которые при условии проведения эксперимента с малыми временами смешивания ($\tau_{\text{mix}} = 200$ мс), исключают влияние эффектов диффузии спинов, следует отнести к межмолекулярным взаимодействиям близко расположенных в пространстве протонов молекул DAU (табл. 1). Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать предположение о существовании двух пространственных структур самоассоциатов DAU в растворе – с параллельной и антипараллельной ориентациями хромофоров молекул в димерном комплексе.

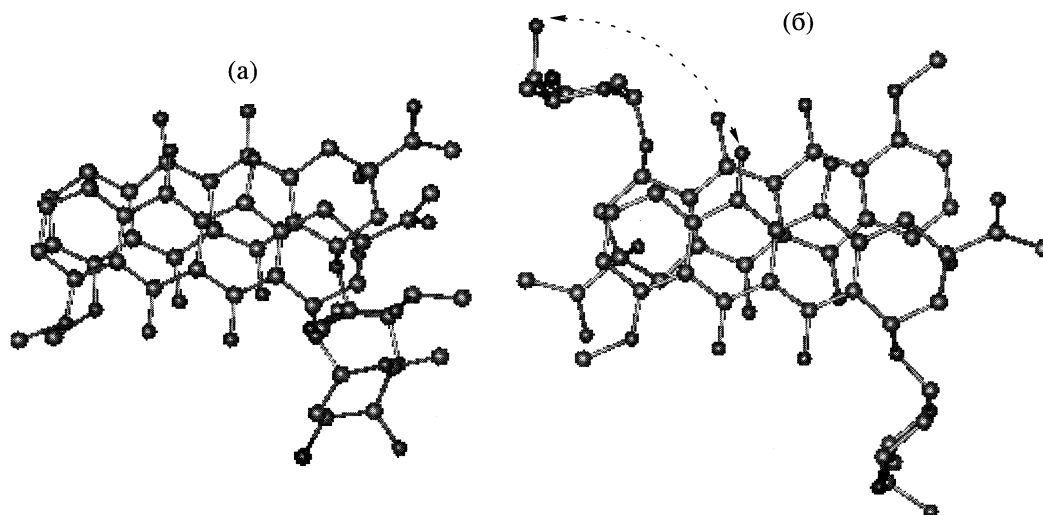


Рис. 3. Пространственные структуры димера молекул дауномицина в растворе: а – параллельная, б – антипараллельная. Водородная связь между атомом О12 ароматического кольца С хромофора одной молекулы и NH_3 -группой аминосахарного кольца другой молекулы показана пунктиром.

Кросс-пики между протонами $\text{H1/H3} - \text{H7/H8/H10/H1'/H5'/5'Me}$, $\text{H2} - \text{H8/H10/H1'/H5'/5'Me}$, $4\text{OMe} - \text{H8/H10}$ (рис. 2, табл. 1) свидетельствуют о расположении кольца А хромофора одной молекулы над кольцом D хромофора другой молекулы, т.е. об их антипараллельной ориентации. Кросс-пики между протонами $\text{H10} - \text{H5'/H3'}$, $5'\text{Me} - \text{H10}$ (рис. 2, табл. 1) указывают на существование параллельной структуры димерного комплекса DAU, где одноименные ароматические кольца, содержащие одинаковые протоны, располагаются друг под другом. При этом можно предположить, что в таком комплексе имеет место положительный угол закручивания плоскостей хромофоров, так что сахара боковой цепи дауномицина располагаются по правой спирали по аналогии с олигонуклеотидной цепью.

Следует отметить, что вывод о существовании двух структур антибиотика дауномицина в растворе (параллельной и антипараллельной), непосредственно вытекающий из анализа межмолекулярных контактов в двумерных NOESY спектрах, сделан впервые.

Структуры димерных комплексов

Расчет структур был выполнен методами молекулярной механики с использованием программы X-PLOR в соответствии с методикой, описанной ранее [17]. Распределение зарядов на атомах DAU взято из работы [18].

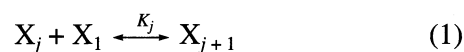
На рис. 3 представлены найденные в результате расчета наиболее вероятные антипараллельная и параллельная структуры (с учетом данных 2D-NOESY-спектров) димерного комплекса антибиотика дауномицина в водном растворе. Плос-

кости хромофоров молекул практически параллельны друг другу и расположены на расстоянии ~ 0.34 нм в обеих структурах. Аминосахарные кольца ориентированы приблизительно перпендикулярно к хромофорам. При этом для антипараллельной структуры комплекса наблюдается угол закручивания плоскостей хромофоров $\psi \approx 168^\circ$, а для параллельной $\psi \approx 15^\circ$.

В рассчитанных структурах димерных комплексов имеет место достаточно сильное перекрытие ароматических колец взаимодействующих молекул (стэкинг-взаимодействие), что предполагает существенную роль дисперсионных взаимодействий при образовании ассоциатов. Кроме того, расчетная структура комплекса 1 : 1 с антипараллельной ориентацией хромофоров предполагает возможность образования водородной связи между атомом О12 ароматического кольца С хромофора одной молекулы и NH_3 -группой аминосахарного кольца другой молекулы (рис. 3б).

Модель для анализа данных ЯМР самоассоциации антибиотика

Для интерпретации экспериментальных данных, как и ранее [16], использовали модель одномерной некооперативной самоассоциации молекул, в которой константы равновесия K_j для реакций



предполагаются одинаковыми при всех значениях j : $K_1 = K_2 = \dots = K_j = K$. В такой модели зависи-

Таблица 2. Параметры самоассоциации дауномицина в различных буферных растворителях (pD 7.3, $T = 303\text{K}$)

Протон		D ₂ O + NaCl	Фосфатный буфер	HEPES	TRIS
H1	δ_m	7.91	7.90	7.95	7.91
	δ_d	7.48	7.43	7.57	7.47
H2	δ_m	7.89	7.88	7.90	7.89
	δ_d	7.64	7.59	7.69	7.62
H3	δ_m	7.61	7.60	7.62	7.61
	δ_d	7.37	7.31	7.41	7.37
H1'	δ_m	5.55	5.55	5.56	5.55
	δ_d	5.47	5.45	5.48	5.47
4Me	δ_m	4.06	4.05	—	4.06
	δ_d	3.89	3.86	—	3.89
H10e	δ_m	3.09	3.08	—	3.10
	δ_d	2.90	2.88	—	2.89
H10a	δ_m	2.84	2.85	—	2.88
	δ_d	2.68	2.65	—	2.66
9Me	δ_m	2.45	2.46	2.45	2.45
	δ_d	2.44	2.44	2.44	2.44
H8e	δ_m	2.28	2.28	2.28	2.28
	δ_d	2.23	2.22	2.24	2.23
K , л/моль		1160 ± 210	1020 ± 250	1400 ± 320	1130 ± 170
$-\Delta H^\circ$, кДж/моль		32.0 ± 2.0	29.0 ± 2.0	30.1 ± 2.9	34.5 ± 2.7
$-\Delta S^\circ$, Дж/(моль К)		47 ± 7	38 ± 10	39 ± 10	55 ± 10

Примечание. Протоны 4Me, H10e, H10a попадают в спектральную область остаточного сигнала необменивающихся протонов буфера HEPES и не могут быть выделены.

мость химического сдвига δ от концентрации x_0 имеет вид [16]:

$$\delta = \delta_m + (\delta_d - \delta_m)[(2Kx_0 + 1) - (4Kx_0 + 1)^{1/2}]/Kx_0, \quad (2)$$

где δ_d – химический сдвиг протонов молекулы антибиотика в димере, δ_m – химический сдвиг протонов в мономере, т.е. при бесконечном разбавлении. Параметры δ_m , δ_d и K модели (2) находились из условия минимизации квадратичной функции невязки. Процедура расчета параметров подробно изложена в [16]. Результаты расчетов параметров для рассматриваемых протонов антибиотика приведены в табл. 2.

Вычисление термодинамических параметров – энтальпии (ΔH°) и энтропии (ΔS°) – проводилось с использованием соотношения (2), в котором влияние температуры на значение $\delta(T)$ определяется температурной зависимостью равновесных констант само- и гетероассоциации молекул, согласно соотношению

$$K(T) = \exp(\Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT),$$

в предположении, что величины ΔS° и ΔH° не зависят существенным образом от температуры в

исследованном диапазоне температур [16]. Расчетные значения энтальпии и энтропии представлены в табл. 2.

Следует подчеркнуть, что в настоящей работе были проведены исследования методом ЯМР самоассоциации антибиотика дауномицина в различных буферных растворителях и в идентичных прочих экспериментальных условиях: одинаковый концентрационный и температурный диапазоны изменения протонных химических сдвигов, одинаковые значения pD и близкие ионные силы раствора. Для анализа экспериментальных данных для всех растворителей использовался одинаковый модельный и вычислительный подход. Это дает основание предположить, что возможные отклонения расчетных параметров могут быть связаны исключительно со специфическим влиянием буфера на параметры реакций самоассоциации.

Анализ концентрационных и температурных зависимостей химических сдвигов протонов, принадлежащих различным областям хромофора антибиотика (кольца D, A и аминасахар), свидетельствует о качественно сходном характере этих зависимостей во всех исследованных буферных растворителях (рис. 1а, б). Данный вывод нахо-

дится в полном согласии с результатами расчета равновесных параметров самоассоциации DAU, а также предельных (δ_m) и индуцированных химических сдвигов (δ_d), практически совпадающих в данных буферах (табл. 2). Наблюдаемый незначительный разброс расчетных параметров может быть связан с различной эффективностью комплексообразования буферизирующих ионов исследованных буферных систем с молекулой антибиотика в растворе. Вывод об отсутствии корреляции между типом используемого буфера и параметрами самоассоциации DAU может быть также дополнен результатами работы [5], в которой методом ЯМР в BPES-буфере и при прочих равных условиях получена константа самоассоциации антибиотика $K = 1200$ л/моль ($T = 303$ K), соответствующая диапазону констант (1000...1400 л/моль, см. табл. 2), определенному в настоящей работе.

Важно также отметить, что концентрационные и температурные экспериментальные зависимости в водно-солевом растворе $D_2O + NaCl$, не содержащем буфер, в пределах погрешности совпадают с результатами измерения и расчета самоассоциации в присутствии буфера (рис. 2 и табл. 2). Это означает, что возможное изменение pD среды при титровании и варьировании температуры практически не влияет на параметры самоассоциации антибиотика дауномицина.

Таким образом, тип используемого буферного растворителя оказывает незначительное влияние на параметры самоассоциации ароматического антибиотика дауномицина. Хромофор молекулы дауномицина является нейтральным при физиологических pH , что позволяет распространить вывод о независимости от буфера на другие ароматические соединения с незаряженным хромофором, и прежде всего на большинство соединений антрациклиновой серии. Вместе с тем наличие заряда на хромофоре многих ароматических молекул при физиологических значениях pH , например, фенантридиновых или акридиновых красителей, может дать значительный электростатический вклад в энергетику взаимодействия буферизирующего иона с молекулами исследуемого

вещества, и как следствие, изменение параметров их самоассоциации.

Выражаем благодарность Королевскому Обществу Великобритании (Royal Society) за предоставленный грант (ЕМП) на проведение ЯМР-исследований в Беркбек-колледже.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chu E., DeVita V.T.* Physicians' cancer chemotherapy drug manual. L.: Jones and Bartlett Publ., 2003. 512 p.
2. *Hortobagyi G.N.* // *Drugs*. 1997. V. 54. Suppl. 4. P. 1.
3. *Meriweather W.D., Bachur N.R.* // *Cancer Res*. 1972. V. 32. P. 1137.
4. *Arcamone F., Penco S.* Anthracyclines and Anthracenedione-Based Anticancer Agents. N. Y.: Elsevier, 1988. 43 p.
5. *Chaires J.B., Dattagupta N., Crothers D.M.* // *Biochemistry*. 1982. V. 21. P. 3927.
6. *Dalmark M., Storm H.H.* // *J. Gen. Physiol*. V. 78. 1981. P. 349.
7. *Dalmark M., Johansen P.* // *Mol. Pharm*. V. 22. 1982. P. 158.
8. *Barthalemy-Clavey V., Maurizot J.C., Dimicoli J.-L., Sicand P.* // *FEBS Lett*. 1974. V. 46. P. 5.
9. *Martin S.R.* // *Biopolymers*. 1980. V. 19. P. 713.
10. *Schutz H., Gollmick F.A., Stutter E.* // *Stud. Biophys*. 1979. B. 75. S. 147.
11. *Dimicoli J.-L., Helene C.* // *J. Amer. Chem. Soc*. 1973. V. 95. P. 1036.
12. *Stellwagen N.C., Bossi A., Gelfi C., Righetti P.G.* // *Anal. Biochem*. 2000. V. 287. P. 167.
13. *Stellwagen N.C., Gelfi C., Righetti P.G.* // *Biopolymers*. 2000. V. 54. P. 137.
14. *Wenner J.R., Bloomfield V.A.* // *Anal. Biochem*. 1999. V. 268. P. 201.
15. *Bubb W.A., Berthon H.A., Kuchel P.W.* // *Bioorg. Chem*. 1995. V. 23. P. 119.
16. *Davies D.B., Djimant L.N., Veselkov A.N.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans*. 1996. V. 2. P. 383.
17. *Евстигнеев М.П., Розвадовская А.О., Эрнандес Сантьяго А.А. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2005. Т. 79. № 4. С. 662.
18. *Cieplak P., Rao S.N., Grootenhuis P.D.J., Kollman P.A.* // *Biopolymers*. 1990. V. 29. P. 717.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:546–386:676.035.4-032.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА СЕРЕБРА (I) С 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2006 г. Т. Р. Усачева, И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 03.05.2005 г.

Изучена термодинамика реакций образования комплексов Ag(I) с 2,2'-дипиридилем (Dipy) в растворителях H_2O –ДМСО. Из калориметрических данных рассчитаны энтальпии реакций образования комплексов $[\text{AgDipy}]^+$ и $[\text{AgDipy}_2]^+$ в водно-диметилсульфоксидных растворителях, содержащих от 0.0 до 0.8 мол. доли ДМСО. Проведен анализ сольватационных вкладов всех реагентов в изменение устойчивости комплексов $[\text{AgDipy}]^+$ и $[\text{AgDipy}_2]^+$. Установлено, что увеличение концентрации диметилсульфоксида в растворителе оказывает противоположное влияние на энергетику реакций образования моно- и билигандных комплексов Ag^+ с Dipy.

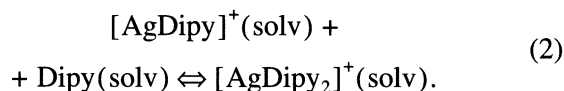
В работах [1, 2] были установлены основные закономерности влияния водно-органических растворителей на термодинамику реакций комплексообразования ионов Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} с аминными и карбоксилатными лигандами. В настоящее время ведутся исследования процессов комплексообразования в бинарных смесях, где в качестве иона-комплексообразователя выступает ион Ag^+ [3–5]. Однако весь набор имеющегося экспериментального материала ограничивается, в основном, лишь значениями констант устойчивости образующихся комплексов. Данные по энтальпийным и энтропийным характеристикам процесса весьма ограничены. Поэтому в данной работе изучено влияние водно-диметилсульфоксидного растворителя на реакции образования моно- и бис-дипиридиловых комплексов серебра(I), что позволит расширить границы применимости ранее установленных закономерностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитрат серебра “ч.д.а.” осушали при 90°C под вакуумом до постоянной массы [6]. Содержание основного вещества в используемом AgNO_3 (99.9%) контролировали потенциометрическим титрованием. 2,2'-Дипиридил марки “ч.д.а.” фирмы “Reanal” очищали тройной перекристаллизацией из этанола и высушивали при 60°C в вакууме в течение нескольких суток до постоянной массы. ДМСО марки “ч.” подвергали вымораживанию и вакуумной перегонке. Присутствие воды в ДМСО определяли по методу Фишера [7]. Растворы готовили весовым методом на бидистиллированной и деаэрированной воде.

Тепловые эффекты реакций образования комплексов $[\text{AgDipy}]^+$ и $[\text{AgDipy}_2]^+$ измеряли калори-

метрическим методом в водно-диметилсульфоксидных растворителях, содержащих от 0.0 до 0.8 мол. доли ДМСО:



Методика калориметрических измерений аналогична описанной в работах [3, 5]. Энтальпии реакций образования моно- и бис-комплексов иона Ag^+ с 2,2'-Dipy рассчитывали с использованием величин $\lg \beta_{[\text{AgDipy}]^+}$ и $\lg \beta_{[\text{AgDipy}_2]^+}$, полученных ранее [8]. Экспериментальные данные обрабатывали с использованием программ “HEAT” и “PHMETR” [9], предназначенных для расчета энтальпий реакций и констант равновесия в системах с произвольной стехиометрией. В ходе калориметрического опыта величина ионной силы μ раствора, создаваемой реагентами, не изменялась и находилась в пределах 0.4×10^{-3} – 1.4×10^{-3} . Поэтому рассчитанные на основе экспериментальных данных энтальпии реакций комплексообразования принимали за стандартные значения этих величин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрационные условия проведения эксперимента и его результаты приведены в табл. 1, рассчитанные термодинамические параметры ступенчатого комплексообразования – в табл. 2. Полученные нами величины энтальпий реакций образования комплексов в воде $\Delta_r H^\circ([\text{AgDipy}]^+) = -21.9 \pm 0.7$ кДж/моль и $-\Delta_r H^\circ([\text{AgDipy}_2]^+) = 45.1 \pm 0.7$ кДж/моль согласуются с полученными ранее: $\Delta_r H^\circ([\text{AgDipy}]^+) = -23.4 \pm 1.2$ кДж/моль

Таблица 1. Концентрационные (c_i , моль/л) условия при определении энтальпий реакций образования (кДж/моль лиганда) комплексов серебра (I) с 2,2'-дипиридом в растворителях H_2O –ДМСО, $T = 298.15$ К

$c_{Ag^+}^\circ \times 10^3$	$c_{Dipy}^\circ \times 10^3$	$-\Delta H^m$	$c_{Ag^+}^\circ \times 10^3$	$c_{Dipy}^\circ \times 10^3$	$-\Delta H^m$	$c_{Ag^+}^\circ \times 10^3$	$c_{Dipy}^\circ \times 10^3$	$-\Delta H^m$	$c_{Ag^+}^\circ \times 10^3$	$c_{Dipy}^\circ \times 10^3$	$-\Delta H^m$
$x_{ДМСО} = 0.0$			$x_{ДМСО} = 0.05$ мол. доли			$x_{ДМСО} = 0.2$ мол. доли			$x_{ДМСО} = 0.4$ мол. доли		
1.206	0.452	6.99	1.176	13.100	54.18	0.439	5.307	50.38	0.804	4.704	38.05
1.125	1.048	19.07	1.165	11.250	50.30	0.453	14.720	60.25	0.779	9.636	46.32
1.073	1.633	20.46	1.182	12.440	52.11	0.495	25.410	57.46	0.813	19.900	49.11
1.029	1.843	33.51	0.888	19.050	53.73	1.063	5.294	47.73	$x_{ДМСО} = 0.6$ мол. доли		
9.840	3.251	49.33	$x_{ДМСО} = 0.1$ мол. доли			1.100	13.160	52.66	0.787	3.188	18.00
1.003	3.886	52.93	0.551	3.999	50.54	1.085	11.460	55.99	0.796	5.807	26.16
$x_{ДМСО} = 0.05$ мол. доли			0.518	4.571	48.46	1.073	6.628	49.76	0.775	11.460	34.48
0.807	4.038	47.11	0.501	5.780	51.56	$x_{ДМСО} = 0.3$ мол. доли			0.799	14.870	35.55
0.800	7.756	50.52	0.539	15.850	54.18	0.426	1.950	36.10	0.801	20.080	37.95
0.889	9.822	53.13	0.514	24.980	56.34	0.483	4.760	48.60	$x_{ДМСО} = 0.8$ мол. доли		
0.859	11.270	53.83	0.741	12.900	50.79	0.472	9.741	51.49	0.594	5.149	16.85
0.818	16.030	53.27	0.741	12.890	51.99	0.472	15.360	52.88	0.599	6.899	19.37
0.810	21.120	54.47	1.363	18.440	52.67	$x_{ДМСО} = 0.4$ мол. доли			0.589	8.921	22.79
1.141	8.940	51.55	$x_{ДМСО} = 0.2$ мол. доли			0.811	1.981	25.11	0.586	12.020	25.85
1.164	17.230	57.64	0.445	1.217	32.77	0.797	3.348	33.97	0.567	15.730	27.55
			0.461	5.287	47.93						

Таблица 2. Термодинамические характеристики (кДж/моль) реакций ступенчатого комплексообразования иона серебра (I) с 2,2'-дипиридом в растворителях H_2O –ДМСО, $T = 298.15$ К

$x_{ДМСО}$, мол. доли	$-\Delta_1 H^\circ$	$-\Delta_2 H^\circ$	$-\Delta_1 G^\circ$	$-\Delta_2 G^\circ$	$-T\Delta_1 S^\circ$	$-T\Delta_2 S^\circ$
0.0	21.9	45.1	20.7	17.4	1.2	27.7
0.05	46.8	14.5	21.5	12.5	25.4	2.0
0.1	48.9	7.7	22.0	6.7	26.9	1.0
0.2	31.5	29.4	20.1	14.5	11.4	14.9
0.3	29.4	27.7	20.5	15.4	8.9	12.3
0.4	20.1	32.2	18.6	15.6	1.5	16.6
0.6	-7.2	47.8	15.5	16.4	-22.7	31.4
0.8	-10.1	41.7	11.8	16.7	-21.9	24.9

и $\Delta_2 H^\circ([AgDipy_2]^+) = -38.9 \pm 0.6$ кДж/моль [10]. Зависимости $\Delta_1 H^\circ$ и $\Delta_2 H^\circ$ от состава растворителя имеют экстремальный характер, причем $\Delta_2 H^\circ$ является зеркальным отображением $\Delta_1 H^\circ$ ($\Delta_1 H^\circ$ – с минимумом, а $\Delta_2 H^\circ$ с максимумом при $x_{ДМСО} = 0.1$ мол. доли) (рис. 1а, б).

Рассмотрим эти результаты с позиций сольватационного подхода. Энтальпийные характеристики переноса комплексных ионов из воды в бинарные смеси были рассчитаны с использованием

значений $\Delta_1 H^\circ$ и $\Delta_2 H^\circ$ (табл. 2) и величин $\Delta_{tr} H^\circ(Dipy)$ [11] и $\Delta_{tr} H^\circ(Ag^+)$ [12] по уравнениям:

$$\Delta_{tr1} H^\circ = \Delta_{tr} H^\circ \{ [AgDipy]^+ \} - \Delta_{tr} H^\circ (Ag^+) - \Delta_{tr} H^\circ (Dipy),$$

$$\Delta_{tr2} H^\circ = \Delta_{tr} H^\circ \{ [AgDipy_2]^+ \} - \Delta_{tr} H^\circ \{ [AgDipy]^+ \} - \Delta_{tr} H^\circ (Dipy).$$

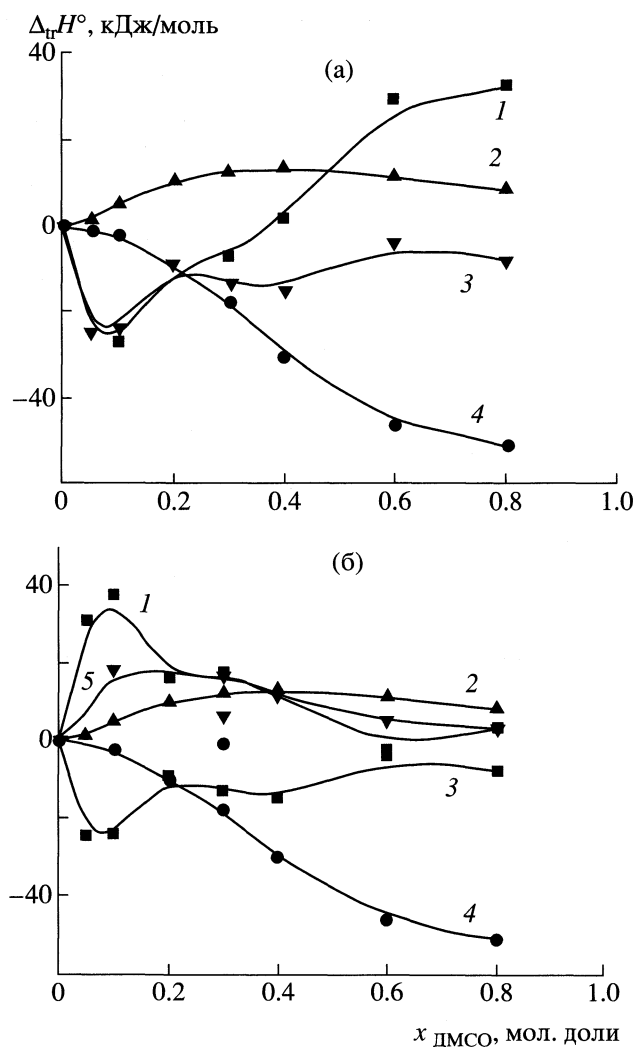


Рис. 1. Энтальпийные характеристики реакций образования моно- (а) и бис-дипиридиловых (б) комплексов Ag^+ в растворителях H_2O –ДМСО; 1 – $\Delta_{tr}H^\circ$, 2 – $\Delta_{tr}H^\circ(\text{Dipy})$, 3 – $\Delta_{tr}H^\circ([\text{AgDipy}]^+)$, 4 – $\Delta_{tr}H^\circ(\text{Ag}^+)$, 5 – $\Delta_{tr}H^\circ([\text{AgDipy}_2]^+)$.

В работах [11–13] было установлено, что при увеличении концентрации ДМСО в растворителе экзотермичность сольватации иона Ag^+ увеличивается [12, 13], а 2,2'-Dipy, в целом, уменьшается [11]. Изменение сольватации монолигандного комплексного иона характеризуется усилением экзотермичности за счет преобладания сольватационного эффекта иона-комплексобразователя над изменением $\Delta_{tr}H^\circ(\text{Dipy})$ во всей области составов смешанного растворителя (рис. 1а).

Резкое уменьшение эндотермичности $\Delta_{tr}H^\circ$ до $x_{\text{DMSO}} = 0.1$ мол. доли происходит за счет десольватации лиганда и резкого усиления сольватации комплексного иона по сравнению с ионом Ag^+ (рис. 1а). При $x_{\text{DMSO}} = 0.1$ –0.3 мол. доли десольватация лиганда прекращается, а различия в соль-

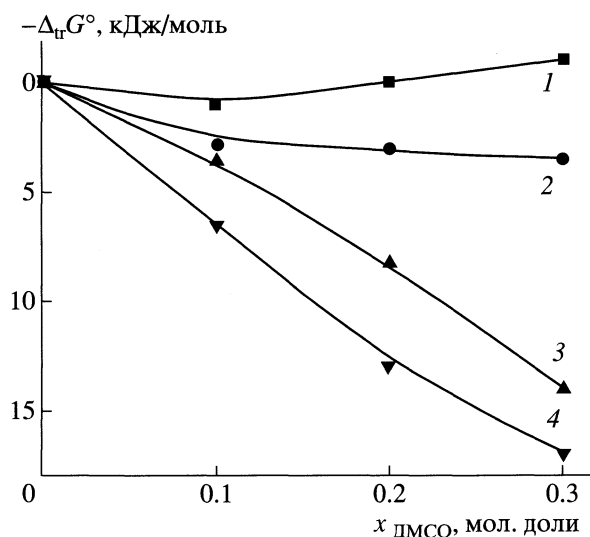


Рис. 2. Термодинамические характеристики реакции образования $[\text{AgDipy}]^+$ в растворителях H_2O –ДМСО; 1 – $\Delta_{tr}G^\circ$, 2 – $\Delta_{tr}G^\circ(\text{Dipy})$, 3 – $\Delta_{tr}G^\circ(\text{Ag}^+)$, 4 – $\Delta_{tr}G^\circ([\text{AgDipy}]^+)$.

ватации комплексного иона и иона металла близки к нулю. В результате рост экзотермичности реакции прекращается. При дальнейшем увеличении содержания ДМСО в смеси сольватация лиганда меняется незначительно, а сольватация комплексного иона по сравнению с ионом металла резко ослабевает. В результате эндотермичность первой реакции увеличивается.

При $x_{\text{DMSO}} = 0.0$ –0.1 мол. доли наблюдается резкое увеличение эндотермичности $\Delta_{tr}H^\circ$ за счет усиления сольватации монолигандного комплекса и усиления десольватации бикомплексного иона (рис. 1б). Дальнейшее увеличение содержания ДМСО в смешанном растворителе приводит к усилению экзотермичности реакции по второй ступени за счет усиления сольватации $[\text{AgDipy}_2]^+$ и уменьшения сольватации $[\text{AgDipy}]^+$. При $x_{\text{DMSO}} \approx 0.4$ мол. доли различия в сольватации $[\text{AgDipy}_2]^+$ и лиганда близки к нулю, а при дальнейшем увеличении содержания неводного компонента смеси эти различия не превышают 5 кДж/моль.

Изменение энергии Гиббса реакции образования монолигандного комплекса и сольватации всех участников этого процесса в водных растворах диметилсульфоксида представлено на рис. 2. Сольватационный эффект лиганда практически полностью компенсируется таким же по величине, но обратным по знаку эффектом ионов. В результате энергия Гиббса реакции и, следовательно, устойчивость комплекса мало зависит от состава растворителя в этом диапазоне концентраций.

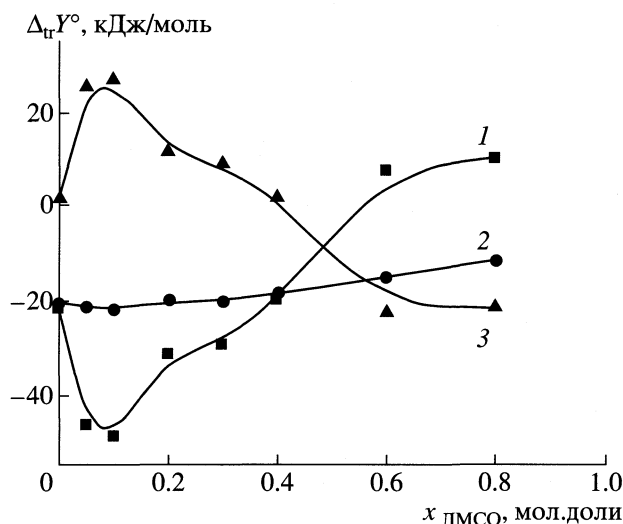


Рис. 3. Термодинамические характеристики реакции образования монокомплекса Ag^+ с 2,2-дипиридилем в растворителях H_2O –ДМСО: 1 – $\Delta_{\text{r}}H^\circ$, 2 – $\Delta_{\text{r}}G^\circ$, 3 – $T\Delta_{\text{r}}S^\circ$.

При малых концентрациях диметилсульфоксида в смешанном растворителе устойчивость образующегося монокомплекса обусловлена в основном энтальпийным вкладом в изменение энергии Гиббса реакции (рис. 3). При $x_{\text{ДМСО}} = 0.0$ – 0.1 мол. доли вклад энтропийной составляющей возрастает, а при $x_{\text{ДМСО}} > 0.7$ мол. доли обуславливает образование комплексного иона. Для обеих ступеней реакции комплексообразования наблюдается компенсационный эффект энтропийного и энтальпий-

ного вкладов в энергию Гиббса во всей области составов смешанного растворителя (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шорманов В.А., Шарнин В.А. // Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты. М.: Наука, 1998. С. 172–205.
2. Шарнин В.А. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 9. С. 1452.
3. Усачева Т.Р., Шарнин В.А., Леденков С.Ф. // Там же. 2001. Т. 71. № 5. С. 754.
4. Кузьмина И.А., Шорманов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. № 4. С. 40.
5. Usacheva T., Ledenkov S., Sharnin V. // J. Therm. Anal. And Calorimetry. 2002. V. 70. P. 379.
6. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. М.: Госхимиздат, 1955. 583 с.
7. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. 208 с.
8. Шарнин В.А., Гжейдзяк А., Олейничак Б. и др. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 10. С. 776.
9. Бородин В.А., Козловский Е.В. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
10. Марков В.Н., Шарнин В.А., Шорманов В.А. и др. // Черкассы. 1989. Деп. в ОНИИТЭХИМ 8.02.89, № 188-ХП89.
11. Пухов С.Н., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 12. С. 2940.
12. Усачева Т.Р., Леденков С.Ф., Гжейдзяк А., Шарнин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. № 5. С. 87.
13. Усачева Т.Р., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Гжейдзяк А. // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 3. С. 222.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 532.7+537.84

К МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
И ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2006 г. С. Одинаев, К. Комилов, А. Зарифов

Таджикский технический университет им. М.С. Осими, Душанбе,
Таджикский государственный национальный университет, Душанбе

E-mail: odsb@tarena-tj.org

Поступила в редакцию 26.05.2005 г.

На основе кинетических уравнений для одно- и двухчастичных функций распределения, учитывающих вклады пространственной корреляции плотности и корреляции скоростей, получены уравнения обобщенной гидродинамики магнитных жидкостей, коэффициенты переноса которых микроскопически зависят от пространственных и временных масштабов. (Релаксирующие потоки в этих уравнениях состоят из кинетических и потенциальных частей, которые обеспечивают учет вклада трансляционной и структурной релаксационных процессов). Показано, что полученную систему уравнений обобщенной гидродинамики можно использовать для исследования явлений переноса в магнитных жидкостях. Для замыкания исходного кинетического уравнения для одночастичной функции распределения получены уравнения Смолуховского для бинарной плотности $n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t)$ и бинарного потока частиц $I_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t)$ и найдены их общие решения. Рассмотрено асимптотическое поведение этих решений при низких частотах ($\omega \rightarrow 0$), которое совпадает с дальновременными асимптотиками автокорреляционных функций. Исследованы вязкоупругие свойства магнитных жидкостей в широком диапазоне частот при наличии внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$. Найдены микроскопические выражения для коэффициентов вязкости и модулей упругости, а также рассмотрено их асимптотическое поведение при медленных и быстрых процессах.

Магнитные жидкости (МЖ) – устойчивые дисперсии магнитных материалов в жидкостях, стабилизированные поверхностно-активными веществами, нашли широкое применение в различных областях техники, промышленности, медицине и т.д. В этой связи знание их вязкоупругих, термоупругих, электропроводящих и акустических свойств играет существенную роль в понимании и управлении механизмами стабилизации МЖ. Теоретическому и экспериментальному исследованию МЖ посвящено большое количество работ, обзоры которых приведены в [1, 2]. Если в обычных коллоидных жидкостях градиенты концентрации частиц обусловлены одними лишь архимедовыми силами, то для МЖ, помещенных в неоднородное поле $\mathbf{H}$, аналогичную роль играют градиенты магнитного поля. Согласно [3], в неоднородном поле на частицу с магнитным моментом P_m действует сила $(M\nabla)\mathbf{H}$. При размерах ферромагнитных частиц ~ 100 Å, которые используются в устойчивых МЖ, каждая взвешенная частица представляет собой отдельный магнитный домен [4]. Магнитный момент однородно намагниченной частицы равен $P_m = M_s V$, где M_s – намагниченность насыщения материала частицы. Если $U/kT \ll 1$, то суспензия магнитных частиц изо-

тропна в любых внешних полях. В этом случае вследствие быстрых хаотических вращательных движений частиц какая-либо преимущественная ориентация их осей не успевает установиться [1].

Хотя к настоящему времени физико-химические свойства МЖ изучены достаточно хорошо, вопрос о природе молекулярных релаксационных процессов, протекающих в них, остается открытым. Представляет интерес изучение диссипативных свойств МЖ под действием внешнего магнитного поля на основе молекулярно-кинетической теории. Это и составляет предмет настоящего исследования.

Исходные кинетические уравнения. Рассмотрим МЖ как однородную изотропную одномерную среду, в которой ферромагнитные частицы взаимодействуют посредством потенциала $\Phi(|\mathbf{r}|, \Omega)$, где $\mathbf{r} = \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1$ – межчастичное расстояние, $\Omega = (\vartheta, \alpha)$ – полярные углы. Плотность, массу и диаметр, включая толщину поверхностно-активного вещества (ПАВ) ферромагнитных частиц МЖ, обозначим соответственно через n , m и σ .

В качестве исходных кинетических уравнений для одночастичной $f_1(\mathbf{x}_1, t)$ и двухчастичной $f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ функций распределения (ФР), применим уравнения приведенные в [5], которые при

наличии внешнего магнитного поля $\mathbf{H}(\mathbf{q}_1, t)$ имеют вид:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{p^\alpha}{m} \frac{\partial f_1}{\partial q_1^\alpha} + F^\alpha(\mathbf{q}_1, t) \frac{\partial f_1}{\partial p_1^\alpha} - \int \hat{\Theta}_{12} f_2 dx_2 = \beta \frac{\partial}{\partial p_1^\alpha} \left[\frac{\tilde{p}^\alpha}{m} f_1 + kT \frac{\partial f_1}{\partial p_1^\alpha} \right], \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2}{\partial t} + \sum_{i=1}^2 \left[\frac{p_i^\alpha}{m} \frac{\partial f_2}{\partial q_i^\alpha} + F^\alpha(\mathbf{q}_i, t) \frac{\partial f_2}{\partial p_i^\alpha} - \frac{\partial \Phi(1, 2)}{\partial q_i^\alpha} \frac{\partial f_2}{\partial p_i^\alpha} - \int \frac{\partial \Phi(i, 3)}{\partial q_i^\alpha} \frac{\partial f_3}{\partial p_i^\alpha} d\mathbf{q}_3 d\mathbf{p}_3 \right] = \\ = \sum_{i=1}^2 \beta_i \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} \left[\frac{\tilde{p}_i^\alpha}{m} + kT(\mathbf{q}_i, t) \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} \right] f_2, \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$\hat{\Theta}_{1,2} = \frac{\partial \Phi(1, 2)}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial}{\partial p_1^\alpha} + \frac{\partial \Phi(1, 2)}{\partial q_2^\alpha} \frac{\partial}{\partial p_2^\alpha},$$

$\hat{\Theta}_{1,2}$ – оператор взаимодействия Уленбека, β – коэффициент трения частиц, k – постоянная Больцмана, $T(\mathbf{q}_i, t)$ – локальное значение температуры, $\mathbf{x} = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$, $\mathbf{F}(\mathbf{q}_i, t)$ – сила, действующая на ферромагнитные частицы МЖ со стороны внешнего магнитного поля $\mathbf{H}(\mathbf{q}_1, t)$, которая согласно [3] имеет вид:

$$\mathbf{F} = \mu_0(\mathbf{M}\nabla)\mathbf{H} + [\mathbf{j}\mathbf{B}]. \quad (3)$$

Здесь первый член определяет силу взаимодействия магнитного момента частицы с неоднородным магнитным полем, а второй – силу взаимодействия токов проводимости с магнитным полем. Вектор плотности тока проводимости связан с одночастичной ФР выражением:

$$\mathbf{j} = \rho \boldsymbol{\vartheta}(\mathbf{q}_1, t) = e \int \frac{\mathbf{p}_1}{m} f_1(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1. \quad (4)$$

В неэлектропроводящих МЖ, которые и составляют предмет дальнейшего исследования, токи проводимости отсутствуют, и поэтому второе слагаемое выражения (3) обращается в нуль. Вектор намагниченности $\mathbf{M}$ и вектор напряженности магнитного поля $\mathbf{H}$ связаны между собой соотношением: $\mathbf{M} = (M/H)\mathbf{H} = \chi_s \mathbf{H}$, где $\chi_s = M/H$ – магнитная восприимчивость материала ферромагнитных частиц, и определяются уравнениями Максвелла [3]:

$$\text{div} \mathbf{B} = 0; \quad \mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi_s)\mathbf{H}; \quad \text{rot} \mathbf{H} = 0 \quad (5)$$

Интегральные члены в левой части уравнений (1) и (2) отражают влияние крупномасштабных

флуктуаций на релаксационные процессы и соответствуют коллективным явлениям в МЖ. Правые члены уравнений (1) и (2) получены в приближении парных взаимодействий. Они обеспечивают необратимость этих уравнений по времени, т.е. возможность описания диссипативных процессов в МЖ. Уравнения (1) и (2) не замкнуты в следствие того, что в системе многих взаимодействующих частиц невозможна полная изоляция группы рассматриваемых ферромагнитных частиц МЖ. Чтобы замкнуть кинетические уравнения для $f_1(\mathbf{x}_1, t)$ и $f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$, необходимо использовать ту или иную дополнительную аппроксимацию относительно расщепления трехчастичной ФР $f_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t)$. Для этого принимаем суперпозиционное приближение Кирквуда [5], которое выражает f_3 посредством f_1 и f_2 . Тогда замкнутость полученных уравнений позволяет исследовать необратимые процессы в МЖ.

Уравнения для бинарной плотности и бинарного потока частиц. Восстановление равновесной структуры МЖ описывается пространственно-временным поведением бинарной плотности частиц. На основе метода, разработанного в [6], попытаемся получить дифференциальные уравнения для бинарной плотности $n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t)$ и бинарного потока частиц $j_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t)$. Исходим из обобщенного уравнения (2). Умножая его на единицу и $\tilde{p}_1^\alpha/m$ соответственно и интегрируя по $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$, получим

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} + \sum_{i=1}^2 \frac{\partial j_{2(i)}^\alpha}{\partial q_i^\alpha} = 0, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial j_{2(1)}^\alpha}{\partial t} + \left[\frac{\partial \Phi(1, 2)}{\partial q_1^\alpha} - \int \frac{\partial \Phi(1, 3)}{\partial q_1^\alpha} \frac{n_3}{n_2} d\mathbf{q}_3 - F^\alpha(\mathbf{q}_1, t) \right] \frac{n_2}{m} = \\ = - \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial q_1^\alpha} \left[n_2 kT(\mathbf{q}_1, t) - \frac{\beta}{m} (j_{2(1)}^\alpha - n_2^0 \vartheta_1^\alpha) \right], \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$n_2 = \int f_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2, \quad j_{2(1)}^\alpha = \int \frac{p_1^\alpha}{m} f_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2, \quad (8)$$

$$n_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, t) = \int f_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_3$$

– импульсные моменты двух- и трехчастичной ФР. Следует отметить, что уравнения (6) и (7) в таком виде не являются замкнутыми. Для их замыкания воспользуемся суперпозиционным приближением Кирквуда

$$\begin{aligned} f_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, t) \times \\ \times f_2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) / f_1(\mathbf{x}_1, t) f_2(\mathbf{x}_2, t) f_3(\mathbf{x}_3, t). \end{aligned} \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8), после линеаризации получим

$$n_3 = n_3^{(0)} \left(1 + \frac{n_{12}'}{n_{12}^{(0)}} + \frac{n_{13}'}{n_{13}^{(0)}} + \frac{n_{23}'}{n_{23}^{(0)}} \right), \quad (10)$$

где $n_3^{(0)} = n_{12}^{(0)} n_{13}^{(0)} n_{23}^{(0)} / n_0^3$ – локально-равновесная бинарная плотность, а $n_{12}^{(0)} = n(\mathbf{q}_1, t) n_2(\mathbf{q}_2, t) g^{(0)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}_{12}, t)$ – локально-равновесная бинарная плотность,

$$g^{(0)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}_{12}, t) = g_0(|\mathbf{r}_{12}|) + \tilde{g}[n(\mathbf{q}_i, t), T(\mathbf{q}_i, t), |\tilde{\mathbf{r}}_{12}|],$$

$$\tilde{g} = \sum_{i=1}^2 \left[\left(\frac{\partial g_0}{\partial n_0} \right)_T n'(\mathbf{q}_i, t) + \left(\frac{\partial g_0}{\partial T_0} \right)_n T'(\mathbf{q}_i, t) \right],$$

$n_2'(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t)$ – возмущенная часть бинарной плотности; n_0, T_0 и $g_0(|\mathbf{r}|)$ – соответственно равновесная плотность, температура и радиальная ФР. Равновесная радиальная ФР описывает равновесную структуру МЖ, которую считаем заданной. Подставляя (10) в (7), в линейном приближении для $j_{2(1)}^\alpha$ получим следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{\partial j_{2(1)}^\alpha}{\partial t} + \frac{\beta}{m} j_{2(1)}^\alpha = \\ = \frac{\beta}{m} n_2^0 \vartheta_1^\alpha + \frac{n_2^0}{m} F^\alpha(\mathbf{q}_1, t) - \frac{1}{m} \left[\left(\frac{\partial \Psi_2^0}{\partial q_1^\alpha} n_2^1 + k T_0 \frac{\partial n_2^1}{\partial q_1^\alpha} \right) \right], \end{aligned} \quad (11)$$

где $n_2^0 = n_2^0 g_0(|\mathbf{r}|)$ а $\Psi_2^0(|\mathbf{r}|)$ – усредненный корреляционный потенциал, который определяется уравнением

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi_2^0}{\partial q_1^\alpha} = \frac{\partial \Phi(1, 2)}{\partial q_1^\alpha} + \\ + n_0 \int \frac{\partial \Phi(1, 3)}{\partial q_1^\alpha} g_0(|\mathbf{r}_1|) g_0(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|) d\mathbf{q}_3 - F_0^\alpha, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\mathbf{r} = \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1, \mathbf{r}_1 = \mathbf{q}_3 - \mathbf{q}_1, F_0^\alpha$ – потенциальная магнитостатическая сила. Уравнение для $j_{2(2)}^\alpha$ получается из (11) путем замены 1 на 2. Решая уравнение (11), ограничиваясь членом первого порядка малости по $\omega^{-1} = m/\beta \ll 1$, имеем

$$\begin{aligned} j_{2(1)}^\alpha = n_2^0 \vartheta_1^\alpha + \frac{1}{\beta} n_2^0 F^\alpha(\mathbf{q}_1, t) - \\ - \frac{k T_0}{\beta} \left[\frac{\partial}{\partial q_1^\alpha} \left(\frac{\partial \Psi_2^0}{\partial q_1^\alpha} \right) n_2' + \frac{\partial n_2'}{\partial q_1^\alpha} \right], \\ j_{2(2)}^\alpha = n_2^0 \vartheta_2^\alpha + \frac{1}{\beta} n_2^0 F^\alpha(\mathbf{q}_2, t) - \end{aligned} \quad (13)$$

$$- \frac{k T_0}{\beta} \left[\frac{\partial}{\partial q_2^\alpha} \left(\frac{\partial \Psi_2^0}{\partial q_2^\alpha} \right) n_2' + \frac{\partial n_2'}{\partial q_2^\alpha} \right],$$

Рассмотрим случай малого отклонения состояния МЖ от равновесного. Подставляя (13) в (6), переходим от координат $\mathbf{q}_1$ и $\mathbf{q}_2$ к средним ($\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)/2$ и взаимным ($\mathbf{r}_{12} = \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1$) координатам. Разлагая n_2 и j_2^α в ряд в окрестности точки $\mathbf{q}_1$, считая пространственную неоднородность МЖ слабой, для возмущенной части n_2' получим

$$\partial n_2' / \partial t + \omega_c \hat{L} n_2'(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = R(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t), \quad (14)$$

где $\omega_c = 2kT_0/\beta\sigma^2, r = r_{12}/\sigma$ – безразмерное взаимное расстояние, $\hat{L}$ – оператор Смолуховского в конфигурационном пространстве

$$\hat{L} = - \frac{\partial}{\partial r^\alpha} \left[\frac{\partial}{\partial r^\alpha} - \frac{\partial}{\partial r^\alpha} \ln g_0(r) \right],$$

$$g_0(r) = \exp(-\Psi_2^0/kT_0),$$

$$R(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) =$$

$$\begin{aligned} = - \left[\varphi(r) + \frac{n_2^0 \mu_0}{9\beta\sigma} (\mathbf{M}\nabla) \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \right)_{p,T} r \left(\frac{\partial g_0}{\partial r} \right) \right] \text{div} \vartheta - \\ - \varphi^{\alpha\beta}(r) \left[1 + \frac{\mu_0}{6\beta\sigma} (\mathbf{M}\nabla) \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \right)_{p,T} \right] \left\{ \frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi(r) = 2n_2^0 g_0 \left\{ 1 + \frac{1}{6} \frac{\partial \ln g_0}{\partial \ln r} - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \left[n \left(\frac{\partial g_0}{\partial n} \right)_T + \gamma T \left(\frac{\partial g_0}{\partial T} \right)_n \right] \right\}, \quad \gamma = (mC_V)^{-1} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_n, \end{aligned}$$

$$\varphi^{\alpha\beta}(r) = 2n_2^0 \frac{(r^\alpha r^\beta - r^2 \delta^{\alpha\beta}/3) \partial g_0}{r \partial r};$$

$$\left\{ \frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right\} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial q_1^\beta} + \frac{\partial \vartheta^\beta}{\partial q_1^\alpha} - \frac{2}{3} \delta^{\alpha\beta} \text{div} \vartheta \right),$$

C_V – теплоемкость при постоянном объеме.

Уравнение (14) представляет собой обобщенное уравнение Смолуховского для n_2' в конфигурационном пространстве и описывает пространственно-временное поведение возмущенной части бинарной плотности n_2' ферромагнитных частиц МЖ. Следуя [6], решение уравнения (14) представим в виде

$$n'_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = \int_0^t dt_1 \int G(r, r_1, t - t_1) R(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}_1, t_1) d\mathbf{r}_1, \quad (15)$$

где $G(r, r_1, t)$ – фундаментальное решение уравнения (14), которое для радиально-симметричного случая имеет вид:

$$G(r, r_1, t - t_1) = 2(2\pi)^{-3} (rr_1)^{-1} \left(\frac{\pi}{\omega(t - t_1)} \right)^{1/2} \times \\ \times \left\{ \exp \left[-\frac{(r - r_1)^2}{4\omega(t - t_1)} \right] - \exp \left[-\frac{(r + r_1)^2}{4\omega(t - t_1)} \right] \right\}, \quad (16)$$

Согласно (15) и (16), процесс перестройки структуры МЖ определяется непрерывным спектром времен релаксации и имеет диффузионный характер. При $t - t_1 \rightarrow \infty$ выражение (16) имеет следующую асимптотику:

$$G(r, r_1, t - t_1 \rightarrow \infty) = \frac{\beta}{8\pi^2 k T_0} (t - t_1)^{-3/2}. \quad (17)$$

Дальневременная асимптотика фундаментального решения однородного уравнения (14) для сферически-симметричного случая $\sim t^{-3/2}$, т.е. совпадает с дальневременным поведением автокорреляционных функций [7, 8].

Теперь умножая уравнение (2) на p_1^α/m и интегрируя по $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$, получим дифференциальное уравнение для первого импульсного момента $f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$. Первый момент дает уравнение для $j_{2(i)}^\alpha$, (где $i = 1, 2$), содержащее $K_{2(ij)}^{\alpha\beta}$ – бинарный поток импульса частиц в конфигурационном пространстве:

$$\frac{\partial j_{2(i)}^\alpha}{\partial t} + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} (n_2 k T(i)) + \\ + \frac{1}{m} \sum_{j=1}^2 \left[\frac{\partial K_{2(ij)}^{\alpha\beta}}{\partial q_j^\beta} + \frac{\partial}{\partial q_j^\beta} (\vartheta_i^\alpha I_{2(j)}^\beta + \vartheta_j^\beta I_{2(i)}^\alpha) \right] + \\ + \frac{1}{m} \left[n_2 \frac{\partial \Phi(1, 2)}{\partial q_i^\alpha} + \int \frac{\partial \Phi(1, 3)}{\partial q_i^\alpha} n_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, t) d\mathbf{q}_3 \right] - \\ - \frac{n^2 \mu_0}{m} \left(M^\beta \frac{\partial H^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right) = -\frac{\beta}{m} (j_{2(i)}^\alpha - n_2 \vartheta_i^\alpha). \quad (18)$$

При выводе уравнения для бинарной плотности и замыкании уравнения (18) воспользуемся суперпозиционным приближением Кирквуда (9), а также выражениями (10). В этом случае, учитывая медленное изменение высших моментом $f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ в пространстве и времени, решим уравнение (18) методом последовательных приближений, разлагая по малому параметру $m/\beta \ll 1$. Под-

ставляя найденное решение в первом приближении в уравнение для первого момента и полагая пространственную неоднородность МЖ слабой, получим

$$\partial I_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) / \partial t + \omega_1 I_2^\alpha + \omega_2 \hat{L} I_2^\alpha = Q^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t), \quad (19)$$

где $I_2^\alpha = I_{2(1)}^\alpha + I_{2(2)}^\alpha$, $I_{2(i)}^\alpha = j_{2(i)}^\alpha - n_2^0 \vartheta_{(i)}^\alpha$, $n_2^0(r) = n_2^0 g(r)$, $\omega_1 = \beta/m$, $\omega_2 = \omega_0/2$, $r = (r_1, 2/\sigma)$,

$$Q^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = \omega_1 \tilde{I}_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t),$$

$$\tilde{I}_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = \frac{n^2 k T g_0(r) r^\alpha r^\beta}{m} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \ln g(r)}{\partial T} \right)_P \frac{\partial T(1)}{\partial q_1^\beta} - \\ - \frac{n^2 k T}{\beta} \left(\frac{\partial \ln g(r)}{\partial T} \right)_P \frac{\partial T(1)}{\partial q_1^\alpha} - \frac{n^2 \mu_0}{\beta} \left(\frac{\partial g_0}{\partial r} \right) \left(M^\beta \frac{\partial H^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right).$$

Уравнение (19) является обобщенным уравнением Смолуховского для бинарного потока частиц $I_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$. Фундаментальное решение (функция Грина) уравнения (19) полностью описывает пространственно-временное поведение бинарного потока частиц МЖ и, следовательно, процесс структурной релаксации. Общее решение этого уравнения позволяет исследовать термоупругие свойства МЖ.

Уравнения обобщенной гидродинамики магнитных жидкостей. Неравновесное состояние МЖ можно описывать уравнениями обобщенной гидродинамики, которые получаются методами статистической физики. Коэффициенты переноса в этих уравнениях определяются микроскопически и зависят от пространственных и временных переменных. Пользуясь методом моментов одно- и двухчастичной ФР [5], на основе кинетических уравнений (1) получим уравнение обобщенной гидродинамики МЖ. Умножая уравнение (1) на единицу, p_1^α/m и $p_1^2/2m$ и интегрируя по $\mathbf{p}_1$ с учетом определения импульсных моментов ФР $f_1(\mathbf{x}_1, t)$, получим соответственно уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial n(\mathbf{q}_1, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q_1^\alpha} [n(\mathbf{q}_1, t) \vartheta^\alpha(\mathbf{q}_1, t)] = 0, \quad (20)$$

уравнения движения:

$$\frac{\rho \partial \vartheta^\alpha(\mathbf{q}_1, t)}{\partial t} - \frac{\partial \sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)}{\partial q_1^\beta} - n \mu_0 \left(M^\beta \frac{\partial H^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right) = 0, \quad (21)$$

где $\sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$ – тензор напряжения, определяемый выражением:

$$\sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) = \\ = -P \delta^{\alpha\beta} - K^{\alpha\beta} + \frac{\sigma^3}{2} \int \frac{d\Phi(r)}{dr} \frac{r^\alpha r^\beta}{r} n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) dr. \quad (22)$$

Здесь P – локально-равновесное значение давления, $K^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) = P_K(\mathbf{q}_1, t)\delta^{\alpha\beta} + k^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$ – кинетическая часть тензора потока импульса, а

$$P_K(q, t) = \frac{1}{3} \int \frac{p^2}{m} f(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1$$

– кинетическая часть неравновесного давления,

$$K^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) = \int \frac{1}{m} \left(p_1^\alpha p_1^\beta - \frac{1}{3} p_1^2 \delta^{\alpha\beta} \right) f_1(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1$$

– кинетическая часть тензора вязкого напряжения. Уравнения для $P_K(\mathbf{q}_1, t)$, $K^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$ и S_k^α , полученные на основе уравнения (1), имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_K(\mathbf{q}_1, t)}{\partial t} + \frac{5}{3} P_K(0) \operatorname{div} \boldsymbol{\vartheta} + \\ + \frac{2}{3} \operatorname{div} \mathbf{S}_k - \frac{2}{3} \int \frac{\partial \Phi(1, 2)}{\partial r^\alpha} I_{2(1)}^\alpha d\mathbf{r} = 0, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial k^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)}{\partial t} + 2P_K(0) \left\{ \frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right\} + 2 \left\{ \frac{\partial S_k^{\alpha\beta\gamma}}{\partial q_1^\gamma} \right\} - \\ - 2 \int \left\{ \frac{\partial \Phi(1, 2)}{\partial r^\alpha} I_{2(1)}^\beta \right\} d\mathbf{r} = -\frac{2\beta}{m} k^{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_k^\alpha}{\partial t} + \frac{5kT_0}{2m} P(0) \frac{\partial T}{\partial q_1^\alpha} + \frac{5kT_0}{2m} \frac{\partial P_K}{\partial q_1^\alpha} + \frac{5kT_0}{2m} \frac{\partial k^{\alpha\beta}}{\partial q_1^\beta} = \\ = -\frac{3\beta}{m} S_k^\alpha + \frac{5\beta}{m^2} j_1^\alpha, \end{aligned} \quad (25)$$

где выражения, содержащиеся в скобках $\{ \dots \}$, являются симметризованными тензорами, диагональные элементы которых равны нулю. Например,

$$\left\{ \frac{\partial M^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right\} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial M^\alpha}{\partial q_1^\beta} + \frac{\partial M^\beta}{\partial q_1^\alpha} - \frac{2}{3} \delta^{\alpha\beta} \operatorname{div} \mathbf{M} \right),$$

где $M^\alpha = \vartheta^\alpha, S^\alpha, \dots$; $S_k^\alpha = \frac{1}{2} \int \frac{p_1^\alpha p_1^\beta}{m^2} f(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1$ –

кинетическая часть вектора потока тепла, $S_k^{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2} \int \frac{p_1^\alpha p_1^\beta p_1^\gamma}{m^2} f(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1$ – тензор потока тепла.

Уравнение для внутренней энергии имеет вид:

$$\rho \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{dS^\alpha}{dq_1^\alpha} - \sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) \frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial q_1^\beta} = 0, \quad (26)$$

где

$$S^\alpha(\mathbf{q}_1, t) =$$

$$= S_k^\alpha + \frac{\sigma^\alpha}{4} \int \left[\Phi(r) \delta^{\alpha\beta} - \frac{d\Phi(r)}{dr} \frac{r^\alpha r^\beta}{r} \right] I_2^\beta(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

– молекулярное выражение плотности потока тепла.

На основе уравнения (26) можно получить уравнение теплопроводности. Представляя внутреннюю энергию в виде

$$\varepsilon(\mathbf{q}_1, t) = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{\rho, H} T(\mathbf{q}_1, t) + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{T, H} p(\mathbf{q}_1, t), \quad (27)$$

из (26) получим

$$\rho C_v \frac{dT}{dt} + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho \operatorname{div} \boldsymbol{\vartheta} + \frac{\partial S^\alpha}{\partial q_1^\alpha} - \tilde{\sigma}^{\alpha\beta} \frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial q_1^\beta} = 0, \quad (28)$$

где $\tilde{\sigma}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) = \sigma_1^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) - P'(\mathbf{q}_1, t) \delta^{\alpha\beta}$, $P'(\mathbf{q}_1, t)$ – релаксационная часть давления. Уравнение (28) описывает пространственно-временное изменение температуры МЖ при наличии диссипативных процессов.

Уравнения (20), (21) и (28) связаны между собой и представляют законы сохранения массы, импульса и энергии МЖ. Эти уравнения имеют такой же вид, как макроскопические законы сохранения, однако, входящие в них тензор напряжения $\sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$ и вектор потока тепла $S^\alpha(\mathbf{q}_1, t)$ определяются с помощью одночастичной ФР и импульсных моментов двухчастичной ФР, а также других молекулярных параметров МЖ. Эта система уравнений с учетом (15) и (23)–(25), представляет собой замкнутую систему уравнений обобщенной гидродинамики, которая позволяет описывать неравновесные состояния МЖ при наличии как трансляционной, так и структурной релаксации.

Вязкоупругие свойства. Как было отмечено выше, уравнения обобщенной гидродинамики, уравнения для возмущения бинарной плотности частиц $n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t)$ и бинарного потока $I_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t)$ позволяют исследовать различные неравновесные свойства, т.е. вязкоупругие и термоупругие свойства МЖ. Ограничимся исследованием вязкоупругих свойств. Для определения коэффициентов вязкости и модулей упругости необходимо найти микроскопическое выражение для тензора напряжения $\sigma^{\alpha\beta}$ на основе определения (22).

Согласно [9], $\sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$ макроскопически определяется в виде:

$$\begin{aligned} \sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) = K \operatorname{div} \mathbf{U} \delta^{\alpha\beta} + \eta_v \operatorname{div} \dot{\mathbf{U}} \delta^{\alpha\beta} + \\ + 2\mu \left(U^{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \operatorname{div} \mathbf{U} \delta^{\alpha\beta} \right) + 2\eta_s \left(\dot{U}^{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \operatorname{div} \dot{\mathbf{U}} \delta^{\alpha\beta} \right). \end{aligned}$$

Здесь K и μ – модули объемной и сдвиговой упругости жидкости, η_v и η_s – коэффициенты объемной и сдвиговой вязкости, $\mathbf{U}(\mathbf{q}_1, t)$ – вектор смещения, $\dot{\mathbf{U}} = d\mathbf{U}/dt$ – средняя скорость жидкости,

$$U^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U^\alpha}{\partial q_1^\beta} + \frac{\partial U^\beta}{\partial q_1^\alpha} \right)$$

– тензор деформации,

$$\dot{U}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial q_1^\beta} + \frac{\partial \vartheta^\beta}{\partial q_1^\alpha} \right)$$

– тензор скорости деформации. Фурье-образ $\sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, \omega)$ является комплексной величиной и связан с комплексными модулями упругости соотношением:

$$\sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, \omega) = \tilde{K}(\omega) \operatorname{div} \mathbf{U}(\mathbf{q}_1, \omega) + 2\tilde{\mu}(\omega) \left\{ \partial U^\alpha / \partial q_1^\beta \right\}, \quad (29)$$

где $\tilde{K}(\omega) = K(\omega) - i\omega\eta_v(\omega)$, $\tilde{\mu}(\omega) = \mu(\omega) - i\omega\eta_s(\omega)$,

$$\left\{ \frac{\partial U^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right\} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U^\alpha}{\partial q_1^\beta} + \frac{\partial U^\beta}{\partial q_1^\alpha} - \frac{2}{3} \delta^{\alpha\beta} \operatorname{div} \mathbf{U} \right),$$

$\mathbf{U}(\mathbf{q}_1, \omega)$ – фурье-образ вектора смещения, $\eta_v(\omega)$ и $\eta_s(\omega)$ – динамические коэффициенты объемной и сдвиговой вязкости, а $K(\omega)$ и $\mu(\omega)$ – модули объемной и сдвиговой упругости соответственно.

Подставляя решения уравнений (23) и (24), а также выражение (15) в (22), затем, совершая в нем фурье-преобразование по времени и сопоставляя результат с (29), для модулей упругости и коэффициентов вязкости МЖ получим

$$K(\omega) = K_s + \frac{2\pi n^2 \sigma^3 \omega}{3} \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\Phi}{dr} \int_0^r G_2(r, r_1, \omega) \times \quad (30)$$

$$\times \left[\varphi(r_1) - \frac{\mu_0}{\beta\sigma} (\mathbf{M}\nabla) \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \right)_{\rho, T} \left(\frac{\partial g_0}{\partial r_1} \right) r_1 \right] d\mathbf{r}_1,$$

$$\mu(\omega) = \frac{nkT(\omega\tau_1)^2}{1 + (\omega\tau_1)^2} +$$

$$+ \frac{2\pi n^2 \sigma^3 \omega}{15} \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\Phi}{dr} \int_0^r G_2(r, r_1, \omega) \times \quad (31)$$

$$\times \frac{\partial g_0}{\partial r_1} r_1 \left[1 - \frac{5\mu_0}{2\beta\sigma} (\mathbf{M}\nabla) \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \right)_{\rho, T} \right] d\mathbf{r}_1,$$

$$\eta_v(\omega) = \frac{2\pi n^2 \sigma^3}{3} \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\Phi}{dr} \int_0^r G_1(r, r_1, \omega) \times \quad (32)$$

$$\times \left[\varphi(r_1) - \frac{\mu_0}{\beta\sigma} (\mathbf{M}\nabla) \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \right)_{\rho, T} \left(\frac{\partial g_0}{\partial r_1} \right) r_1 \right] d\mathbf{r}_1,$$

$$\eta_s(\omega) = \frac{nkT\tau_1}{1 + (\omega\tau_1)^2} + \frac{2\pi n^2 \sigma^3}{15} \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\Phi}{dr} \int_0^r G_1(r, r_1, \omega) \times \quad (33)$$

$$\times \frac{\partial g_0}{\partial r_1} r_1 \left[1 + \frac{5\mu_0}{2\beta\sigma} (\mathbf{M}\nabla) \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \right)_{\rho, T} \right] d\mathbf{r}_1,$$

где $\tau_1 = m/2\beta$ – время трансляционной релаксации вязкого тензора напряжений;

$$K_s = n \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_T + \frac{T}{nC_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_n^2$$

– адиабатический модуль упругости,

$$G_{1,2}(r, r_1, \omega) = \pm \frac{\tau_0}{2} \left(\frac{2}{\omega\tau_0} \right)^{1/2} \times$$

$$\times [(\sin\varphi_1 \mp \cos\varphi_1) \exp(-\varphi_1) - (\sin\varphi_2 \mp \cos\varphi_2) \exp(-\varphi_2)],$$

$$\tau_0 = 1/\omega_0 = \beta\sigma^2/2kT;$$

$$\varphi_{1,2}(r, r_1, \omega) = (\omega\tau_0/2)^{1/2} (r \mp r_1).$$

Выражения (30)–(33) описывают динамическое поведение вязкоупругих свойств МЖ в широком диапазоне частот. Согласно этим выражениям, трансляционная и структурная релаксации в жидкостях играют неодинаковую роль. Релаксация сдвиговой вязкости и сдвигового модуля упругости является как трансляционной, так и структурной, в то время как релаксация объемной вязкости и объемного модуля упругости является структурной. Из выражений (30)–(33) следует, что частотная зависимость модулей упругости и коэффициентов вязкости МЖ в основном обусловлена процессом структурной релаксации. Зависимость модулей упругости и коэффициентов вязкости МЖ от частоты определяется поведением функции $G_{1,2}(r, r_1, \omega)$ – фурье-образа реальной и мнимой частей фундаментального решения уравнения Смолуховского. Последние члены выражения (30)–(33) являются вкладом внешнего магнитного поля в вязкоупругие свойства МЖ. При отсутствии внешнего магнитного поля эти члены исчезают, и результаты совпадают с выражениями для коэффициентов вязкости и модулей упругости простых классических жидкостей [6].

Рассмотрим предельные случаи полученных результатов. В гидродинамическом режиме, когда $\omega\tau \ll 1$, разлагая $G_1(r, r_1, \omega)$ и $G_2(r, r_1, \omega)$ в ряд по степеням $\omega\tau$, ограничимся линейными членами

ми. Тогда из выражений (30)–(33) для низкочастотных асимптотик модулей упругости и коэффициентов вязкости МЖ получим

$$\begin{aligned} K(\omega) - K_s &= H_2(\omega\tau_0/2)^{3/2}, \\ \eta_v(\omega) - \eta_v &= H_1(\omega\tau_0/2)^{1/2}, \\ \mu(\omega) &= M_2(\omega\tau_0/2)^{3/2}, \quad \eta_s(\omega) - \eta_s = M_1(\omega\tau_0/2)^{1/2}, \end{aligned} \quad (34)$$

$$H_1 = \frac{8\pi n^2 \sigma^3 \tau_0}{6} \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\Phi}{dr} \times \\ \times \int_0^r \left[\varphi(r_1) + \frac{\mu_0}{\beta\sigma} (\mathbf{M}\mathbf{V}) \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \right)_{p,T} \left(\frac{\partial g_0}{\partial r_1} \right) \right] r_1^2 dr_1,$$

$$H_2 = -\frac{8\pi n^2 \sigma^3}{3} \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\Phi}{dr} \times \\ \times \int_0^r \left[\varphi(r_1) - \frac{\mu_0}{\beta\sigma} (\mathbf{M}\mathbf{V}) \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \right)_{p,T} \left(\frac{\partial g_0}{\partial r_1} \right) \right] r_1^2 dr_1,$$

$$M_1 = \frac{8\pi n^2 \sigma^3 \tau_0}{30} \left[1 + \frac{5\mu}{2\beta\sigma} (\mathbf{M}\mathbf{V}) \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \right)_{p,T} \right] \times \\ \times \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\Phi}{dr} \int_0^r r_1^3 \frac{\partial g_0}{\partial r_1} dr_1,$$

$$M_2 = -\frac{8\pi n^2 \sigma^3}{15} \left[1 - \frac{5\mu}{2\beta\sigma} (\mathbf{M}\mathbf{V}) \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \right)_{p,T} \right] \times \\ \times \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\Phi}{dr} \int_0^r r_1^3 \frac{\partial g_0}{\partial r_1} dr_1,$$

где

$$\eta_v = -\frac{4\pi n^2 \sigma^3 \tau_0}{3} \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\Phi}{dr} \int_0^r \varphi(r_1) r_1^2 dr_1$$

– статический коэффициент объемной вязкости,

$$\eta_s = nkT\tau_1 - \frac{4\pi n^2 \sigma^2 \tau_0}{15} \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\Phi}{dr} \int_0^r r_1^3 \frac{\partial g_0}{\partial r_1} dr_1$$

– статический коэффициент сдвиговой вязкости.

Из выражений (34) следует, что в гидродинамическом режиме объемный модуль упругости стремится к адиабатическому значению K_s , а сдвиговой – к нулю по закону $(\omega\tau_0)^{3/2}$, что совпадает с результатом [8]. Коэффициенты объемной и сдвиговой вязкости в гидродинамическом режиме имеют низкочастотные асимптотики, пропорциональные $(\omega\tau_0)^{1/2}$, обусловленные вкладами взаи-

модействия между структурными единицами МЖ и внешним магнитным полем, которые соответствуют низкочастотным асимптотикам кинетических ядер [10, 11].

В высокочастотном режиме, когда $\omega\tau \gg 1$, из выражений (30)–(33) для высокочастотных модулей упругости K_∞ , μ_∞ и коэффициентов вязкости $\eta_v(\omega \rightarrow \infty)$ и $\eta_s(\omega \rightarrow \infty)$ получим

$$K_\infty(\omega) = (1 + \gamma)nkT + \frac{2\pi n^2 \sigma^3}{9} \int_0^\infty \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r^2} \frac{d\Phi}{dr} \right) g_0(r) r^6 dr - \\ - \frac{2\pi^2 \mu_0}{3\beta\sigma} (\mathbf{M}\mathbf{V}) \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \right)_{p,T} \int_0^\infty \frac{d}{dr} \left(r^4 \frac{d\Phi}{dr} \right) g_0(r) dr,$$

$$\mu_\infty(\omega) = nkT + \frac{2\pi n^2 \sigma^3 \tau_0}{15} \times \\ \times \left[1 - \frac{5\mu}{2\beta\sigma} (\mathbf{M}\mathbf{V}) \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \right)_{p,T} \right] \int_0^\infty \frac{d}{dr} \left(r^4 \frac{d\Phi}{dr} \right) g_0(r) dr,$$

$$\eta_v(\omega \rightarrow \infty) = \frac{1}{\omega} [K_\infty - K_s - (1 + \gamma)nkT], \quad (37)$$

$$\eta_s(\omega \rightarrow \infty) = \frac{1}{\omega} [\mu_\infty - nkT]. \quad (38)$$

Согласно (35)–(38), в высокочастотном режиме модули упругости МЖ не зависят от частоты и по виду совпадают с высокочастотными модулями упругости Цванцига [12, 13], а коэффициенты вязкости стремятся к нулю пропорционально ω^{-1} .

Таким образом, проведенные асимптотические оценки полученных результатов для МЖ соответствуют общим выводам статистической теории вязкоупругих свойств жидкостей. При медленных процессах, когда $\omega \rightarrow 0$, выражения (30)–(33) описывают вязкие свойства МЖ. В этом случае в основном МЖ является текучими и имеют только адиабатический объемный модуль упругости всестороннего расширения или сжатия, а также коэффициенты объемной и сдвиговой вязкости. При очень быстрых процессах, когда $\omega \rightarrow \infty$, выражения (30)–(33) описывают чисто упругие свойства. При этом режиме МЖ ведет себя как аморфное твердое тело, и наряду с объемным модулем упругости, появляется сдвиговой модуль упругости, который обеспечивает возможность распространения как продольных, так и поперечных акустических волн в МЖ.

Следует отметить, что проведение численных расчетов и сравнение с существующими литературными экспериментальными данными потребует выбора конкретной модели МЖ, на основе которой определяется потенциал взаимодействия между структурными единицами среды, а также

равновесной радиальной функции распределения, что является предметом будущих исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шлиомис М.И. // Успехи физ. наук. 1974. Т. 112. № 6. С. 427, 835.
2. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989. 356 с.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
4. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
5. Одинаев С., Додарбеков А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 835.
6. Одинаев С., Адхамов А.А. Молекулярная теория структурной релаксации и явлений переноса в жидкостях. Душанбе: Дониш, 1998. 230 с.
7. Ernst M.H., Dorfman I.R. // J. Statist. Phys. 1975. V. 12. № 4. P. 311.
8. Эванс Д.Дж., Хенли Г.Дж., Гесс З. // Физика за рубежом. Серия А. Исследования. М.: Мир, 1986. С. 7–28.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965. 202 с.
10. Куни Ф.М. // ТМФ. 1974. Т. 21. № 2. С. 233.
11. Аджамян Л.Ц., Гринин А.П., Куни Ф.М. // Там же. 1975. Т. 24. № 2. С. 255.
12. Zwanzig R., Mountain R. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 12. P. 4464.
13. Lemberg H., Sullinger F. // Ibid. 1975. V. 62. № 5. P. 1677.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.4

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ПОГРУЖЕННОГО АТОМА
К ЖИДКИМ МЕТАЛЛАМ. ЖИДКОЕ ЖЕЛЕЗО

© 2006 г. Д. К. Белащенко

Московский институт стали и сплавов

E-mail: dkbel@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2005 г.

Предложенная ранее для жидких Ga и Bi методика расчета потенциала погруженного атома (ЕАМ), использующая данные о структуре и термодинамических свойствах металла вблизи от температуры плавления, применена для жидкого железа при температурах до 5000 К и давлениях до 360 ГПа. Методом молекулярной динамики построена серия моделей железа с потенциалом ЕАМ при температурах от 1820 К до 5000 К и при плотностях от 8.00 до 12.50 г/см³. Рассчитаны термодинамические, структурные, диффузионные свойства и вязкость железа. Установлено, что коэффициенты самодиффузии убывают почти линейно при уменьшении объема системы. Сделан вывод, что в области внешнего ядра Земли железо ведет себя как жидкость со значениями коэффициента самодиффузии ~10⁻⁵ см²/с и с вязкостью ~10⁻³–10⁻² Па·с, а у границы между внешним и внутренним ядром, при плотностях 11–12 г/см³ – как аморфная фаза, причем коэффициент самодиффузии становится слишком малым, чтобы его можно было оценить методом молекулярной динамики; при условиях внутреннего ядра Земли модель железа с потенциалом ЕАМ самопроизвольно кристаллизуется.

В последнее время в задачах моделирования кристаллических металлов широкое распространение получила модель погруженного атома (Embedded Atom Model – ЕАМ). В этой модели, кроме обычных парных межчастичных потенциалов, введено коллективное взаимодействие [1–12]. Потенциальная энергия металла записывается в виде:

$$U = \sum_i \Phi(\rho_i) + \sum_{i<j} \varphi(r_{ij}), \quad (1)$$

где $\Phi(\rho_i)$ – потенциал погружения i -го атома, зависящий от эффективной электронной плотности ρ в месте нахождения центра атома, а вторая сумма по парам атомов содержит обычный парный потенциал. Эффективная электронная плотность в точке нахождения атома создается окружающими атомами и определяется по формуле:

$$\rho_i = \sum_j \psi(r_{ij}), \quad (2)$$

где $\psi(r_{ij})$ – вклад в электронную плотность от соседа номер j . В расчетах используются три подгоночные функции $\Phi(\rho)$, $\varphi(r)$ и $\psi(r)$, так что возможность согласования расчетных свойств с экспериментальными значениями очень широка. В случае кристаллов, где набор ближайших межатомных расстояний в состоянии равновесия невелик, удается правильно подогнать к опытным данным плотность, энергию, упругие постоянные, энергию образования вакансии, поверхностные свойства и т.д., а также относительную устойчивость

различных кристаллографических модификаций данного металла. Схема модели ЕАМ позволяет обобщить ее на случай двойных металлических систем. Потенциалы ЕАМ считаются “трансферабельными”, т.е. их можно переносить (по определенным правилам) на кристаллический раствор или соединение. Требуется лишь определить дополнительно парный потенциал для пар 12.

Ранее было показано, что модель ЕАМ можно применять также и для жидких металлов и сплавов. Такие расчеты проведены для некоторых жидких одно- и двухкомпонентных металлических систем [13–22], в частности, некоторых жидких благородных и переходных металлов вблизи от температуры плавления. В [18, 19] разработан метод моделирования жидкого Fe с использованием дифракционных данных о структуре и потенциала ЕАМ для кристалла. В [20] потенциалы ЕАМ использованы для построения фазовой диаграммы системы Al–Pb, а в [21] – системы Cu–Pb.

Однако пока не ясно, какова может быть точность предсказания свойств жидкого металла при прямом использовании потенциала ЕАМ, подобранного для кристаллической модификации. Например, в случае жидкого Al при использовании потенциала ЕАМ, рассчитанного в [23], получено хорошее согласие с экспериментальными данными по плотности (расхождение на 1.0%) и по теплоте испарения (2.0%). Можно сравнить также структурные характеристики реального Al и ЕАМ-модели. Степень различия двух парных корреляционных функций (ПКФ) $g_1(r)$ и $g_2(r)$ оп-

ределяется как стандартное отклонение (“невязка”) с помощью формулы:

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_1(r_j) - g_2(r_j)]^2 \right\}^{1/2}, \quad (3)$$

где n_1 и n_2 – номера точек гистограммы ПКФ, между которыми вычисляется невязка. Если R_g имеет порядок 0.01, то на графиках две функции визуально неразличимы. При 943 К невязка между ПКФ модели А1 и дифракционной ПКФ довольно велика – ~0.0805 [24]. По данным о скорости звука [25], модуль всестороннего сжатия жидкого А1 вблизи от точки плавления равен 41.7 ГПа. Метод молекулярной динамики с потенциалом ЕАМ, подобранным для кристалла, дает величину 34.6 ГПа, что отличается от фактической на 17%. Таким образом, в случае жидкого А1 согласие расчетов с опытом в отношении ПКФ и модуля всестороннего сжатия невысокое [24].

Аналогично выглядят результаты для жидкого Вi. Потенциал ЕАМ для этого металла рассчитан в работе [26]. При построении ЕАМ модели жидкого Вi при 573 К с фактическим молярным объемом 20.835 см³/моль получены давление –1.568 ГПа и потенциальная энергия –149.8 кДж/моль [24]. Фактическое давление близко к нулю, а потенциальная энергия равняется –165.4 кДж/моль. Структурные характеристики плохо согласуются с дифракционными данными. Поэтому в случае висмута потенциал ЕАМ, рассчитанный для кристалла, недостаточно адекватен для описания жидкой фазы.

Потенциал ЕАМ для Pb рассчитан в [27]. Проверка пригодности этого потенциала для жидкого Pb методом молекулярной динамики показала [24], что данный потенциал достаточно адекватен для описания термодинамических свойств жидкого свинца. Однако структурные свойства воспроизводятся гораздо хуже. Например, при 823 К невязка между ПКФ модели и дифракционной ПКФ, рассчитанной по данным [28], составляет $R_g = 0.164$. Координата первого пика дифракционной ПКФ равна 3.25 Å, а модельной 3.42 Å. Высоты первого пика ПКФ составляют 2.68 и 2.16 соответственно. Такие расхождения выходят далеко за пределы ошибок.

Особый интерес представляют расчеты свойств железа и растворов на его основе при условиях, близких к существующим в ядре Земли. Граница между мантией и внешним ядром располагается на глубине ~2885 км, где температура близка к 4000 К, давление равно 135 ГПа и плотность 10.2 г/см³ [29–31]. Граница между внешним и внутренним ядром лежит на глубине 5100 км, где температура близка к 5000 К, давление 330 ГПа и плотность 12.5 г/см³ [32]. Различные оценки приводят к значениям температуры в центре Земли

~5000 К, давлению 360 ГПа и плотности ~12.5 г/см³ [29–31]. Для состава ядра наиболее вероятным является раствор серы в железе в количестве до 10–12 мас. %. Внутренняя часть ядра является, возможно, кристаллической [33]. Для объяснения процессов циркуляции вещества ядра (определяющих в частности возникновение магнитного поля Земли) необходимо знать величины вязкости вещества при этих условиях.

Основные сведения о строении ядра Земли получены путем сейсмических наблюдений. Для расчета свойств вещества ядра применялись различные теоретические подходы. В частности, недавно было проведено квантово-механическое моделирование методом *ab initio* как жидкого железа [34, 35], так и растворов железо–сера [36, 37]. Размеры моделей в этом методе очень малы (десятки атомов в основном кубе). В случае чистого железа при 6000 К и плотности 13.3 г/см³ было найдено, что при давлении 358 ± 6 ГПа структура жидкости плотная с координационным числом 13.8, а коэффициент самодиффузии равен $(4-5) \times 10^{-5}$ см²/с, т.е. имеет порядок величины, типичный для жидкостей при обычных давлениях. В случае раствора серы в железе (18.75 мол. % серы) при 6000 К и плотности 12.33 г/см³ (64 частицы в основном кубе) давление составило 345 ± 6 ГПа, коэффициент самодиффузии железа $D(\text{Fe}) = (4-6) \times 10^{-5}$ см²/с и столько же для серы. Оценка по соотношению Стокса–Эйнштейна дает величину вязкости расплава ~0.013 Па с, т.е. величину, которая всего в 2–3 раза больше вязкости, типичной для жидких металлов вблизи от температуры плавления (~1 мПа с). В [37] для расплава Fe–S при тех же условиях вязкость была рассчитана через корреляционную функцию компонент тензора напряжений (соотношение Грина–Кубо). Этим методом получена величина вязкости ~0.009 Па с, которая неплохо согласуется с оценкой по Стоксу–Эйнштейну. При такой вязкости жидкость в ядре должна быть подвержена маломасштабной турбулентной конвекции, но не глобальной крупномасштабной циркуляции. Такой порядок величины вязкости сильно расходится с найденным по сейсмическим данным или путем экстраполяции из области низких давлений (10^3 – 10^6 Па с во внешнем ядре [30, 33]).

В настоящей работе метод ЕАМ применен для расчета свойств жидкого железа при высоких температурах и давлениях. В методику расчета включена возможность использования дифракционных данных о структуре [24].

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В формализме ЕАМ эффективная парная сила, действующая на атом, содержит вклад от потенциала ЕАМ и от парного потенциала. Напри-

мер, для x -й проекции силы, действующей на i -й атом, можно записать:

$$F_{ix} = -\partial U / \partial x_i = -\sum_{j \neq i} \left[\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho_i} + \left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho_j} \right] \times \\ \times \frac{\partial \psi}{\partial r} \Big|_{r_{ij}} \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} - \sum_{j \neq i} \frac{\partial \Phi_{ij}(r)}{\partial r_j} \Big|_{r_{ij}} \frac{x_i - x_j}{r_{ij}}, \quad (4)$$

где x_i – координата i -го атома. Первая сумма представляет собой результат действия потенциала ЕАМ, а вторая – вклад от парного потенциала. Если записать отдельно вклад потенциала ЕАМ для пары i – j , то для величины эффективной парной ЕАМ-силы получается:

$$F_{ij}(\text{ЕАМ}) = - \left[\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho_i} + \left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho_j} \right] \frac{\partial \psi}{\partial r} \Big|_{r_{ij}}. \quad (5)$$

Производная $\partial \psi / \partial r$ по смыслу функции $\psi(r)$ отрицательна, так как эффективная электронная плотность, создаваемая атомом, должна убывать с расстоянием. Производная же $d\Phi/d\rho$ с ростом ρ меняет знак с минуса на плюс.

В [24] специально для случая жидких металлов функции $\Phi(\rho)$ и $\psi(r)$ выбраны в достаточно простом виде:

$$\psi(r) = p_1 \exp(-p_2 r), \\ \Phi(\rho) = a_1 + a_2(\rho - \rho_0)^2 + a_3(\rho - \rho_0)^3 \\ \text{при } \rho \geq 0.8\rho_0, \\ \Phi(\rho) = \alpha\sqrt{\rho} + \beta\rho \text{ при } \rho < 0.8\rho_0, \quad (6)$$

причем при $\rho = 0.8\rho_0$ непрерывны сама функция $\Phi(\rho)$ и ее первая производная. Поэтому параметры α и β выражаются через a_1 , a_2 и a_3 . В итоге потенциал ЕАМ определяется пятью параметрами, которые позволяют в принципе подогнать к экспериментальным данным такие свойства, как плотность, потенциальную энергию (энергию атомизации), модуль всестороннего сжатия и коэффициент теплового расширения. Формула (6) для функции $\Phi(\rho)$ представляет собой начальный участок разложения в ряд. Это разложение будет достаточно точным, если отклонения плотности ρ от ρ_0 не слишком велики.

В расчетах используются дифракционные данные о структуре жидкого металла, которая характеризуется формой парной корреляционной функции (ПКФ). Конструирование потенциала ЕАМ с использованием структуры жидкого металла уже предпринималось в [18, 19]. В [24] и в настоящей работе для учета структуры жидкости

использована ПКФ жидкости вблизи температуры плавления.

В качестве “стандартного” выберем состояние жидкого металла вблизи его температуры плавления. Обозначим через $\langle \rho \rangle$ среднее значение электронной плотности ρ_i на атомах жидкости, а через $\Phi(\langle \rho \rangle)$ – среднее значение функции $\Phi_i(\rho)$ для данного состояния жидкости. Суммарный вклад $p_{\text{ЕАМ}}$ в давление системы от эффективных ЕАМ-сил F_{ij} модели выражается уравнением

$$p_{\text{ЕАМ}} V = -\frac{1}{3} \sum_{i < j} F_{ij}(\text{ЕАМ}) r_{ij} = \\ = -\frac{1}{3} \sum_{i < j} r_{ij} \left[\frac{d\Phi_i}{d\rho} + \frac{d\Phi_j}{d\rho} \right] \frac{d\psi(r_{ij})}{dr_{ij}}, \quad (7)$$

где V – объем жидкости. Проверка на моделях жидкого алюминия показала [24], что произведение $p_{\text{ЕАМ}} V$ близко к среднему значению, вычисленному путем интегрирования с использованием ПКФ жидкости $g(r)$:

$$p_{\text{ЕАМ}} V = -\frac{4}{3} \pi \frac{N^2}{V} \frac{d\Phi(\langle \rho \rangle)}{d\rho} \int_0^\infty g(r) \frac{d\psi}{dr} r^3 dr. \quad (8)$$

Соответственно, значение $\langle \rho \rangle$ можно вычислить с помощью аналогичного интегрирования:

$$\langle \rho \rangle = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^\infty g(r) \psi(r) r^2 dr. \quad (9)$$

Эти интегралы легко рассчитать, если известна дифракционная ПКФ жидкости.

Ключевым моментом является вопрос о том, можно ли в уравнении (5) заменить сумму производных $s = \partial \Phi_i(\rho) / \partial \rho + \partial \Phi_j(\rho) / \partial \rho$ средним значением этой суммы по всем частицам $2d\Phi(\rho) / d\rho$ при $\rho = \langle \rho \rangle$. Сумма s зависит от выбранной пары частиц и от времени, однако если система достаточно плотная и флуктуации плотности не слишком велики, то сумма s флуктуирует с небольшой амплитудой и ее можно приближенно принять постоянной. Это существенно упрощает вычисления. Корректность такого приближения проверяется по результатам моделирования.

Если это предположение принять, то уравнение (4) для суммарной эффективной силы можно записать в виде:

$$F(r) = -\frac{d\phi_s}{dr} = -2 \frac{d\Phi(\langle \rho \rangle)}{d\rho} \frac{d\psi}{dr} - \frac{d\phi}{dr}, \quad (10)$$

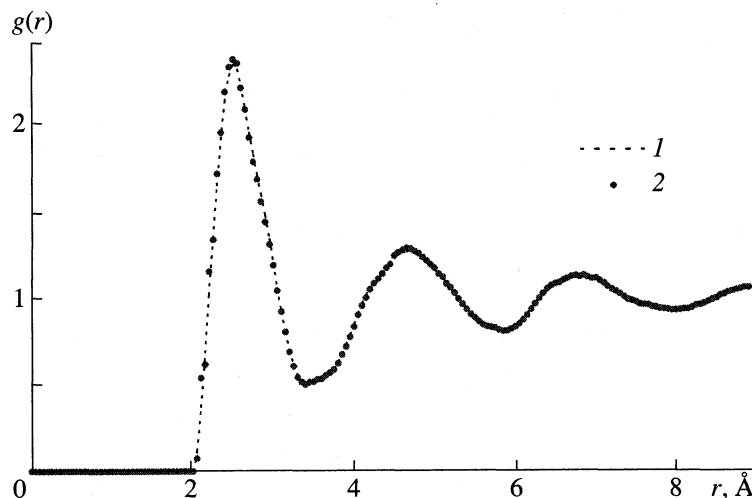


Рис. 1. Парные корреляционные функции жидкого Fe при 1820 К; 1 – дифракционные данные (расчет по структурному фактору [40]), 2 – метод молекулярной динамики с потенциалом ЕАМ.

где ϕ_s – суммарный эффективный потенциал, определяющий структуру жидкости. Определив его каким-то образом по известной ПКФ (например, с помощью алгоритма Шоммерса [38, 39]) и задавая вид функций $\Phi(\rho)$ и $\psi(r)$, можно рассчитать парный потенциал $\phi(r)$.

В дальнейших расчетах параметр p_2 в (6) был подгоночным и определялся по координате первого пика ПКФ при температуре плавления. Значение параметра p_1 определяли путем интегрирования по формуле (9), задавая в “стандартном” состоянии жидкости значение $\langle \rho \rangle = \rho_0 = 1$. Такое определение упрощает все расчеты. В этом случае в соответствии с формулой (6) величина $\partial\Phi(\rho)/\partial\rho = 0$ при $\rho = 1$ и из уравнения (10) получаем, что $d\phi/dr = d\phi_s/dr$. Поскольку на больших расстояниях оба эти потенциала стремятся к нулю, то и $\phi(r) = \phi_s(r)$. Остальные параметры можно найти по известным значениям плотности, теплоте испарения, модулю всестороннего сжатия и коэффициента теплового расширения.

Жидкое железо

Структура жидкого железа неоднократно исследовалась дифракционными методами [28, 40]. В [40] приведена таблица структурного фактора железа при 1820 К, а в [28] – таблицы структурных факторов при температурах 1833, 1923 и 2033 К. По этим данным мы рассчитали ПКФ с помощью метода наименьших квадратов, основанного на подавлении ложных осцилляций ПКФ на малых

расстояниях [41]. Никакого искусственного демпфирования структурного фактора не проводили. На рис. 1 показана дифракционная ПКФ железа при 1820 К.

Исходным пунктом моделирования было построение модели жидкого железа при 1820 К по дифракционным данным [40] с помощью алгоритма Шоммерса [38, 39]. Модель содержала 998 атомов в основном кубе с длиной ребра 23.634 Å. Ее молярный объем равнялся фактическому при 1820 К (7.967 см³/моль, атомная плотность 0.07560 ат/Å³). Радиус обрыва межчастичного взаимодействия выбрали равным 8.60 Å, радиус сферы Верле 9.01 Å. Длина шага по времени метода молекулярной динамики составляла 0.01 t_0 , где единица времени $t_0 = 7.6085 \times 10^{-14}$ с. С помощью алгоритма Шоммерса построена модель с близким к нулю давлением и очень малой невязкой $R_g = 0.0237$ между дифракционной и модельной ПКФ. Полученный при этом эффективный парный потенциал $\phi(r)$ приведен в табл. 1 и на рис. 2. Значения потенциала точны на расстояниях $r > 1.90$ Å, которые реально встречались в модели.

С учетом выражения (10) и условия $\partial\Phi(\rho)/\partial\rho = 0$ при $\rho = \rho_0 = 1$, в качестве парного потенциала метода ЕАМ взяли непосредственно эффективный парный потенциал, рассчитанный алгоритмом Шоммерса (см. табл. 1). Дальнейший подбор параметров потенциала ЕАМ провели по теплоте испарения, модулю всестороннего сжатия жидкого железа и по плотности, температуре и давлению в ядре Земли (температура 5000 К, плотность 12.5 г/см³ и давление ~360 ГПа). Теплота испарения ΔH железа при 1820 К равна 354.3 кДж/моль [42]. Согласно I закону термодинамики, $\Delta H = \Delta U + RT$, где ΔU – изменение внутренней энергии при испарении, а RT – работа испарения (R – универсальная газовая

Таблица 1. Эффективный парный потенциал $\varphi(r)$ жидкого железа, эВ

$r, \text{\AA}$	$\varphi(r)$	$r, \text{\AA}$	$\varphi(r)$	$r, \text{\AA}$	$\varphi(r)$
1.950	0.170342×10	4.200	-0.639059×10^{-1}	6.450	0.102916×10^{-1}
2.000	0.159299×10	4.250	-0.587444×10^{-1}	6.500	0.109424×10^{-1}
2.050	0.367961	4.300	-0.543605×10^{-1}	6.550	0.119587×10^{-1}
2.100	0.416141	4.350	-0.515091×10^{-1}	6.600	0.118497×10^{-1}
2.150	0.126964	4.400	-0.491957×10^{-1}	6.650	0.118482×10^{-1}
2.200	0.104342	4.450	-0.482484×10^{-1}	6.700	0.116557×10^{-1}
2.250	-0.304153×10^{-2}	4.500	-0.484173×10^{-1}	6.750	0.113452×10^{-1}
2.300	-0.498330×10^{-1}	4.550	-0.476730×10^{-1}	6.800	0.106080×10^{-1}
2.350	-0.105139	4.600	-0.473248×10^{-1}	6.850	0.103565×10^{-1}
2.400	-0.144888	4.650	-0.463267×10^{-1}	6.900	0.100774×10^{-1}
2.450	-0.179722	4.700	-0.454145×10^{-1}	6.950	0.941253×10^{-2}
2.500	-0.205763	4.750	-0.442902×10^{-1}	7.000	0.860145×10^{-2}
2.550	-0.223319	4.800	-0.431296×10^{-1}	7.050	0.823984×10^{-2}
2.600	-0.235829	4.850	-0.410853×10^{-1}	7.100	0.824320×10^{-2}
2.650	-0.242665	4.900	-0.391274×10^{-1}	7.150	0.809364×10^{-2}
2.700	-0.246384	4.950	-0.369082×10^{-1}	7.200	0.828097×10^{-2}
2.750	-0.250305	5.000	-0.359062×10^{-1}	7.250	0.811722×10^{-2}
2.800	-0.252453	5.050	-0.338292×10^{-1}	7.300	0.701431×10^{-2}
2.850	-0.253701	5.100	-0.327628×10^{-1}	7.350	0.680602×10^{-2}
2.900	-0.251709	5.150	-0.312072×10^{-1}	7.400	0.651873×10^{-2}
2.950	-0.245499	5.200	-0.291513×10^{-1}	7.450	0.563894×10^{-2}
3.000	-0.236271	5.250	-0.261986×10^{-1}	7.500	0.523531×10^{-2}
3.050	-0.222820	5.300	-0.243955×10^{-1}	7.550	0.352177×10^{-2}
3.100	-0.206339	5.350	-0.220178×10^{-1}	7.600	0.292602×10^{-2}
3.150	-0.187981	5.400	-0.207922×10^{-1}	7.650	0.113631×10^{-2}
3.200	-0.167891	5.450	-0.190780×10^{-1}	7.700	0.268225×10^{-3}
3.250	-0.147325	5.500	-0.167128×10^{-1}	7.750	-0.858027×10^{-4}
3.300	-0.129596	5.550	-0.151694×10^{-1}	7.800	-0.547327×10^{-3}
3.350	-0.117226	5.600	-0.133221×10^{-1}	7.850	-0.807480×10^{-3}
3.400	-0.110910	5.650	-0.116984×10^{-1}	7.900	-0.570553×10^{-3}
3.450	-0.108713	5.700	-0.978143×10^{-2}	7.950	-0.982938×10^{-3}
3.500	-0.106198	5.750	-0.756315×10^{-2}	8.000	-0.116929×10^{-2}
3.550	-0.101905	5.800	-0.386129×10^{-2}	8.050	-0.120483×10^{-2}
3.600	-0.949682×10^{-1}	5.850	-0.437872×10^{-3}	8.100	-0.932652×10^{-3}
3.650	-0.883212×10^{-1}	5.900	0.284576×10^{-2}	8.150	-0.105723×10^{-2}
3.700	-0.793884×10^{-1}	5.950	0.564933×10^{-2}	8.200	-0.122147×10^{-2}
3.750	-0.756455×10^{-1}	6.000	0.789455×10^{-2}	8.250	-0.133392×10^{-2}
3.800	-0.731988×10^{-1}	6.050	0.956177×10^{-2}	8.300	-0.832887×10^{-3}
3.850	-0.732488×10^{-1}	6.100	0.102940×10^{-1}	8.350	-0.708432×10^{-3}
3.900	-0.721517×10^{-1}	6.150	0.105455×10^{-1}	8.400	-0.184452×10^{-3}
3.950	-0.712520×10^{-1}	6.200	0.103170×10^{-1}	8.450	-0.202388×10^{-3}
4.000	-0.713894×10^{-1}	6.250	0.106173×10^{-1}	8.500	0.365091×10^{-3}
4.050	-0.704945×10^{-1}	6.300	0.968541×10^{-2}	8.550	0.365091×10^{-3}
4.100	-0.686331×10^{-1}	6.350	0.984824×10^{-2}	8.600	0.365091×10^{-3}
4.150	-0.675958×10^{-1}	6.400	0.100937×10^{-1}		

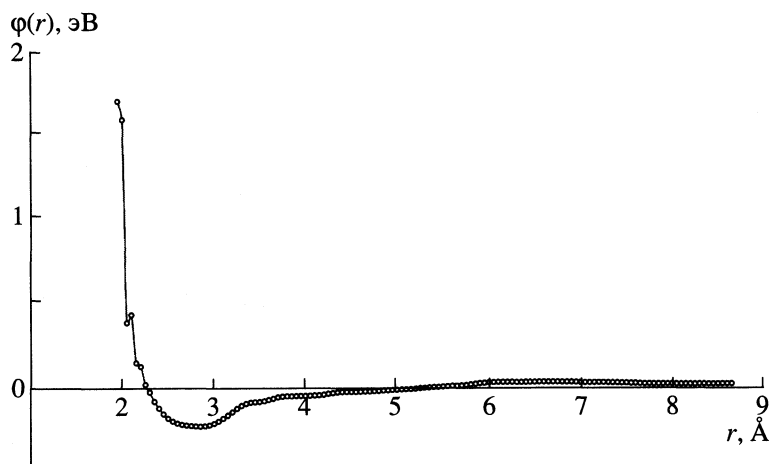


Рис. 2. Эффективный парный межчастичный потенциал жидкого Fe, рассчитанный при 1820 К по алгоритму Шоммерса.

постоянная). При 1820 К для железа получается $\Delta U = 339.2$ кДж/моль. По данным о скорости звука изотермический модуль всестороннего сжатия равен $K_T = 69.9$ ГПа [25]. Отсюда нашли описанным выше методом параметры ЕАМ-потенциала (6): $p_1 = 4.4176$, $p_2 = 1.5860 \text{ Å}^{-1}$, $a_1 = -1.7016$, $a_2 = 0.3188$, $a_3 = 0.3064$, $\alpha = -3.571287$, $\beta = 1.880770$.

Используя потенциал ЕАМ с указанными параметрами, построили методом молекулярной динамики модель жидкого железа при 1820 К. Модель содержала 998 атомов в основном кубе с длиной ребра 23.634 Å. Радиус обрыва межчастичного взаимодействия равнялся 8.60 Å и для потенциала ЕАМ, и для парного потенциала; радиус сферы Верле 9.01 Å. При этих параметрах давление системы равно всего 0.022 ГПа. Невязка модельной и дифракционной ПКФ составила $R_g = 0.0161$. На рис. 1

показаны дифракционная и модельная ПКФ жидкого железа при 1820 К. При такой малой невязке они практически сливаются.

Модуль всестороннего сжатия определяли по изменению давления при небольшом (<0.5%) изменении длины ребра основного куба в меньшую или большую стороны. Потенциальная энергия и модуль всестороннего сжатия ЕАМ-модели приведены в табл. 2. Модельные и экспериментально полученные свойства почти совпадают. Расчетный коэффициент самодиффузии был найден по наклону зависимости среднего квадрата смещений частиц от времени. Как видно из табл. 2, результаты для 1820 К хорошо согласуются с найденными методом Шоммерса, но существенно отличаются от опытных данных [43]. Это расхождение

Таблица 2. Расчетные свойства железа, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ. Давление моделей ± 0.02 ГПа

T, К	$\langle \rho \rangle$	R_g	N/V, ат/Å ³		$-U_{\text{пот}}$, кДж/моль		K_T , ГПа		$D \times 10^5$, см ² /с		
			ЕАМ	Опыт	ЕАМ	Опыт	ЕАМ	Опыт	ЕАМ	Шоммерс	Опыт
1820	0.999 ± 0.081	0.0180 (0.0376)	0.07546 (0.07604)	0.0756 [28]	338.4 (353.6)	339.2	69.3 (75.5)	69.9	3.68 (2.92)	3.48	13.0 [43]
2023	0.982 ± 0.083	0.0653 (0.0718)	0.07447 (0.07495)	0.0742 [44]	335.0 (349.5)	333.2	64.4 (71.1)	—	4.79 (3.79)	—	—
2500	0.942 ± 0.088	—	0.07182	0.0694 [45]	327.0	319.2	49.3	—	8.75	—	—

Примечание. Значения $U_{\text{пот}}$ (опыт) при $T = 2023$ и 2500 рассчитаны в приближении постоянной теплоемкости железа 41.9 Дж/(моль К) [46]. На долю потенциальной энергии приходится теплоемкость $41.9 - 3R/2 = 13.60$ Дж/(моль К). Величины в скобках рассчитаны с потенциалом ЕАМ № 2 работы [19].

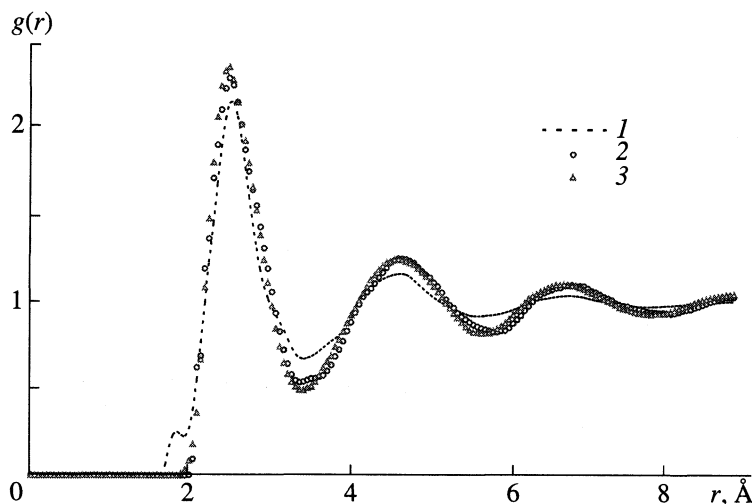


Рис. 3. Парные корреляционные функции жидкого Fe при 2023 К; 1 – дифракционные данные (расчет по структурному фактору [28]), 2 – метод молекулярной динамики с потенциалом (6), 3 – метод молекулярной динамики с потенциалом № 2 работы [19].

объясняется, скорее всего, завышением опытных данных из-за конвекции в расплаве.

Далее, полученный выше потенциал ЕАМ был применен для построения моделей жидкого железа при температурах 2023 и 2500 К. Моделирование вели в режиме поддержания заданной температуры и близкого к нулю давления системы. Эти результаты также приведены в табл. 2. Опытные данные по зависимости плотности жидкого железа от температуры довольно неточны и обнаруживают сильный разброс [47]. Наши данные хорошо согласуются с полученными методом

лежащей капли [44]. Изменение потенциальной энергии модели при нагревании до 2023 К также близко к опытным данным. Модуль всестороннего сжатия железа немного убывает при нагревании до 2023 К, а коэффициент самодиффузии растет.

Неплохое согласие получено также и с дифракционной ПКФ жидкого железа при 2023 К, рассчитанной по данным [28] методом наименьших квадратов [41]. На рис. 3 приведены дифракционная и модельная ПКФ железа при 2023 К. При невязке 0.0653 эти два графика довольно близки, причем хорошо совпадают положение и

Таблица 3. Расчетные свойства железа при 3000 и 4000 К, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ

d , г/см ³	N/V , ат/Å ³	$\langle \rho_0 \rangle$	P , ГПа	$-U_{\text{пот}}$, кДж/моль	$D \times 10^5$, см ² /с	$\mu \times 10^3$, Па с	$g(r_1)$
3000 К							
8.00	0.08626	1.218 ± 0.076	21.7	329.9	7.18	2.43	2.32
9.00	0.09705	1.435 ± 0.068	50.2	321.5	4.00	4.36	2.78
10.0	0.1078	1.659 ± 0.059	96.8	298.3	1.64	10.6	3.53
11.0	0.1186	1.891 ± 0.055	171	257.4	0.394	44.2	4.99
12.0	0.1294	2.130 ± 0.046	300	187.9	0.102	171	7.04
4000 К							
8.00	0.08626	1.221 ± 0.086	28.3	322.3	9.95	2.34	2.22
9.00	0.09705	1.439 ± 0.076	59.8	313.0	6.46	3.60	2.74
10.0	0.1078	1.663 ± 0.078	111	288.5	3.03	7.67	3.20
11.0	0.1186	1.894 ± 0.067	189	247.6	0.571	40.7	4.65
12.0	0.1294	2.133 ± 0.061	321	175.2	0.142	163	6.14

высота первого пика. Таким образом, потенциал ЕАМ, подобранный при 1820 К, неплохо описывает структуру жидкости при перегреве системы на 200 К.

В табл. 2 приведены также результаты моделирования с потенциалом ЕАМ № 2, рассчитанным в [19] для описания свойств кристаллического и жидкого железа. При нахождении параметров потенциала в [19] были использованы структурные характеристики жидкого железа вблизи точки плавления и использовано уравнение Борна-Грина-Боголюбова. Как видно из таблицы, потенциал работы [19] несколько хуже описывает свойства жидкого железа при 1820 и 2023 К, чем найденный в настоящей работе. Что касается структуры, то при моделировании жидкого железа с потенциалом ЕАМ, полученным в работе [19], получается ПКФ, очень близкая к найденной нами (см. рис. 3).

В табл. 3 приведены результаты моделирования железа при температурах 3000 и 4000 К и плотностях от 8 до 12 г/см³. При плотности 12 г/см³ значение эффективной электронной плотности ρ достигает довольно большой величины $\rho = 2.13$, что подвергает сильному испытанию разложение в ряд (6). Расчетное давление составляет при этом ~300 ГПа. Коэффициент самодиффузии железа убывает с ростом плотности примерно в 70 раз. Как известно, для одноатомных жидкостей обычно хорошо выполняется соотношение Стокса-Эйнштейна, связывающее динамическую вязкость μ с коэффициентом самодиффузии D :

$$\mu = kT/6\pi rD, \quad (11)$$

где r – “радиус иона”. Это соотношение не теряет силы и при условиях внешнего ядра Земли [37]. Принимая для железа ориентировочно величину

Таблица 4. Расчетные свойства железа при 5000 К, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ (плотность 12.5 г/см³)

Свойство модели	Потенциал ЕАМ	
	I	II
p , ГПа	360	184
U , кДж/моль	–147.9	–180.4
K_T , ГПа	2046	604
u , км/с	12.8	6.95
D , см ² /с	$<10^{-6}$	5.90×10^{-5}
r_1 , Å	2.12	2.01
$g(r_1)$	6.18	2.38
z	11.9 ± 0.39	14.3 ± 1.15
ρ_1	1.082	1.048
$V(\text{MB})$, Å ³	7.419 ± 0.302	7.419 ± 0.455
α_{sv}	0.733 ± 0.009	0.701 ± 0.022
$V(\text{MB})_{\text{max}}$, Å ³	10.011	9.021
$V(\text{MB})_{\text{min}}$, Å ³	6.778	6.138
Самые распространенные типы МВ	0–4–4–6 (186) 0–3–6–5 (113) 0–3–6–4 (111) 0–4–4–7 (102) 0–4–4–5 (49) 0–5–2–6 (44)	0–3–6–4 (33) 0–2–8–4 (33) 1–3–4–5–1 (23) 1–3–5–4–2 (21) 0–3–6–5 (19) 0–3–6–6 (19)

Обозначения: I – потенциал (6), II – потенциал № 2 работы [19].

радиуса частицы $r = 1.26$ Å, можно оценить значения вязкости. Они приведены в табл. 3, 4. Значения вязкости при плотности 12 г/см³ и температурах 3000 и 4000 К не превосходят 0.2 Па с.

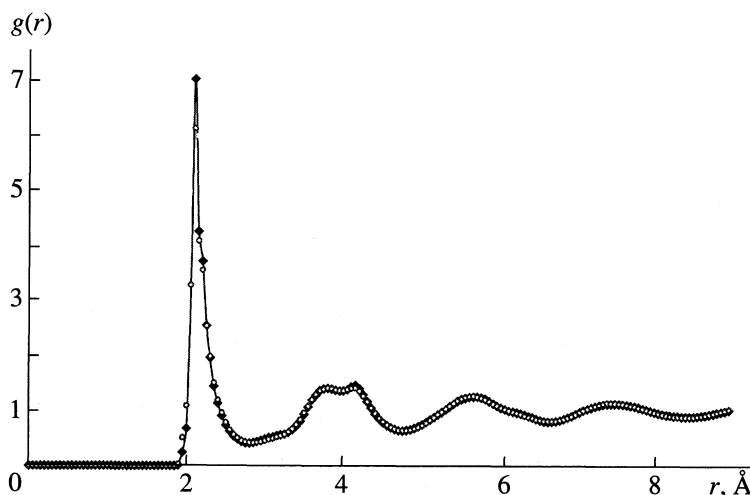


Рис. 4. ПКФ железа с плотностью 12 г/см³ при температурах 3000 (сплошная линия) и 4000 К (точки). Метод молекулярной динамики с потенциалом ЕАМ.

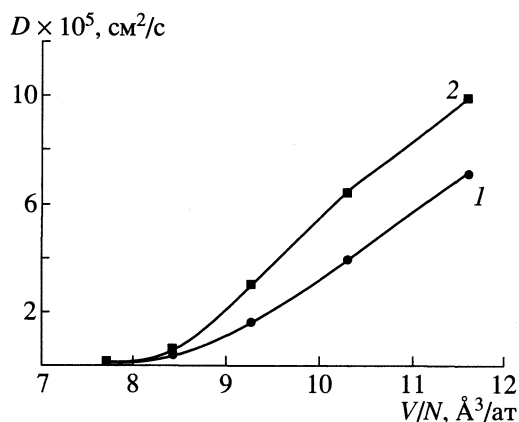


Рис. 5. Зависимости коэффициентов самодиффузии железа от объема; 1 – 3000, 2 – 4000 К.

ПКФ имела форму, типичную для жидких металлов, с высотой первого пика ~ 2.5 .

Зависимость коэффициентов самодиффузии D моделей от объема системы при 3000 и 4000 К показана на рис. 5. При объемах $> 8.5 \text{ Å}^3/\text{ат}$ коэффициент D изменяется с объемом почти линейно, но становится очень малым вблизи объема $8.00 \text{ Å}^3/\text{ат}$ (плотность 11.6 г/см^3) при обеих температурах. Это значение объема можно считать границей, при которой система аморфизуется. При меньших объемах самодиффузию невозможно исследовать методом молекулярной динамики. На границе ядро–мантия при 4000 К и 130 ГПа модель характеризуется величинами $d = 10.28 \text{ г/см}^3$ (опыт 10.2 г/см^3), $D = 2.2 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $\eta = 0.010 \text{ Па с}$, скорости звука $\sim 8200 \text{ м/с}$, характерными для жидкого состояния металла.

Моделирование условий в центре Земли

В табл. 3 показаны высоты $g(r_1)$ первых пиков ПКФ моделей железа при различных плотностях d . При $d < 10 \text{ г/см}^3$ высота пика имеет величину, обычную для жидкости вблизи температуры плавления. Однако при $d = 10 \text{ г/см}^3$ она заметно выше, а при $d \geq 11 \text{ г/см}^3$ величина $g(r_1)$ характерна для аморфной фазы. На рис. 4 показаны ПКФ железа с плотностью 12 г/см^3 при температурах 3000 (сплошная линия) и 4000 К (точки). Эти графики практически совпадают. Они имеют вид, типичный для аморфной фазы, причем высота первого пика ПКФ составляет 6.0–7.0. Второй максимум ПКФ расщеплен по типу аморфных 3d-металлов. Следовательно, при плотности $\geq 11 \text{ г/см}^3$ происходит аморфизация железа как при 3000 К, так и при 4000 К. В работах [36, 37], выполненных методом *ab initio*, даже при плотности 13.3 г/см^3

Следовало выяснить, может ли расчетный потенциал ЕАМ предсказать правильные значения свойств железа при условиях, характерных для центра Земли. С этой целью модель, построенную при 2023 К, сжали до плотности 12.5 г/см^3 и повысили температуру до 5000 К. Полученная в результате моделирования с потенциалом ЕАМ фаза имела вначале аморфную структуру. Об этом свидетельствовала форма ПКФ (с расщепленным вторым максимумом, как на рис. 4) и очень малая величина атомной подвижности. Давление при этом составило $\sim 420 \text{ ГПа}$, однако при дальнейшей релаксации стало постепенно уменьшаться и через ~ 15000 шагов по времени приблизилось к 360 ГПа. Анализ ПКФ и других характеристик структуры показал, что при этом

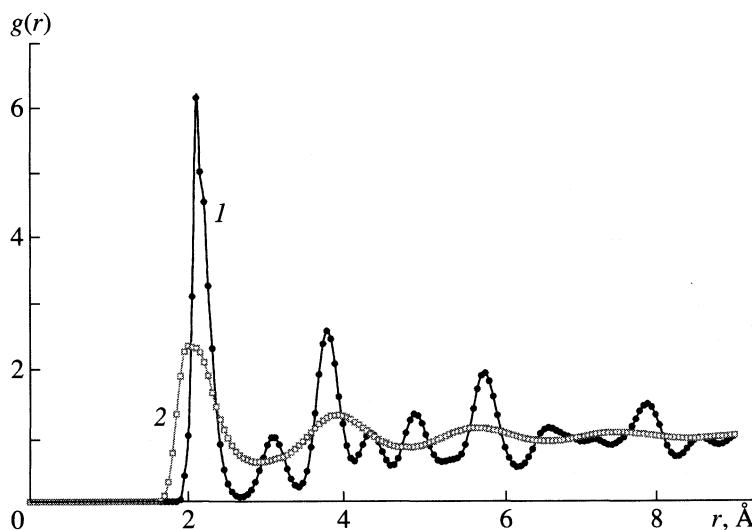


Рис. 6. Парные корреляционные функции Fe при 5000 К, полученные методом молекулярной динамики; 1 – расчет с нашим потенциалом ЕАМ, 2 – расчет с потенциалом ЕАМ № 2 работы [19].

произошла спонтанная кристаллизация модели. Свойства этой модели приведены в табл. 4. ПКФ железа при этих условиях показана на рис. 6. Ее форма соответствует кристаллической фазе. Расчетное значение координационного числа (к.ч.) этой фазы равно 11.9 ± 0.4 . Распределение к.ч. (z) выглядит следующим образом (n – число атомов):

z	9	10	11	12	14	14
n	1	5	84	869	37	2

Это распределение довольно узкое и указывает на высокий уровень упорядоченности полученного кристалла. Всего 13% атомов имеют к.ч., отличное от 12. Структура кристаллической фазы соответствует ГЦК-фазе железа (с к.ч. = 12). Атомная подвижность в этой фазе слишком мала для ее оценки методом молекулярной динамики.

В табл. 4 приведены также координата (r_1) и высота $g(r_1)$ первого пика ПКФ, первый топологический параметр ρ_1 , распределение объемов многогранников Вороного $V(\text{МВ})$, их коэффициенты сферичности $\alpha_{\text{св}}$, максимальный и минимальный объемы многогранника МВ в модели, а также самые распространенные типы МВ. Первый топологический параметр рассчитывается по формуле $\rho_1 = r_1(N/V)^{1/3}$, где N – число частиц в объеме V . Для плотных некристаллических структур $\rho_1 = 1.08 \pm 0.02$, а для рыхлых $\rho_1 < 1.05$. Из табл. 4 видно, что структура железа плотная. Четыре самых популярных типа МВ характеризуют 51% атомов системы, что также указывает на высокую степень упорядочения структуры.

Модуль всестороннего сжатия железа рассчитан по зависимости давления от объема. При плотности 12.5 г/см^3 и температуре 5000 К получено $K_T = 2046 \text{ ГПа}$. Скорость звука при этом составляет $(2046 \times 10^9/12500)^{1/2} = 12.8 \text{ км/с}$. Эта величина неплохо согласуется с полученной сейсмическими методами для внутреннего ядра Земли ($\sim 11 \text{ км/с}$ [29]).

На рис. 6 показана также ПКФ модели железа при температуре 5000 К и плотности 12.5 г/см^3 , построенной с потенциалом ЕАМ № 2 работы [19]. Эта ПКФ имеет вид, характерный для жидких металлов при обычных условиях. Высота первого пика ПКФ равна всего 2.38 (см. табл. 4). Давление системы и расчетная скорость звука почти в два раза меньше, чем при использовании нашего потенциала ЕАМ. Коэффициент самодиффузии, рассчитанный для этой модели, равен $5.90 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и по порядку величины относится к жидкой фазе. Судя по распределению МВ, система сильно разупорядочена. Таким образом, потенциал ЕАМ № 2 работы [19] при параметрах центра Земли приводит к построению модели жидкой фазы. Основная причина расхождений заключается в том, что потенциал [19] гораздо менее жесткий на малых расстояниях, чем потенциал

Таблица 5. Расчетные свойства ОЦК-железа при 300 К, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ (давление $p \approx 0$)

Свойство модели	Потенциал ЕАМ		Опыт
	Потенциал (6)	Потенциал № 2 [19]	
a , Å	2.917	2.858	2.855
U , эВ/ат	–3.922	–4.082	–4.316
K_T , ГПа	231	157	165
E_0 , эВ	1.56	1.84	1.84

Обозначения: a – параметр решетки, E_0 – энергия образования вакансии при $T = 0 \text{ К}$.

(6). Поэтому минимальное межчастичное расстояние, полученное с этим потенциалом (1.600 Å), значительно меньше найденного с потенциалом (6) (1.900 Å см. рис. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные выше результаты показывают, что потенциал ЕАМ, определяемый формулами (6), адекватно описывает поведение жидкого и аморфного железа в широком интервале температур и плотностей. Метод ЕАМ имеет предсказательную силу и позволяет рассчитывать свойства жидкого и аморфного металла по сравнительному небольшому набору экспериментальных данных, относящихся к температуре плавления. Использование дифракционных данных вблизи температуры плавления позволяет предсказывать поведение ПКФ при очень больших перегревах.

Подгонка параметров потенциала ЕАМ при выборе выражений (6) облегчается тем, что параметр a_1 определяется в основном значением потенциальной энергии, параметр a_2 – модулем всестороннего сжатия, а параметр a_3 можно подогнать по коэффициенту теплового расширения жидкости или по известным параметрам состояния при больших температурах и плотностях. Адекватность потенциала ЕАМ определяется точностью разложения (6). Она тем лучше, чем ближе значения ρ атомов к $\rho_0 = 1$. При сильных изменениях плотности эта адекватность может нарушаться. С другой стороны, при низких плотностях средняя электронная плотность ρ сильно уменьшается и принятая форма функции $\Phi(\rho)$ (6) может оказаться недостаточно корректной.

Другое ограничение приведенной методики связано с тем, что при повышении температуры или сжатии системы минимальные межчастичные расстояния уменьшаются и попадают в область расстояний, которые не встречаются вблизи от

точки плавления. Поэтому для этих расстояний межчастичный потенциал должен быть уточнен.

Как уже указано выше, потенциал ЕАМ, подобранный для описания кристаллического железа, не вполне адекватен для жидкого железа. Однако и обратное утверждение тоже справедливо: потенциал ЕАМ, хорошо описывающий жидкое железо, недостаточно точен для расчетов свойств кристалла при низких температурах. В табл. 5 приведены результаты расчета свойств ОЦК железа при 300 К, проведенного с потенциалом ЕАМ (6). Для параметра решетки и потенциальной энергии потенциал (6) дает разумные результаты, хотя и менее точен, чем потенциал [19]. Однако расчетный модуль всестороннего сжатия существенно завышен.

Полученные результаты позволяют сделать некоторые выводы относительно состояния вещества в ядре Земли. Как видно из табл. 4, при условиях внутреннего ядра Земли железо находится в кристаллическом состоянии, хотя его структура содержит довольно много дефектов. Коэффициенты самодиффузии при этих условиях слишком малы, чтобы можно было их оценить методом молекулярной динамики. Невозможно и воспользоваться уравнением Стокса–Эйнштейна (11) для расчета вязкости, которая для кристаллической фазы должна быть очень большой.

В [48] псевдопотенциальным методом рассчитана кривая плавления железа до давлений 240 ГПа. Согласно этим данным, при 4000 К железо должно быть жидким при давлениях до ~150 ГПа. Из табл. 4 видно, что этим давлениям отвечают плотности $< 10.5 \text{ г/см}^3$ и как раз на верхнем пределе этого интервала диффузионная подвижность становится меньше уровня $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, характерного для жидкостей. Примерно такая же картина наблюдается и при 3000 К. Следовательно, железо при параметрах, характерных для внешнего ядра Земли, должно вести себя как жидкое. Этот вывод согласуется с сейсмическими данными. Вязкость жидкости при этих условиях не превышает 0.05 Па·с. Аналогичный результат получили ранее авторы [36, 37]. В переходной области, на границе между внешним и внутренним ядром, при плотностях 11–12 г/см³ железо аморфизуется при всех исследованных температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Finnis M.W., Sinclair J.E.* // *Phil. Mag. A.* 1984. V. 50. P. 45.
2. *Daw M.S., Baskes M.I.* // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29. № 12. P. 6443.
3. *Foiles S.M.* // *Ibid.* 1985. V. 32. P. 7685.
4. *Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S.* // *Ibid.* 1986. V. 33. P. 7983.
5. *Oh D.J., Johnson R.A.* // *J. Mater. Res.* 1986. V. 3. P. 471.
6. *Ackland G.J., Tichy G., Vitek V., Sinclair M.W.* // *Phil. Mag. A.* 1987. V. 56. P. 735.
7. *Ercolessi F., Parrinello M., Tosatti E.* // *Ibid.* 1988. V. 58. P. 213.
8. *Johnson R.A.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. № 8. P. 3924.
9. *Ackland G.J., Vitek V.* // *Ibid.* 1989. V. 41. 10324.
10. *Baskes M.I.* // *Ibid.* 1992. V. 46. P. 2727.
11. *Dimitrov V.I.* // *Phys. stat. sol. (b).* 1996. V. 196. P. 145.
12. *Doyama M., Kogure Y.* // *Computational Materials Science.* 1999. V. 14. P. 80.
13. *Holzman L.M., Adams J.B., Foiles S.M., Hitchon W.N.G.* // *J. Mater. Res.* 1991. V. 6. № 2. P. 298.
14. *Foiles S.M., Adams J.B.* // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 40. P. 5909.
15. *Sadigh B., Grimvall G.* // *Ibid.* 1996. V. 54. 15742.
16. *Bhuiyan G.M., Rahman A., Khaleque M.A. et al.* // *J. Non-Crystalline Solids.* 1999. V. 250–252. P. 45.
17. *Aleman M.M.G., Calleja M., Rey C. et al.* // *Ibid.* 1999. V. 250–252. P. 53.
18. *Mendelev M.I., Srolovitz D.J.* // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. 014205.
19. *Mendelev M.I., Han S., Srolovitz D.J. et al.* // *Phil. Mag. A.* 2003. V. 83. P. 3977.
20. *Landa A., Wynblatt P., Siegel D.J. et al.* // *Acta Mater.* 2000. V. 48. P. 1753.
21. *Hoyt J.J., Garvin J.W., Webb E.B. III, Asta M.* // *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2003. V. 11. P. 287.
22. *Foiles S.M.* // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. P. 3409.
23. *Liu X.-Y., Ercolessi F., Adams J.B.* // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2004. V. 12. P. 665.
24. *Белащенко Д.К., Островский О.И.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 4.
25. *Филиппов С.И., Казаков Н.Б., Пронин Л.А.* // *Изв. вузов. Черная металлургия.* 1966. № 3. С. 8.
26. *Yan M., Sob M., Luzzi D.E. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 5571.
27. *Landa A., Wynblatt P., Girshick A. et al.* // *Acta Mater.* 1998. V. 46. № 9. P. 3027.
28. *Waseda Y.* *The Structure of Non-crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids.* N.Y., McGraw-Hill, 1980. 325 p.
29. *Физическая энциклопедия. Т. 2. Под ред. А.М. Прохорова. М.: Советская энциклопедия, 1990. 703 с.*
30. *Бражкин В.В., Ляпин А.Г.* // *Успехи физ. наук.* 2000. Т. 170. № 5. С. 535.
31. *Жарков В.Н., Трубицын В.П.* *Физика планетных недр.* М.: Наука, 1980.
32. *Poirier J.P.* *Introduction to the Physics of the Earth's Interior.* Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1991.
33. *Anderson D.L.* *Theory of the Earth.* Boston: Blackwell Sci. Publ. 1989.
34. *Vočadlo L., de Wijs G.A., Kresse G. et al.* // *Faraday Discuss.* 1997. V. 106. P. 205.
35. *de Wijs G.A., Kresse G., Vočadlo L. et al.* // *Nature (London).* 1998. V. 392. P. 805.
36. *Alfé D., Gillan M.J.* // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. № 13. P. 8248.
37. *Alfé D., Gillan M.J.* // *Phys. Rev. Letters.* 1998. V. 81. № 23. P. 5161.

38. *Schommers W.* // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P. 3599.
39. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С.* // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 1. С. 129.
40. *Il'inskii A., Slyusarenko S., Slukhovskii O. et al.* // Materials Science and Engineering A. 2002. V. 325. P. 98.
41. *Белащенко Д.К.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 3. С. 400.
42. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2.
43. *Yang L. et al.* // J. Metals. 1956. V. 8. P. 1577.
44. *Куприянов А.А., Филиппов С.И.* // Изв. Вузов. Черная металлургия. 1968. № 9. С. 10.
45. *Kirshenbaum A.D., Cahill I.A.* // Trans. Met. Soc. AIME. 1962. V. 224. № 4. P. 816.
46. *Верятин У.Д., Машишев В.П., Рябцев Н.Г. и др.* Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
47. *Арсентьев П.П., Коледов Л.А.* Металлические расплавы и их свойства. М.: Металлургия, 1976. 376 с.
48. *Hausleitner C., Hafner J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 5243.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.1

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОСЛОЙНОЙ АДсорбЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА ЙОДИДА СЕРЕБРА

© 2006 г. С. В. Шевкунов

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

E-mail: root@shevk.hop.stu.neva.ru

Поступила в редакцию 02.06.2005 г.

Методом компьютерного моделирования на молекулярном уровне исследован механизм образования из пара на поверхности кристалла йодида серебра при температуре 260 К зародыша конденсированной фазы воды. Установлено, что начальная стадия конденсации состоит в последовательном росте на поверхности подложки мономолекулярных слоев без образования компактных микрокапель. Показано, что зависимость равновесной работы образования конденсата от толщины пленки конденсата носит осциллирующий характер. Сделан вывод, что формирование ближайших к подложке слоев сопряжено с преодолением барьеров энергии Гиббса.

Аэрозоль йодида серебра является наиболее активным из известных реагентов, применяемых для стимулирования нуклеации переохлажденной атмосферной влаги с целью регулирования локальных атмосферных осадков [1–4]. Технологии на основе йодида серебра нашли регулярное применение в службах антиградовой защиты сельскохозяйственных культур. Согласно прецизионным измерениям методом ядерного магнитного резонанса [5], йодид серебра обладает самым высоким температурным порогом льдообразующей активности ($\approx 0^\circ\text{C}$). Поиск более эффективных и дешевых реагентов ведется уже три десятилетия, однако понимания фундаментальных причин, определяющих высокую активность кристаллических стимуляторов нуклеации до сих пор не достигнуто.

Для введения аэрозоля в атмосферу его распыляют с наземных генераторов, применяют средства авиации, либо используют специальные реактивные снаряды, которые направляют непосредственно в облако, представляющее угрозу градобития [6]. В первом случае аэрозоль получают сжиганием взвеси микрокристаллов в ацетоне. Во втором способе смесь, содержащую $\sim 2\%$ йодида серебра, выстреливают из пиропатронов. В последнем случае кристаллы йодида серебра с возможными присадками подмешивают в ракетное топливо. Под воздействием высокой температуры происходит испарение, а затем, при быстром охлаждении – микрокристаллизация частиц аэрозоля, на поверхности которых происходит нуклеация атмосферной влаги, рост макроскопических кристаллов льда, их плавление, коагуляция капель и выпадение атмосферных осадков.

Во всех способах введения йодида серебра в атмосферу оно проходит стадию сублимации в усло-

виях сильного нагрева с последующей быстрой кристаллизацией. Образующиеся в этих условиях микрочастицы содержат на своей поверхности многочисленные кристаллические дефекты. В [7] отмечалась сильная зависимость кристаллической структуры частиц йодистого серебра от их размера; при этом в опытах по нуклеации пара речь идет об аэрозольных частицах с поперечными размерами порядка нескольких сот атомов. В то же время адсорбция паров воды на пленках PbI_2 , CuI , CoS , TeI , ZnS , CdSe , CdSe и AgI при положительных температурах [8] не выявляет аномально высокой адсорбционной способности йодида серебра. Наоборот, йодид серебра в ряду исследованных веществ оказался самым неактивным. Свои уникальные свойства йодид серебра обретает при отрицательных температурах в форме аэрозоля. Малые газообразные присадки могут существенно дезактивировать аэрозоль йодида серебра, что, по всей видимости, объясняется хемосорбцией и блокированием активных центров нуклеации на поверхности микрокристаллов [9]. Например, диоксид азота (NO_2) понижает активность йодида серебра на полтора порядка [10].

Из накопленных экспериментальных данных очевидна существенная роль кристаллических дефектов. В то же время нельзя игнорировать и близость кристаллической структуры β -модификации кристаллического йодида серебра [11] структуре льда. На базовой грани (грани 001) кристалла $\beta\text{-AgI}$ расположение ионов поверхностного кристаллического слоя обладает гексагональной симметрией с постоянными решетки, близкими к соответствующим постоянным в кристалле льда. Несмотря на относительно высокую активность $\beta\text{-AgI}$, его структура, по-видимому, не является самой оптимальной. Активность йодида серебра уда-

ся повысить модифицированием его кристаллической решетки. Согласно [12, 13], аэрозоль на основе твердого раствора AgI–CuI с 25%-ым содержанием йодида меди в области малых переохлаждений (-3°C) имеет на порядок большую производительность активных ядер, чем чистое AgI. Твердый раствор имеет кубическую гранецентрированную структуру. Предполагается, что сопряжение решеток достигается на (111) грани раствора и (001) грани льда.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предполагать, что причина высокой активности йодида серебра является результатом сочетания “удачной” структуры кристаллической решетки с действием кристаллических дефектов. Сильная зависимость активности реагента от фазового состояния конденсата и температуры указывает на определяющую роль коллективных эффектов и термических флуктуаций. Следует ожидать, что в этих условиях способность кристаллического дефекта стать центром нуклеации радикально зависит от того, насколько его структура вписывается в структуру зародыша на ранней стадии его развития. В представленной работе методом компьютерного моделирования исследуется термодинамическая устойчивость и структура зародышей конденсата на базовой грани кристалла β -AgI с ионами Ag^+ в поверхностном слое.

МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Парные взаимодействия между молекулами воды описываются пятицентровым потенциалом ST2 Рамана и Стиллинджера [14]. Учитываются взаимодействия молекул с восемью кристаллическими слоями вглубь подложки. Симметрия кристалла β -AgI относится к гексагональной сингонии с пространственной группой $R6_3mc$; константы решетки: $a = 4.580 \text{ \AA}$, $c = 7.494 \text{ \AA}$ [11]. Явно учитываются электростатические, обменные и поляризационные взаимодействия, поляризация молекул в электрическом поле ионов кристаллической решетки и поляризация ионов в поле молекул. Подробное описание модели взаимодействий и значения параметров приводятся в [15].

На систему накладываются периодические граничные условия [16], отвечающие бесконечной поверхности адсорбции, а суммирование дальних электростатических взаимодействий осуществляется двумерным методом Эвальда [17]. Электрическое поле молекул и ионов внутри *основной ячейки* периодичности размера $l_x \times l_y \times l_z$, может быть представлено в виде поля N точечных зарядов q_i . Каждому точечному заряду основной ячейки отвечает бесконечное число образов, формирующих в плоскости xy , параллельной поверхности подложки, правильную двумерную решетку. Каждому заряду такой периодической структуры отвечает *собственная ячейка* периодичности [16],

центрированная на этом заряде в плоскости xy . Согласно двумерному методу Эвальда, электростатическая энергия системы в расчете на одну ячейку периодичности может быть представлена в виде [17]:

$$\begin{aligned}
 U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{L}}' \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{L}|} \text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{L}|) + \\
 & + \frac{\pi}{2l_x l_y} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{H} \neq 0} \frac{q_i q_j}{H} \cos(\mathbf{H} \mathbf{r}_{ij}) \times \\
 & \times \left[\exp(H z_{ij}) \text{erfc}\left(\alpha z_{ij} + \left(\frac{H}{2\alpha}\right)\right) + \right. \\
 & \left. + \exp(-H z_{ij}) \text{erfc}\left(-\alpha z_{ij} + \left(\frac{H}{2\alpha}\right)\right) \right] - \\
 & - \frac{\pi}{l_x l_y} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left[z_{ij} (1 - \text{erfc}(\alpha z_{ij})) + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} \exp(-\alpha^2 z_{ij}^2) \right] - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \equiv \\
 & \equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \Phi(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_{i=1}^N q_i^2 \xi,
 \end{aligned} \quad (1)$$

где вектор $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ соединяет заряды (или заряд и образ соответствующего заряда) с номерами i и j , находящиеся в точках $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}_j$ внутри собственной ячейки периодичности i -го заряда, n_x , n_y – целые числа, а суммирование по вектору $\mathbf{L} \equiv (n_x l_x, n_y l_y, 0)$ означает бесконечную сумму по узлам двумерной решетки, состоящую из образов зарядов. Суммирование по i в (1) производится внутри основной ячейки, а по j – внутри собственной ячейки i -го заряда. Штрих около знака первой суммы (1) означает, что при $\mathbf{L} = 0$ следует опустить слагаемое $i = j$. Компоненты вектора обратной решетки $\mathbf{H} \equiv ((2\pi m_x)/l_x, (2\pi m_y)/l_y, 0)$, а m_x , m_y – целые числа. Функция ошибок

$$\text{erfc}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt \quad (2)$$

быстро убывает к нулю при $x \rightarrow \infty$, обеспечивая быструю сходимость рядов в (1) при $|\mathbf{L}| \rightarrow \infty$ и $|\mathbf{H}| \rightarrow \infty$. Выражение (1) содержит два ряда. Первый ряд представляет собой суммирование по узлам прямой решетки, а второй – по узлам обратной решетки. Параметр α определяет скорость сходимости каждого из двух рядов, но не влияет на результат в целом. В представленных расчетах $\alpha = 0.5(l_x l_y)^{1/2}$, и в суммах (1) учитываются первые

пять слагаемых, что обеспечивает точность в энергии в расчете на одну молекулу не хуже $10^{-4}k_B T$.

Согласно (1), энергия одного точечного заряда с номером i , расположенного в точке $\mathbf{r}_i$, в составе сдвигаемой молекулы имеет вид:

$$U_i(\mathbf{r}_i) = u_i^{(p)}(\mathbf{r}_i) + u_i^{(s)}, \quad (3)$$

где $u_i^{(s)} \equiv q_i^2 \xi$, $u_i^{(p)}(\mathbf{r}_i) \equiv \sum_{j=1, j \neq i}^N u_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ – энергия взаимодействия заряда i с другим зарядом j в отнесенной позиции $\mathbf{r}$ и его образами, а

$$u_{ij}(\mathbf{r}) \equiv q_i q_j \phi(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Полная энергия системы в расчете на одну ячейку периодичности в терминах (3) имеет вид

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} u_i^{(p)}(\mathbf{r}_i) + u_i^{(s)} \right). \quad (5)$$

Электростатическая энергия одной молекулы записывается как

$$W_n(\mathbf{X}_n, \Omega_n) = w^{(p)}(\mathbf{X}_n, \Omega_n) + w^{(s)}(\Omega_n), \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} w^{(p)}(\mathbf{X}_n, \Omega_n) &\equiv \sum_{m=1, m \neq n}^M w(\mathbf{X}_n, \Omega_n; \mathbf{X}_m, \Omega_m) = \\ &= \sum_{m=1, m \neq n}^M \sum_{l=1}^P \sum_{k=1}^P u_{lk}(x_{lk}^{nm}) \end{aligned} \quad (7)$$

имеет смысл взаимодействия молекулы со всеми остальными молекулами и их образами, $x_{lk}^{nm} = \mathbf{x}_k^m - \mathbf{x}_l^n$ – вектор, соединяющий l -ый точечный заряд n -ой молекулы и k -ый точечный заряд (или его образ) m -ой молекулы, расположенный в собственной ячейке периодичности l -го заряда n -ой молекулы, а

$$w^{(s)}(\Omega_n) \equiv \sum_{l=1}^P \left(\frac{1}{2} \sum_{k=1, k \neq l}^P \left(u_{lk}(x_{lk}^{nn}) - \frac{q_l q_k}{r_{lk}^{nn}} \right) + u_l^{(s)} \right) \quad (8)$$

– взаимодействие молекулы с собственными образами. В общем случае, электрическое поле каждой молекулы аппроксимируется полем P точечных зарядов. Количество молекул в ячейке периодичности равно M , $\mathbf{X}_n$ – координаты центра масс n -ой молекулы, а Ω_n – ее угловые координаты. Полная энергия электростатического взаимодействия молекул в расчете на одну ячейку периодичности равна:

$$\begin{aligned} W(\mathbf{X}_1, \Omega_1, \mathbf{X}_2, \Omega_2, \dots, \mathbf{X}_M, \Omega_M) &= \\ &= \sum_{n=1}^M \left(\frac{1}{2} w^{(p)}(\mathbf{X}_n, \Omega_n) + w^{(s)}(\Omega_n) \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Функция $\text{erfc}(x)$ заранее табулируется, и при численных расчетах ее величина получается интерполированием табличных значений. Функция $T(\mathbf{r}; l_x, l_y, \alpha) = \phi(\mathbf{r}) - 1/r$ в пределах $0 < x < (1/2)l_x$, $0 < y < (1/2)l_y$, $0 < z < z_{\max}$, при заданных значениях l_x , l_y и α хранится в памяти компьютера в форме трехмерной таблицы размером $200 \times 200 \times 400$. Значения $\phi(\mathbf{r})$ получаются ее интерполяцией. При $|z| > z_{\max} \equiv \text{Max}(l_x, l_y)$ применяется формула поля равномерно заряженной плоскости $\phi(\mathbf{r}) = 2\pi|z|$.

Дальнедействующие взаимодействия молекул с кристаллической подложкой вычисляются через соответствующие суммы Эвальда $\phi'(\mathbf{r})$ аналогично расчету взаимодействий с образами молекул. Энергия поляризации i -ой молекулы в поле ионов кристаллической решетки рассчитывается как $w_i^{(\text{pol})} = -\alpha_w E^2(\mathbf{X}_i)/2$. Компоненты вектора напряженности $\mathbf{E}(\mathbf{X}_i)$ вычисляются численным дифференцированием энергии в форме суммы Эвальда (1).

Дисперсионная и обменная энергии взаимодействия одной молекулы с кристаллом вычисляются в форме конечной суммы

$$\begin{aligned} U^{DE}(\mathbf{X}, \Omega) &= \\ &= \sum_{n_x = -n_{\max}}^{n_x = n_{\max}} \sum_{n_y = -n_{\max}}^{n_y = n_{\max}} \sum_{i=1}^I u_i^{DE}(\mathbf{X}, \Omega, \mathbf{X}'_i + \mathbf{L}', \Omega'_i), \end{aligned} \quad (10)$$

где I – количество ионов в ячейке периодичности $l'_x \times l'_y \times l'_z$, $u_i^{DE}(\mathbf{X}, \Omega, \mathbf{X}'_i, \Omega'_i)$ – сумма дисперсионной и обменной энергий взаимодействия молекулы с ионом в форме потенциала Леннард–Джонса [15], $\mathbf{X}, \Omega$ – координаты молекулы, $\mathbf{X}'_i, \Omega'_i$ – координаты иона в собственной ячейке периодичности молекулы, вектор $\mathbf{L}' = (n_x l'_x, n_y l'_y, 0)$, n_x, n_y – целые числа, $n_{\max}$ определяет количество ближайших слоев ячеек периодичности, для которых учитывается дисперсионное взаимодействие с молекулой.

Заранее вычисляется и табулируется дисперсионная энергия взаимодействия с ионами за пределами основной ячейки периодичности $T^D(z, l'_x, l'_y) = U^{DE}(\mathbf{X}, \Omega) - \sum_{i=1}^I u_i^{DE}(\mathbf{X}, \Omega, \mathbf{X}'_i, \Omega'_i)$ при $\mathbf{X} = (0, 0, z)$ и $\Omega = (0, 0, 0)$ в зависимости от z -координаты молекулы в пренебрежении зависимостью от x и y , а также от пространственной ориентации молекулы Ω .

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Работа образования зародыща конденсированной фазы, размером в N молекул, из пара с давлением p при температуре T рассчитывается как изменение энергии Гиббса системы:

$$A(N, p, T) = G(N, T) - N\mu(p, T), \quad (11)$$

где $G(N, T)$ – энергия Гиббса зародыща, $\mu(p, T) = \mu^{\text{conf}}(p, T) - k_B T \ln(Z_{\text{tr}}^{\text{kin}} Z_{\text{rot}}^{\text{kin}} v_{\text{ref}})$ – химический потенциал пара, $Z_{\text{tr}}^{\text{kin}} = \left(\frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \right)^3 = \frac{1}{\Lambda^3}$ – ре-

зультат интегрирования по импульсам поступательного движения в статистической сумме, а

$$Z_{\text{rot}}^{\text{kin}} = \frac{(2k_B T)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \pi^{3/2}}{h^3} - \text{результат интегри-$$

рования по вращательным импульсам молекул, Λ – тепловая длина волны Де-Бройля, I_1, I_2, I_3 – главные моменты инерции, а m – масса молекулы, h – постоянная Планка, $\mu^{\text{conf}}(p, T)$ – конфигурационная часть химического потенциала μ , для которой используется формула идеального газа

$$\mu^{\text{conf}}(p, T) = k_B T \ln \left(\frac{\sigma}{8\pi^2 k_B T} \frac{p}{v_{\text{ref}}} \right), \quad (12)$$

где v_{ref} – произвольный параметр, имеющий размерность объема и задающий уровень отсчета конфигурационной части химического потенциала, σ – параметр вращательной симметрии ($\sigma = 2$ для молекул воды). Расчет на молекулярном уровне энергии Гиббса $G(N, T)$ выполнен методом биканонического ансамбля, разработанного в [18–20] и развитого в последующих работах (см. [21–26] и ссылки в них на более ранние публикации).

Для численного расчета каждого значения энергии Гиббса присоединения генерировался марковский случайный процесс длиной в 9 миллионов шагов, из которых 1.5 миллиона составляли попытки сдвига с поворотом случайным образом выбранной молекулы, а остальные 7.5 миллионов – попытки добавить или изъять одну молекулу. Максимальный сдвиг за один шаг составлял 0.26 Å, а максимальный угол поворота – 18 град. Доля принятых сдвигов частиц составляла ~50%, а количество изменений их количества – ~0.1% всех попыток.

Компьютерное моделирование позволило выявить механизм зарождения конденсированной фазы у поверхности подложки, который следует классифицировать как послойную конденсацию. Формирование микрокапель на поверхности йодида серебра не происходит. Вместо этого подложка сначала покрывается мономолекулярной пленкой воды, а затем поверх этого слоя растут второй и следующие слои. На рис. 1а отображен вид первого мономолекулярного слоя на завер-

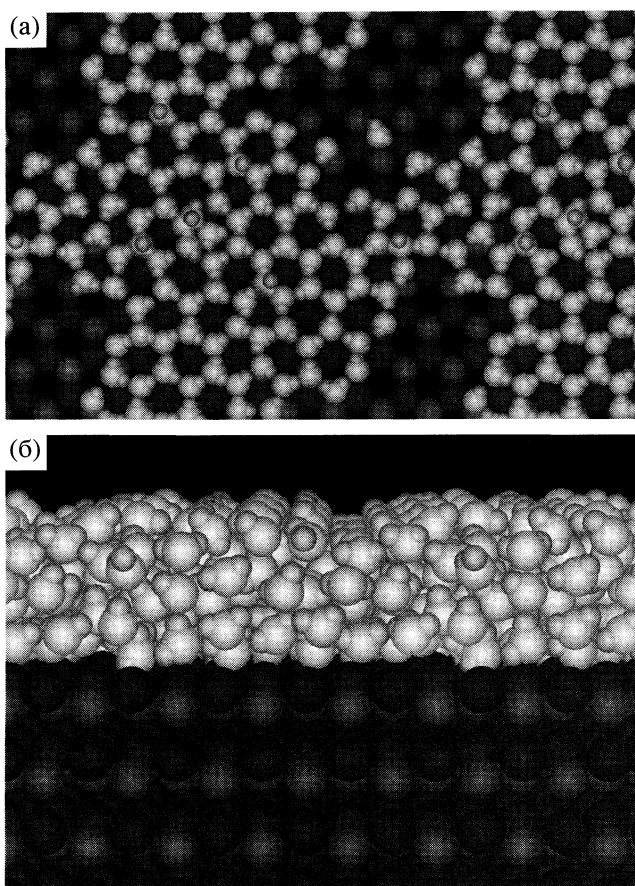


Рис. 1. Молекулы воды, адсорбированные на базовой грани кристалла β -AgI при температуре 260 К: а – стадия формирования первого мономолекулярного слоя, б – стадия формирования четвертого мономолекулярного слоя; вид со стороны бокового среза подложки.

шающей стадии его формирования. Непокрытые пленкой конденсата области представляют собой отдельные пятна, размер которых сокращается по мере захвата поверхностью новых молекул пара. Адсорбированные поверхностью молекулы образуют правильную структуру с гексагональной симметрией. Основным элементом структуры является шестизвенное кольцо. Молекулы воды располагаются в промежутках между ионами Ag^+ поверхностного кристаллического слоя β -AgI, повторяя его гексагональную структуру. Энергия связи адсорбированного слоя с подложкой примерно равна энергии взаимодействия между молекулами в слое.

На рис. 1б представлен вид пленки конденсата на этапе формирования четвертого мономолекулярного слоя. Расположение молекул и вид корреляционных функций указывает на высокую степень молекулярной упорядоченности, близкой к кристаллической. Следует отметить, что в отсутствие подложки температура кристаллизации кластеров, состоящих из десятков молекул воды,

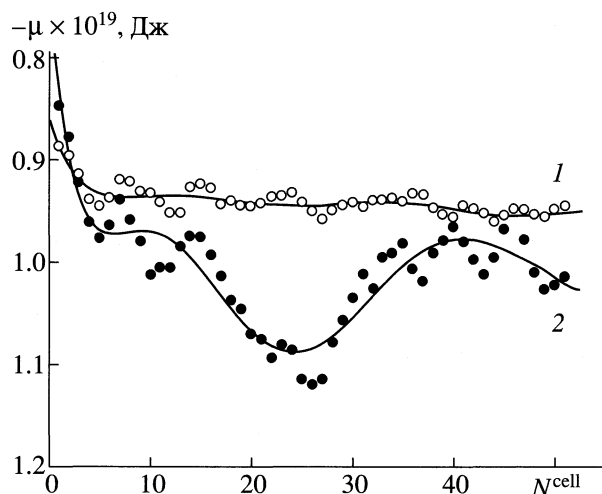


Рис. 2. Химический потенциал молекул пленки конденсата на поверхности кристалла йодистого серебра как функция количества молекул в ячейке периодичности при температуре 260 К в моделях с различными размерами ячейки: 1 – $31.731 \text{ \AA} \times 36.640 \text{ \AA}$, 2 – $15.866 \text{ \AA} \times 18.320 \text{ \AA}$.

составляет $\sim 200 \text{ K}$ [27–29]. Квазикристаллический молекулярный порядок в первых адсорбированных на поверхности $\beta\text{-AgI}$ слоях не является самостоятельно устойчивым, а навязан подложкой и, как показало компьютерное моделирование, сохраняется при температурах, выше точки плавления льда.

Наблюдаемая в экспериментах высокая активность йодида серебра при температурах, ниже точки плавления льда, и ее резкое падение при положительных температурах объясняется структурой первых слоев конденсата адсорбированных на поверхности подложки. Навязанный подложкой молекулярный порядок в этом переходном слое сохраняет свою комплементарность структуре льда, даже при положительных температурах. Однако при положительных температурах кристаллический порядок в зародышах конденсированной фазы разрушается, и на границе между двумя структурами возникают напряжения. Граница сопряжения расплавленного зародыша с упорядоченным переходным слоем подобна границе раздела фаз. Она характеризуется некоторым поверхностным натяжением и положительным вкладом в энергию Гиббса системы, что делает такое состояние термодинамически невыгодным.

Если N_0 – количество молекул, которое полностью покрывает поверхность подложки в один слой, а $\gamma = N/N_0$ – параметр покрытия, интенсивное слияние пятен мономолекулярной пленки начинается при $\gamma > 1/2$. В начале образования пятен, до их слияния вклад краев в энергию Гиббса конденсата растет примерно как $\sim \gamma^{1/2}$. В конце процесса вклад краев уменьшается с ростом γ примерно как $\sim (1 - \gamma)^{1/2}$. При $\gamma \approx 1/2$ вклад краев про-

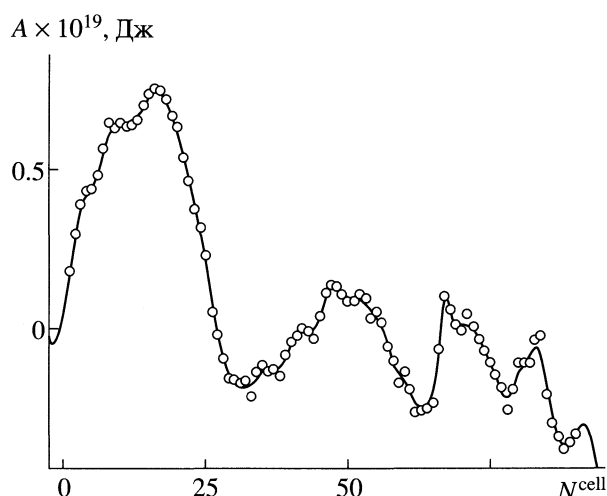


Рис. 3. Работа образования пленки конденсированной фазы воды на поверхности $\beta\text{-AgI}$ из пара при температуре 260 К и давлении 5 Па в расчете на одну ячейку периодичности в модели с ячейкой размером $15.866 \text{ \AA} \times 18.320 \text{ \AA}$ как функция количества молекул в ячейке.

ходит через максимум, что подтверждается прямыми расчетами методом Монте-Карло.

На рис. 2 представлены результаты вычисления химического потенциала $\mu(N, T) = G(N, T) - G(N - 1, T)$ адсорбированных молекул воды в двух сериях расчетов. В первой серии двумерная ячейка периодичности размером $31.731 \text{ \AA} \times 36.640 \text{ \AA}$ вмещала в одном слое 115 молекул. Расчеты энергии Гиббса конденсата выполнены в диапазоне чисел молекул в ячейке периодичности $0 < N^{\text{cell}} < 100$ или, в терминах параметра покрытия, в диапазоне $0 < \gamma < 0.87$. Во второй серии расчетов линейные размеры ячейки периодичности уменьшены в два раза, до $15.866 \text{ \AA} \times 18.320 \text{ \AA}$, а диапазон значений параметра покрытия при тех же вариациях N^{cell} расширился в 4 раза, $0 < \gamma < 3.5$, что позволило наблюдать формирование мономолекулярных слоев с первого по четвертый. На рис. 2 представлены результаты расчетов в диапазоне $0 < \gamma < 0.44$ в первой серии и $0 < \gamma < 1.75$ – во второй. Точка $N^{\text{cell}} \approx 28$ во второй серии отвечает полностью заполненному первому мономолекулярному слою ($\gamma = 1$) и минимуму химического потенциала.

Начало формирования второго слоя сопровождается ростом химического потенциала, который при полном заполнении второго слоя ($N^{\text{cell}} \approx 56$) вновь проходит через минимум, хотя и менее выраженный. Послойный характер адсорбции отражается и на работе образования конденсата, которая носит осциллирующий характер (рис. 3) – формирование каждого слоя сопряжено с преодолением барьера энергии Гиббса. Наиболее высокий барьер отвечает первому слою. Его высота для условий, отвечающих зависимостям на рис. 3,

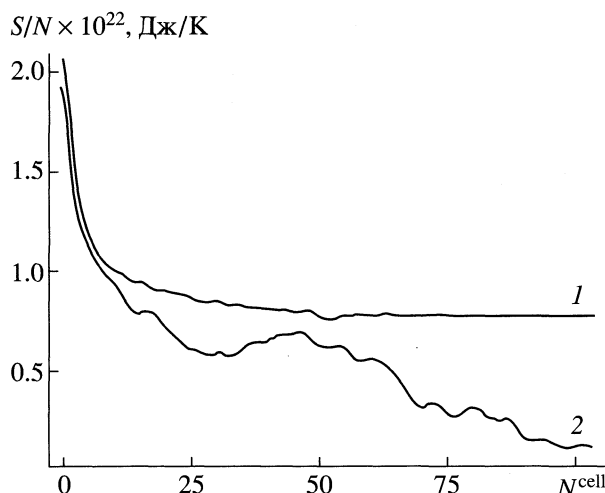


Рис. 4. Энтропия пленки конденсата на поверхности кристалла йодида серебра в расчете на одну молекулу как функция количества молекул в ячейке периодичности при температуре 260 К в моделях с различными размерами ячейки. Обозначения см. рис. 2.

составляет $\approx 17k_B T$, а полуширина $\Delta N \approx 70$. Если считать, что в ячейке периодичности помещается в среднем одно пятно критического размера, то оценки показывают [30], что такой барьер способен затормозить нуклеацию на ~ 10 порядков по сравнению со скоростью захвата молекул пара. Это оказывается на ~ 8 порядков меньше, чем требуется для ее практически полной остановки.

Удельная энтропия достигает своего минимума для полностью заполненного мономолекулярного слоя (рис. 4). Зарождение и рост второго слоя сопровождается сначала ростом энтропии, а затем ее уменьшением. Уменьшение энтропии при наращивании толщины пленки конденсата отражает тенденцию формирования устойчивой кристаллической фазы по мере удаления от поверхности подложки.

Размер зародыша как функция давления пара рассчитывается обращением условия материального равновесия $\mu = G(N, T) - G(N-1)$ относительно N ; при этом для конфигурационной части химического потенциала пара μ используется формула идеального газа (1а). В расчетах в модели с ячейкой периодичности размером $31.731 \text{ \AA} \times 36.640 \text{ \AA}$ параметр покрытия γ оставался меньше единицы, что соответствует заполнению первого мономолекулярного слоя. В модели с ячейкой размером $15.866 \text{ \AA} \times 18.320 \text{ \AA}$ заполнялись первые четыре слоя. В первом случае наблюдается обратный ход кривой ($\partial N / \partial p < 0$), что соответствует наличию максимума на зависимости работы образования от размера ($\frac{\partial^2 A}{\partial N^2} = \frac{\partial^2 G}{\partial N^2} = \frac{\partial \mu}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial p} \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)^{-1} < 0$), и неустойчивому равновесию конденсата с паром.

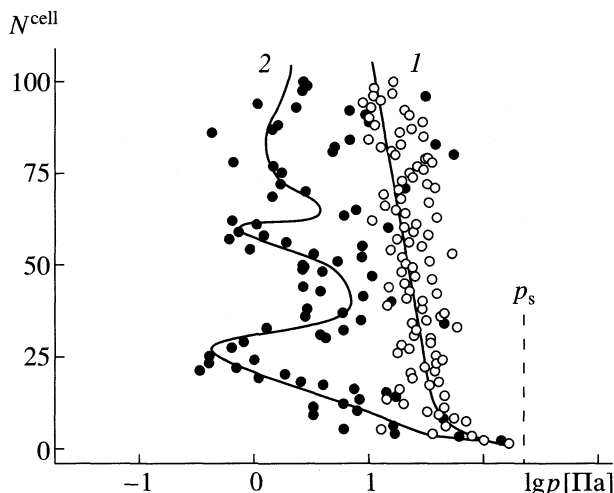


Рис. 5. Равновесное количество молекул воды в ячейке периодичности в зависимости от давления пара над подложкой при температуре 260 К в моделях с различными размерами ячейки. Обозначения см. рис. 2.; p_s – насыщающее давление пара над плоской поверхностью льда при той же температуре.

Наличие максимума подтверждается прямыми расчетами работы образования и объясняется нелинейными по N вкладами в энергию Гиббса системы краев растущих пятен адсорбированного материала. Во втором случае на фоне статистических флуктуаций можно различить осциллирующую зависимость давления над адсорбированными молекулами в зависимости от толщины слоя. Над полностью заполненным мономолекулярным слоем равновесное давление пара минимально, что отвечает состоянию наибольшей устойчивости.

Известно, что с уменьшением размера ячейки периодичности метод Эвальда несколько занижает энергию взаимодействий и, следовательно, химический потенциал молекул конденсата. Погрешность исчезает в пределе бесконечной ячейки. В силу экспоненциальной зависимости давления от химического потенциала (12), давление во второй серии расчетов на рис. 5, по-видимому, занижено, однако этот систематический сдвиг не влияет на правильность общего вывода о послойном механизме нуклеации.

Данные компьютерного моделирования свидетельствуют о послойном характере адсорбции молекул воды на поверхности кристалла йодида серебра. Зародыш конденсированной фазы представляет собой пятно мономолекулярной пленки, образование которого сопряжено с преодолением барьера энергии Гиббса. Максимальная площадь контакта между зародышем и подложкой является ведущим фактором, определяющим развитие процесса. Следует ожидать, что в этих условиях пространственно протяженные кристаллические дефекты типа разломов и трещин окажутся

наиболее эффективными центрами нуклеации на поверхности подложки, обладающей комплементарной по отношению ко льду структурой.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-81002-Бел 2004-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляев В.П., Зацепина Л.П., Зимин Б.И. и др. // Тр. Центральной аэрологической обсерватории. Вып. 175 / Под ред. Б.И. Зимина и Б.Н. Сергеева. М.: Гидрометеиздат, 1991. С. 82.
2. Зацепина Л.П., Зимин Б.И., Серегин Ю.А., Цой О.Б. // Там же. Вып. 177 / Под ред. Б.И. Зимина. М.: Гидрометеиздат, 1992. С. 3.
3. Батиста Л., Беляев В.П., Вальдес М. и др. // Там же. Вып. 177 / Под ред. Б.И. Зимина. М.: Гидрометеиздат, 1992. С. 54.
4. Беляев В.П., Мартинес Д., Петров В.В. и др. // Там же. Вып. 177 / Под ред. Б.И. Зимина. М.: Гидрометеиздат, 1992. С. 62.
5. Туров А.В., Архаров А.В., Коломиец Н.А. и др. // Тр. всесоюзного семинара "Активные воздействия на градовые процессы и перспективы усовершенствования льдообразующих реагентов для практики активных воздействий". Нальчик. 16–21 октября 1989 г. / Под ред. Л.М. Федченко. М.: Гидрометеиздат, 1991. С. 190.
6. Бахсолиани М.Г., Бессонов В.А., Гришин Ю.П. и др. // Там же. Нальчик. 16–21 октября 1989 г. / Под ред. Л.М. Федченко. М.: Гидрометеиздат, 1991. С. 136.
7. Горбунов Б.З., Какуткина Н.А., Куценогий К.Н., Макаров В.И. // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1976. Т. 12. С. 1295.
8. Власов С.А., Довгало Ю.А. // Тр. Главной геофизической обсерватории им. А.И. Воейкова. Вып. 517 / Под ред. Б.М. Воробьева, А.В. Зимченко. Л.: Гидрометеиздат, 1988. С. 124.
9. Баханова Р.А., Куку Е.И., Силаев А.В. и др. // Тр. Всесоюзной конференции "Активные воздействия на гидрометеорологические процессы". Нальчик. 22–25 октября 1991 г., СПб.: Гидрометеиздат, 1995. Т. 2. С. 218.
10. Паришуткина И.П., Чурилова И.Л., Плауде Н.О., Гришина Н.П. // Тр. Центральной аэрологической обсерватории. Вып. 181 / Под ред. Н.О. Плауде. СПб.: Гидрометеиздат, 1996. С. 69.
11. Справочник химика. Л.: Химия, 1971. С. 404.
12. Passarelli R.E., Chessin H., Vonnegut B. // Science. 1973. V. 181. P. 549.
13. Passarelli R.E., Chessin H., Vonnegut B. // J. Appl. Meteorol. 1974. V. 13. P. 946.
14. Stillinger F.H., Rahman A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1545.
15. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. (В печати).
16. Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Мир, 1977.
17. Yeh In-Ch., Berkowitz M.L. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 3155.
18. Шевкунов С.В. // Коллоидн. журн. 1983. Т. 45. С. 1019.
19. Шевкунов С.В., Марциновский А.А., Воронцов-Вельяминов П.Н. // Теплофизика высоких температур. 1988. Т. 26. С. 246.
20. Shevkunov S.V., Martsmovski A.A., Vorontsov-Velyamov P.N. // Molecular Simulation. 1990. V. 5. P. 119.
21. Шевкунов С.В. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. С. 1585.
22. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1808.
23. Шевкунов С.В. // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. С. 248.
24. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 467.
25. Шевкунов С.В. // Хим. физика. 2003. Т. 22. С. 90.
26. Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V. // J. Mol. Struct. (THEONEM) 2003. V. 623. P. 221.
27. Шевкунов С.В. // Докл. РАН. 2003. Т. 388. С. 751.
28. Vegiri A., Schevkunov S.V. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 4175.
29. Shevkunov S.V., Vegiri A. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 2001. V. 574. P. 27.
30. Zeldovich J.B. // J. Exp. Theor. Phys. 1942. V. 12. С. 525.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 536.7:543.544

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ ИДЕАЛЬНОГО КАСКАДА В ОБЩЕЙ ТЕОРИИ РАЗДЕЛЕНИЯ

© 2006 г. В. П. Чижков, В. Н. Бойцов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 15.06.2005 г.

С использованием схемы идеального каскада, состоящего из двух равноценных секций и ряда ступеней равновесного разделения компонентов идеального газового раствора, проведен анализ процесса, осуществляемого в каскаде. Дана термодинамическая оценка полезной работы разделения и минимальной энергии, которую необходимо затратить в обратимом процессе разделения. Результаты термодинамического анализа обобщены и сопоставлены с литературными данными.

Все реальные процессы неравновесны и необратимы [1]. По сравнению с обратимыми идеализированными процессами реальные необратимые процессы менее выгодны с точки зрения энергетических затрат [2]. В общей теории разделения каскады, обладающие оптимальными свойствами, называются идеальными [3, 4]. В настоящей работе, цель которой – обобщение и развитие ранее выполненных термодинамических исследований [4–18], предложена интерпретация полезной работы разделения [7, 9, 10] и минимальной энергии, которую необходимо затратить в обратимом процессе разделения компонентов идеального раствора.

Рассмотрим в качестве простого примера изображенный на рис. 1 каскад [12, 13, 15], состоящий из семи ступеней разделения и двух равноценных секций – концентрирования и извлечения [3, 4]. Процесс непрерывного разделения компонентов А и В смеси в таком каскаде интерпретируется в [12] как бесконечное множество импульсных вводов q_0 молей исходной смеси с концентрацией x_0 . На выходе каскада имеем соответственно две фракции: одна – обогащенная компонентом В (q_p, x_p) и другая – обедненная компонентом В (q_w, x_w).

Произвольная ступень рассматриваемого каскада показана на рис. 2. На ступень поступает q молей смеси с концентрацией x , а выходят две фракции: одна – частично обогащенная компонентом В (q', x') и другая – частично обедненная компонентом В (q'', x''). Относительные концентрации следуют из уравнений

$$X = x/(1 - x), \quad X' = x'/(1 - x'), \quad X'' = x''/(1 - x'').$$

Элементарный эффект разделения характеризуется коэффициентом разделения α и эффективным коэффициентом разделения β . Они определяются из уравнений

$$\alpha = X'/X'', \quad \beta = X'/X.$$

Характеристикой ступени является также степень деления фракций

$$\theta = q'/q, \quad 1 - \theta = q''/q.$$

Связь между основными характеристиками имеет вид:

$$\beta - 1 = \frac{(\alpha - 1)(1 - \theta)}{1 + \theta(\alpha - 1)(1 - x')},$$

где

$$\theta = (x - x'')/(x' - x''), \quad 1 - \theta = (x' - x)/(x' - x'').$$

Для тонкого разделения, т.е. при $\alpha - 1 = \varepsilon \ll 1$ [3], можно написать

$$\beta - 1 \cong (\alpha - 1)(1 - \theta).$$

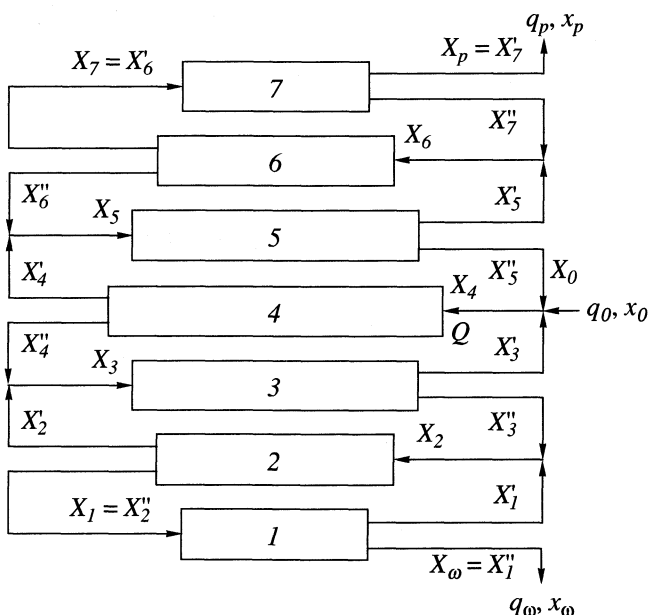


Рис. 1. Каскад слабого разделения; $N_{\text{конц}} = 4, N = 7, \beta = \alpha^{1/2}, Q \cong [(N + 1)/2]q_0$.

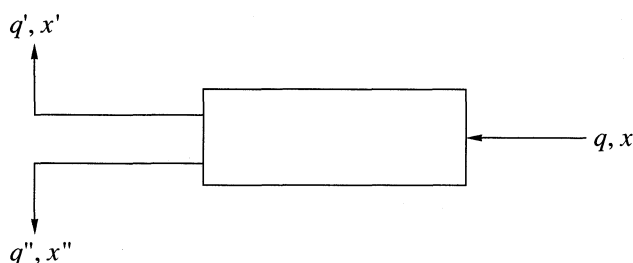


Рис. 2. Ступень каскада.

Основным условием построения идеального каскада, в котором концентрации фракций, составляющих питание ступеней, равны [3, 4], является соотношение

$$\beta = \alpha^{1/2}.$$

Это уравнение справедливо для любой ступени каскада [3, 4].

Модель ступени равновесного разделения смеси идеальных газов подробно описана в [14, 15]. В предложенной модели давление выделенных фракций (P' , P'') и давление поступающей смеси (P) связаны уравнениями

$$P'/2P = \theta, \quad P''/2P = 1 - \theta, \quad P = (P' + P'')/2.$$

При тонком разделении

$$\ln \alpha \cong \alpha - 1, \quad \beta - 1 \cong 0.5(\alpha - 1),$$

$$\theta \cong 1 - \theta \cong 0.5, \quad P' \cong P'' \cong P.$$

Если коэффициент разделения α заметно отличается от единицы [3], то работа, совершаемая в обратимом элементарном акте разделения, с учетом [3, 4] и согласно [11, 14, 15] определяется из уравнений

$$\begin{aligned} W_T &= (RT/4)[q'(2x' - 1)\ln X' + q''(2x'' - 1)\ln X'' - \\ &\quad - q(2x - 1)\ln X] = (RT/4)[q'(2x' - 1)\ln(X'/X) + \\ &\quad + q''(2x'' - 1)\ln(X''/X)] = \\ &= \frac{RT}{4} \left\{ B_0 \left[\frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} + \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{A_2/A_0} \right] + \right. \\ &\quad \left. + A_0 \left[\frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{B_1/B_0} + \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/A_0}{B_2/B_0} \right] \right\} = \\ &= 0.25T\Delta S_{\text{см}, \alpha} / [x(1 - x)] = \\ &= q \frac{RT}{4} \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = -\Delta U, \end{aligned}$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, ΔU – минимальная энергия, которую необходимо затратить на разделение смеси [14], $\Delta S_{\text{см}, \alpha}$ – разность энтропий смешения компонентов поступающего раствора и полученных фрак-

ций [5, 8, 11], A_0 и B_0 – количество молей А и В в смеси, поступающей на ступень; A_1 и B_1 – количества молей разделяемых компонентов в одной фракции, A_2 и B_2 – в другой. Соответственно имеем

$$q = A_0 + B_0, \quad q' = A_1 + B_1, \quad q'' = A_2 + B_2,$$

$$x = B_0/(A_0 + B_0), \quad x' = B_1/(A_1 + B_1),$$

$$x'' = B_2/(A_2 + B_2),$$

$$\Delta S_{\text{см}, \alpha} = (A_0 + B_0)Rx(1 - x) \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Если значение A_0 мало отличается от B_0 ($A_0 \cong B_0$ [12]), тогда $W_T \cong T\Delta S_{\text{см}, \alpha}$.

При тонком разделении [3] имеем

$$\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} \cong 2 \left[\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \right]^2 \cong \frac{(\alpha - 1)^2}{8}.$$

Основному условию построения идеального каскада $\beta = \alpha^{1/2}$ и равенству концентраций фракций, составляющих питание ступеней, отвечают соотношения (см. рис. 1)

$$\begin{aligned} X_p &= X_7' = \beta X_7 = \beta X_6' = \beta^2 X_6 = \beta^2 X_5' = \beta^3 X_5 = \\ &= \beta^3 X_4' = \beta^4 X_4 = \beta^4 X_0 = \beta^4 X_3' = \beta^5 X_3 = \beta^5 X_2' = \\ &= \beta^6 X_2 = \beta^6 X_1' = \alpha \beta^6 X_1'' = \alpha \beta^6 X_\omega. \end{aligned}$$

Отсюда получим

$$\tilde{\beta} = X_p/X_0 = \beta^4, \quad \ln \tilde{\beta} = 4 \ln \beta = \frac{4}{2} \ln \alpha,$$

$$4 = 2 \ln \tilde{\beta} / \ln \alpha,$$

и в общем случае [3]

$$N_{\text{конц}} = 2 \ln \tilde{\beta} / \ln \alpha.$$

Здесь $N_{\text{конц}}$ – число ступеней разделения в концентрирующей части каскада, $\tilde{\beta}$ – эффективный коэффициент разделения каскада. Одновременно

$$\tilde{\alpha} = X_p/X_\omega = \alpha \beta^6,$$

$$\ln \tilde{\alpha} = \ln \alpha + 6 \ln \beta = (1 + 6/2) \ln \alpha = 4 \ln \alpha$$

и в общем случае [3]

$$N = 2 \ln \tilde{\alpha} / \ln \alpha - 1.$$

Здесь N – число ступеней разделения в каскаде и $\tilde{\alpha}$ – коэффициент разделения каскада.

Из равенств

$$X_p = \beta^4 X_0, \quad X_\omega = (\beta^4 / \alpha \beta^6) X_0$$

следует связь

$$X_p = \frac{X_0^2 \beta^4}{X_\omega \alpha \beta^2} = \frac{X_0^2}{X_\omega},$$

где $\beta = \alpha^{1/2}$. Этой связи отвечают соотношения

$$\tilde{\beta} = \tilde{\alpha}^{1/2} = X_p/X_0 = X_0/X_\omega = \alpha^{(N+1)/4},$$

с помощью которых можно оценить чистоту фракций, выделяемых на концевых ступенях каскада в вариантах непрерывного и препаративного разделения исходной смеси [13, 15]. Отметим, что при $X_0 = 1$ имеем $x_\omega = 1 - x_p$.

Из уравнений материального баланса

$$q_0 = q_\omega + q_p,$$

$$q_0 x_0 = q_\omega x_\omega + q_p x_p$$

следуют равенства

$$q_p = q_0(x_0 - x_\omega)/(x_p - x_\omega),$$

$$q_\omega = q_0(x_p - x_0)/(x_p - x_\omega).$$

При $X_0 = 1$ и $x_\omega = 1 - x_p$ найдем $q_p = q_\omega = q_0/2$ (симметричный каскад в [12, 13, 15]).

С учетом [3, 4, 9–11] работа разделения каскада следует из уравнений

$$W_k = q_p(2x_p - 1)\ln X_p + q_\omega(2x_\omega - 1)\ln X_\omega - q_0(2x_0 - 1)\ln X_0 = q_p(2x_p - 1)\ln(X_p/X_0) + q_\omega(2x_\omega - 1)\ln(X_\omega/X_0) =$$

$$= \tilde{B}_0 \left[\frac{\tilde{B}_1}{\tilde{B}_0} \ln \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0} + \frac{\tilde{B}_2}{\tilde{B}_0} \ln \frac{\tilde{B}_2/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_2/\tilde{A}_0} \right] + \tilde{A}_0 \left[\frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_0} \ln \frac{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0} + \frac{\tilde{A}_2}{\tilde{A}_0} \ln \frac{\tilde{A}_2/\tilde{A}_0}{\tilde{B}_2/\tilde{B}_0} \right],$$

где $\tilde{A}_0$ и $\tilde{B}_0$ – количества молей А и В в исходной смеси; $\tilde{A}_1$ и $\tilde{B}_1$ – количества молей разделяемых компонентов в одной фракции, $\tilde{A}_2$ и $\tilde{B}_2$ – в другой фракции. Соответственно имеем равенства

$$q_0 = \tilde{A}_0 + \tilde{B}_0, \quad q_p = \tilde{A}_1 + \tilde{B}_1, \quad q_\omega = \tilde{A}_2 + \tilde{B}_2,$$

$$x_0 = \tilde{B}_0/(\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0), \quad x_p = \tilde{B}_1/(\tilde{A}_1 + \tilde{B}_1),$$

$$x_\omega = \tilde{B}_2/(\tilde{A}_2 + \tilde{B}_2).$$

Коэффициенты $\tilde{\alpha}$ и $\tilde{\beta}$ следуют из уравнений

$$\tilde{\alpha} = \left(\frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0} \right) / \left(\frac{1 - \tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{1 - \tilde{A}_1/\tilde{A}_0} \right) = \frac{\tilde{B}_1/\tilde{A}_1}{\tilde{B}_2/\tilde{A}_2}, \quad \tilde{\beta} = \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}.$$

Отсюда

$$\tilde{B}_1/\tilde{B}_0 = (\tilde{\alpha} - \tilde{\beta})/(\tilde{\alpha} - 1),$$

$$\tilde{B}_2/\tilde{B}_0 = 1 - \tilde{B}_1/\tilde{B}_0 = (\tilde{\beta} - 1)/(\tilde{\alpha} - 1),$$

$$\tilde{A}_1/\tilde{A}_0 = (\tilde{\alpha} - \tilde{\beta})/[\tilde{\beta}(\tilde{\alpha} - 1)],$$

$$\tilde{A}_2/\tilde{A}_0 = 1 - \tilde{A}_1/\tilde{A}_0 = \tilde{\alpha}(\tilde{\beta} - 1)/[\tilde{\beta}(\tilde{\alpha} - 1)],$$

$$\tilde{\theta} = \frac{q_p}{q_0} = \frac{\tilde{A}_1 + \tilde{B}_1}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0} = \frac{1}{\tilde{\beta}} \frac{\tilde{A}_0 + \tilde{\beta}\tilde{B}_0\tilde{\alpha} - \tilde{\beta}}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0\tilde{\alpha} - 1},$$

$$1 - \tilde{\theta} = \frac{q_\omega}{q_0} = \frac{\tilde{A}_2 + \tilde{B}_2}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0} = \frac{1}{\tilde{\beta}} \frac{\tilde{\beta}\tilde{B}_0 + \tilde{\alpha}\tilde{A}_0\tilde{\beta} - 1}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0\tilde{\alpha} - 1}.$$

При $\tilde{\beta} = \tilde{\alpha}^{1/2}$ имеем

$$\tilde{B}_1/\tilde{B}_0 = \tilde{A}_2/\tilde{A}_0 = \tilde{\alpha}^{1/2}/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1),$$

$$\tilde{B}_2/\tilde{B}_0 = \tilde{A}_1/\tilde{A}_0 = 1/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1),$$

$$\tilde{\theta} = \frac{\tilde{A}_0 + \tilde{\alpha}^{1/2}\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0} \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1},$$

$$1 - \tilde{\theta} = \frac{\tilde{A}_0\tilde{\alpha}^{1/2} + \tilde{B}_0}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0} \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1}.$$

Если $\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0$, тогда $q_p = q_\omega = q_0/2$. При $\tilde{A}_0 \gg \tilde{B}_0$ получим $q_p = q_0/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1)$ и $q_\omega = q_0\tilde{\alpha}^{1/2}/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1)$. При $\tilde{A}_0 \ll \tilde{B}_0$ найдем $q_p = q_0\tilde{\alpha}^{1/2}/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1)$ и $q_\omega = q_0/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1)$.

С учетом приведенных соотношений получим

$$W_k = q_0 \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2},$$

а для каскада слабого разделения [15] при $\epsilon \ll 1$ имеем согласно [12, 13, 15] уравнения

$$\frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} = \frac{N + 1}{2} \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1},$$

$$W_k = q_0 \left(\frac{N + 1}{2} \right)^2 \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2},$$

где $[(N + 1)/2]^2 = \phi$ – число элементов (ячеек) в каскаде слабого разделения [12, 15]. Применяя термодинамические методы оценки работы разделения [4, 14, 15] и заменяя в уравнении для W_T коэффициент α на $\tilde{\alpha}$, найдем следующее выражение для совершаемой в обратимом процессе работы:

$$W_{T,k} = \Delta \tilde{G} = q_0 \frac{RT}{4} \left(\frac{N + 1}{2} \right)^2 \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= -\Delta \tilde{U} = q_0 \frac{RT}{4} \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2}.$$

Из приведенных соотношений следует, что минимальная энергия $\Delta \tilde{U}$, которую необходимо затратить для разделения идеального раствора, равна приращению энергии Гиббса $\Delta \tilde{G}$ в результате этого разделения [2, 14].

По данным [5, 6, 8], термодинамический эффект разделения заключается в изменении энтропии смешения компонентов разделяемой смеси. Разность энтропий смешения компонентов исходной смеси и выделенных фракций следует, согласно [11], из уравнения

$$\Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}} = R \left\{ \tilde{B}_0 \left[\frac{\tilde{B}_1}{\tilde{B}_0} \ln \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{\theta}} + \frac{\tilde{B}_2}{\tilde{B}_0} \ln \frac{\tilde{B}_2/\tilde{B}_0}{1-\tilde{\theta}} \right] + \tilde{A}_0 \left[\frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_0} \ln \frac{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}{\tilde{\theta}} + \frac{\tilde{A}_2}{\tilde{A}_0} \ln \frac{\tilde{A}_2/\tilde{A}_0}{1-\tilde{\theta}} \right] \right\}.$$

Это уравнение справедливо для любой совершенной системы. К системам такого рода относятся газовые, жидкие и твердые растворы, близкие к идеальным, а также смеси изотопов во всех фазовых состояниях [4, 19]. Попытаемся установить связь между $\Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}}$ и $W_{T, \kappa}$.

При концентрировании микропримесей или при глубокой очистке веществ возможны варианты [8, 11, 20], когда $\tilde{B}_0 \gg \tilde{A}_0$ или $\tilde{A}_0 \gg \tilde{B}_0$. Полагая $\tilde{B}_0 \gg \tilde{A}_0$, получим

$$\tilde{\theta} = \tilde{\alpha}^{1/2}/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1), \quad 1 - \tilde{\theta} = 1/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1).$$

Следовательно,

$$\Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}} = R \tilde{A}_0 \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2}$$

и

$$W_{T, \kappa} = \tilde{B}_0 \frac{RT \tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{4 \tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} = \frac{\tilde{B}_0 T \Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}}}{4}.$$

При $\tilde{A}_0 \gg \tilde{B}_0$ будем иметь

$$\tilde{\theta} = 1/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1), \quad 1 - \tilde{\theta} = \tilde{\alpha}^{1/2}/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1).$$

$$\Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}} = R \tilde{B}_0 \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2}$$

и

$$W_{T, \kappa} = \tilde{A}_0 \frac{RT \tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{4 \tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} = \frac{\tilde{A}_0 T \Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}}}{4}.$$

Для слабого разделения и $\tilde{A}_0 \cong \tilde{B}_0$ найдем

$$\begin{aligned} \ln \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{\theta}} &= \ln \frac{\tilde{A}_0 \tilde{\alpha}^{1/2} + \tilde{B}_0 \tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0 \tilde{\alpha}^{1/2}} \cong \\ &\cong \frac{\tilde{A}_0 \tilde{\alpha}^{1/2} + \tilde{B}_0 \tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0 \tilde{\alpha}^{1/2}} - 1 = \frac{\tilde{A}_0 (\tilde{\alpha}^{1/2} - 1)}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0 \tilde{\alpha}^{1/2}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{\tilde{B}_2/\tilde{B}_0}{1-\tilde{\theta}} &= -\ln \frac{\tilde{A}_0 \tilde{\alpha}^{1/2} + \tilde{B}_0}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0} \cong \\ &\cong -\left(\frac{\tilde{A}_0 \tilde{\alpha}^{1/2} + \tilde{B}_0}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0} - 1 \right) = -\frac{\tilde{A}_0 (\tilde{\alpha}^{1/2} - 1)}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0}, \\ \ln \frac{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}{\tilde{\theta}} &\cong -\frac{\tilde{B}_0 (\tilde{\alpha}^{1/2} - 1)}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0}, \quad \ln \frac{\tilde{A}_2/\tilde{A}_0}{1-\tilde{\theta}} \cong \frac{\tilde{B}_0 (\tilde{\alpha}^{1/2} - 1)}{\tilde{A}_0 \tilde{\alpha}^{1/2} + \tilde{B}_0}, \end{aligned}$$

и

$$W_{T, \kappa} \cong T \Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}}.$$

В общем виде

$$\Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}} = R q_0 x_0 (1 - x_0) \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2}.$$

Отсюда, принимая во внимание равенство $\Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}}/q_0 = \Delta S$ [4] и уравнения для $W_{T, \kappa}$, будем иметь

$$W_{T, \kappa} = 0.25 q_0 T \Delta S / [x_0 (1 - x_0)].$$

Это уравнение отличается от формулы Пайерлса и Фукса, приведенной в [4], множителем $RT/4$. Таким образом, зная ΔS можно определить $W_{T, \kappa}$ и $\Delta \tilde{U}$ для любой совершенной системы при слабом разделении исходной смеси (например, при разделении некоторых изотопов в каскаде слабого разделения, профиль которого более похож на мавзолей, чем на Эйфелеву башню [4]).

В заключение отметим, что при значениях $\tilde{\alpha} \gg 1$ работа смешения, оцениваемая с помощью модели обратимого разделения смеси одинаковых количеств идеальных газов ($\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0$) [14], определяется из уравнений

$$\begin{aligned} W_T &= T \Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}} = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) RT \times \\ &\times \left[\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \frac{2\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} + \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \right] \end{aligned}$$

и значительно отличается от работы разделения симметричного каскада [15]

$$W_{T, \kappa} = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) \frac{RT \tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{4 \tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2},$$

состоящего из ряда ступеней равновесного разделения. Различие между W_T и $W_{T, \kappa}$, с которыми стали бы соотношения в общей теории разделения, сформулировано в [10] как конечность термодинамически оцениваемой работы смешения и бесконечность работы разделения [3, 4, 10, 21–23]. Для слабого разделения $W_{T, \kappa} = W_T$. Если процесс разделения обратим [4, 13], тогда $W_{T, \kappa} = -\Delta \tilde{U}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хейвуд Р. Термодинамика равновесных процессов. М.: Мир, 1983. 491 с.
2. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 225.
3. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колл-нах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.
4. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. чл.-корр. РАН В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
5. Joy E.F., Payne J.H. // *Industr. Eng. Chem.* 1955. V. 47. № 10. P. 2157.
6. Давтян О.К. // *Журн. физ. химии.* 1957. Т. 31. № 2. С. 283.
7. Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.П. // *Разделение и анализ углеводородных газов.* М.: Изд-во АН СССР. 1963. С. 114.
8. Бреслер С.Е. Радиоактивные элементы. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1967. С. 128–135.
9. Вигдорович В.Н., Вольпян А.Е., Нисельсон Л.А. // *Матер. Всесоюз. совещ. по методам получения особо чистых веществ.* М.: НИИТЭХИМ, 1967. С. 40.
10. Нисельсон Л.А., Вигдорович В.Н. // Там же. С. 48.
11. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Шехтман Г.И. и др. // *Журн. физ. химии.* 1984. Т. 58. № 8. С. 1904.
12. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. // Там же. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
13. Чижков В.П., Игнатьев А.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 304.
14. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2004. Т. 78. № 7. С. 1301.
15. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2004. Т. 78. № 10. С. 1874.
16. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2004. Т. 78. № 11. С. 2086.
17. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. С. 724.
18. Эверет Д. Введение в химическую термодинамику. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 46.
19. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. М.: Изд. УРСС, 2003. С. 28–53.
20. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Б. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. С. 225.
21. Голуб А.Е., Ефремов А.А., Аронов А.Р. // *Теор. основы хим. технологии.* 1980. Т. 14. С. 297.
22. Аллахвердов Г.Р. // *Высокочистые вещества.* 1989. № 2. С. 71.
23. Лазукин В.Ф., Балабанов В.В. // Там же. 1989. № 4. С. 246.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕЕМТЕРА ДЛЯ СИЛИКАГЕЛЬНЫХ МОНОЛИТНЫХ КОЛОНОК В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2006 г. А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 20.06.2005 г.

Хроматографические свойства монолитных капиллярных колонок на основе силикагеля в газовой хроматографии проанализированы с использованием четырех различных вариантов известного уравнения Ван-Деемтера. Соответствующие экспериментальные кривые измерены для смеси легких углеводородов с газом-носителем (гелием) в изотермическом режиме при 60°C. Несмотря на значительное различие в механизмах уширения пиков, рассматриваемое различными моделями, параметры выражения Ван-Деемтера найдены очень близкими в трех из четырех моделей. Во всех этих моделях получены отрицательные значения параметра A . Имеющие физический смысл значения параметров уравнения Ван-Деемтера получены только для модели Гиддингса, учитывающей влияние перепада давления в колонке на уширение пиков, которая однако, приводит к сильно завышенной оценке вклада диффузионного размывания пика в подвижной фазе (параметр B). Сделан вывод, что ни одна из использованных моделей не дает адекватного описания хроматографических свойств монолитных капиллярных колонок в газовой хроматографии.

Общепринятой характеристикой разделяющей способности хроматографической колонки является зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, (ВЭТТ) от средней линейной скорости подвижной фазы $\bar{u}$, впервые предложенная Ван-Деемтером [1]:

$$H = A + B/\bar{u} + C\bar{u}, \quad (1)$$

где A , B и C – константы. Выражение (1), полученное вначале чисто экспериментальным путем, впоследствии было обосновано теоретически как для заполненных [2, 3], так и для полых хроматографических колонок [4]. Параметр A обуславливает уширение хроматографической зоны, возникающее за счет неоднородности упаковки колонки и связанное с этим различие в пути, проходимым молекулами сорбата по колонке. Параметр B учитывает вклад в уширение хроматографической зоны от диффузии сорбата в подвижной фазе, а параметр C – от сопротивления массопередаче между подвижной и стационарной фазами. Обычно его считают состоящим из двух частей, одну из них относят к сопротивлению массопередаче между подвижной фазой и поверхностью стационарной фазы (C_M), а вторую – к сопротивлению массопереносу внутри стационарной фазы (C_S). В теории хроматографии для параметров A , B и C получены следующие выражения [2]:

$$A = 2\lambda d_p, \quad (2)$$

$$B = 2\gamma D_M, \quad (3)$$

$$C = C_M + C_S, \quad (4)$$

$$C_M = \omega d_p^2 / D_M, \quad (5)$$

$$C_S = qk d_f^2 / (k + 1)^2 D_S, \quad (6)$$

где ω , γ , λ и q – константы, d_p – размер частиц сорбента, D_M и D_S – коэффициенты диффузии сорбата в подвижной и стационарных фазах соответственно, k – фактор удерживания и d_f – толщина слоя (пленки) неподвижной фазы.

Согласно теории хроматографии, минимальная ВЭТТ ($H_{\min}$), достижимая в оптимальных для данной колонки условиях разделения, равна параметру A , поэтому константу λ в выражении (2) часто обозначают как фактор упаковки колонки. Для хорошо упакованных колонок значение константы λ находится между 1 и 2, а для плохо упакованных колонок ее величина может быть значительно больше. Как следует из выражения (2), всегда $A > 0$.

В [5] мы отметили, что традиционный анализ зависимости Ван-Деемтера для монолитных колонок в газовой хроматографии неожиданно приводит к отрицательному значению параметра A . Аналогичное наблюдение было сделано для монолитных колонок в жидкостной хроматографии [6]. Однако, используя вместо классической модели Ван-Деемтера ее модификацию, предложенную Гиддингсом [3, 7], в которой A зависит еще и

от радиальной диффузии сорбата в подвижной фазе:

$$H = (1/A + 1/E\bar{u})^{-1} + B/\bar{u} + C\bar{u}, \quad (7)$$

где A , B и C имеют смысл, представленный в выражениях (2)–(4), $E = \zeta d_p^2/D_M$ – параметр учитывающий радиальную диффузию (ζ – константа), авторы [6] получили нормальные значения параметра A и сделали вывод, что размер d_p (в случае упакованных колонок соответствующий размеру частиц сорбента), для монолитных колонок соответствует размеру транспортных каналов в структуре монолита. Гритти и др. [8], используя ту же модель Гиддингса [3, 9], исследовали монолитные колонки на основе модифицированного силикагеля, производимые фирмой “Мерк” (Германия). Они также нашли положительные значения параметра A , но пришли к выводу, что величина d_p лучше отвечает сумме средней длины транспортного канала и среднего размера частиц полимера (обычно обозначаемой как размер скелетона), формирующих структуру монолита. Эту величину авторы обозначили как размер домена для монолита.

В газовой хроматографии монолитные колонки остаются практически неизученными. Ранее [5] мы сообщили, что монолитные колонки обладают очень высокой пористостью в газовой хроматографии, и величина свободного объема достигает 90–95% от общего объема колонки. Эти значения пористости оказываются даже выше (на 10–15%), определяемых в жидкостной хроматографии [9]. Различие было объяснено меньшим размером молекул сорбатов, используемых в газовой хроматографии, которым доступны мельчайшие поры в структуре монолита. В то же время, несмотря на высокую пористость, давление, необходимое для создания оптимального потока подвижной фазы в газовой хроматографии при использовании монолитных колонок, оказывается заметно более высоким, чем обычно используемое в рутинной газовой хроматографии [5]. Использование повышенного давления может оказывать заметное влияние на хроматографические параметры колонок. Так, например, выше уже отмечалось, что стандартный анализ зависимости Ван-Деемтера для монолитных колонок в газовой хроматографии приводит к отрицательным значениям A , не имеющим физического смысла. Цель данной работы – исследование применимости различных вариантов модели Ван-Деемтера к монолитным капиллярным колонкам в условиях газовой хроматографии, позволяющих получить приемлемое с физико-химической точки зрения описание их свойств. Различные варианты модели Ван-Деемтера акцентируют внимание на различных типах процессов, вносящих вклад в уширение хроматографической зоны, и их использо-

Таблица 1. Характеристики использованных монолитных капиллярных колонок

Колонка	d , мкм	L , см	$B_0 \times 10^{-9}$, см ²	$H_{\min}$, мм	P , атм	$\bar{u}_{\text{опт}}$, мм/с
2-а	200	50.0	2.1	~0.16	~80	~50
3-а	250	50.0	2.4	~0.17	~60	~50
4-а	200	115.0	7.5	~0.35	~65	~65

Обозначения: d и L – диаметр и длина колонки соответственно, B_0 (проницаемость) и $H_{\min}$ – минимальные значения, на кривой Ван-Деемтера (сорбат – изобутан, газ-носитель – гелий, 60°C, ПИД); P – давление, необходимое для создания оптимального потока газ-носителя, $\bar{u}_{\text{опт}}$ – оптимальная средняя скорость газа-носителя.

вание может дать ответ, какой из этих процессов в случае монолитных колонок имеет приоритетное значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монолитные капиллярные колонки на основе силикагеля, любезно предоставленные проф. Н. Танака, получали по методике, описанной в [10]. Данные о структуре капиллярных колонок и их свойствах представлены в табл. 1.

Все газохроматографические измерения выполняли на газовом хроматографе ЛХМ-8, модернизированном для работы при повышенном давлении, как это описано в [9]. Измерения проводили с использованием гелия в качестве газ-носителя при постоянной температуре (60°C). В качестве модельной смеси разделяемых соединений использовали смесь легких углеводородов: метан, этан, пропан, n -бутан и изобутан. Смесь полностью, до базовой линии, разделялась на всех исследуемых колонках, что позволяло находить характеристики удерживания сорбатов с точностью не ниже 2%. Обработку полученных данных проводили на персональном компьютере с использованием программного обеспечения Origin (версия 7).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из выражений (2)–(6), параметры B и C в уравнении Ван-Деемтера зависят от значения коэффициентов диффузии сорбата в подвижной (D_M) и неподвижной (D_S) фазах. В жидкостной хроматографии эти величины могут рассматриваться практически неизменными в ходе эксперимента (при условии постоянной температуры), и, следовательно, параметры B и C являются также константами. В газовой хроматографии, использующей сжимаемую подвижную фазу, коэффициент диффузии сорбата в газовой подвижной фазе изменяется обратно пропорционально приложенному давлению и, следовательно, не может

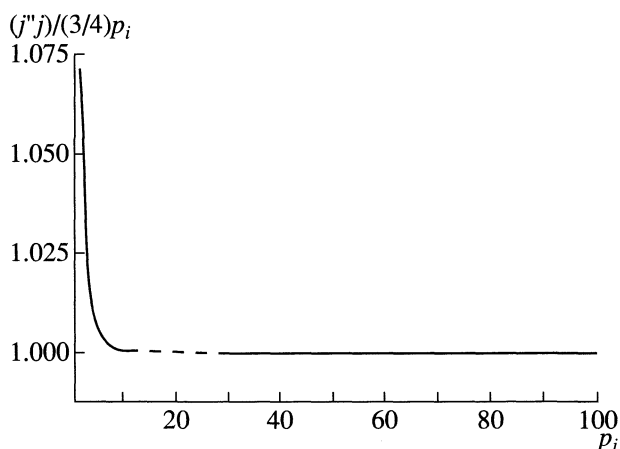


Рис. 1. Зависимость соотношения $(j''/j)/(3p_i/4)$ от давления p_i на входе в колонку.

считаться постоянным, даже в пределах одной колонки, а не только при разных условиях эксперимента.

Однако в большинстве рутинных газохроматографических экспериментов этой зависимостью параметров B и C от давления пренебрегают, считая, что перепад давления в газовой хроматографии достаточно мал, чтобы вызвать заметные отклонения в значениях параметров. Это приближение можно считать справедливым, если перепад давления на колонке не превышает 1 атм, но оно перестает работать при более высоких давлениях. Так, например, рассчитанный по известному уравнению Фюллера–Шлеттера–Гиддингса [2] коэффициент диффузии бутана в гелии меняется от $0.403 \text{ см}^2/\text{с}$ при давлении 1 атм до $0.080 \text{ см}^2/\text{с}$ при 5 атм и до $0.0040 \text{ см}^2/\text{с}$ при 100 атм. Такие изменения коэффициентов диффузии могут оказывать существенное влияние на величины параметров уравнения Ван-Деемтера. Модификация уравнения Ван-Деемтера, учитывающая изменение давления газа-носителя по длине колонки, была предложена Гиддингсом и др. [2, 11]:

$$H = Aj'' + Bj''/u_0 + C_M j'' u_0 + C_S j u_0, \quad (8)$$

где j'' – коэффициент сжимаемости Гиддингса

$$j'' = 9(P^4 - 1)(P^2 - 1)/8(P^3 - 1)^2, \quad (9)$$

j – коэффициент сжимаемости Джеймса и Мартина

$$j = 3(P^2 - 1)/2(P^3 - 1), \quad (10)$$

$P = p_i/p_0$ – относительное давление на колонке, p_i и p_0 – давление на входе и выходе из колонки, u_0 – скорость газа носителя на выходе из колонки.

В уравнении (8) параметры A , B и C имеют значения, представленные выражениями (2)–(6), но при расчетах используется коэффициент диффузии сорбата D_{M0} при давлении газа на выходе из колонки (обычно это атмосферное давление ~ 1 атм).

Учитывая, что средняя линейная скорость газа-носителя в колонке связана с линейной скоростью на выходе из колонки известным соотношением $\bar{u} = ju_0$, уравнение (8) можно преобразовать к следующему виду:

$$H = Aj'' + Bj''j/\bar{u} + C_M j'' \bar{u}/j + C_S \bar{u}. \quad (11)$$

Выражение (11) дает зависимость ВЭТТ от средней скорости потока газа-носителя и давления в колонке и является довольно громоздким, если принять во внимание значения коэффициентов j и j'' (уравнения (9) и (10)). Однако его можно значительно упростить, если учесть, что с ростом перепада давления на колонке (т.е. $p_i \gg p_0$) вычитаемым в скобках в выражениях (9) и (10) можно пренебречь. Это позволяет получить два предельных соотношения (давления p_0 , как везде в этой работе, принимается равным 1 атм):

$$\lim j j'' = 27/16 p_i, \quad (12)$$

$$\lim (j''/j) = 3p_i/4. \quad (13)$$

На рис. 1 показана зависимость соотношения $(j''/j)/(3p_i/4)$ от p_i . Уже при $p_i > 5$ атм оно отличается от 1 менее, чем на 0.6%. Аналогичная ситуация наблюдается и для приближения, представленного уравнением (12). Таким образом, для $p_i \geq 10$ атм выражение (11) с точностью лучше, чем 0.5%, можно записать в виде:

$$H = (9/8)A + (27/16)B(1/p_i \bar{u}) + (3/4)C_M p_i \bar{u} + C_S \bar{u}. \quad (14)$$

Выражение (14) представляет ВЭТТ как функцию средней линейной скорости потока подвижной фазы $\bar{u}$ и входного давления на колонке p_i . Как известно, эти две величины связаны друг с другом соотношением Дарси, которое для сжимаемой подвижной фазы дается формулой [2]:

$$(p_i - p_0)j' = L\eta \bar{u}/B_0, \quad (15)$$

где j' – коэффициент сжимаемости Халаша

$$j' = (3/4)(P^2 - 1)(P + 1)/(P^3 - 1), \quad (16)$$

L – длина колонки, η – вязкость подвижной фазы, B_0 – константа, обозначаемая как проницаемость колонки.

Поскольку вязкость идеальных газов от давления не зависит, а выражение в левой части уравнения (15) при $p_i \rightarrow \infty$ имеет своим пределом $3p_i/4$, то для данной колонки при постоянной температуре и в условиях, пока газ-носитель сохраняет идеальные свойства, выражение (15) можно записать в виде (как обычно, принимаем $p_0 = 1$ атм):

$$p_i = 4L\eta \bar{u}/3B_0 = K\bar{u}. \quad (17)$$

Таким образом, при достаточно высоких p_i должна наблюдаться линейная зависимость между входным давлением на колонке и средней линейной скоростью газа-носителя. Проверка выражения (17) показана на рис. 2, где для колонки

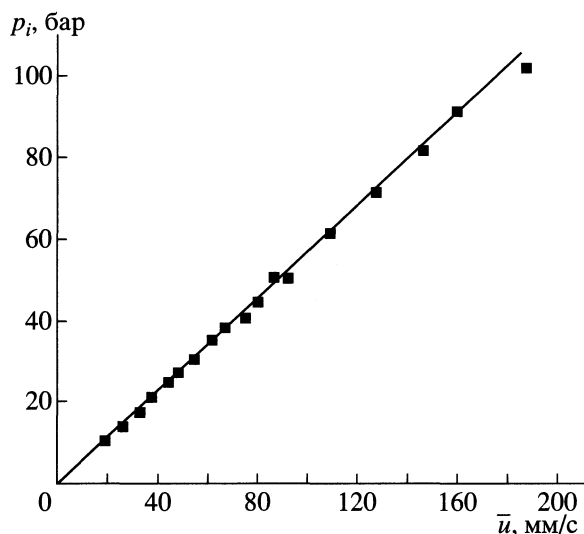


Рис. 2. Зависимость между средней линейной скоростью газа-носителя и давлением на входе в колонку. Колонка 4а (115 см × 200 мкм), заполнена монолитом на основе силикагеля, газ-носитель – гелий, 60°C, средняя скорость рассчитана по времени удерживания метана.

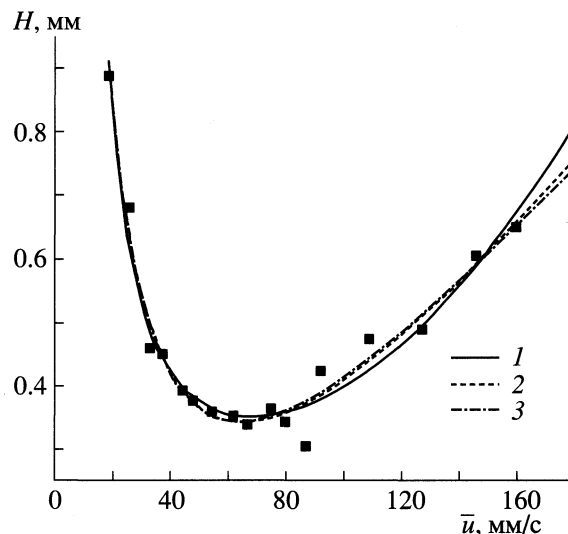


Рис. 3. Зависимость Ван-Деемтера [1] для колонки 4а: 1 – вариант Гиддинга I [3, 9], 2 – вариант Нокса [11], 3 – классический вариант и вариант Гиддинга II [10]. Сорбат – изобутан, газ-носитель – гелий, 60°C, ПИД.

4а представлена корреляция средней скорости газа-носителя с давлением p_i на входе в колонку. С очень хорошей точностью зависимость описывается прямой, проходящей через начало координат с коэффициентом наклона 5.57 с атм/см, т.е. $p_i = 5.57 \bar{u}$ (фактор корреляции 0.997). Аналогичные корреляции наблюдались и для других монолитных колонок из табл. 1. Значения найденных коэффициентов линейной зависимости и рассчитанные из них величины проницаемости колонок приведены в табл. 2. Полученные величины B_0 хорошо согласуются с найденными по уравнению (15) [5] для тех же колонок без каких-либо допущений и приведенными в табл. 1.

Используя уравнение (17), выражение (14) можно упростить еще, что позволит представить зависимость Ван-Деемтера в ее традиционной форме, т.е. H как функцию $\bar{u}$:

$$H = (9/8)A + (27/16)B(1/K\bar{u}^2) + (3/4)C_M K\bar{u}^2 + C_S \bar{u}. \quad (18)$$

Выражение (18) отличается от классического выражения (1) наличием степенных зависимостей при коэффициентах B и C_M , что свидетельствует о большем вкладе этих членов в суммарное уширение хроматографической зоны. На рис. 3 для колонки 4а показана аппроксимация экспериментальных точек классическим уравнением Ван-Деемтера (1) и выражением (18). Там же представлена аппроксимация экспериментальных точек еще двумя часто используемыми в хроматографии модификациями выражения Ван-Деемтера. Одно из них, уже отмеченное выше (уравнение

(7)), принадлежит Гиддингу [11]. Оно учитывает взаимосвязь процессов диффузионного уширения хроматографической зоны, вызванного неоднородностью упаковки слоя сорбента в колонке в продольном и радиальном направлениях. Другое выражение, предложенное Ноксом [12], рассматривает медленную диффузию в подвижной фазе как основной вклад в размывание хроматографической зоны и исключает из рассмотрения параметры, не зависящие от скорости потока подвижной фазы:

$$H = A\bar{u}^{0.33} + B/\bar{u} + C\bar{u}. \quad (19)$$

Как видно из рис. 3, несмотря на значительные различия в механизмах уширения хроматографической зоны, рассматриваемых различными моделями, между кривыми, описывающими экспериментальные данные, наблюдается лишь минимальное различие. В то же время корреляция с экспериментальными данными для всех колонок и всех моделей была выше 0.95, и соответственно выбор между моделями можно сделать только на основании физического смысла находимых параметров.

Значения параметров A , B , C и E , найденные при аппроксимации экспериментальных данных приведены в табл. 2. Прежде всего обращает на себя внимание чрезвычайно высокое значение параметра E , которое настолько велико, что соответствующий член в уравнении (7) близок к нулю, и им можно просто пренебречь. Аналогичную ситуацию наблюдали Гритти и др. [8] для монолитных колонок в жидкостной хроматографии. Таким образом, радиальная диффузия не вносит

Таблица 2. Параметры уравнения Ван-Деемтера для различных моделей

Модель	A, мм	B, мм ² /с	$C \times 10^3$, с	$C_S \times 10^3$, с	$E \times 10^{44}$, мм ² /с	R^2
Колонка 2-а, $K = 7.0$ (0.2) с атм/см, $B_0 = 1.98 \times 10^9$ см ² , n -C ₄						
Ван-Деемтера	–0.3(1)	15(2)	5.1(1)	–		0.957
Нокса	–0.09(3)	13(2)	7.0(2)	–		0.956
Гиддингса I	0.2(2)	626(50)	0.032(6)	–0.7(6)		0.965
Гиддингса II	–0.3(2)	14(3)	5.0(2)	–	–15	0.957
<i>i</i> -C ₄						
Ван-Деемтера	–0.37(3)	13.4(6)	5.4(4)	–		0.995
Нокса	–0.12(1)	11.5(4)	7.4(5)	–		0.995
Гиддингса I	0.15(6)	477(15)	0.0053(2)	–3.0(2)		0.996
Гиддингса II	–0.37(4)	13.3(8)	5.3(4)	–	–0.38	0.995
Колонка 3-а, $K = 5.7$ (0.1) с атм/см, $B_0 = 2.43 \times 10^9$ см ² , n -C ₄						
Ван-Деемтера	–0.46(2)	18.0(5)	6.8(2)	–		0.997
Нокса	–0.14(1)	15.4(5)	8.9(3)	–		0.995
Гиддингса I	0.06(4)	672(13)	0.0026(6)	6.0(1)		0.997
Гиддингса II	–0.46(4)	17.9(8)	6.7(4)		–4.9	0.997
<i>i</i> -C ₄						
Ван-Деемтера	–0.6(1)	17(2)	9.0(1)			0.942
Нокса	–0.18(3)	13(2)	11.0(2)			0.934
Гиддингса I	0.3(2)	847(20)	–0.003(3)	9.0(5)		0.958
Гиддингса II	–0.6(1)	17(3)	9.0(1)		6.7	0.943
Колонка 4-а, $K = 5.57$ (0.06) с атм/см, $B_0 = 5.72 \times 10^9$ см ² , n -C ₄						
Ван-Деемтера	–0.04(6)	27(2)	7.0(4)			0.964
Нокса	–0.01(1)	27(1)	7.1(6)			0.966
Гиддингса I	0.7(1)	975(20)	0.027(9)	–0.6(6)		0.957
Гиддингса II	–0.04(6)	27(2)	7.0(4)		6	0.965
<i>i</i> -C ₄						
Ван-Деемтера	–0.34(4)	21(1)	5.3(3)			0.951
Нокса	–0.09(6)	20(1)	6.6(5)			0.951
Гиддингса I	0.3(1)	729(30)	0.0040(8)	–2.3(1)		0.936
Гиддингса II	–0.33(5)	21(1)	5.3(3)		–10	0.951

Примечание. Классическая модель Ван-Деемтера, выражение (1); модель Нокса, выражение (19); модель Гиддингса I, выражение (18); модель Гиддингса II, выражение (7).

В модели Гиддингса I $C = C_M$; R – корреляционный фактор в нелинейной аппроксимации; в скобках – стандартные отклонения в последнем знаке.

заметного вклада в уширение хроматографической зоны, и ее можно не учитывать. В этих условиях выражение (7) сводится к классическому выражению Ван-Деемтера, что видно также из значений параметров A, B и C, которые практически совпадают для обеих моделей. В обеих моделях коэффициент A принимает отрицательные значения, что не имеет физического смысла. Кроме того, коэффициенты диффузии бутана в гелии, которые можно рассчитать из значения параметра B по формуле (3) ($\gamma \sim 0.7$ в газовой хроматографии), находятся в пределах 0.095–0.193 см²/с, что заметно ниже, чем значение 0.403 см²/с (1 атм,

60°С), находимое по формуле Фюллера–Шеттлера–Гиддингса [2].

Модель Нокса дает значения параметров B и C, сопоставимые с таковыми из классической модели Ван-Деемтера, и соответственно также низкие значения коэффициентов диффузии. Значения параметра A несколько ниже, чем определяемые по классическому выражению Ван-Деемтера, но они все равно остаются отрицательными. Таким образом, использование этой модели также не дает особых преимуществ в сравнении с классической моделью.

Положительные значения параметра A были получены при использовании выражения Гиддингса, учитывающего влияние давления на параметры в выражении Ван-Деемтера (модель Гиддингса I). Однако в отличие от результатов, полученных в жидкостной хроматографии [8], найденная величина A никак не коррелирует с размером доменов или каналов в структуре монолита. Более того, как видно из табл. 2, во многих случаях эти величины превосходят даже диаметр капилляра, в котором монолит был получен. Отсутствие корреляции вполне объяснимо: согласно теории, параметр A соответствует величине $H_{\min}$, достижимой для данной колонки в данной хроматографической системе. Следовательно, он отражает вклад в уширение хроматографической зоны не только структуры колонки, но и других внешних факторов. Можно предположить, что этот вклад в использованной нами газохроматографической системе был заметно выше, чем в использованных в жидкостной хроматографии, и это привело к потере корреляции между величиной параметра A и структурой монолита. В то же время следует отметить, что коэффициенты диффузии сорбата, рассчитанные из величин параметра B для модели Гиддингса I, более чем на порядок превосходят полученные по уравнению Фюллера–Шеттлера–Гиддингса [2]. Такое расхождение трудно объяснить вкладом внешних факторов, скорее всего, оно связано с неадекватным описанием моделью экспериментальных данных. Об этом же свидетельствуют чрезвычайно низкие значения

параметра C_M и отрицательные величины параметра C_S , найденные для указанной модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32119).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *van Deemter J.J., Zuiderweg F.C., Klinkenberg A.* // Chem. Eng. Sci. 1956. V. 5. P. 271.
2. *Ettre L., Hinshaw J.* Basic Relationships of Gas Chromatography. Cleveland: Advanstar, 1993.
3. *Giddings J.C.*, Unified Separation Science. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1991.
4. *Golay M.J.* // Gas Chromatography (Amsterdam Symposium 1958) / Ed. by D. Desty. L.: Butterworths, 1958. P. 1.
5. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 543.
6. *Ishizuka N., Minakuchi H., Nakanishi K. et al.* // J. High Resolut. Chromatogr. 1998. V. 21. P. 477.
7. *Giddings J.C.* Dynamics of Chromatography, I. Principles and Theory. N.Y.: Marcel Dekker, 1965.
8. *Gritti F., Piatkovski W., Guiochon G.* // J. Chromatogr. A. 2003. V. 983. P. 51.
9. *Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Курганов А.А.* // Журн. физ. химии. В печати.
10. *Nakanishi K., Soga N.* // J. Non-Cryst. Solid. 1992. V. 139. P. 14.
11. *Giddings J. C., Seager S.L., Stucki L.R., Stewart G.H.* // Anal. Chem. 1969. V. 32. P. 867.
12. *Knox J.H.* // J. Chromatogr. A. 1999. V. 813. P. 3.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ЭЛЮЕНТЫ ДЛЯ ХРОМАТОФОКУСИРОВАНИЯ В СЛАБОУСНОВНЫХ АНИОНООБМЕННЫХ КОЛОНКАХ

© 2006 г. А. В. Иванов, С. С. Кубышев

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

E-mail: sandro@analyt.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 22.06.2005 г.

Нисходящие градиенты рН внутри анионообменных колонок, заполненных Силохромом С-120 с привитыми группами этилендиамина и диэтилентриамин, впервые получены с использованием однокомпонентных элюентов. Наиболее плавные, квазилинейные градиенты рН выявлены для элюентов на основе лимонной или 6-аминогексановой кислот. Показана возможность разделения аминокислот или ионов металлов с применением техники хроматофокусирования в условиях градиентов рН.

Метод хроматофокусирования предложен Л. Слайтерманом в 1978–79 гг. как вариант ионообменной хроматографии с рН-градиентным элюированием для разделения веществ биполярного строения (аминокислот, белков, ферментов и т.д.) [1]. Колонку предварительно уравнивают стартовым раствором до рН, соответствующего начальной точке градиента, а затем пропускают полибуферный элюент (раствор высокомолекулярного амфолита) при резко отличающемся рН и тем самым формируют линейный градиент рН: в анионообменной колонке – нисходящий, в катионообменной – восходящий [2]. Градиенты линейны в широком (до 4–5 ед) диапазоне. Биполярные вещества разделяются в условиях градиента рН в соответствии с изоэлектрическими точками (рI); достигнуто разделение компонентов, у которых рI отличаются на 0.05 ед. рН [1]. Сейчас метод широко используют в рутинном биохимическом анализе или в препаративных целях – например, при очистке белков [2, 3]. Предложено использовать технику хроматофокусирования для концентрирования и разделения ионов металлов на колонках, заполненных кремнеземами с привитыми олигоэтиленаминами [4, 5]. Наряду с явными преимуществами (высокой воспроизводимостью градиентов; высокой нагрузочной емкостью колонок при начальном значении рН; отсутствием размывания хроматографических зон даже для сильноудерживаемых веществ из-за фокусирующего эффекта [1, 3]; простой регенерацией колонки после завершения градиента рН и т.п.) хроматофокусирование имеет ограничение, связанное с применением полибуферных элюентов (коммерческое название – “Полибуферы” [2]). Синтез таких “Полибуферов” достаточно сложен и дорогостоящ; кроме того, их растворы облада-

ют низкой устойчивостью к воздействию бактерий [6]. Предприняты попытки заменить “Полибуферы” многокомпонентными элюентами, включающими до 30 простых кислот и амфолитов [7]. При этом получается линейный, плавный градиент рН, однако эмпирический выбор компонентов для таких смесей чрезвычайно трудоемок.

В настоящий момент наибольший интерес для получения линейных градиентов представляют простые элюенты, включающие до трех–четырех кислот и амфолитов [6, 8–10]. В случае полифункциональных сорбентов, обладающих буферной емкостью в широком диапазоне рН, удастся сократить число кислот в элюенте до одной, в сочетании с сильным электролитом – NaCl [11, 12]. Фрей и сотр. показали, что для задач разделения, в которых не требуется одинаковая линейность градиента рН в широком диапазоне, можно обойтись квази-линейным градиентом, т.е. состоящим из отдельных линейных участков [8, 12, 13].

Данная работа посвящена формированию квази-линейных градиентов рН внутри анионообменных колонок с помощью однокомпонентных элюентов и возможному применению таких систем в технике хроматофокусирования для разделения аминокислот или ионов металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Использовали хроматографическую систему, состоящую из изократического насоса высокого давления А–802 (Milton Roy, Франция); инжектора Rheodyne-7125 (США) с объемом петли 50 мкл; хроматографической колонки (50 × 4.6 мм), заполненной сорбентом En-SiO₂ или Di-en-SiO₂; УФ-детектора Uvicord-2238 (LKB, Швеция) или MicroUvis–20 (США); цифрового рН-ме-

тра НМ-20S (TOA-Electronics, Япония) с комбинированным стеклянным электродом GST-5211C и самодельной проточной ячейкой. Сигналы рН-метра и УФ-детектора регистрировали с помощью двухканального самописца LKB-2210 (Швеция).

Реагенты и растворы. 10 мМ раствор Трис, приготовленный из сухого препарата фирмы "Merck", использовали в качестве стартового раствора для уравнивания колонки. В качестве элюента использовали 0.5–5 мМ растворы уксусной, щавелевой, лимонной и 6-аминогексановой кислот. В отдельных случаях для создания оптимальной кислотности в стартовый раствор и элюент добавляли рассчитанное количество 1 М HCl, приготовленный из фиксаля ("Germed", Германия). 20 мМ растворы солей Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Pb^{2+} готовили из нитратов или хлоридов ("Реахим", Россия), 5 мМ растворы гистидина, пролина, лизина – из препаратов фирмы "Reanal" (Венгрия) растворением точных навесок в дистилляте. Все реагенты имели квалификацию "ч.д.а."

Сорбенты. Использовали анионообменники En-SiO₂ или Dien-SiO₂ на основе кремнезема (размер частиц 100–120 мкм) с привитыми группами этилендиамина и диэтилентриаминна соответственно. Сорбенты синтезированы проф. П.Н. Нестеренко закреплением аминов по эпоксидам на поверхности химически модифицированного Силохрома С-120 [14].

Методика эксперимента: колонку уравнивали стартовым раствором до совпадения значения рН на входе и на выходе колонки, а затем пропускали элюент с более низким значением рН и регистрировали рН эффлюента. При разделении модельных смесей ионов металлов во избежание образования гидроксидов пробу вводили при рН эффлюента не выше 9–9.5. Детектирование проводили при 254 нм. Объемная скорость элюента была 0.7 мл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Природа сорбента. Слабоосновные анионообменники En-SiO₂ и Dien-SiO₂, предложенные для сорбционного концентрирования металлов [15], характеризуются плотностью прививки групп 1.1–1.2 молек./нм² и достаточно высокой сорбционной емкостью по меди – 0.10 ммоль/г (En-SiO₂) и 0.12 ммоль/г (Dien-SiO₂) [15]. Ионообменная емкость сорбентов по H⁺, полученная из результатов потенциометрического титрования, выше сорбционной емкости по меди в 2 и 3 раза соответственно [16]. Сорбенты обладают буферующей способностью в интервале рН от 5–6 до 7–9, более широком для Dien-SiO₂. При синтезе сорбентов закрепление молекулы этилендиамина может происходить не за одну, а за две концевые аминокислоты, а в случае диэтилентриаминна – и за

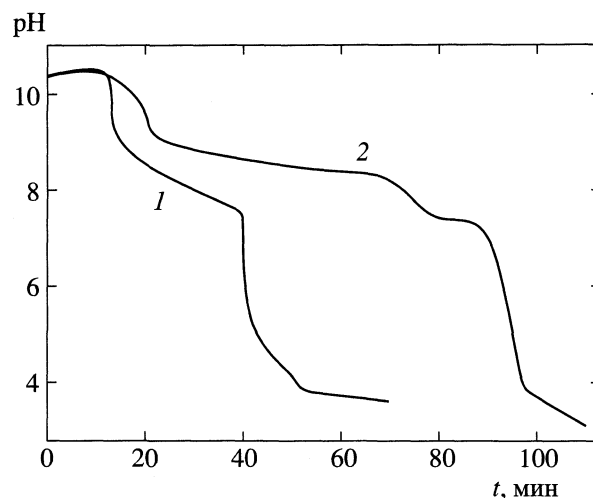


Рис. 1. Зависимости профиля градиента рН от природы сорбента. Стартовый раствор: 10 мМ Трис (рН 10.1), элюент: 0.5 мМ лимонная кислота (рН 3.4), 0.7 мл/мин; сорбент: 1 – En-SiO₂, 2 – Dien-SiO₂.

вторичную аминогруппу в центре молекулы, что приводит к более равномерному распределению набора констант протонирования аминокислот в широком интервале рН и позволяет говорить об этих сорбентах как о полифункциональных и о полиэлектролитных [16]. Заметим, что для разделения биполярных соединений (например, биологически важных аминокислот) эти сорбенты ранее не применяли.

Профиль нисходящего градиента рН, полученного при использовании однокомпонентного элюента (на примере лимонной кислоты) можно разделить на несколько участков (рис. 1). На первом участке с постоянным значением рН эффлюента происходит вытеснение стартового раствора из колонки. Затем идет довольно резкое снижение рН от начального значения до 8.5–9, далее на профиле наблюдается участок с плавным снижением рН (более плавным для Dien-SiO₂), что вызвано буферным действием аминокислот и остаточных силанольных групп на поверхности сорбента. Такие участки предложено называть квази-линейными [10, 13]. В случае En-SiO₂ этот участок линейен на всем протяжении, что обусловлено наличием только одной стерически доступной для протонирования аминокислоты; для Dien-SiO₂ на участке появляется небольшая ступень (рис. 1, кривая 2), что связано с протонированием доступных первичных и вторичных аминокислот. После этого следует резкое падение рН до 4.5–5 (аналог скачка титрования), за которым снова идет квази-линейный участок с плавным снижением рН до значения кислотности элюента. В этой области проявляется буферное действие лимонной кислоты. В целом профиль градиента, полученный для колонки, заполненной Dien-SiO₂, более плавный,

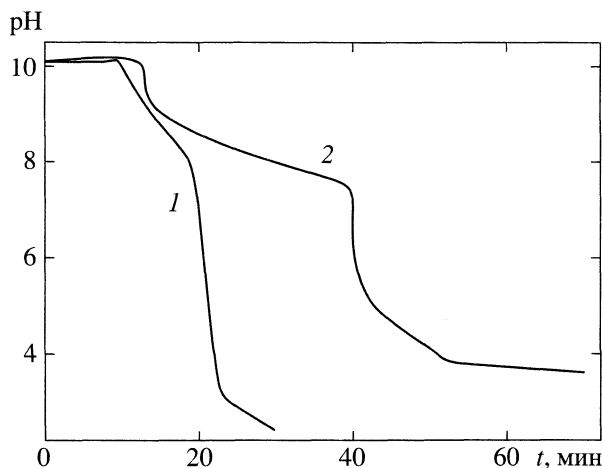


Рис. 2. Влияние концентрации элюента на профиль градиента pH: 1 – 3 мМ лимонная кислота (pH 2.9), 2 – 0.5 мМ лимонная кислота (pH 3.4), 0.7 мл/мин. Сорбент: En-SiO₂; остальные условия в подписи к рис. 1.

со сглаженными участками. Градиенты, аналогичные представленным на рис. 1, получили для всех изученных кислот. Однако, вследствие большей ионообменной емкости Dien-SiO₂, время градиента при той же концентрации кислоты в элюенте в 1.5–2 раза выше, чем для сорбента En-SiO₂, что необходимо учитывать при дальнейшем выборе условий.

Как мы отмечали в предыдущих работах [5, 11, 12], различие в ионной силе подвижных фаз в анионообменной системе может приводить к заметному увеличению pH – до 0.8 ед. – выше значения стартового раствора на начальном участке градиента. В данной работе применяли разбавленные растворы слабых электролитов, и ионная сила подвижных фаз, рассчитанная по программе “Acid-Base Calculator” [17], различалась незначительно; первоначальный подъем на профиле градиента не превышал 0.1–0.2 ед. pH и не сказался на применимости градиента для разделения смесей. Как уже отмечалось выше, только в отдельных экспериментах добавляли HCl в подвижные фазы для создания оптимальной кислотности, в большинстве случаев работали при собственном значении pH стартового раствора – чтобы полностью перевести все аминогруппы сорбента в активную (т.е. депротонированную) форму. Несмотря на достаточно высокое значение pH 10 мМ стартового раствора Трис (10.1), за время работы не наблюдали изменения свойств колонки, например, частичного растворения матрицы сорбента. Вероятно, это связано с тем, что при формировании градиента значение pH выше 8 внутри колонки поддерживалось менее 15–20 мин.

Природа и концентрация элюента. В качестве элюентов изучили растворы карбоновых кислот – уксусной, щавелевой и лимонной, ранее

примененных нами для формирования градиентов внутри карбоксильных колонок [12]. 6-Аминогексановую кислоту ранее использовали в качестве одного из компонентов элюента в технике индуцирования градиентов в колонке, заполненной полифункциональным сорбентом Tetren-SiO₂ [18]. На данном этапе, чтобы лучше проследить влияние природы кислоты, использовали сорбент En-SiO₂, обладающий меньшим интервалом буферной емкости. Для растворов уксусной кислоты получили градиенты с плавным снижением pH в области от 9 до 6.5, затем pH резко снижается до 4, причем при переходе от 5 мМ к 0.5 мМ раствором плавный участок градиента увеличился только по времени, но не расширился его диапазон pH. Для щавелевой кислоты снижение pH в области ниже 7–6 более плавное. Градиенты с наиболее плавным переходом от одного квази-линейного участка к другому получили в случае элюентов на основе 6-аминогексановой и особенно – лимонной кислоты (рис. 2). Отметим, что в растворы 6-аминогексановой кислоты требуется обязательно вносить HCl для создания требуемой кислотности, иначе конечная точка градиента попадает в область pH не ниже 4, что может оказаться недостаточным для элюирования ионов металлов. Таким образом, наиболее приемлемыми элюентами представляются растворы лимонной кислоты. Как и ожидалось, для 0.5–1 мМ растворов лимонной кислоты наблюдаются более плавные участки на профиле градиента pH, но вместе с тем и увеличивается общее время выхода градиента (рис. 2). Использование более разбавленных (до 0.2 мМ) растворов нецелесообразно, поскольку в этом случае конечное значение на градиенте pH достигается более чем за 100 мин. Аналогичные закономерности наблюдали и при формировании градиента с помощью растворов лимонной или 6-аминогексановой кислоты в колонке с сорбентом Dien-SiO₂, однако здесь из-за более широкого интервала буферной емкости сорбента плавные градиенты получаются уже при использовании 2 мМ элюентов, и дальнейшее разбавление нецелесообразно.

Таким образом, наиболее интересными с точки зрения дальнейшего применения в хроматофокусировании представляются следующие однокомпонентные элюенты:

- а) для сорбента En-SiO₂ – 0.5–1 мМ растворы лимонной кислоты,
- б) для сорбента Dien-SiO₂ – 2 мМ растворы лимонной или 6-аминогексановой кислот.

Поскольку квази-линейные градиенты с использованием однокомпонентных элюентов впервые получены в подобных системах, мы оценили возможность их использования на примере разделения смесей аминокислот или ионов металлов.

Разделение ионов переходных металлов. В качестве исследуемых ионов выбрали Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , поскольку ранее в статических условиях была изучена зависимость их сорбции на сорбентах En-SiO_2 и Dien-SiO_2 [15]. Сорбент Tetren-SiO_2 обладает большей сорбционной емкостью и большей селективностью по отношению к переходным металлам, однако ступенчатое разрушение комплексов при снижении pH в колонке осложняется из-за медленной кинетики и высокой денатантности тетраэтиленпентамина, и удовлетворительного разделения ионов переходных металлов удается достичь только при использовании Полибуфера, когда идет конкурирующее комплексообразование с макромолекулами элюента [4, 5]. Dien-SiO_2 и особенно En-SiO_2 вызывают больший интерес, поскольку разрушение комплексов при снижении pH должно происходить более однозначно и быстро.

Действительно, на сорбенте En-SiO_2 при использовании 0.5–1 мМ лимонной кислоты в качестве элюента удалось достичь разделения модельных смесей металлов. Во избежание образования малорастворимых гидроксидов индивидуальные растворы солей металлов и модельные смеси вводили в хроматографическую систему не при начальном значении pH, а при более низком (обычно при pH ниже 9.5–9). Лимонная кислота является достаточно сильным комплексантом по отношению к исследуемому ряду металлов, и на процесс разрушения комплексов металлов с привитыми олигоэтиленаминами при снижении pH возможно наложение конкурирующего образования цитратных комплексов. Порядок элюирования таков (в скобках приведены значения pH, соответствующие максимумам пиков): Mn^{2+} (9.10) < Pb^{2+} (7.25) < Cd^{2+} (5.70) < Cu^{2+} (5.30) < Co^{2+} (3.45) $\approx$ Ni^{2+} (3.35) $\approx$ Zn^{2+} (3.30), что в целом согласуется с рядом констант устойчивости комплексов металлов со свободным этилендиамином [19]. Так, Mn^{2+} и Pb^{2+} более склонны к координации по атомам кислорода, чем азота, тогда как для Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} характерно комплексообразование с азотсодержащими лигандами. Кроме того, комплексы Co^{2+} и Ni^{2+} обычно кинетически инертны, что приводит к их элюированию в более кислой среде. Элюирование Zn^{2+} после ионов Co^{2+} и Ni^{2+} сложно объяснить, вероятно, это результат удерживания его цитратных комплексов в достаточно кислой среде на протонированных аминогруппах сорбентов по анионообменному механизму.

Для полного элюирования ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} в 0.5 мМ раствор лимонной кислоты добавляли HCl до pH 2.90. В данных условиях разделены модельные смеси 20 мМ растворов Cd^{2+} и Co^{2+} (или Zn^{2+}); Mn^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} (или Co^{2+}); Mn^{2+} , Pb^{2+} и Ni^{2+} и т.д. На рис. 3 представлен пример разделения одной из модельных смесей. Пики ионов металлов достаточно симметричны и примерно

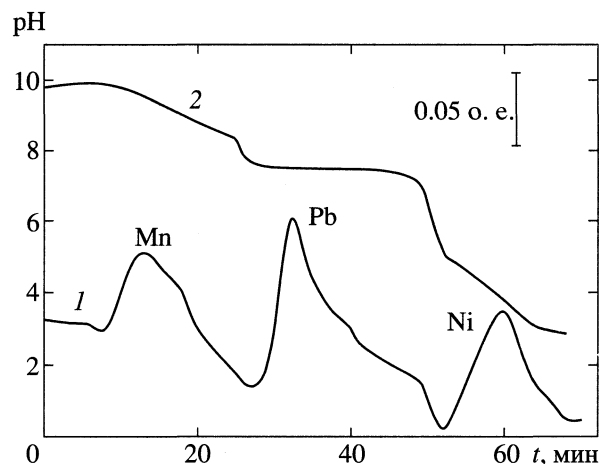


Рис. 3. Разделение модельной смеси Mn^{2+} , Pb^{2+} и Ni^{2+} (по 20 мМ) на сорбенте En-SiO_2 с использованием техники хроматофокусирования: 1 – хроматограмма, 2 – градиент pH. Стартовый раствор: 10 мМ Трис (pH 10.1); элюент: 0.5 мМ лимонная кислота (pH 2.9), 0.7 мл/мин. Остальные пояснения в тексте.

одинаковы по ширине, что говорит об обратимости хроматографических процессов и наличии фокусирующего эффекта.

Аналогичную форму пиков получили и при детектировании ионов металлов в собранных фракциях по реакции с ПАР (4-(2-пиридилазо)-резорцин) [4, 18] при 540 нм. Большая ширина пиков вызвана низкой эффективностью хроматографической колонки из-за крупного размера частиц сорбента (100–120 мкм). По этой же причине не удалось разделить модельные смеси четырех металлов (хроматографические зоны частично перекрывались). Отметим, что на профиле градиента pH при вводе растворов индивидуальных солей или смесей наблюдали плато, соответствующие элюированию ионов, наиболее отчетливые в случае Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} или Pb^{2+} (рис. 3). Это можно объяснить тем, что кислотно-основные равновесия между элюентом и аминогруппами сорбента, связанными в комплексы с ионами металлов, устанавливаются медленнее, чем для свободных аминогрупп на поверхности сорбента, причем в динамической системе эти различия проявляются сильнее [18].

При переходе к сорбенту Dien-SiO_2 с триденатными привитыми группами разделение становится менее селективным – исследуемые ионы, кроме Mn^{2+} и Co^{2+} , элюируются в узком диапазоне pH от 6.5 до 5 с образованием более широких, хотя и симметричных пиков, а хроматографические зоны из-за более медленного разрушения комплексов значительно перекрываются. На наш взгляд, сорбент En-SiO_2 подходит для предварительного концентрирования и препаративного

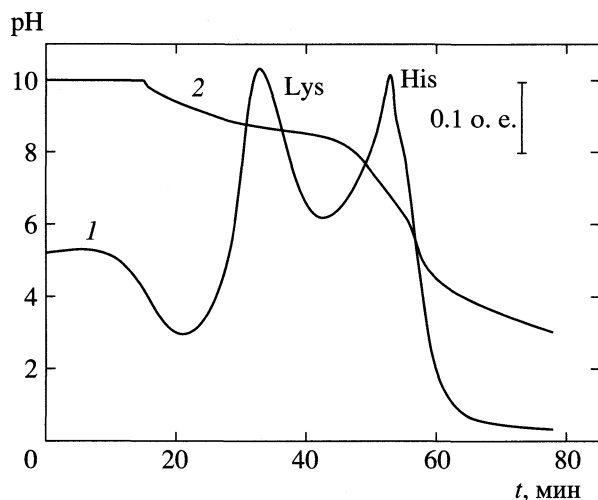


Рис. 4. Хроматограмма (1) смеси лизина и гистидина (по 5 мМ) на сорбенте Dien-SiO₂ в условиях квази-линейного градиента pH (2). Стартовый раствор: 10 мМ Трис (pH 10.1); элюент: 2 мМ 6-аминогексановая кислота (pH 3.0), скорость элюента 0.7 мл/мин.

разделения ионов металлов в режиме pH-градиентного элюирования.

Разделение аминокислот. В качестве исследуемых аминокислот выбрали пролин (pI 6.30), гистидин (pI 7.60) и лизин (pI 9.74) [20]. В условиях нисходящего градиента pH в методе хроматофокусирования биполярные соединения (например, аминокислоты) разделяются по следующему механизму [1, 2]: в более щелочной среде молекулы аминокислот диссоциированы и находятся в виде анионов, а функциональные аминогруппы сорбента, как основания средней силы [14, 16], в этой области pH частично протонированы, что способствует удерживанию диссоциированных молекул.

При снижении pH внутри колонки примерно до значения pI аминокислоты переходят в молекулярную форму и перестают удерживаться на сорбенте. При дальнейшем понижении pH (ниже значения pI) молекулы аминокислот приобретают положительный заряд [1], и из-за отталкивания от положительно заряженных аминогрупп сорбента фокусируются в узкой хроматографической зоне, образуя на хроматограмме симметричные и достаточно узкие пики. Однако на колонке с сорбентом En-SiO₂ данные аминокислоты практически не удерживались даже при высоких значениях pH.

Константы протонирования привитого этилендиамина лежат в области pH 7.7–6.2 [14], а в случае закрепления за две аминогруппы смещаются в более кислую область [16]. Вероятно, в той области pH, в которой молекулы аминокислот диссоциированы и могли бы удерживаться на сорбенте, доля протонированных аминогрупп сор-

бента слишком мала, чтобы обеспечить удержание аминокислот. Когда же аминогруппы сорбента протонированы в достаточной степени, анализируемые аминокислоты уже находятся в молекулярной форме. Попытки вводить пробы аминокислот на участках градиента при различных pH не привели к заметным изменениям. По этой причине перешли к сорбенту Dien-SiO₂, функциональные группы которого являются более сильным основанием, чем привитые группы этилендиамина, а профиль градиентов pH гораздо более плавный. Разделены модельные смеси аминокислот при использовании 2 мМ лимонной или 6-аминогексановой кислот в качестве элюентов, но с точки зрения детектирования предпочтительнее использовать 6-аминогексановую кислоту (рис. 4), поскольку лимонная кислота при 254 нм дает слишком высокий фоновый сигнал по отношению к сигналам пролина, лизина или гистидина. Значения pH, соответствующие максимуму пиков аминокислот, согласуются со значениями pI. То, что разрешенные части пиков довольно симметричны и примерно одинаковы по ширине, подтверждает фокусирующий эффект при снижении pH в слое сорбента (рис. 4). Однако полного разделения хроматографических пиков аминокислот достичь не удалось из-за недостаточной эффективности колонки, вызванной крупным размером частиц сорбента. Видимо, при переходе к аналогичным сорбентам с мелкими частицами можно достичь лучшего разрешения пиков в режиме pH-градиентного элюирования.

Таким образом, показана возможность получения градиентов pH при использовании однокомпонентных элюентов на основе простых протолитов и их применения для разделения ионов металлов или биполярных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-33096).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sluyterman L.A.A., Kooistra C. // J. Chromatogr. 1989. V. 470. P. 317.
2. Amersham Biosciences BioDirectory (Catalogue). Uppsala. 2003. P. 520.
3. Andersen T., Pepaj M., Trones R. et al. // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1025. P. 217.
4. Nesterenko P.N., Ivanov A.V. // Mendeleev Comm. 1994. № 5. P. 174.
5. Иванов А.В., Курочкина Е.В., Нестеренко П.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1129.
6. Bates R.C., Kang X., Frey D.D. // J. Chromatogr. A. 2000. V. 890. P. 25.
7. Hutchens T.W., Li C.M., Besch P.K. // Ibid. 1986. V. 359. P. 169.
8. Kang X., Frey D.D. // Anal. Chem. 2002. V. 74. P. 1038.

9. Frey D.D., Narahari C.R., Buttler C.D. // *AIChE J.* 2002. V. 48. P. 561.
10. Kang X., Frey D.D. // *Biotechnol. Bioeng.* 2004. V. 87. P. 376.
11. Тессман А.Б., Иванов А.В., Вакиштейн М.С., Нестеренко П.Н. // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 2. С. 342.
12. Иванов А.В., Вакиштейн М.С., Хасанова Е.М. // *Вест. МГУ. Сер. 2. Химия.* 2003. Т. 44. № 5. С. 318.
13. Bates R.C., Frey D.D. // *J.Chromatogr. A.* 1998. V. 814. P.43.
14. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
15. Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Галева Н.А., Сенивиратне Дж. // *Журн. аналит. химии.* 1997. Т. 52. № 8. С. 814.
16. Тессман А.Б., Иванов А.В., Вакиштейн М.С., Нестеренко П.Н. // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 2002. Т. 43. № 1. С. 13.
17. Тессман А.Б., Иванов А.В. // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57. № 1. С. 6.
18. Иванов А.В., Нестеренко П.Н. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1999. Т. 42. № 2. С. 122.
19. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. L.: Chem. Soc., 1964. № 17. 745 p.
20. Snow J.T. Peptides. Derivatized amino acids. N.Y.: Calbiochem, 1988. 72 p.

УДК 538

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС ТРАВЛЕНИЯ СТАЛИ В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

© 2006 г. С. В. Горобец*, М. И. Донченко*, О. Ю. Горобец**, И. Ю. Гойко***

*Национальный технический университет Украины “КПИ”, Киев

**Национальная академия наук Украины, Институт магнетизма, Киев

***Национальный университет пищевых технологий, Киев

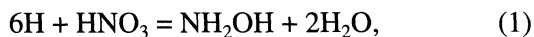
E-mail: gor@nift.kiev.ua

Поступила в редакцию 15.02.2005 г.

Исследовано влияние постоянного магнитного поля на химическое травление стали в азотнокислом электролите. Показано, что использование постоянного магнитного поля существенно ускоряет процесс травления. Сделан вывод, что причина такого влияния связана с магнитогидродинамическим эффектом, который приводит к интенсификации массопереноса – лимитирующей стадии растворения стали в растворе азотной кислоты.

Травление широко используется в различных технологических процессах металлообрабатывающих производств: для очистки поверхности от оксидных пленок, для специальных целей получения рельефных изображений, химического или электрохимического фрезерования, размерного травления, галтовки деталей, снятия заусениц, скругления острых краев, уменьшения размеров деталей и пр. [1].

Травление стали проводят обычно в растворах соляной или серной кислоты. Скорость травления в этих кислотах достаточна для очистки и активации поверхности перед нанесением покрытий, но оказывается слишком малой при необходимости снятия значительного слоя металла. Кроме того, процесс сопровождается выделением водорода, что может привести к наводороживанию металла и ухудшению его механических свойств. В растворах азотной кислоты достигается существенно большая скорость травления стали, а выделение водорода отсутствует, что связано с высокими окислительными свойствами азотной кислоты. Если водород и вытесняется железом из раствора, то он не образует молекул, а в атомарном состоянии участвует в реакции восстановления азотной кислоты до соединений с более низкой степенью окисления азота, например, гидросиламина или аммиака (нитрата аммония):



Отсутствие наводороживания обуславливает целесообразность использования азотной кислоты для скоростного травления стали.

Ускорение процессов травления обычно достигается наложением анодного электрического

тока, повышением концентрации кислоты, нагреванием раствора. Если скоростьюопределяющей стадией является транспортировка участников реакции, то интенсификация процесса достигается также ускорением относительного движения металла и раствора. Для этого осуществляется движение самого металла (вращение электродов, поступательное движение) или перемешивание раствора – механическое, циркуляционное, проточное, пневматическое, ультразвуковое, кавитационное и пр. Подобные приемы значительно ускоряют технологические процессы, но требуют дополнительных затрат энергии и усложняют конструкции аппаратов.

В настоящее время развивается новое направление управления химическими и биохимическими процессами: приложение магнитных и электромагнитных полей. “Магнитные технологии” широко распространены в различных областях, связанных с химическими и физико-химическими явлениями: в водоснабжении – очистка и обеззараживание бытовых, сточных и питьевых вод, в особенности подземных, магнитная обработка воды с целью предотвращения образования накипи на поверхности труб, котлов; в машиностроении – очистка рабочих жидкостей гидрооборудования, жидкостей станков с ЧПУ, использование магнитожидкостных уплотнителей и магнитожидкостных сепараторов; в химической и нефтехимической промышленности – очистка жидкого аммиака при производстве азотной кислоты, очистка нефти и др.; в энергетике – очистка вод котельных агрегатов тепловых электростанций, вод атомных станций; в металлургической промышленности – очистка оборотных вод, доменных газов, обогащение руд черных и цветных металлов; в бумажной промышленности – очистка

мела и макулатурной массы от ферромагнитных примесей и др.

Первые работы в области магнитоэлектрохимии были проведены еще Майклом Фарадеем. Ранние исследования были посвящены преимущественно влиянию магнитного поля (МП) на свойства электролитов – электропроводность, вязкость, коэффициенты диффузии, эффект Холла. Однако, как было установлено в работах многих авторов, влияние МП на указанные свойства составляет от доли до нескольких процентов. В то же время многочисленные экспериментальные работы показали, что постоянное МП в ряде случаев значительно влияет на скорость электрохимических реакций, морфологию металла, осаждаемого на катоде, массоперенос и гидродинамические условия вблизи границы раздела электрод – электролит. Обзор [2] обобщает результаты, полученные при изучении магнитоэлектрохимических процессов и подчеркивает основные области использования найденных эффектов: массоперенос, кинетика реакций, механизм катодного осаждения и анодного растворения металлов. Физический механизм влияния постоянных МП на электрохимические реакции, как достоверно выявлено на сегодняшний день, состоит из следующих основных аспектов:

1) эффект магнитогидродинамического (МГД) перемешивания электролита в приэлектродном слое вследствие действия силы Лоренца на ионы в скрещенных электрическом и магнитном полях;

2) действие градиентной магнитной силы на ионы вследствие наличия ненулевой магнитной восприимчивости ионов и существенной пространственной неоднородности внешнего МП (так называемая “магнитная левитация”, в определенных условиях позволяющая проводить химические и электрохимические реакции в условиях микрогравитации);

3) ориентирующее действие магнитного поля на длинные парамагнитные молекулы, что может приводить к существенному влиянию на кинетику реакций полимеризации.

Влияние неоднородного МП на массоперенос в электролитах в отсутствие наложения внешнего электрического поля и электрохимических реакций послужило основой способа магнитного разделения ионов металлов. Направленное движение парамагнитных ионов в неоднородном МП зависит от магнитной восприимчивости ионов и взаимодействий их с окружающей средой [3, 4]. Что касается влияния МП на кинетику стадии переноса заряда в электрохимических реакциях, то однозначного мнения на этот счет не существует. По одним данным, МП не изменяет кинетических параметров, по другим – влияет на величину тока обмена и коэффициент переноса электродных реакций. Вопрос требует дальнейших исследований.

Наибольшее количество работ в области магнитоэлектрохимии посвящено МГД-эффекту, который может приводить к ускорению электрохимических процессов, лимитируемых массопереносом [5, 6]. Так, экспериментально было показано, что, если электролиз проходит между полюсами магнита, то предельная плотность тока увеличивается пропорционально силе МП [7]. С использованием размерного анализа было выявлено, что МП изменяет скорость конвективного потока на расстояниях до нескольких микрон от катода [5]. Найденные эффекты предлагается использовать для улучшения структуры и свойств электролитических осадков, увеличения сопротивления коррозии [8, 9], управления конвективными потоками различного происхождения [10, 11].

Следствие влияния МП на массоперенос – возможность организации перемешивания раствора без применения механических устройств. Эффект изучается и количественно интерпретируется для электрохимических реакций, происходящих в скрещенных магнитных и электрических полях. Появление различного рода колебаний и потоков электролита может привести к созданию структурированной поверхности при электроосаждении и электрорастворении металлов.

Нами был обнаружен эффект многовихревого перемешивания раствора азотной кислоты в окрестности уединенного стального цилиндрического электрода в постоянном МП, направленном вдоль его оси [12–16]. Этот эффект отличается от аналогичных МГД-эффектов, исследованных в работах других авторов, тем, что внешнее электрическое поле не было приложено. В данном случае теоретическое описание многовихревого МГД-перемешивания является более сложным, чем МГД-эффектов в скрещенных электрическом и магнитном полях, так как задача полностью самосогласована и существенно нелинейна. Это означает, что неоднородное распределение электрического поля, установившаяся скорость МГД-перемешивания, а также скорость электрохимической реакции формируются самопроизвольно и являются взаимозависимыми параметрами. В работе [17] было теоретически рассчитано распределение скоростей в окрестности стального цилиндра в растворе электролита в постоянном МП на основе уравнений магнитной гидродинамики. Данная теоретическая модель в качестве феноменологического параметра содержит скорость вращения электролита на границе раздела поверхность электрода – электролит, которая была определена экспериментально. Однако механизм формирования приповерхностной скорости движения электролита до конца не изучен и требует дальнейшего исследования.

С точки зрения практического применения, эффект МГД-перемешивания электролита в ок-

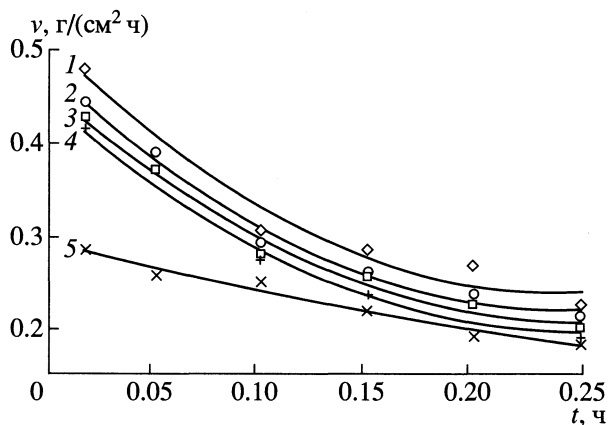


Рис. 1. Зависимости скорости травления стального цилиндра от времени при различной напряженности магнитного поля: 1 – 320, 2 – 240, 3 – 160, 4 – 80 кА/м, 5 – 0.

рестности электрода в отсутствие внешнего электрического поля особенно интересен, так как не требуется дополнительных энергозатрат, кроме энергии, выделяемой при самом электрохимическом превращении.

Цель данной работы – определение скорости химического травления стали в азотнокислом электролите при разной напряженности магнитного поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве металлических элементов использовали цилиндры из углеродистой стали диаметром 0.54 мм и длиной 25 мм. Перед проведением эксперимента стальные элементы обезжиривали этиловым спиртом, высушивали, взвешивали и погружали в кювету с водным раствором HNO_3 . Для исследований использовали установку, описанную в [18], которая состоит из электромагнитной системы, предназначенной для создания однородного постоянного МП, и системы визуализации. К установке крепится микроскоп, который связан с видеокамерой и компьютером. Кювету с образцом и электролитом помещали между полюсными наконечниками электромагнита, напряженность магнитного поля в зазоре которого варьировали от 0 до 320 кА/м. Образцы выдерживали в растворе без электрического тока определенное время (от 1 до 15 мин), потом промывали, снимали образовавшийся шлам с помощью мокрой резинки, высушивали и взвешивали. По потере массы стали (Δm) рассчитывали скорость растворения (K) по формуле:

$$K = \Delta m / s\tau, \quad (3)$$

где s – площадь рабочей поверхности образца, τ – время выдержки образца в растворе.

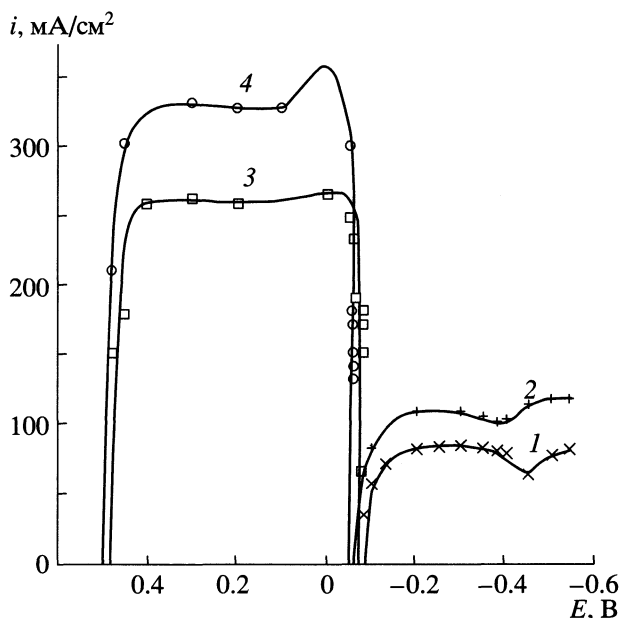


Рис. 2. Катодные (1, 2) и анодные (3, 4) кривые стали в 4 (1, 3) и 7%-ных (2, 4) растворах HNO_3 .

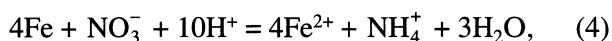
Исследование электрохимического поведения стали проводили путем получения потенциодинамических поляризационных кривых с помощью потенциостата ПИ – 50–1–1 и самописца ПДА. Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с. Потенциалы измеряли относительно хлор-серебряного электрода сравнения и пересчитывали на водородную шкалу.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показана скорость травления стального цилиндра в водном растворе 14% HNO_3 в зависимости от напряженности МП. Видно, что скорость травления максимальна в первую минуту и падает во времени: от 0.28 до 0.18 г/(см²·ч) за 15 мин без МП, от 0.48 до 0.25 г/(см²·ч) за такое же время при использовании МП напряженностью 320 кА/м. В течение всего времени средняя скорость травления под действием МП выше, чем без поля. При приложении МП вокруг образца появляются вращающиеся потоки жидкости, которые наблюдали с помощью микроскопа. Чем больше напряженность МП, тем более интенсивно движение электролита. Ускорение движения жидкости соответствует и увеличению скорости растворения стали. Это свидетельствует о том, что замедленной стадией процесса может быть подвод к поверхности стали реагентов – азотной кислоты, ионов нитрата, ионов водорода [19]. Такое утверждение согласуется с характером поляризационных кривых, представленных на рис. 2.

Действительно, катодный процесс восстановления азотной кислоты происходит с предельной диффузной скоростью, что и лимитирует скорость процесса травления стали. Значение катодной предельной плотности тока пересчитывали на массовые величины, используя закон Фарадея. Полученная величина близка к скорости травления стали, измеренной весовым методом, что свидетельствует об электрохимическом механизме процесса. Используя желтую кровяную соль и роданид-ионы для идентификации двух- и трехзарядных ионов железа, обнаружили, что при растворении стали образуются ионы Fe^{2+} , которые в объеме раствора окисляются до Fe^{3+} .

Наиболее возможными конечными продуктами совместной реакции восстановления азотной кислоты и ионов нитрата являются ионы аммония [20]. В разбавленных растворах азотная кислота практически полностью диссоциирована, но с увеличением концентрации в растворах появляются недиссоциированные молекулы HNO_3 с различной степенью гидратации. В исследованных растворах основной азотсодержащий компонент – ионы NO_3^- . Тогда суммарной электрохимической реакцией можно считать реакцию



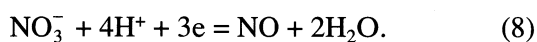
которая состоит из двух сопряженных реакций: анодного окисления железа



и катодного восстановления ионов нитрата:



Параллельно (6) происходят и другие катодные реакции, например:



Экспериментальное определение продуктов реакций восстановления азотной кислоты на железе при наложении катодного тока выполнено в [21]. Найдено, что в 1.23 М HNO_3 (~7%) при катодной поляризации выход по току ионов NH_4^+ превышает 100%. Кроме того, в продуктах реакции обнаружены N_2 , N_2O , NO , NO_2 , количество которых зависит от концентрации кислоты. Превышение 100%-ного выхода по току свидетельствует о том, что образование ионов NH_4^+ происходит не только за счет внешнего катодного тока, но и за счет растворения железа. При повышении концентрации азотной кислоты концентрация ионов NH_4^+ уменьшается.

В данной работе качественный состав азотсодержащих продуктов, образованных при растворении стали, определяли с помощью электрохимических сенсоров, предназначенных для анализа газо-воздушных смесей [22]. Результаты показывают, что и в отсутствие электрического тока основным продуктом реакции является аммиак, но с увеличением концентрации азотной кислоты возрастает количество оксидов азота.

Как видно из приведенных реакций, восстановление ионов нитрата сопровождается расходом значительного количества ионов водорода. Следовательно, при травлении стали в азотной кислоте возникают потоки заряженных частиц, которые подводятся к поверхности металла (H^+ , NO_3^-) и частиц, которые отводятся от поверхности в объем раствора (Fe^{2+} , NH_4^+ , NO_2^-) и прочие продукты восстановления азотной кислоты. Считают [23], что в разбавленных растворах скорость реакции определяется подводом ионов водорода к поверхности металла. Таким образом, в случае диффузионного контроля электрохимического процесса существует взаимное влияние скорости реакции и скорости движения жидкости. Возникновение диффузионных потоков ионов (вследствие протекания окислительно-восстановительных реакций) инициирует их взаимодействие с МП, что обуславливает ускорение конвективного движения жидкости, которое, в свою очередь, приводит к интенсификации электродных реакций.

Скорость обоих процессов падает при снижении концентрации азотной кислоты. Это объясняет замедление травления стали во времени, которое наблюдается при условии ограниченного объема раствора. В данной работе отношение величины поверхности стали к объему раствора было ~1.5 дм²/л. Чем больше начальная скорость, тем скорее проявляется торможение процесса. Следовательно, уменьшение скорости травления во времени (рис. 1) обуславливается выработкой электролита, а именно расходом азотной кислоты и накоплением в растворе ионов железа. Для сохранения высокой постоянной скорости травления организован проток электролита со скоростью 0.3–0.4 л/мин в перерасчете на 1 дм² поверхности. При этом скорость травления стали остается постоянной и составляет 0.3–0.5 г/(см² ч).

Таким образом, процесс травления стали в растворах азотной кислоты с концентрацией до 14% происходит с диффузионным контролем катодной реакции восстановления ионов нитрата. Приложение магнитного поля вызывает конвективное перемешивание приэлектродного слоя раствора и соответствующее ускорение массопереноса, увеличивает скорость и улучшает равномерность травления стали. Использование постоянного магнитного поля позволяет ускорить процесс травле-

ния стали в 2 раза без нагревания раствора и механического перемешивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. М.: Наука, 1994. 191 с.
2. Fahidy T.Z. // J. Appl. Electrochem. 1983. V. 13. P. 553.
3. Chie K., Fujiwara M., Fujiwara Y., Tanimoto Y. // J. Phys. Chem. B. 2003. № 107. P. 14374.
4. Fujiwara M., Chie K., Savai J. et al. // Ibid. 2004. № 108. P. 3531.
5. Coey J.M.D., Hinds G., Lyons M.E.G. // Europhys. Lett. 1999. № 479(2). P. 267.
6. Hinds G., Spada F.E., Coey J.M.D. et al. // J. Phys. Chem. 2001. B.105. № 39. P. 9487.
7. Leventis N., Gao X. // Ibid. 1999. № 103. P. 5832.
8. Kelly J.K. // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. P. 987.
9. Zhang H., Zhaog G. // Chem. Abstr. 1991. V. 115. P. 217159.
10. Richter R., Reimann B., Rothert A. et al. // Magnetohydrodynamics. 2001. V. 37. № 3. P. 268.
11. Uetake H., Nihorota N., Ikoze Y. et al. // Ibid. 2001. V. 37. № 2. P. 103.
12. Gorobets Yu. I., Gorobets S.V. // Ibid. 2000. V. 36. № 1. P. 75.
13. Gorobets S.V., Gorobets O.Yu., Reshetnyak S.A. // Ibid. 2003. V. 39. № 2. P. 211.
14. Gorobets S.V., Gorobets O.Yu. // Ibid. 2002. V. 38. № 4. P. 421.
15. Gorobets S., Gorobets O., Kasatkina T. et al. // JMMM. 2004. V. 272–276. P. 2413.
16. Gorobets S., Gorobets O., Reshetnyak S. // Ibid. 2004. V. 272–276. P. 2408.
17. Bar'yakhtar V.G., Gorobets Yu.I., Gorobets O.Yu. // Ibid. 2004. V. 272–276. P. 2410.
18. Горобец С.В., Пименов Ю.М. // Наука производству. 1998. № 4. С. 28.
19. Донченко М.И., Срибная О.Г., Игнатенко А.В., Вржосек Г.Г. // Защита металлов. 1990. № 26. С. 37.
20. Моисеев Р.В., Христова Н.И. // Тр. III Междунар. конгресса по коррозии металлов. 1978. № 1. С. 198.
21. Окнин И.В. // Защита металлов. 1978. № 14. С. 25.
22. Чвирук В.П., Линючева О.В., Кушмирук А.И. и др. // Вопросы химии и химической технологии. 1999. № 1. С. 359.
23. Федорович Н.В., Сарбаиш Ф.С., Ботухова Г.Н. Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.: Наука, 1985.

УДК 535.379; 541.14

ПРИРОДА ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФОТОЛИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ АНТРОНА

© 2006 г. Ю. Б. Цаплев, Р. Ф. Васильев

Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

E-mail: tsap_04@mail.ru

Поступила в редакцию 31.05.2005 г.

Методом ВЭТСХ разделены продукты фотолиза 9-антрона в диоксане. Проведен хемилюминесцентный и флуоресцентный анализ хроматограмм. Установлено, что хемилюминесценция при реакции фотооблученного антрона с основанием связана не с перекисными продуктами фотолиза, а с фотодимером антрола. Фотодимер обнаружен также в спиртовых экстрактах травы зверобой (*Hypericum perforatum*).

Недавно мы сообщили [1] о хемилюминесценции, возникающей при взаимодействии фотолизированных растворов антрона с основанием (слабощелочной раствор NaHCO_3). Спектр свечения показывает, что эмиттером является анион антрола. Мы предположили, что хемилюминесценция возбуждается в реакции щелочного гидролиза диантрола (по классификации [2]: $4\pi_s + 4\pi_s$ димера антрола), являющегося одним из основных продуктов фотолиза [3–5].

Авторы работы [6], также наблюдавшие хемилюминесценцию фотооблученных растворов ряда ароматических кетонов, в том числе и антрона, при действии сильной щелочи (2 М раствора NaOH), предположили, что за хемилюминесценцию может отвечать щелочной гидролиз пероксидных продуктов фотолиза, приводящий к возбуждению кетона. В случае антрона это объяснение явно не подходит, поскольку в нормальных условиях он не люминесцирует (см., например, [7]).

В данной работе выполнено хроматографическое исследование продуктов фотолиза и показано, что хемилюминесцентной активностью обладает именно фотодимер антрола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разделение продуктов фотолиза антрона в 1,4-диоксане выполняли на пластинках для высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) PR-2 фирмы Merck со слоем силанизированного силикагеля. В качестве элюента использовали смесь *n*-гексан/этилацетат (4 : 1 v/v), предложенную для аналогичной задачи в [5]. Пластинки PR-2

показали хорошую воспроизводимость результатов хроматографирования, стандартное отклонение от средних значений индексов удержания (R_f), которые приведены далее, не превышало 0.01.

Хроматографировали растворы антрона в диоксане концентрацией 0.4 г/л, приготовленные в условиях низкоинтенсивного освещения лампами накаливания и хранившиеся в темноте (A0), и растворы, облученные в течение 2 ч УФ-светом 365 нм в осветителе Ультрамаг-К3 с УФ-лампой Philips TL8W/08 (далее эти растворы обозначены как AUV). Все растворы наносили капилляром на пластинки в количестве 20 мкл в виде штрихов длиной ~20 мм, высота подъема элюента над линией старта – 140 мм. В качестве реперного вещества использовали антрацен, для него $R_f = 0.63$.

Хроматограммы, полученные в параллельных опытах, анализировали хемилюминесцентным и фотолуминесцентным способами.

Для определения зоны расположения на хроматограмме продукта, обладающего ХЛ-активностью при взаимодействии с раствором 0.1 М NaHCO_3 , с пластинки соскребали порошок силикагеля в полосках шириной 5 мм, начиная от линии старта. Собранный порошок помещали в микропробирку, заливали 200 мкл этанола и перемешивали. Затем микропробирку устанавливали в люминометр, оборудованный светоизолированным дозатором для подачи реагента. В качестве меры ХЛ-активности использовали количество света, испущенного в течение 25 с после добавления в пробирку 50 мкл 0.1 М раствора NaHCO_3 .

Люминесцентный анализ хроматограмм выполняли визуально в УФ-свете (365 нм), а также аппаратно посредством ПЗС-камеры системы получения изображения Kodak Image Station (IS 2000R).

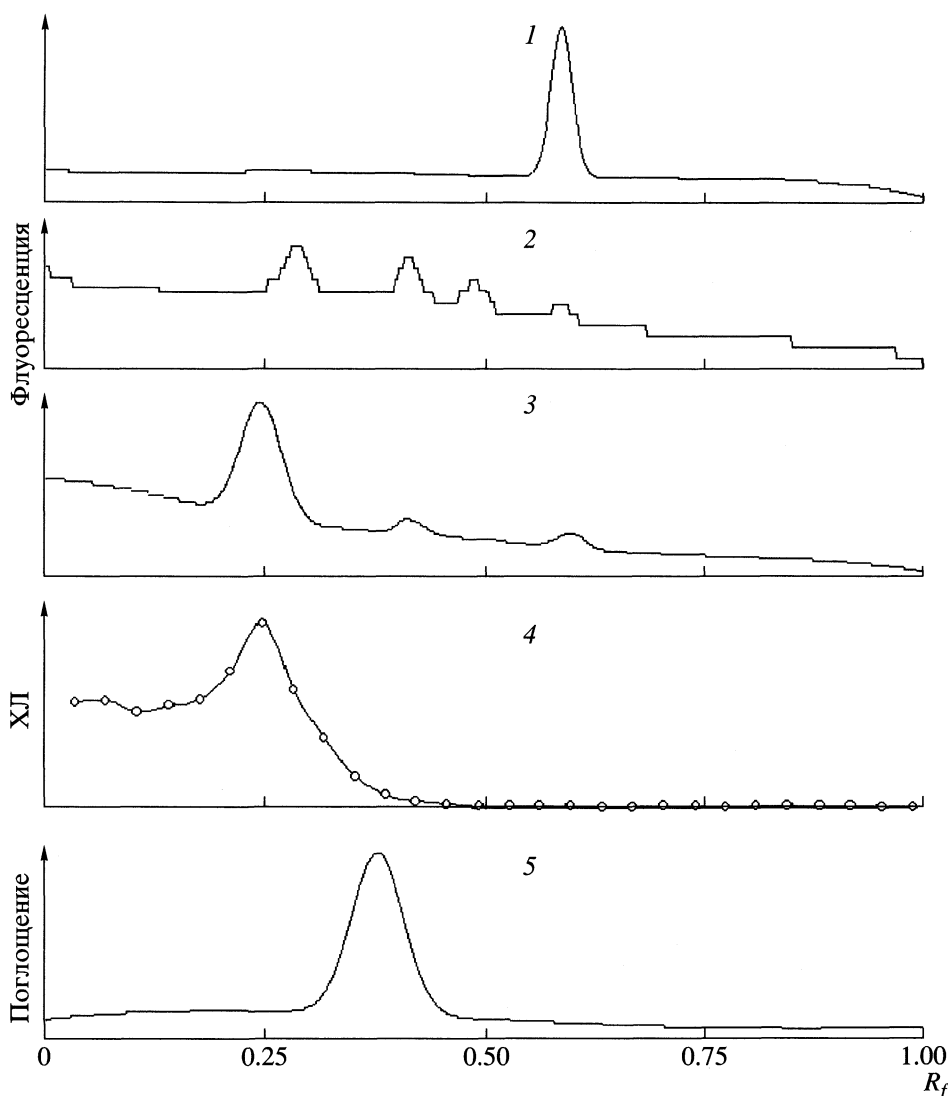


Рис. 1. Профили флуоресценции хроматограмм растворов А0 (1), АUV (2, 3) после их обработки EtOH (2) и EtOH/NaOH (1, 3); 4 – профиль хемилюминесцентной активности хроматограммы раствора АUV, 5 – профиль поглощения хроматограммы раствора АUV после ее обработки раствором KI.

В последнем случае для защиты регистратора от отраженного УФ-света использовали узкополосный светофильтр (600WB35 с центром полосы пропускания 600 нм).

Люминесцентная проба на антрон/антрол основана на отсутствии флуоресценции у антрона, наличии синей флуоресценции у антрола, в который антрон частично переходит в присутствии растворителя, например спирта, и на наличии желтой флуоресценции у аниона антрола. Проба на фотодимер антрола основана на отсутствии у него флуоресценции до тех пор, пока он не распадется на два аниона антрола.

Проба на наличие перекисных соединений проводилась с раствором KI, который легко окисляется ими в обычных условиях до свободного I_2 , даю-

щего характерное желтое окрашивание, исчезающее за несколько десятков минут [8]. Причем по различию интенсивности выделения I_2 под действием нейтрального и кислого растворов KI можно отличить гидропероксиды от прочих перекисей. Регистрацию поглощения выполняли посредством IS 2000R при освещении пластинки синим светом.

Флуоресцентный профиль и профиль поглощения хроматограмм получали и обрабатывали посредством программы Kodak 1D.

В экспериментах использовали антрон марки “ч.д.а.”, перекристаллизованный из этанола, этанол “в.о.” 96%. Диоксан, *n*-гексан, этилацетат – “ч.”; KI, $NaHCO_3$, NaOH – “ч.д.а.” без дополнительной обработки.

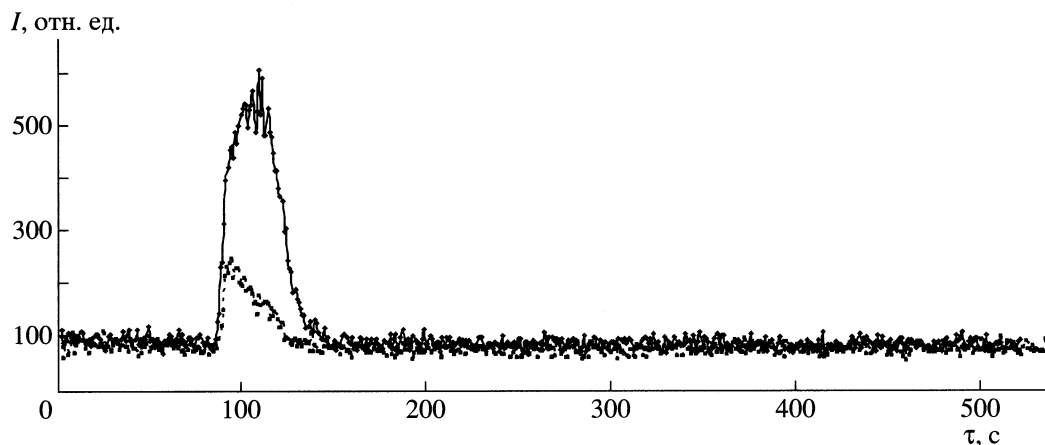


Рис. 2. Хроматограммы раствора AUV (сплошная линия) и экстракта зверобоя (пунктирная линия); I — интенсивность ХЛ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хроматограммы растворов A0

На хроматограммах растворов A0 после элюирования и высушивания не обнаружены полосы, обладающие флуоресценцией. Однако после опрыскивания хроматограмм этанолом на пластинках отчетливо заметна при визуальном наблюдении полоса ($R_f = 0.59$), обладающая синей флуоресценцией, которая после опрыскивания щелочным спиртом приобретала желтую флуоресценцию (рис. 1, 1).

Таким образом, полоса с $R_f = 0.590 \pm 0.009$ соответствует антрону.

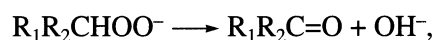
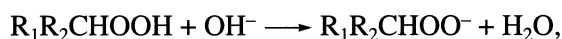
Хроматограммы растворов AUV

Различные способы “проявления” хроматограмм растворов AUV позволяют выявить целый ряд фотопродуктов. После высушивания хроматограмм от элюента на них отчетливо заметна лишь полоса ($R_f = 0.494 \pm 0.006$), обладающая синей флуоресценцией. После опрыскивания хроматограмм этанолом на пластинках кроме этой полосы визуально регистрируется флуоресценция полос с $R_f = 0.287 \pm 0.003$, 0.405 ± 0.012 и 0.59 (рис. 1, 2). Отметим, что флуоресценция полосы с $R_f = 0.49$ является наиболее коротковолновой, и она через фильтр 600 нм регистрируется на IS 2000R сильно ослабленной.

Обработка хроматограмм щелочным спиртом сопровождается появлением сильно флуоресцирующей полосы с $R_f = 0.250 \pm 0.009$ (рис. 1, 3), отчетливо регистрируемой через фильтр 600 нм. Отсюда можно предположить, что эта полоса является полосой диантрола.

Появление аниона антрола в щелочной среде возможно также при взаимодействии щелочи с ги-

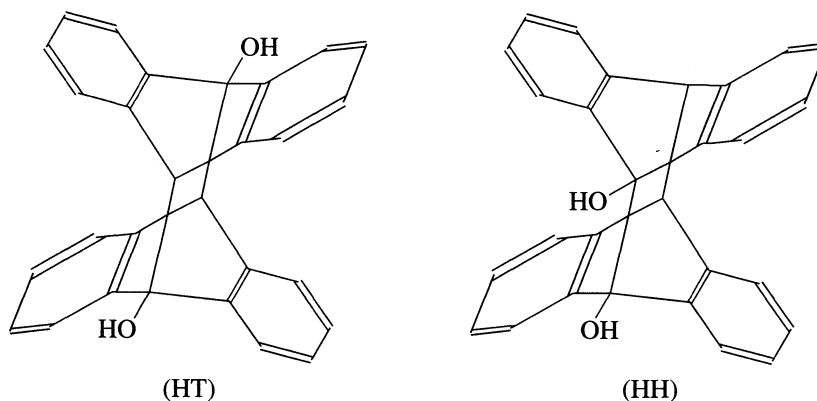
дропероксидными производными, в результате последовательности реакций, предложенной в [9]:



и далее, если $R_1R_2C=O$ — антрон, то он изомеризуется в антрол, дающий анион. Поэтому важно установить местонахождение на хроматограмме пероксидных соединений. Профиль поглощения молекулярного йода, выделяющегося при опрыскивании пластинки раствором KI, представлен на рис. 1, 5. Отсутствие различий в проявлении при использовании нейтрального и кислого раствора KI позволяет предположить, что выявляемая полоса соответствует гидропероксидным продуктам фотолиза. Величина R_f полосы гидропероксидного производного равна 0.37 и не совпадает с предполагаемой полосой диантрола.

Профиль хемилюминесцентной активности представлен на рис. 1, 4. Максимум активности совпадает с полосой диантрола ($R_f = 0.25$) и решительно отличается от полосы пероксидного производного ($R_f = 0.37$). Таким образом, хемилюминесцентная активность облученного раствора антрона определенно не связана с пероксидными продуктами фотолиза.

Сравнивая профили люминесценции 3 и 4 (рис. 1), нельзя не обратить внимание на наличие длинных “хвостов” у полосы с $R_f = 0.25$. Их нельзя объяснить “перегрузкой” хроматограммы, поскольку хроматограмма (I) необлученного раствора той же концентрации имеет узкую полосу. Уместно вспомнить, что фотодимер антрола может существовать в двух модификациях, а именно “голова к голове” (НН) и “голова к хвосту” (НТ) [5, 10].



Дипольные моменты HT и NN димеров значительно различаются. Расчет дипольных моментов этих молекул методом PM3 показывает, что в оптимизированной геометрии дипольный момент у HT близок нулю, а у NN он составляет 1.23 Д.

Внесение возмущения в оптимизированную геометрию посредством изменения углов связи О–Н, которое увеличивает энергию менее чем на 1 ккал/моль, приводит к тому, что дипольный момент HT изменяется от 0 до 1.66 Д, а дипольный момент NN от 1.23 до 2.35 Д. Конечно, нельзя процесс хроматографического разделения сводить лишь к различию дипольных моментов у молекул, однако небольшая величина энергии, которая провоцирует изменения дипольного момента, указывает на то, что при хроматографическом разделении таких молекул длинные хвосты непременно будут сопровождать основные полосы.

Хемилюминесценция экстрактов травы зверобоя

Диантрол может быть получен не только в результате лабораторного фотолиза раствора антрона/антрола, но и другим способом – в природном процессе. Известно, что экстракты травы зверобоя (*Hypericum perforatum*) обладают антимикробной и противовирусной активностью, и ее связывают с антролами [11]. Высокое содержание антролов у зверобоя позволяет предположить возможность возникновения циклических фотодимеров антрола в условиях его произрастания.

Мы обнаружили, что спиртовые экстракты сухой травы зверобоя (через несколько месяцев после сбора), приготовленные в строго темновых условиях, испускают хемилюминесценцию при взаимодействии с раствором основания.

Идентичны ли активные компоненты данной системы, генерирующие хемилюминесценцию, с аналогичными компонентами фотолизованного раствора антрона, также проявляющего хемилю-

минесцентную активность при взаимодействии с основанием? Для ответа на этот вопрос была собрана установка, в которой люминметр выполнял функцию детектора на выходе высокоэффективного жидкостного хроматографа. Для разделения использовали аналитическую колонку Диасорб 130 с модифицированным сорбентом C18T от “Биохиммак”, а в качестве подвижной фазы – этанол со скоростью потока 100 мкл/мин. Автоматический дозатор вводил порцию анализируемого раствора объемом 10 мкл. Поток на выходе из колонки смешивался с 0.1 М раствором NaHCO_3 и поступал в проточную ячейку люминметра.

Хроматографировали раствор AUV, разведенный в 6 раз этанолом, и спиртовый экстракт 100 г сухой травы зверобоя в 1 л EtOH после настаивания в течение 2 суток. Полученные хроматограммы представлены на рис. 2. Видно, что начало выхода агентов в обоих растворах одинаково, сходен и общий профиль сигнала, что свидетельствует об идентичности хемилюминесцирующих агентов. Недавний обзор по антролам [11], обнаруженным в зверобое, не содержит упоминаний о диантроле, и наши данные являются, вероятно, первым сообщением о наличии такого компонента.

Таким образом, выполненное исследование показывает, что основной вклад в хемилюминесценцию фотолизированных растворов антрона при реакции с основанием вносят не пероксидные продукты фотолиза, а фотодимер антрола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32730) и Отделения химии и наук о материалах РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цаплев Ю.Б., Васильев Р.Ф. // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 4. С. 255.
2. Turro N.J. Modern Molecular Photochemistry. Menlo Park: Benjamin/Cummings, 1978.
3. Kanamaru N., Nagakura S. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 25. P. 6905.
4. Hercules D.M., Carlson S.A. // Anal. Chem. 1974. V. 46. № 6. P. 674.
5. Sung Sik Kim, Chan Hee Lim, Byoung Joon Ahn, Sang Chul Shim. // Bull. Korean Chem. Soc. 1993. V. 14. № 6. P. 663.
6. Papadopoulos K., Triantis T., Tsagaraki K. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2002. V. 152. № 1–3. P. 11.
7. Электронно-колебательные спектры ароматических соединений с гетероатомами / Под ред. Я.М. Колотыркина, Д.Н. Шигорина. М.: Наука, 1984.
8. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. 2. Методы анализа. М.: Химия, 1967. С. 575.
9. Казаков В.П., Волошин А.И., Яковлев В.Н. и др. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 3. С. 204.
10. Grimme S., Peyerimhoff S.D., Bouas-Laurent H. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 2457.
11. Patocka J. // J. App. Biomed. 2003. № 1. P. 61.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

ФОТО- И ТЕРМОГЕНЕРАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА НА ИОНАХ МЕТАЛЛОВ, НАНЕСЕННЫХ НА Al_2O_3 И SiO_2

© 2006 г. Н. В. Щербаков*, А. Н. Емельянов*, Е. В. Хаула**, А. Н. Ильичев**, М. В. Вишнецкая*, Ю. Н. Руфов**

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

**Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

E-mail: iov314@list.ru

Поступила в редакцию 16.06.2005 г.

Исследованы особенности термо- и фотогенерации синглетной формы молекулярного кислорода с нанесенных на силикагель и Al_2O_3 оксидов металлов. Обнаружено, что нанесенные системы способны генерировать равновесные и сверхравновесные концентрации $^1\Delta_g\text{O}_2$. Выяснено, что наиболее активны во всех типах генерации нанесенные оксиды переходных металлов – $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. Предложены механизмы генерации синглетного кислорода, общие для фото- и термогенерации.

Роль синглетного кислорода в химических реакциях наиболее полно исследована в гомогенных системах [1]. На возможную роль $^1\Delta_g\text{O}_2$ в гетерогенных процессах указано в работе [2]. В [3] было показано, что помимо равновесного образования синглетного кислорода имеют место и неравновесные процессы. Природа неравновесных процессов, как предполагалось в работе, была связана с влиянием электрического поля введенных ионов металла. В [4] была обнаружена корреляция между величиной электрического поля иона металла и температурой максимума скорости десорбции синглетного кислорода. Оказалось, что температура максимума тем ниже, чем выше величина электрического поля, что подтверждается и модельными квантово-химическими расчетами.

Ранее уже сообщалось об образовании синглетного $^1\Delta_g\text{O}_2$ на ряде систем при нагревании. Обзор этих работ и результаты собственных исследований авторов приведены в книге [5]. Оказалось, что круг систем, способных образовывать синглетный кислород при нагревании в кислородсодержащей среде, не очень велик. В основном это силикагель с нанесенными ионами металлов – Bi, V, Mo. Кроме того, синглетный кислород наблюдается при нагревании системы Li–Sn–P–O [6]. Образование синглетного кислорода отмечено на механически дробленом кварце [7] и на цеолите ZSM-5 [8].

Цель работы – обнаружение синглетного кислорода при фото- и термическом возбуждении силикагеля с нанесением более широкого круга металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Нами исследована серия катализаторов, представляющая собой оксиды металлов и переходных элементов, нанесенные на силикагель. Были приготовлены следующие образцы: $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, WO_3/SiO_2 , ZnO/SiO_2 , $\text{PbO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, CuO/SiO_2 , $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, а также образцы $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с концентрацией Bi 1, 3 и 6 мол. %, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 1%, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 1%. В качестве подложки использовался силикагель “Силохром С-120” и промышленный Al_2O_3 с поверхностью $217 \text{ м}^2/\text{г}$. Нанесение производили осаждением солей из водного раствора. Количество соли, необходимое для приготовления раствора, рассчитывали исходя из того, что итоговая концентрация нанесенных оксидов по отношению к силикагелю должна составлять 1.5 мол. % ($N_M/N_{\text{Si}} + N_M$). Силикагель фракции 0.15–0.25 мм помещали в раствор соответствующей соли, затем, периодически перемешивая его магнитной мешалкой, испаряли воду в течении 12 ч при 110°C . После этого образцы прокаливали 5 ч при 400° и 500°C . Для приготовления нанесенных оксидов вольфрама, цинка, свинца, алюминия, меди и висмута в качестве исходных солей использовали соответствующие нитраты, для приготовления ванадиевого и молибденового образцов – ванадат аммония и молибдат аммония соответственно [9]. По аналогичной методике готовили образцы оксида алюминия с нанесенными ионами.

ЭПР-спектры снимали на установке ЭПР-В ИХФ РАН, X-диапазон; в качестве эталона использовали $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и твердый раствор хлорида Mn^{2+} в MgO .

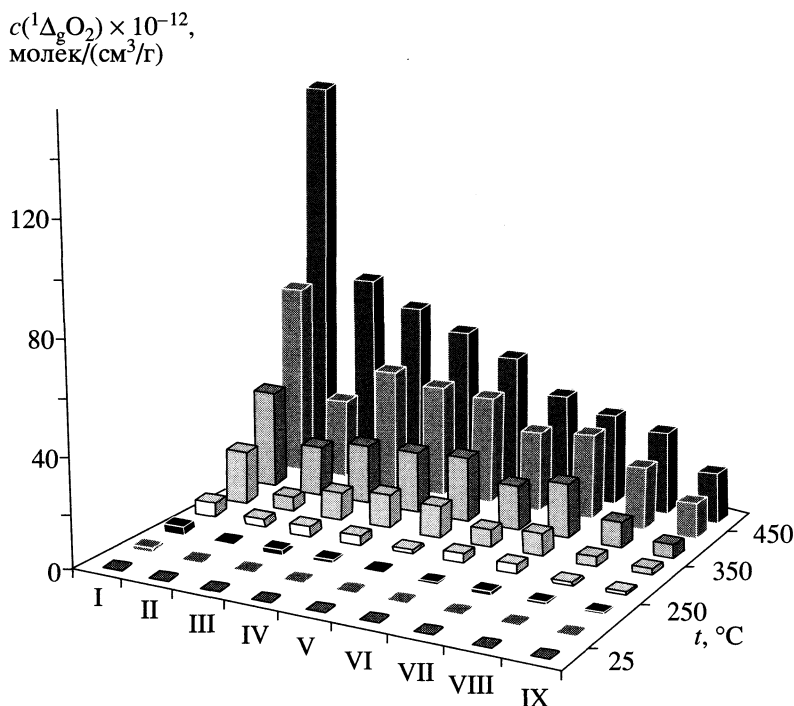


Рис. 1. Концентрации $^1\Delta_g\text{O}_2$, генерируемые при 25–500°C нанесенными на силикагель оксидами металлов; оксид молибдена(I), оксид ванадия(II), чистый силикагель(III), оксид меди(IV), оксид алюминия(V), оксид висмута(VI), оксид свинца(VII), оксид вольфрама(VIII), оксид цинка(IX).

Методика количественного определения синглетного кислорода

Определение количества синглетного кислорода $^1\Delta_g\text{O}_2$ (в данной работе рассматривалась только $^1\Delta_g$ -форма синглетного кислорода, так как $^1\Sigma_g$ -форма при таких условиях образуется в пренебрежительно малых количествах [10]), генерируемого на поверхности образцов обеих серий, проводили струевым методом при остаточном давлении воздуха, оптимальным для минимизации коэффициентов гетерогенного и гомогенного тушения синглетного кислорода. Более детально данная методика описана в [11]. Калибровку хемилюминесцентного детектора осуществляли методом, приведенным в [3].

Здесь же отметим, что мы наблюдали как равновесные, так и неравновесные концентрации $^1\Delta_g\text{O}_2$. Равновесные концентрации $^1\Delta_g\text{O}_2$ генерируются за счет передачи молекуле $^1\Delta_g\text{O}_2$ энергии или от нагретой поверхности, или при облучении (в качестве такой поверхности может выступать, к примеру, кварц, оксиды металлов). Таким образом, равновесные количества зависят в основном от температуры или интенсивности облучения поверхности, генерирующей $^1\Delta_g\text{O}_2$. Скорость достижения равновесной концентрации зависит от природы поверхности [12]. Помимо равновесных концентраций синглетного кислорода, также наблюдались и сверхравновесные концентрации $^1\Delta_g\text{O}_2$,

представляющие собой один или несколько пиков десорбции синглетного молекулярного кислорода с нагреваемого образца.

Для определения влияния на процессы генерации как равновесных, так и сверхравновесных количеств синглетного кислорода с исследуемых образцов различных микропримесей, содержащихся в поступающем в реактор воздухе (CO, CO₂), проведен ряд контрольных экспериментов по их удалению. Воздух пропускали через ловушку с цеолитом (NaY), помещенную в жидкий азот. В результате этих экспериментов выяснено, что содержащиеся в воздухе микропримеси не влияют на количественную эмиссию синглетного кислорода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Равновесные концентрации синглетного кислорода

Способность к термогенерации (увеличение равновесных концентраций при повышении температуры) синглетного кислорода была зафиксирована для всех образцов без исключения. При этом для всех образцов характерна генерация различных количеств синглетного кислорода в зависимости от температуры. Этот эффект обусловлен природой нанесенного оксида, а следовательно – коэффициентом аккомодации синглетного кислорода [13], что в свою очередь влияет на ско-

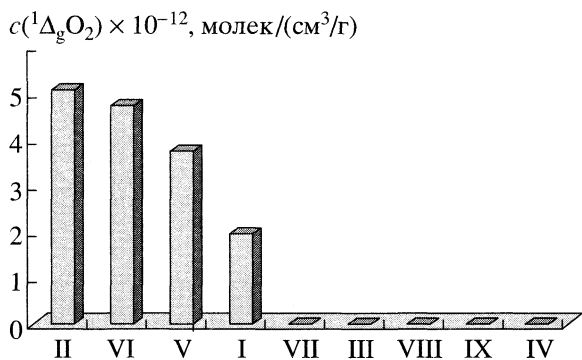


Рис. 2. Средние сверхравновесные концентрации $^1\Delta_g O_2$, выделяющегося с нанесенных на силикагель оксидов металлов (500°C). Обозначения см. рис. 1.

рост достижения равновесной концентрации $^1\Delta_g O_2$ (рис. 1)

В исследованном интервале температур, равновесные концентрации $^1\Delta_g O_2$ возрастали для всех образцов без исключения, и этот рост имел ярко выраженный экспоненциальный характер.

При температуре 500°C лишь нанесенные оксиды ванадия и молибдена на силикагель генерируют синглетный молекулярный кислород эффективнее, чем носитель – чистый силикагель. Причем нанесение оксида молибдена приводит к очень значительному увеличению равновесной концентрации $^1\Delta_g O_2$. Нанесение всех остальных оксидов металлов ведет лишь к угнетению способности генерировать $^1\Delta_g O_2$, по отношению к чистому силикагелю. Это указывает на то, что эти оксиды менее эффективны в тушении синглетного молекулярного кислорода, что следует из принципа детального равновесия. Но это справедливо не для всего исследованного температурного интервала. Так, при 350°C равновесная концентрация синглетного кислорода над чистым силикагелем почти в 2 раза превосходит генерацию на нанесенном оксиде ванадия, хотя при 500°C мы наблюдаем совсем противоположное. На образцах Al_2O_3/SiO_2 и CuO/SiO_2 при 350°C количества $^1\Delta_g O_2$ превышают генерацию на силикагеле, при 400°C эти показатели становятся равны, а при дальнейшем нагревании на силикагеле наблюдается значительное увеличение генерированного синглетного кислорода по сравнению с этими образцами.

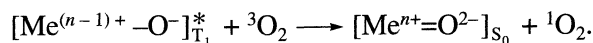
Сверхравновесные количества синглетного кислорода.

Способность к термогенерации неравновесных количеств синглетного кислорода, в отличие от равновесных концентраций, наблюдалось не для всех образцов. Для исследования этого процесса использовались нанесенные оксиды, кото-

рые не были прокалены при температурах 500°C непосредственно перед испытанием. Диаграмма, количественно характеризующая этот процесс для испытываемых образцов, представлена на рис. 2.

Как видно из диаграммы, только четыре протестированных оксида нанесенных на силикагель показали способность к генерации сверхравновесных количеств $^1\Delta_g O_2$: V_2O_5/SiO_2 , Bi_2O_3/SiO_2 , Al_2O_3/SiO_2 , MoO_3/SiO_2 . Длительность неравновесной эмиссии варьировалась в интервале 45–60 мин для различных образцов. Способность генерировать сверхравновесные количества $^1\Delta_g O_2$ возрастала в ряду $MoO_3/SiO_2 < Al_2O_3/SiO_2 < Bi_2O_3/SiO_2 < V_2O_5/SiO_2$. После завершения этого типа генерации, на катализаторах наблюдались лишь равновесные концентрации синглетного молекулярного кислорода. Здесь же отметим, что этот процесс начинается при высоких температурах. Для оксида ванадия, нанесенного на силикагель, поставили дополнительный эксперимент. V_2O_5/SiO_2 постадийно нагревали от 400 до 600°C, с шагом в 50°C. В результате выяснено, что неравновесная генерация имеет место при температурах 500°C и выше.

При проведении этой серии экспериментов также отмечено характерное изменение окраски для V_2O_5/SiO_2 и MoO_3/SiO_2 , свидетельствующее о изменении степени окисления ионов ванадия и молибдена. Ранее [13] для оксидов переходных металлов предложен механизм генерации синглетной формы молекулярного кислорода при изменении степени окисления:



Активация первоначального комплекса осуществлялось у авторов статьи [13] за счет фотооблучения, но в нашем случае активация осуществлялась за счет воздействия повышенных температур. Также в качестве доказательства этому механизму генерации неравновесных количеств синглетной формы молекулярного кислорода может служить исчезновение ЭПР-спектра частицы O^- при повышенных температурах, изначально присутствовавшей на поверхности ванадиевых и молибденовых нанесенных оксидах.

Для образцов Bi_2O_3/SiO_2 и Al_2O_3/SiO_2 , по-видимому, характерен отличный механизм генерации сверхравновесных количеств $^1\Delta_g O_2$. Эти оксиды при повышенных температурах способны образовывать силикатные структуры непосредственно с силикагелем, что в результате приводит к выделению активных форм кислорода (атомарный кислород и O_3 [14]), способных рекомбинировать в $^1\Delta_g O_2$ [15].

Фотогенерация синглетного кислорода

Фотогенерация синглетного молекулярного кислорода обнаружена на всех образцах при облуче-

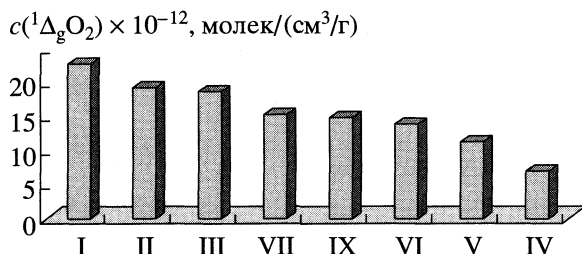
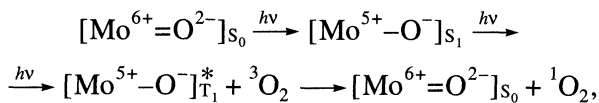


Рис. 3. Фотогенерация синглетного кислорода на нанесенных оксидах металлов при облучении ртутной лампой ПРК-4. Обозначения см. рис. 1.

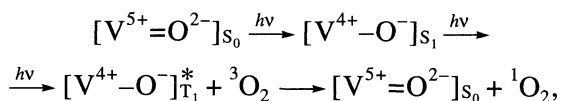
нии ультрафиолетом (рис. 3). Для измерения концентрации $^1\Delta_g\text{O}_2$ образующейся при облучении образца светом ультрафиолетового спектра, образец помещался в стеклянную кювету (конструкция установки оставалась прежней, за исключением замены реактора на кювету), сверху закрытую кварцевой крышкой, через которую и осуществлялось облучение. В качестве источника ультрафиолетового излучения использовалась ртутная лампа (марка ПРК-4, максимальная интенсивность при длине волны 360–365 нм).

Из экспериментальных данных следует, что облучение с максимумом интенсивности в ультрафиолетовой области приводит к генерации повышенных концентраций относительно силикагеля только в случае $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ и $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, что хорошо коррелирует с данными по термогенерации $^1\Delta_g\text{O}_2$. Это, в свою очередь, позволяет предположить, что механизмы как фото- так и термогенерации подобны. Разнятся они лишь в способе активации комплекса $[\text{Me}^{(n-1)+}-\text{O}^-]_{\text{T}_1}^*$: в первом случае – это фотооблучение, во втором – повышенные температуры. Представить эти механизмы для фотогенерации можно следующим образом [5]:

1) для нанесенного оксида молибдена:



2) для нанесенного оксида ванадия:



где S_0 , S_1 , T_1 – соответственно основное, первое возбужденное синглетные состояния и триплетно-возбужденное состояния в комплексах с переносом заряда.

А для термогенерации будет иметь место действие повышенных температур, в нашем случае составляющие 400°C и выше:

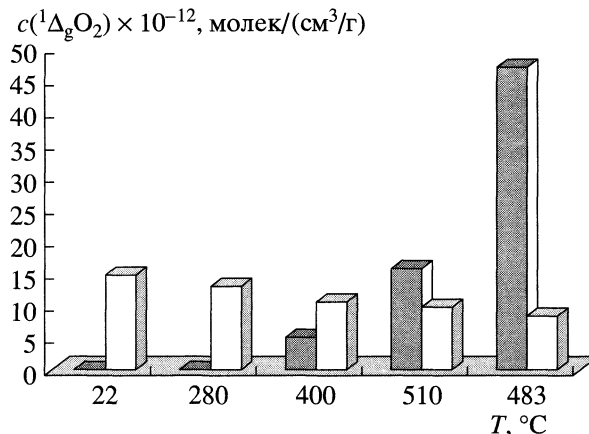
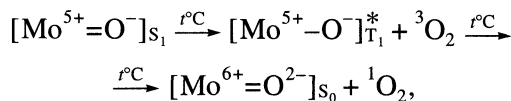
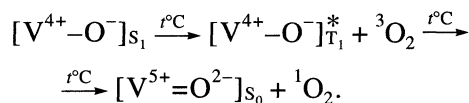


Рис. 4. Исследование нанесенного на оксид алюминия оксида висмута (нанесение 1 ат. %) при совместной термо- (обозначена на диаграмме серым цветом) и фотогенерации (обозначена на диаграмме белым цветом).

1) для нанесенного оксида молибдена:



2) для нанесенного оксида ванадия:



Исследование оксидов металлов, нанесенных на оксид алюминия, при совмещенной термо- и фотогенерации синглетного кислорода

Нанесенные на оксид алюминия оксиды Bi_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 все без исключения показали при комнатной температуре некоторые значения фотогенерированного при помощи ртутной лампы синглетного молекулярного кислорода. Образец нагревался ступенчато до определенных температур и освещался. Концентрация синглетного кислорода измерялась при освещении и без него, по разнице оценивали вклад фотогенерации. Для чистого оксида алюминия, а также для $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ вклад фотогенерации в общее количество $^1\Delta_g\text{O}_2$ исчез при температурах, не превышающих 300°C. Несколько отличная картина наблюдалась для всех концентраций (1, 3 и 6 мол. %) $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. На рис. 4 приведена диаграмма, отражающая убывание вклада фотогенерации в общую равновесную концентрацию $^1\Delta_g\text{O}_2$ при подъеме температуры.

Уменьшение концентрации фотогенерированного синглетного молекулярного кислорода при повышении температуры связано с увеличением вклада различных механизмов диссипации энер-

гии возбужденных состояний [16], что соответствует схеме Яблонского.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (код проекта № 04-03-32513).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aryeh A. Frimer // Singlet O₂. V. 1. N.Y. etc: CRC Press Inc., 1985.
2. Turro N. // Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 2089.
3. Romanov A., Rufov Y., Korchak V. // Mendeleev Commun. 2000. P. 116.
4. Удалова О.В., Хаула Е.В., Быховский М.Я. и др. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. С. 1018.
5. Мясников И.Я., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. С. 313.
6. Guillory J.P., Shiblom C.M. // J. Catal. 1978. V. 54. P. 24.
7. Карманова Е.В., Мясников И.А., Завьялов С.А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 1958.
8. Вишнецкая М.В., Емельянов А.Н., Щербаков Н.В. и др. // Там же. 2004. Т. 78. С. 2167.
9. Hisao Yoshida, Chizu Murata, Tadashi Hattori // J. Catal. 2000. V. 194. P. 364.
10. Красновский А.А. мл. // Итоги науки и техники. Сер. "Современные проблемы лазерной физики". 1990. Т. 3. С. 74.
11. Романов А.Н., Руфов Ю.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 2094.
12. Рыскин М.Е., Черныш В.И. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 687.
13. Якуничев М.В., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 2584.
14. Романов А.Н., Фаттахова З.Т., Руфов Ю.Н., Шашкин Д.П. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. С. 306.
15. Емельянов А.Н., Щербаков Н.В., Вишнецкая М.В. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. В печати.
16. Кюри Д. // Люминесценция кристаллов. пер. Лозинской Н.М. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961.

УДК 536.6:541.183

ВЛИЯНИЕ АЦЕТОНИТРИЛА НА СВЯЗЫВАНИЕ КОНКУРЕНТНОГО ИНГИБИТОРА ПРОФЛАВИНА И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ БЫЧЬЕГО ПАНКРЕАТИЧЕСКОГО α -ХИМОТРИПСИНА

© 2006 г. В. А. Сироткин, Т. А. Мухаметзянов

Химический институт им А.М. Бутлерова Казанского государственного университета
E-mail: vladimir.sirotkin@ksu.ru

Поступила в редакцию 01.06.2005 г.

Изучено связывание конкурентного ингибитора профлавина ферментом α -химотрипсином в органическом растворителе ацетонитриле во всем интервале термодинамических активностей воды. Данные по связыванию профлавина сопоставлены с информацией по каталитической активности фермента, который был предварительно инкубирован в смесях вода–ацетонитрил. На основании анализа формы концентрационных зависимостей показано, что определяющую роль в поведении фермента в области низких активностей воды играют межбелковые контакты, образованные в ходе его осушки. Установлено, что при высоких активностях воды доминирующую роль в определении функциональных свойств фермента играет взаимодействие с органическим растворителем; комбинация этих двух факторов определяет сложную форму изотермы связывания профлавина с максимумом в области средних активностей воды.

Настоящая работа направлена на решение актуальной научной проблемы – установлению физико-химических закономерностей функционирования биологических катализаторов, ферментов, в органических растворителях. Эта проблема приобрела в последние годы значительный интерес в связи с интенсивным развитием нового научного направления – ферментативного катализа в органических средах [1–3]. Исследования в этой области убедительно свидетельствуют, что применение в качестве реакционной среды органических растворителей позволяет проводить ферментативные реакции с гидрофобными веществами, полностью или частично нерастворимыми в воде. В неводных органических средах появляется возможность проводить не протекающие в водной среде синтетические реакции (синтез пептидов, этерификацию, переэтерификацию), имеющие промышленно важное значение. Ферментативный катализ в органических растворителях – это конкурентноспособный и экономичный путь к синтезу лекарственных препаратов, избирательно действующих гербицидов и пестицидов, реагентов тонкого химического синтеза с высокой степенью оптической чистоты [1, 2].

С другой стороны, в настоящее время становится очевидным, что изучение закономерностей биокатализа в органических средах позволяет не только оптимизировать различные биотехнологические процессы, но и существенно расширяет наши представления о стабильности белковых макромолекул и межмолекулярных силах, поддерживающих каталитически активную конфор-

мацию ферментов; дает информацию, недоступную в рамках традиционных “водных” исследований. Одной из актуальных проблем в этой области является понимание природы межмолекулярных сил, управляющих функционированием белковых катализаторов в органических средах с низким содержанием воды.

В настоящей работе было решено подойти к пониманию факторов, определяющих поведение ферментов в органическом окружении со следующих позиций. В настоящее время надежно установлено, что реакции, катализируемые ферментом α -химотрипсином в воде и безводных органических средах, имеют единый механизм [4]. Классическими конкурентными ингибиторами реакций, катализируемых α -химотрипсином, являются ароматические соединения и, в частности, соединения акридинового ряда [5–8]. Одним из таких соединений является профлавин (3,6-диаминоакридин). Такие ингибиторы можно рассматривать как структурные аналоги боковой цепи специфических субстратов данного фермента. Достоинством профлавина является тот факт, что он способен образовывать комплекс 1 : 1 с активным центром α -химотрипсина. Поэтому изучение закономерностей связывания конкурентного ингибитора может оказаться весьма информативным для понимания природы межмолекулярных сил, определяющих состояние активного центра фермента в низководном органическом окружении.

Исходя из этих положений, в настоящей работе было впервые изучено связывание конкурентного ингибитора профлавина ферментом α -химо-

трипсином в органическом растворителе во всем интервале термодинамических активностей воды. В качестве модельного растворителя был выбран ацетонитрил. Это один из широко используемых в области неводной энзимологии органических растворителей [1–3]. Данные по связыванию профлавина были сопоставлены с результатами по влиянию ацетонитрила на каталитическую активность фермента. Цель настоящей работы – установить на основании анализа формы концентрационных зависимостей связывания конкурентного ингибитора и ферментативной активности, какие межмолекулярные процессы оказывают доминирующее влияние на состояние и функционирование ферментов при высоких и низких активностях воды в органических средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Препарат бычьего панкреатического α -химотрипсина (ЕС 3.4.21.1, “Sigma”, С–4129, Type II) и профлавин (Р–2508, “Sigma”) использованы без дополнительной очистки. Каталитическая активность α -химотрипсина в используемом препарате составила 52 ед./мг препарата. Органический растворитель очищали и осушали в соответствии с рекомендациями [9].

Определение ферментативной активности. В качестве модельного процесса изучена реакция гидролиза этилового эфира N-ацетил-L-тирозина (АТЭЕ), катализируемая α -химотрипсином. Измерения выполнены на потенциометрическом титраторе “Hiranuma Comitite–101” (Япония) в рН-статическом режиме при рН 8.0 и 25°C. Концентрация субстрата составила 4.0×10^{-3} моль/л. В ходе выполнения экспериментов поддерживался постоянный уровень рН в реакционной смеси путем добавления титранта (раствора гидроксида калия известной концентрации), нейтрализующего выделяющуюся в ходе реакции гидролиза кислоту (N-ацетил-L-тирозин). Получаемая кинетическая кривая представляет собой зависимость количества реагента, пошедшего на титрование выделяющейся кислоты, от времени. Каждую кинетическую кривую воспроизводили не менее двух раз.

Реакционную смесь готовили следующим образом. Лиофилизированный препарат фермента с исходной влажностью 7.5% (г воды/г белка) помещали в водно-органическую смесь требуемого состава и инкубировали в течение одного часа при 25°C. Содержание фермента в смеси составляло 1 мг/мл. Затем добавлением к водному раствору субстрата аликвоты водно-органической смеси, содержащей фермент, объемом 100 мкл инициировали протекание ферментативной реакции. Содержание ацетонитрила во всех случаях в конечной реакционной смеси не превышало 0.5 об. % (активность воды $a_w > 0.99$).

В отдельном эксперименте проверена надежность используемой методики. Для этого с использованием интегрального уравнения Михаэлиса–Ментен в линейной форме рассчитаны кинетические параметры ферментативной реакции в воде при рН 8.0 и 25°C. Они оказались равными: $K_m = 1.1 \times 10^{-3}$ М⁻¹; $V_{\max}/[E]_0 = 209$ с⁻¹. В работе [10] при близких условиях (25°C, рН 8.2) получены следующие параметры: $K_m = 1.2 \times 10^{-3}$ М⁻¹; $V_{\max}/[E]_0 = 155$ с⁻¹. Этот результат свидетельствует о хорошем качестве используемой нами методики.

УФ-спектрофотометрический эксперимент. Измерения проводили на сканирующем двухлучевом УФ-спектрометре Ламбда 35 “Perkin-Elmer” при температуре 25°C. Исходная концентрация профлавина во всех экспериментах составляла 1.0×10^{-5} моль/л. Концентрация *трис*-HCl буфера составляла 0.05 моль/л (рН водного раствора – 8.0). Исходное состояние фермента в экспериментах с профлавином – это твердый белковый препарат с влажностью 7.5% (г воды/г сухого белка), что было определено на микротермоанализаторе MGDТD–17S “SETARAM” осушкой при 25°C и давлении 0.1 Па до установления постоянной массы образца.

Принцип определения степени связывания профлавина химотрипсином (в области концентраций ацетонитрила, где фермент растворим) состоит в следующем. Взаимодействие профлавина с активным центром фермента приводит к смещению спектра красителя ($\lambda_{\max} = 444$ нм в воде) в длинноволновую область. Разностный спектр раствора профлавина, относительно такого же раствора в присутствии фермента, является мерой образования комплекса фермент–профлавин. Величина максимума в разностном спектре ($\lambda_{\max} = 465$ нм в воде) пропорциональна концентрации профлавина, связанного в комплекс. Для данного типа экспериментов концентрация фермента варьировалась от 6.2×10^{-6} до 1.9×10^{-4} моль/л.

В области низких и средних активностей воды, где белок нерастворим, картина разностных спектров меняется. Связывание профлавина химотрипсином в данном случае приводит к появлению минимума в разностных спектрах. Величина минимума связана с убылью в концентрации профлавина в растворе за счет связывания его ферментом. Доля связанного профлавина определяется из отношения величины минимума в разностном спектре профлавина к величине максимума в спектре исходного раствора. Для данного типа экспериментов концентрация фермента в смеси была фиксированной и равной 1.9×10^{-4} моль/л.

Термодинамическая активность воды в ацетонитриле. Активность воды в ацетонитриле рассчитывалась по уравнению 1:

$$a_w = \gamma_w x_w, \quad (1)$$

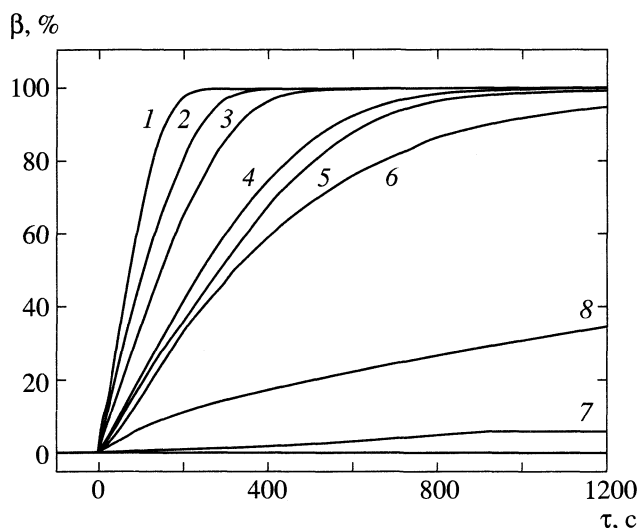


Рис. 1. Типичные кинетические кривые, наблюдаемые в ходе гидролиза этилового эфира N-ацетила-L-тирозина бычьим панкреатическим α -химотрипсином, предварительно инкубированным в смесях вода – ацетонитрил с варьируемой термодинамической активностью воды: 1.0 (1); 0.11 (2); 0.49 (3); 0.6 (4); 0.75 (5); 0.81 (6); 0.87 (7); 0.92 (8).

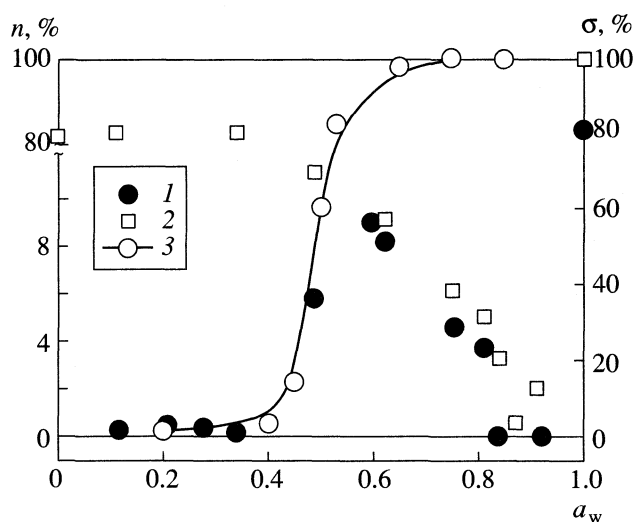


Рис. 2. Доля профлавина (n , %), находящегося в связанном состоянии, как функция от активности воды (a_w) в ацетонитриле (1). Относительная каталитическая активность α -химотрипсина (σ) как функция от активности воды в водно-органической смеси, в которой он был предварительно инкубирован (2). Относительная каталитическая активность α -химотрипсина в реакции твердофазного гидролиза n -нитроанилида N-сукцинил-L-фенилаланина (3). По данным работы [14].

где x_w – мольная доля воды в растворе, γ_w – коэффициент активности воды (мольнодолевая шкала, стандартное состояние – чистое вещество). Коэффициенты активности воды рассчитывались на основании литературных данных по парожидкостному равновесию для смеси вода/ацетонитрил [11]

$$\gamma_w = y_w p_i / x_w p_0, \quad (2)$$

где y_w – мольная доля воды в газовой фазе, p_i – суммарное давление, p_0 – давление насыщенных паров чистой воды при той же температуре, x_w – мольная доля воды в жидкой фазе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ферментативная активность

На рис. 1 представлены кинетические кривые реакции гидролиза АТЕЕ, катализируемой α -химотрипсином, предварительно инкубированном в смесях вода–ацетонитрил. Каталитическая активность охарактеризована отношением величины выхода реакции гидролиза за 200 с после выдерживания фермента в водно-органической смеси к величине выхода реакции гидролиза (β , %) за такое же время после инкубации в чистой воде (рис. 1, кривая 1).

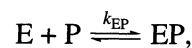
Из рис. 2 видно, что ацетонитрил сложным образом влияет на активность биокатализатора. В интервале активностей воды от 0 до 0.5 величина каталитической активности практически не

меняется и находится на уровне 80% от уровня чистой воды. В области активностей воды от 0.5 до 0.87 имеет место резкое падение каталитической активности. Инкубация фермента в водно-органической смеси с активностью воды 0.87 (содержание ацетонитрила 50 об. %) приводит к полному подавлению каталитической активности. Выше $a_w = 0.87$ наблюдается выход на уровень, соответствующий чистой воде.

Связывание профлавина в воде

На рис. 3а представлены разностные спектры профлавина в присутствии α -химотрипсина, снятые относительно исходного раствора профлавина в воде. С увеличением концентрации фермента величина максимума в разностных спектрах ($\lambda = 465$ нм), пропорциональная концентрации фермента, связанного в комплекс растет, стремясь к предельному значению.

Связывание профлавина α -химотрипсином может быть описано следующей схемой:



где E – фермент, P – профлавин, EP – комплекс фермента с профлавином, k_{EP} – константа образования комплекса.

Поскольку белок имеет пренебрежимо малое поглощение в области максимальной разности в поглощении свободного и связанного профлавина, то $\Delta A = (\epsilon_{EP} + \epsilon_P)[EP]$, где ΔA – наблюдаемое

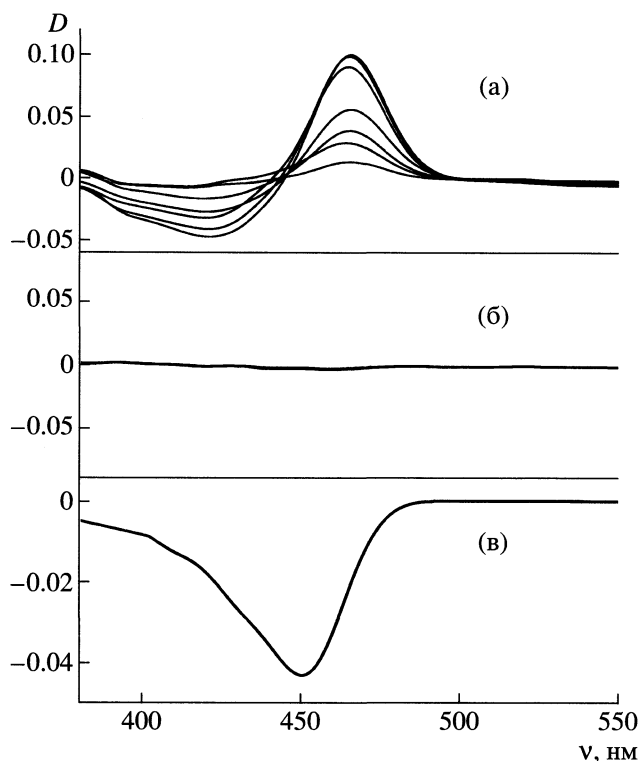


Рис. 3. Разностные спектры профлавина в присутствии α -химотрипсина в воде и водно-ацетонитрильных смесях при 25°C: а – водный раствор, 0.05 моль/л *трис*-HCl буфер, pH 8.0. Исходная концентрация профлавина – 1×10^{-5} моль/л. Концентрация фермента варьировалась от 6.2×10^{-6} до 1.9×10^{-4} моль/л; б – активность воды в ацетонитриле 0.92; в – активность воды в ацетонитриле 0.49. В случаях б и в исходные концентрации профлавина и фермента составляли 1.0×10^{-5} моль/л и 1.9×10^{-4} моль/л соответственно. Концентрация *трис*-HCl буфера составляла 0.05 моль/л; D – оптическая плотность, ν – длина волны.

различие в поглощении при данной длине волны, ϵ_{EP} и ϵ_P это коэффициенты экстинкции связанного и свободного профлавина, соответственно, при той же длине волны. Максимально возможное различие в поглощении: $\Delta A_{\max} = (\epsilon_{EP} + \epsilon_P)[P]_0$, достигается, если весь профлавин связан в комплекс и концентрация комплекса равна исходной концентрации профлавина. Если $[E]_0 \gg [EP]_0$ (соответствует условиям нашего эксперимента) выражение может быть приведено к виду:

$$\Delta A = \Delta A_{\max} k_{EP} [E]_0 / (1 + k_{EP} [E]_0), \quad (3)$$

где $[E]_0$ – общая концентрация фермента. Обработка экспериментальных данных в рамках этой модели позволяет получить значение k_{EP} . В координатах $1/\Delta A$ от $1/[E]_0$ выражение сводится к линейному виду:

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta A_{\max}} + \frac{1}{\Delta A_{\max} k_{EP} [E]_0}. \quad (4)$$

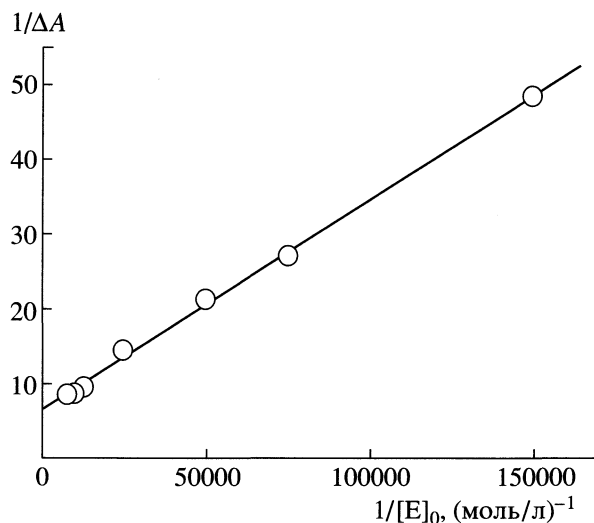


Рис. 4. Графическое представление уравнения (4): свободный член $1/\Delta A_{\max} = 6.5$ (0.4); угловой коэффициент $1/\Delta A_{\max} k_{EP} = 2.8 \times 10^{-4}$ (5.5×10^{-6}). Число экспериментальных точек $N = 7$; стандартное квадратичное отклонение $s_0 = 0.69$; коэффициент корреляции $R = 0.999$.

Значение k_{EP} может быть получено из отношения свободного члена к угловому коэффициенту. Ниже полученные нами данные ($k_{EP} = 23500 \pm \pm 1930$ л/моль, pH 8.0) сопоставляются с литературными: $k_{EP} = 25700 \pm 2000$ [7] при pH 8.0 и 22000 ± 3200 л/моль [8] при pH 7.6 ($t = 25^\circ\text{C}$ во всех случаях). Наблюдаемое согласие между величинами k_{EP} , полученными различными методами, свидетельствует о надежности применяемой нами УФ-спектрофотометрической методики.

Из уравнения (3) можно оценить долю профлавина, находящегося в связанном состоянии, при некоторой фиксированной концентрации фермента из отношения ΔA к $\Delta A_{\max}$. Так, при концентрации фермента 1.9×10^{-4} моль/л в чистом водном растворе доля связанного профлавина составляет 83.3%.

Связывание профлавина в смесях с низким содержанием воды

На рис. 3б представлен разностный спектр профлавина в присутствии α -химотрипсина, измеренный относительно исходного раствора профлавина в водно-ацетонитрильной смеси с $a_w = 0.92$ (30.0 об. %). Как видно из спектра, возмущение спектров профлавина белком отсутствует, из чего можно сделать вывод, что в такой смеси фермент не связывает профлавин. Аналогичного вида спектры получены в смесях с активностью воды 0.84, 0.11, 0.21, 0.28 и 0.34.

На рис. 3в представлен разностный спектр профлавина в присутствии α -химотрипсина, измеренный относительно исходного раствора профлави-

на в водно-ацетонитрильной смеси с содержанием АН 96.5 об. % ($a_w = 0.49$). В этой области активностей воды химотрипсин нерастворим [12], поэтому наличие в разностных спектрах минимума ($\lambda = 450$ нм, соответствует длине волны максимума в спектре исходного раствора профлавина) было связано с убылью в концентрации профлавина, за счет связывания его ферментом. Отношение величины минимума в разностном спектре к величине максимума в спектре исходного раствора соответствует доле связанного профлавина при данной концентрации белка. Величины степени связывания профлавина при фиксированной концентрации α -химотрипсина (1.9×10^{-4} моль/л) представлены на рис. 2 (кривая 1).

Влияние ацетонитрила на каталитическую активность и связывание профлавина α -химотрипсином

Полученные результаты по связыванию профлавина и каталитической активности интерпретированы в рамках модели, предложенной в работе [13]. Эта модель опирается на положение, что осушка белков приводит к образованию прочных межмолекулярных контактов между полярными боковыми группами путем образования водородных связей.

Согласно этой гипотезе, при дегидратации белков образуются межмолекулярные контакты, преимущественно, за счет водородных связей и/или ионных мостиков между полярными группами белка (карбоксильными, спиртовыми, амидными и аминоклассами). Эти процессы приводят к образованию структуры белка с повышенной жесткостью. При этом, значительная часть полярных групп в осушенном белке неспособна выступать в качестве сорбционных центров в силу того, что уже участвует в образовании межбелковых контактов. Это, в конечном счете, приводит к сорбционному гистерезису [13]. Соответственно, если эти группы входят в состав активного центра фермента, то они не способны взаимодействовать с молекулами субстрата или конкурентного ингибитора. В результате, не наблюдалось каталитической активности химотрипсина в реакциях твердофазного гидролиза в области низких активностей воды (ниже $a_w = 0.4$) в отсутствие органического растворителя [14] (рис. 2, кривая 3) и заметного связывания профлавина (рис. 2, кривая 1).

С другой стороны, ранее было показано, что стабильность и структура осушенных белков существенно зависят от способности органического растворителя к образованию водородных связей [15]. Только в растворителях, способных образованию прочных водородных связей (например, ДМСО), наблюдались значительные структурные изменения и экзотермические тепловые эф-

фекты. Следовательно, знание баланса протонодонорных и протонаакцепторных свойств растворителя важно при прогнозировании возможного эффекта органических молекул на функциональные свойства белка. Так, когда разрывается межбелковый контакт, образованный за счет водородной связи, молекулы растворителя (воды или ацетонитрила) могут выбирать между протонодонорным и протонаакцепторным фрагментом разорванного контакта. Молекулы воды будут сольватировать как протонодонорные, так и протонаакцепторные группы белка. В свою очередь, протонаакцепторные молекулы ацетонитрила будут сольватировать преимущественно протонодонорную группу разорванного контакта, в то время как оставшуюся протонаакцепторную группу более эффективно будут сольватировать молекулы воды. Следовательно, молекулы ацетонитрила не способны к разрушению межбелковых контактов самостоятельно, в отсутствие воды. Соответственно, при внесении осушенного химотрипсина в безводный ацетонитрил не наблюдалось значительных тепловых эффектов и структурных изменений [15]. Это означает, что в области низких активностей воды ацетонитрил не оказывает существенного влияния на состояние фермента в форме твердого препарата низкой влажности. Поэтому не наблюдается значительного понижения в каталитической активности после инкубации химотрипсина в органическом растворителе (рис. 2, кривая 2) при активностях воды ниже 0.4.

Хорошо известно, что только выше порогового значения влажности белка $h \sim 0.1$ г воды/г белка ($a_w \sim 0.4-0.5$) значительно повышается подвижность белковых макромолекул, резко возрастает каталитическая активность, состояние вторичной структуры приближается к нативной [14, 16, 17]. Важно отметить, что в нашем случае резкое увеличение в связывании конкурентного ингибитора и активности фермента в реакции твердофазного гидролиза также происходит в области активностей воды 0.4–0.5. Согласно предлагаемой модели, в области низких активностей воды происходит внедрение молекул воды в структуру осушенного биокатализатора, разрыв межбелковых контактов, гидратация полярных групп этих контактов. В области низких активностей воды межбелковые контакты играют негативную роль, препятствуя формированию активной формы фермента. Все это, в целом, говорит о том, что стадия разрыва межбелковых контактов играет важную роль в понимании свойств белков в органических средах.

Выше активности воды 0.6 связывание профлавина и каталитическая активность фермента (рис. 2, кривые 1 и 2) изменяются сходным образом, с минимумом при $a_w \sim 0.87$. С другой стороны, ферментативная активность в отсутствие органического растворителя не имеет минимума при высоких активностях воды. Это означает, что

при высоком уровне гидратации биокатализатора (когда подавляющее число межбелковых контактов уже разорвано) определяющую роль в функциональных свойствах фермента играет взаимодействие с органическим растворителем. В работе [18] показано, что в этой области происходит денатурация фермента ацетонитрилом с образованием межмолекулярных β -структур.

В области средних активностей воды наблюдается максимум в связывании профлавина (рис. 2, кривая 2). Этот факт отражает баланс между следующими процессами. С одной стороны, гидратация биокатализатора уже достаточно высока, и его конформация приближается к нативной. С другой стороны, часть межбелковых контактов еще не разорвана. Эти сохранившиеся контакты играют положительную роль, препятствуя денатурации фермента органическим растворителем.

Таким образом, в настоящей работе впервые изучено связывание конкурентного ингибитора профлавина и стабильность фермента α -химотрипсина при инкубации в смесях вода–ацетонитрил во всем интервале термодинамических активностей воды. На основании анализа формы концентрационных зависимостей показано, что определяющую роль в поведении фермента в области низких активностей воды играют межбелковые контакты, образованные в ходе его осушки. При высоких активностях воды доминирующую роль в определении функциональных свойств фермента начинает играть взаимодействие с органическим растворителем. Комбинация этих двух факторов определяет сложную форму изотермы связывания профлавина с максимумом в области средних активностей воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klibanov A.M.* // *Nature*. 2001. V. 409. P. 241.
2. *Carrea G., Riva S.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 2226.
3. *Gupta M.N.* *Methods in Non-Aqueous Enzymology* / Ed. by M.N. Gupta. Basel-Boston-Berlin: Birkhauser Verlag, 2000. 218 p.
4. *Klibanov A. M.* // *Trends in Biochem. Sci.* 1989. V. 14. P. 141.
5. *Мартинек К., Леваишов А.В., Березин И.В.* // Молекуляр. биология. 1970. Т. 4. С. 517.
6. *Fink A.L.* // *Biochemistry*. 1974. V. 13. P. 277.
7. *Bernhard S.A., Lee B.F., Tashjian Z.H.* // *J. Mol. Biol.* 1966. V. 18. P. 405.
8. *Glazer A.N.* // *Biochemistry*. 1965. V. 54. P. 171.
9. *Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R.* *Purification of Laboratory Chemicals*. Oxford: Pergamon Press, 1980. 568 с.
10. *Eftink M.R., Johnson R.E., Biltonen R.L.* // *Anal. Biochem.* 1981. V. 111. P. 305.
11. *Коган В. Б., Фридман Б.Н., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром. Кн. 1. М.: Наука, 1966. 640 с.
12. *Sirotkin V.A., Zazybin A.G., Osipova O.L. et al.* // *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2000. V. 41. № 6. Supplement. P. 114.
13. *Sirotkin V.A., Faizullin D.A.* // *Thermochimica Acta*. 2004. V. 415. P. 127.
14. *Хургин Ю.И., Максарева Е.Ю.* // Биоорганическая химия. 1991. Т. 17. С. 17.
15. *Sirotkin V.A., Zinatullin A.N., Solomonov B.N. et al.* // *Biochim. Biophys. Acta*. 2001. V. 1547. P. 359.
16. *Protein-Solvent Interactions* / Ed. by R.B. Gregory. N.Y.: Dekker, 1995. P. 191.
17. *Rupley J.A., Careri G.* // *Adv. Protein Chem.* 1991. V. 41. P. 37.
18. *Simon L.M., Kotorman M., Garab G., Laczko I.* // *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 2001. V. 280. P. 1367.

УДК 536.7:541.183

ВЛИЯНИЕ ДИОКСАНА НА ГИДРАТАЦИЮ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА ЧЕЛОВЕКА ПО ДАННЫМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КАЛОРИМЕТРИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2006 г. В. А. Сироткин, Д. В. Королев

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета

E-mail: vladimir.sirotkin@ksu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2005 г.

На основании сопоставления данных изотермической калориметрии по термохимии взаимодействия сывoroточного альбумина человека с водой в присутствии и в отсутствие диоксана и изотерм адсорбции паров воды и органического растворителя на белке, полученных методом ИК-спектроскопии, предложен экспериментальный прием, позволяющий выделить вклад органического растворителя в термохимические и сорбционные характеристики гидратации белка во всем интервале значений термодинамической активности воды.

Хорошо известно, что вода играет ключевую роль при осуществлении биологических функций белков [1, 2]. Взаимодействие белков с водой также важно для формирования нативной пространственной структуры белка. В настоящее время одна из актуальных проблем в данной области — установление физико-химических закономерностей взаимодействия белков с водой в присутствии низкомолекулярных соединений, в том числе органических растворителей. Решение этой проблемы представляет значительный интерес для неводной энзимологии и биотехнологии. В частности, белковые катализаторы в органических средах способны катализировать промышленно важные синтетические реакции, а белковые адсорбенты — селективно связывать низкомолекулярные соединения [3–6]. Однако эффективность таких катализаторов и адсорбентов существенно зависит от влажности среды.

Понимание закономерностей гидратации белков в присутствии органических растворителей требует применения эффективных методов анализа, способных дать термодинамическую информацию о межмолекулярных взаимодействиях типа “белок–вода” и “белок–органический растворитель”. Один из таких методов — ИК-спектроскопия, которая успешно используется для получения информации о взаимодействиях белковых молекул с окружением в водных растворах [7, 8], органических растворителях [9–12], а также для изучения закономерностей гидратации твердых белковых сорбентов [1, 2, 13]. Эффективность ИК-спектроскопии для изучения одновременной адсорбции воды и органических растворителей на белках ранее была продемонстрирована в работе [14], где на примере транспортного белка сывoro-

точного альбумина человека (САЧ) была изучена сорбция паров ацетонитрила и воды.

Изотермическая калориметрия зарекомендовала себя как один из эффективных методов, способных дать прямую термодинамическую информацию об особенностях взаимодействиях белков с водой в различном окружении, включая органические среды. Так, в частности, в работе [15] было осуществлено прямое калориметрическое определение тепловых эффектов адсорбции паров воды на препарате бычьего сывoroточного альбумина. В [16] были калориметрически измерены энтальпии адсорбции воды на лизоциме во всем интервале относительных давлений паров воды, в [17] с использованием метода изотермической калориметрии были измерены сорбционные и десорбционные ветви изотермы адсорбции воды на коллагене.

В серии работ [18–21] было проведено сопоставительное изучение термохимии взаимодействия сывoroточного альбумина с водно-органическими смесями различного состава и адсорбции воды на белке. Термохимические эксперименты были проведены в восьми органических средах — ДМСО, ацетонитриле, диоксане, пиридине, метаноле, этаноле, пропаноле-1, бутаноле-1. Показано, что во всех случаях энтальпии смачивания белка содержат значительный вклад сорбции/десорбции воды на белке.

В настоящей работе впервые предпринята попытка количественно оценить влияние органического растворителя на гидратацию белка во всем интервале термодинамических активностей воды на основании сопоставления данных методов изотермической калориметрии и ИК-спектроскопии. Цель работы — разработка экспериментального приема, позволяющего выделить вклад, который

вносит органический растворитель в термохимические и сорбционные характеристики гидратации белка во всем интервале значений термодинамической активности воды.

В качестве объекта исследования был выбран транспортный белок – сывороточный альбумин человека. Это хорошо изученный белок, для него надежно установлены аминокислотный состав, пространственная структура, механизм функционирования [22]. Он широко применяется при изучении закономерностей поведения белков как в водных растворах, так и в органическом окружении. В качестве модельного органического растворителя был выбран диоксан. Он способен образовывать прочные водородные связи, однако, в отличие от воды, не обладает протонодонорной способностью. Это различие было использовано в настоящей работе при анализе механизма протекающих процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Препарат сывороточного альбумина человека (“Sigma”, A1887, содержание белка не менее 96–99%, жирных кислот не более 0.005%) использовали без последующей очистки. Диоксан марки “х.ч.” очищали и осушали в соответствии с рекомендациями [23], а затем выдерживали над молекулярными ситами 3 Å. Использовали бидистиллированную воду.

Изотермическая калориметрия. Тепловые эффекты измеряли при 298 К на калориметре ВТ-2.15 “SETARAM”. Калибровку прибора проводили электрически с помощью эффекта Джоуля. Для измерения тепловых эффектов взаимодействия белковых препаратов с водно-органическими смесями или тепловых эффектов растворения в воде навеску белка (5–10 мг) сначала помещали в титановый контейнер с тефлоновыми прокладками. Герметично закрытый контейнер размещали в калориметрической ячейке прибора, заполненной предварительно растворителем (4.0 мл). По достижении теплового равновесия тефлоновые прокладки прокалывали, и растворитель вступал во взаимодействие с белком. Равновесную концентрацию воды в жидкой фазе определяли после проведения калориметрического эксперимента с помощью электрохимического титрования воды по Фишеру. Методики измерения тепловых эффектов и экспериментов по электрохимическому титрованию воды детально изложены в работах [18–21].

Осушенный белковый препарат получали выдерживанием при 298 К и давлении 0.1 Па на микротермоанализаторе MGDТD-17S “SETARAM” до установления постоянной массы образца. Влажность белка после осушки составляла $0.2 \pm 0.1\%$ (г воды/г белка). Белковые препараты с варьиро-

емой влажностью (для измерения тепловых эффектов взаимодействия белка с водой в отсутствие органического растворителя) получали выдерживанием в эксикаторе при 298 К над насыщенными водными растворами солей (LiCl , CH_3COOK , CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaCl , BaCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в течение 1 недели. Активности воды над насыщенными растворами солей были взяты из работы [24]. Влажность белковых препаратов определяли после выдерживания при 298 К и давлении 0.1 Па на микротермоанализаторе MGDТD-17S “SETARAM” до установления постоянной массы.

ИК-спектроскопия. Инфракрасные спектры снимали на фурье-ИК-спектрометре Vector 22 (Bruker) при температуре 298 К в диапазоне $4000\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} , число сканов 256. Методика экспериментов детально изложена в работах [11, 12, 14]. В качестве образцов использовали оптически прозрачные пленки белка, полученные выпариванием 25 мкл 2%-ного водного раствора белка на кюветном окне из CaF_2 на воздухе при комнатной температуре и влажности. Приготовленную пленку помещали в герметичную камеру с флюоритовыми окнами.

Образец дегидратировали непосредственно в спектрометре потоком воздуха, осушенного над пентаоксидом фосфора, до установления постоянных значений оптической плотности в области поглощения полосы сорбированной воды при 3500 см^{-1} . Относительное давление паров воды над пентаоксидом фосфора при 298 К составляет менее 0.01 [25]. Спектр этого образца использовали в качестве реперного при построении разностных спектров. Далее образец подвергали воздействию паров чистой воды или смеси вода–диоксан. В первом случае пропускали поток воздуха последовательно через сатуратор с водой и ячейку с белком. Активность воды в паровой фазе регулировали изменением разности температур между измерительной ячейкой и сатуратором. Данные по давлению паров воды при различных температурах были взяты из справочника [24]. Во втором случае поток сухого воздуха пропускали через сатуратор с водно-органической смесью и ячейку с белком при 298 К. Относительное давление паров воды регулировали изменением активности воды в жидкой водно-органической смеси.

Адсорбцию воды контролировали по спектру поглощения на области 3500 см^{-1} , диоксана – по полосе валентного колебания С–О-группы в области 1121 см^{-1} . Предполагая, что в процессе адсорбции воды набухание пленки белка происходит преимущественно за счет увеличения ее толщины, величину гидратации можно рассчитать по уравнению:

$$h = 2.3s_w\varepsilon_p/B_wD_p, \quad (1)$$

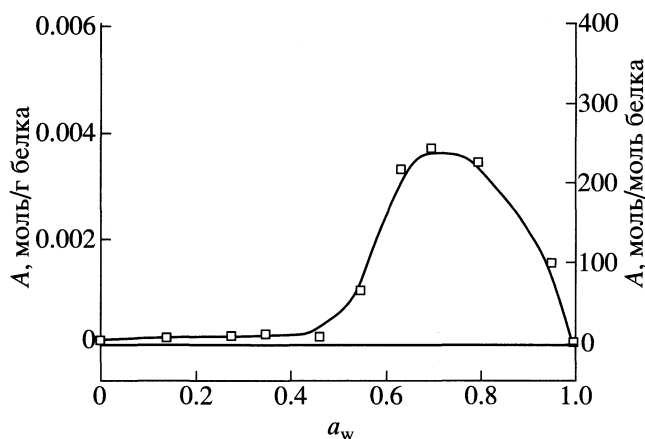


Рис. 1. Адсорбция паров диоксана на сывороточном альбумине как функция активности воды.

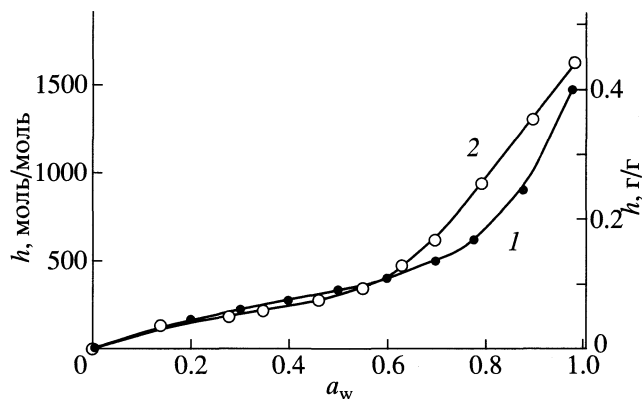


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров воды на сывороточном альбумине в отсутствие (1) и в присутствии паров диоксана (2); линии – аппроксимация изотерм адсорбции набором полиномиальных выражений. Экспериментальные ошибки определения влажности белка составляли 0.003–0.005 г воды/г белка.

где h – влажность белка, моль воды/моль белка; s_w – площадь полосы поглощения воды (см^{-1}), ϵ_r – коэффициент экстинкции в максимуме полосы амид I белка ($\text{л моль}^{-1} \text{см}^{-1}$), B_w – интегральный коэффициент экстинкции воды ($\text{л моль}^{-1} \text{см}^{-2}$), D_p – оптическая плотность в максимуме полосы амид I. Для воды использовали значение интегрального коэффициента экстинкции $B_w = 96000 \pm 1000 \text{ л моль}^{-1} \text{см}^{-2}$ [26]. Сорбцию диоксана рассчитывали по формуле, аналогичной уравнению (1). Интегральный коэффициент экстинкции диоксана определяли по площади полосы чистого вещества в кювете с толщиной слоя 10 мкм для диоксана, $B = 19100 \pm 17 \text{ л моль}^{-1} \text{см}^{-2}$. Коэффициент экстинкции сывороточного альбумина человека определяли на основе измерения спектра белка известной концентрации в тяжелой воде, $\epsilon_r = 237600 \pm 300 \text{ л моль}^{-1} \text{см}^{-1}$. Молекулярная масса сывороточного альбумина человека принята равной 66000.

Активность воды в диоксане. Активность воды в диоксане рассчитывали по уравнению

$$a_w = \gamma_w x_w, \quad (2)$$

где x_w – мольная доля воды в растворе, γ_w – коэффициент активности воды (мольно-долевая шкала, стандартное состояние – чистое вещество). Коэффициенты активности воды рассчитывали на основании литературных данных по паро-жидкостному равновесию для смеси вода/диоксан [27]:

$$\gamma_w = y_w p_t / x_w p_0, \quad (3)$$

где y_w – мольная доля воды в газовой фазе, p_t – суммарное давление, p_0 – давление насыщенных паров чистой воды при той же температуре, x_w – мольная воды в жидкой фазе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция диоксана и воды

На рис. 1 представлена изотерма адсорбции паров диоксана из бинарных водно-органических смесей. Исходное состояние для изучения адсорбции диоксана – белковый препарат, осушенный в потоке воздуха при $a_w < 0.01$. Как видно из рис. 1, изотерма адсорбции диоксана состоит из двух частей. При низких активностях воды диоксан практически не сорбируется на белке. При $a_w \approx 0.5$ сорбция органического соединения резко возрастает, достигая максимума при $a_w = 0.7–0.8$, при $a_w > 0.8$ адсорбция диоксана резко падает до нуля.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции паров воды сывороточным альбумином как из чистой жидкой воды, так и из смесей вода–диоксан. Исходное состояние при изучении сорбции воды (как и в случае с диоксаном) – белковый препарат, осушенный в потоке воздуха при $a_w < 0.01$. Все полученные изотермы адсорбции воды имеют характерную S-образную форму, что согласуется с данными [1, 2, 28].

Присутствие паров органического соединения оказывает заметное влияние на способность белка сорбировать воду. Влияние диоксана на сорбцию воды было охарактеризовано различием в сорбции воды (Δh) между соответствующими ветвями изотерм адсорбции (рис. 3). Были обнаружены два различных эффекта влияния органического растворителя на сорбцию воды белком. При низких активностях воды (не более 0.5) сорбционные ветви близки между собой, что свидетельствует об отсутствии заметного влияния органического растворителя на сорбционный процесс. Этот факт находится в согласии с результатами [29]. При активностях воды больше 0.5 изотерма адсорбции воды, измеренная в присутствии паров

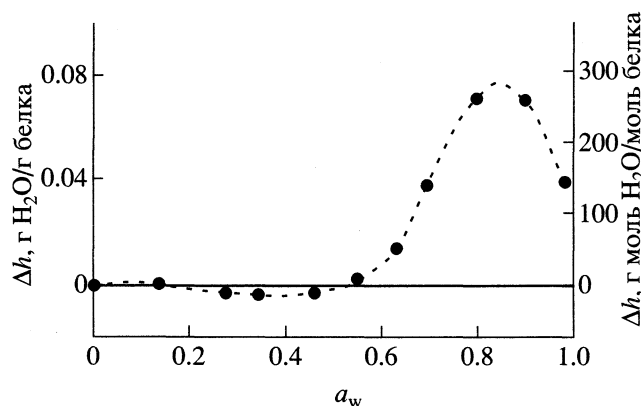


Рис. 3. Разность в величинах гидратации сывороточного альбумина человека (Δh) между изотермами адсорбции воды, измеренными в присутствии и в отсутствие паров диоксана.

диоксана, лежит выше соответствующей ветви для паров чистой воды, что свидетельствует об активизирующем влиянии диоксана на сорбцию воды белком.

Тепловые эффекты взаимодействия воды с белком в отсутствие и в присутствии диоксана

Тепловые эффекты ($\Delta H_{\text{сум}}$) взаимодействия сывороточного альбумина с водой в отсутствие и в присутствии органического растворителя были определены при следующих условиях: *исходное состояние* – белок, осушенный в потоке воздуха при $a_w = 0.01$ и 298 К; *конечное состояние* – белок, помещенный в водно-органическую смесь с варьируемой активностью воды, или белок, нахо-

Тепловые эффекты растворения увлажненных препаратов САЧ ($\Delta H_{\text{раст}}$, кДж/моль белка) и соответствующие величины влажности белковых препаратов при выдерживании над насыщенными растворами солей при 298 К

Соль	a_w	h_1	h_2	$-\Delta H_{\text{раст}}$
LiCl	0.11	6.2	0.9	4620 (204)
CH ₃ COOK	0.22	9.0	1.0	3722 (216)
CaCl ₂	0.33	9.8	1.2	3175 (139)
Mg(NO ₃) ₂	0.53	10.1	0.6	2090 (250)
NaCl	0.75	21.0	1.2	1921 (165)
BaCl ₂	0.88	29.0	2.5	871 (145)
K ₂ Cr ₂ O ₇	0.97	50.5	3.7	330 (125)

Примечание. В скобках представлены величины стандартных квадратичных отклонений. Каждое измерение было проведено от 3 до 6 раз; a_w – активность воды, h_1 и h_2 – влажность белка в % (г/г белка).

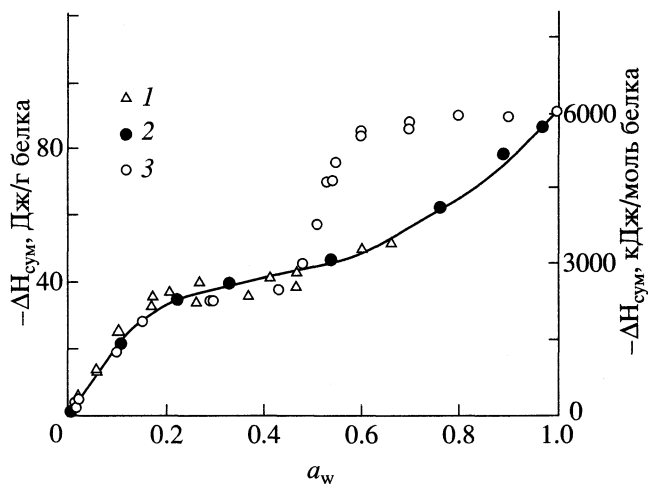


Рис. 4. Тепловые эффекты ($\Delta H_{\text{сум}}$) взаимодействия сывороточного альбумина с водой в отсутствие (1, 2) и в присутствии диоксана (3); 1 – на основании данных [15].

дящийся в равновесии с парами воды с варьируемой активностью, которые были перенесены из чистой жидкой воды при 298 К и 1.01×10^5 Па.

Величина $\Delta H_{\text{сум}}$ (кДж/моль белка) представляет собой разность парциальных молярных энтальпий белка в системе с варьируемой активностью воды ($\bar{H}_6$) и белка в осушенном состоянии ($\bar{H}_6^0$):

$$\Delta H_{\text{сум}} = \bar{H}_6 - \bar{H}_6^0. \quad (4)$$

Два типа калориметрических данных были использованы для того, чтобы определить величины $\Delta H_{\text{сум}}$ в отсутствие диоксана.

1. Величины $\Delta H_{\text{сум}}$ были рассчитаны с использованием энтальпий адсорбции паров воды на сывороточном альбумине, взятых из работы [15] (рис. 4) по уравнению

$$\Delta H_{\text{сум}} = (\Delta H_{\text{гидр}} + \Delta H_{\text{исп}})h, \quad (5)$$

где $\Delta H_{\text{гидр}}$ – энтальпия адсорбции паров воды на белке (кДж/моль воды) [15]; $\Delta H_{\text{исп}}$ – энтальпия испарения воды (43.7 кДж/моль воды [24], h – влажность белка (моль воды/моль белка).

2. Величины $\Delta H_{\text{сум}}$ были определены на основании данных изотермической калориметрии (рис. 4):

$$\Delta H_{\text{сум}} = \Delta H_{\text{раст}}^0 - \Delta H_{\text{раст}}, \quad (6)$$

где $\Delta H_{\text{раст}}^0$ – энтальпия растворения осушенного белка в воде при 298 К, кДж/моль белка, равная -6059 ± 185 Дж/моль САЧ или -91.8 ± 2.8 Дж/г САЧ [12]; $\Delta H_{\text{раст}}$ – энтальпия растворения в воде белка, увлажненного при выдерживании над насыщенными водными растворами солей, кДж/моль белка (таблица).

На рис. 4 также представлена зависимость тепловых эффектов взаимодействия осушенного сы-

вороточного альбумина со смесями вода–диоксан. Влияние диоксана на величины $\Delta H_{\text{сум}}$ было охарактеризовано разностными термодимическими величинами (рис. 5, $\Delta H_{\text{сум}}$). На рис. 5 можно выделить две области: при $a_w < 0.5$ диоксан не оказывает влияния на термодимические характеристики гидратации белка, при высоких активностях воды разностные термодимические величины значительно отличаются от нуля. Этот факт находится в хорошем согласии с данными по адсорбции диоксана и воды, полученными методом ИК-спектроскопии. Как видно из рис. 1, в области низких активностей воды адсорбция диоксана близка нулю. Влияние диоксана на гидратацию белка также незначительно (рис. 3). Существенное влияние органический растворитель оказывает на сорбционные свойства белка только при высоких активностях воды (рис. 1, 3).

*Влияние диоксана на термодимические
и сорбционные свойства
сывороточного альбумина*

Область $a_w < 0.5$. Объяснение влияния диоксана на адсорбцию воды белком может быть предложено на основании гипотезы о существовании прочных межмолекулярных контактов в осушенном белке, ранее предложенной в работе [30]. Согласно этой гипотезе, при дегидратации белков образуются межмолекулярные контакты, преимущественно за счет водородных связей и/или ионных мостиков между полярными группами белка (карбоксильными, спиртовыми, амидными и аминогруппами). Указанные процессы приводят к образованию структуры белка с повышенной жесткостью, однако, заметно искаженной по сравнению с нативной. При этом значительная часть полярных групп в осушенном белке неспособна выступать в качестве сорбционных центров в силу того, что уже участвует в образовании межбелковых контактов.

С другой стороны, ранее было показано, что стабильность и структура осушенных белков существенно зависят от способности органического растворителя к образованию водородных связей [11, 12]. Только в растворителях, способных к образованию прочных водородных связей (например, ДМСО), наблюдались значительные структурные изменения и экзотермические тепловые эффекты. Следовательно, знание баланса протондонорных и протонакцепторных свойств растворителя важно при прогнозировании возможного эффекта органических молекул на сорбционные свойства белкового сорбента. Так, при разрыве межбелкового контакта, образованного за счет водородной связи, молекулы сорбата (воды или диоксана) могут выбирать между протондонорным и протонакцепторным фрагментами разорванного контакта.

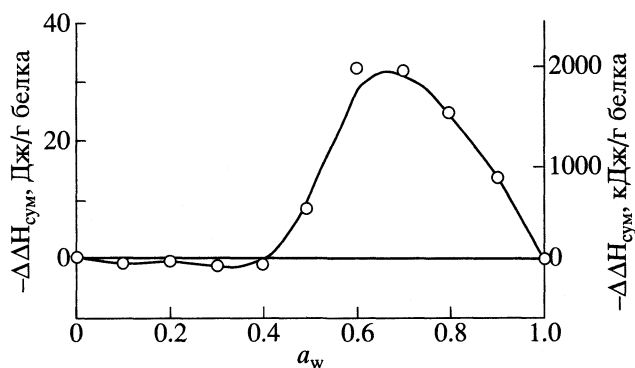


Рис. 5. Различия между тепловыми эффектами ($\Delta H_{\text{сум}}$) взаимодействия белка с водой в присутствии и в отсутствие органического растворителя.

Молекулы воды будут сольватировать как протондонорные, так и протонакцепторные группы белка. В свою очередь, протонакцепторные молекулы диоксана будут сольватировать только протондонорную группу разорванного контакта, в то время как оставшуюся протонакцепторную группу более эффективно будут сольватировать молекулы воды. Следовательно, молекулы диоксана не способны к разрушению межбелковых контактов самостоятельно в отсутствие воды. Молекулы диоксана не способны также сорбироваться и одновременно с водой на осушенном белке, по-видимому, в силу стерических и диффузионных ограничений. Мольный объем диоксана ($85.2 \text{ см}^3/\text{моль}$) более чем в 4 раза выше, чем у молекулы воды ($18 \text{ см}^3/\text{моль}$). Поэтому не наблюдается заметной адсорбции диоксана при самых низких активностях воды (рис. 1). При внесении осушенных белков в безводный диоксан также не наблюдалось значительных тепловых эффектов и структурных изменений (рис. 4) [11, 12]. Таким образом, основным процессом, протекающим в интервале $a_w = 0\text{--}0.5$ является взаимодействие воды с белком.

Согласно предлагаемой модели, данный этап сорбционного процесса представляет собой внедрение молекул воды в структуру осушенного сорбента, разрыв межбелковых контактов, гидратацию полярных групп этих контактов и создание новых сорбционных мест. Наличие альтернативного сорбционного механизма, предполагающего взаимодействие сорбат – сорбционный центр без изменения числа сорбционных мест, также не исключается. Однако, если он и существует, то не является доминирующим, поскольку не может объяснить резкое появление при $a_w = 0.5$ новых центров сорбции диоксана. Все это, в целом, говорит о том, что стадия разрыва межбелковых контактов играет важную роль в понимании свойств осушенных белков.

Область $a_w > 0.5$. Резкий рост сорбции диоксана начинается при $a_w > 0.5$ только после разрыва и гидратация образующихся фрагментов большинства межбелковых контактов. При этом диоксан в конкуренции с водой сорбируется на протонодонорных сорбционных местах, созданных при разрыве межбелковых контактов. С другой стороны, каждая молекула диоксана содержит четыре гидрофобные метиленовые группы. Поэтому предполагается, что при внедрении в структуру гидратированного белкового сорбента молекулы диоксана (в отличие от воды) способны сольватировать полярные группы не только в гидрофильных, но и в гидрофобных областях белковой макромолекулы, создавая новые сорбционные места для молекул воды. Дополнительное количество воды, по сравнению с сорбцией чистой воды, наблюдаемое при $a_w > 0.5$ (рис. 3), представляет собой пример активизирующего действия диоксана на сорбцию воды на белке. Максимум при $a_w = 0.7-0.8$ отражает конкуренцию за дополнительные сорбционные места на белке между водой и диоксаном.

Разностные термодинамические характеристики также чувствительны к изменению в механизме сорбции воды (рис. 5) При внесении препарата САЧ в органические растворители, обладающие значительными по величине гидрофобными группами (пиридин, бутанол-1, пропанол-1), в области средних активностей воды (0.5–0.6) наблюдались значительные по величине экзотермические скачки в энтальпиях смачивания [19].

Согласно предлагаемой модели, при высоких активностях воды будет существовать конкуренция между двумя сорбционными механизмами: 1) конкуренцией между водой и диоксаном за новые сорбционные места, созданные при разрыве межбелковых контактов; 2) механизмом активизирующего действия диоксана на сорбцию воды. Максимумы в сорбции диоксана (рис. 1), избыточном количестве сорбированной воды (по сравнению с сорбцией чистой воды) (рис. 3) и величинах $\Delta H_{\text{сум}}$ при $a_w = 0.7-0.8$ (рис. 5) отражают конкуренцию между этими механизмами.

Работа была поддержана грантом совместной российско-германской программы “Михаил Ломоносов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Protein-Solvent Interactions / Ed. by R.B. Gregory. N.Y.: Dekker, 1995. P. 191–264.
- Rupley J.A., Careri G. // Adv. Protein Chem. 1991. V. 41. P. 37.
- Klibanov A.M. // Nature. 2001. V. 409. P. 241.
- Carrea G., Riva S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. B. 39. S. 2226.
- Gupta M.N. Methods In Non-Aqueous Enzymology / Ed. by M.N. Gupta. Basel-Boston-Berlin: Birkhäuser Verlag, 2000. 218 с.
- Dabulis K., Klibanov A.M. // Biotechnol. Bioeng. 1992. V. 39. P. 176.
- Dong A., Kendrick B.S., Kreilgard L. et al. // Arch. Biochem. Biophys. 1997. V. 347. P. 213.
- Haris P.I., Severan F. // J. Mol. Catal. B: Enzymatic. 1999. V. 7. P. 207.
- Dong A., Meyer J.D., Kendrick B.S. et al. // Arch. Biochem. Biophys. 1996. V. 334. P. 406.
- Griebenow K., Klibanov A.M. // Biotechnol. Bioeng. 1997. V. 53. P. 351.
- Сироткин В.А., Зинатуллин А.Н., Соломонов Б.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 743.
- Sirotkin V.A., Zinatullin A.N., Solomonov B.N. et al. // Biochim. Biophys. Acta. 2001. V. 1547. P. 359.
- Grdadolnik J., Marechal Y. // Biopolymers. 2001. V. 62. P. 40.
- Сироткин В.А., Соломонов Б.Н., Файзуллин Д.А., Федотов В.Д. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 12. С. 2296.
- Amberg C.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 3980.
- Smith A.L., Shirazi H.M., Mulligan S.R. // Biochim. Biophys. Acta. 2002. V. 1594. P. 150.
- Pineri M.H., Escoubes M., Roche G. // Biopolymers. 1978. V. 17. P. 2799.
- Borisover M.D., Sirotkin V.A., Zakharychev D.V., Solomonov B.N. Methods in Biotechnology. Book № 15. V. 2. Enzymes in Nonaqueous Solvents / Ed. by E.N. Vulfson, P.J. Haling, 2001. P. 183–202.
- Sirotkin V.A., Borisover M.D., Solomonov B.N. // Biophys. Chem. 1997. V. 69. P. 239.
- Sirotkin V.A., Borisover M.D., Solomonov B.N. // Thermochim. Acta. 1995. V. 256. P. 175.
- Борисов М.Д., Сироткин В.А., Соломонов Б.Н. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 882.
- Carter D.C., Ho J.X. // Adv. Prot. Chem. 1994. V. 45. P. 153.
- Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1980. 568 p.
- Никольский Б.П. Справочник химика. Л.: Госхимиздат, 1963. Т. №. 1072 с.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
- Сироткин В.А., Соломонов Б.Н., Файзуллин Д.А., Федотов В.Д. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 6. С. 1203.
- Коган В.Б., Фридман Б.Н., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. Кн. 1. М.: Наука, 1966. 640 с.
- Bull H.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1499.
- Halling P.J. // Biochim. Biophys. Acta. 1990. V. 1040. P. 225.
- Sirotkin V.A., Faizullin D.A. // Thermochimica Acta. 2004. V. 415. P. 127.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15:54(64+515)

РАДИОЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА, ПРОЯВЛЯЮЩИХ АНТИМУТАГЕННУЮ АКТИВНОСТЬ

© 2006 г. В. А. Александрова*, С. И. Кузина**, И. А. Шилова**, А. И. Михайлов**

Российская академия наук

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва*

***Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области*

E-mail:alfaim@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 21.06.2005 г.

Методом ЭПР исследован радиолиз антимурагенов на основе природного биополимера хитозана. Показано, что при введении в кватернизованный хитозан галловой кислоты (мол. 2%) радиационный выход радикалов снижается в 2.5 раза, и практически полностью отсутствует образование ион-радикалов. Предполагается, что звенья галловой кислоты играют роль стабилизатора, защищающего поликатион от радиационного повреждения, способствуя сохранению структуры катионогенных звеньев и улучшению антимурагенных свойств системы.

Поиск новых подходов к созданию веществ, способных снизить уровень генетического поражения клетки (а, значит, уменьшить риск канцерогенеза) при действии гамма-излучения становится все более актуальным. Это обусловлено глобальным радиационным загрязнением окружающей среды, вызванным техногенными катастрофами, осложнениями при эксплуатации объектов атомной энергетики и другими неблагоприятными факторами. В связи с этим в последние годы значительно возрос интерес к поиску и разработке новых эффективных защитных веществ разных классов химических соединений, особенно природного происхождения, в том числе и полимерной природы, что обеспечивает ряд специфических преимуществ (продолжительный характер действия, растворимость в воде и др.) [1, 2]. С этой точки зрения, природный биополимер хитозан представляет значительный интерес как базовая полимерная матрица для создания защитных веществ. Хитозан хорошо известен как малотоксичный биосовместимый и биodeградируемый полимер, который получают с использованием экологически безопасных технологий из возобновляемого в природе источника – хитина, содержащегося в панцирях крабов, креветок и др. [3].

В результате исследований, проведенных нами ранее на моделях – синтетических поликатионах ряда диаллилдиметиламмония, было показано, что наличие в структуре полимера четвертичных аммониевых групп (ответственных за положительный заряд макромолекулы), а также фенольных фрагментов антирадикального действия вно-

сит существенный вклад в реализацию антимурагенной и антиокислительной активности системы [4, 5].

С учетом выявленных закономерностей был осуществлен макромолекулярный дизайн полимерной защитной системы на основе природного поликатиона хитозана. Высокая антимурагенная активность (90% и более) была достигнута путем включения в структуру частично кватернизованного хитозана небольшого числа (2–3 мол. %) звеньев, содержащих галловую кислоту (I). Полученные на основе кватернизованного хитозана (II) конъюгаты с галловой кислотой (I + II) проявляли значительный антимурагенный эффект (83–94%) при введении защитного вещества как до, так и непосредственно сразу после γ -облучения соответственно (растительная тест-система – семена ячменя) [4].

В настоящей работе проведено исследование (методом ЭПР) парамагнитных центров (ПМЦ), образующихся при радиолизе хитозана и его модифицированных форм (I + II) с целью изучения возможного механизма их защитного действия и сопоставления радиационной стойкости исследуемой системы и ее антимурагенной активности для выявления возможной корреляции этих величин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный хитозан (“Биопрогресс”, Россия), полученный из хитина, выделенного из отходов крабового производства, имел степень деацетилирования 85% и молекулярную массу 250000–300000. Частично кватернизованный хитозан (II) получали путем взаимодействия хитозана с йодистым метилом по методике [6]. Количество чет-

вертикальных аммониевых групп в II определяли по разности общего содержания азота в полимере и содержания азота в первичных аминогруппах II, учитывая при этом, что часть азота в исходном хитозане находится в виде ацетамидных групп [6]. Конъюгаты I + II получали путем взаимодействия частично кватернизованного хитозана, содержащего 30 мол. % четвертичных аммониевых групп, с галловой кислотой (I) в смеси растворителей вода – ДМСО (1 : 1 по объему) при комнатной температуре. В качестве конденсирующего агента для образования ковалентной связи использовали 1-(3-диметиламинопропил)-3-этилкарбодиимид гидрохлорид (ACROS) [4]. Галловую кислоту марки “ч” перекристаллизовывали из воды, контролируя чистоту продукта по температуре плавления ($t_{пл} = 235^\circ\text{C}$).

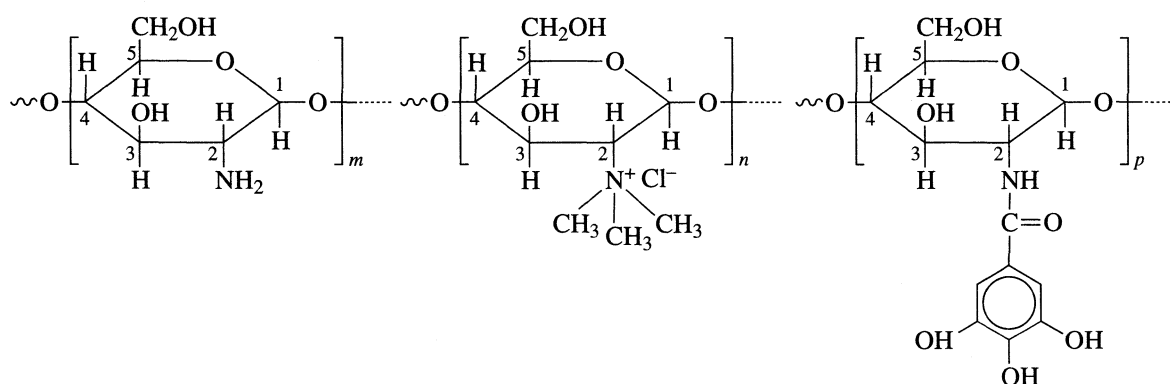
Гамма-радиолиз вакуумированных образцов полимеров и галловой кислоты (навески 0.05–0.1 г) проводили при 77 К в вакууме в ампулах из бесцветного стекла СК-4Б на установке “Гамма-ток 100” (источник γ -излучения ^{60}Co). Для разогрева облученных образцов выше 77 К использовали термостат, охлаждаемый парами жидкого азота до заданной температуры. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре 3 см-диапазона ЭПР-21 при 77 К и мощности СВЧ-поля 10^{-4} Вт. Концентрацию радикалов определяли стандартным методом по спектрам ЭПР, используя в качестве эталона образец стабильного нитроксильного радикала с известным числом спинов. Абсолютная ошибка измерений с учетом

ошибок при регистрации и двойном интегрировании спектров составляла $\pm 15\%$, что обычно для метода ЭПР.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При исследовании радиолиза производных хитозана основное внимание было уделено количественным характеристикам процесса и природе образующихся ПМЦ, т.е. радикальным и ион-радикальным интермедиатам. В качестве основного параметра, характеризующего радиационную стойкость вещества, были выбраны радиационно-химические выходы образования ПМЦ (G_R и $G_{\text{ион}}$), которые определяли из кинетических кривых по начальной скорости их накопления при 77 К. Применение низких температур (77 К) позволило учитывать практически все промежуточные парамагнитные частицы, индуцированные радиолизом, а при нагреве облученных (при 77 К) образцов до $\sim 20^\circ\text{C}$ можно было проследить за термическими превращениями первичных радикалов и ион-радикалов и определить их реакционную способность и термостабильность.

Наибольший интерес представляет проявивший высокую антимуtagenную активность конъюгат I + II состава $m : n : p = 68 : 30 : 2$ (мол. %) – система, которая включает звенья с первичными аминогруппами (m), звенья частично кватернизованного хитозана с четвертичными аммониевыми группами (n), и звенья, содержащие I (p):



Частичную кватернизацию хитозана (на первой стадии синтеза I + II) проводили для усиления заряда макроиона, поскольку ранее на синтетических поликатионах ряда диаллилдиметиламмония было показано, что с ростом заряда поликатиона антимуtagenная активность увеличивается [7]. Кроме того, превращение части (30 мол. % и более) первичных аминогрупп групп хитозана в четвертичные аммониевые приводило к образованию

растворимых в воде производных хитозана – II (в отличие от исходного хитозана, который не растворим в воде), что особо важно для биологических систем и возможности применения полимеров медико-биологического назначения. На второй стадии синтеза в структуру II для усиления антирадикальной активности вводили относительно небольшое (1–3 мол. %) число звеньев, содержащих I. Такая модификация приводит к усилению анти-

окислительной активности конъюгата (48–50%) в отличие от хитозана, для которого эта активность не проявлялась в данном тесте [4].

Для получения более полной информации о природе радикальных интермедиатов и оценки радиационной стойкости каждого структурного фрагмента конъюгата исследовали (по отдельности) радиоллиз хитозана, частично кватернизованного хитозана, галловой кислоты и конъюгата 2 мол. % звеньев I. При облучении всех соединений в вакууме при 77 К происходит накопление парамагнитных центров – радикалов и ионов – радиационные выходы которых G_R и $G_{\text{ион}}$, приведены в таблице.

Как следует из приведенных в таблице данных, кватернизация снижает радиационную стойкость II. Радиационный выход радикалов G_R увеличивается в 2 раза (по сравнению с исходным хитозаном), а образование Cl_2^- свидетельствует о радиационном разрушении катионогенных звеньев. При введении в II 2 мол. % I радиационный выход радикалов снижается в 2.5 раза (до $G_R \approx 0.76$), и практически полностью отсутствует образование Cl_2^- . Таким образом, звенья I играют роль стабилизатора, защищающего поликатион от радиационного повреждения, что способствует сохранению структуры катионогенных звеньев, и, по-видимому, улучшает антимуtagenные свойства системы (как было показано ранее [5] на примере синтетических поликатионов).

С наименьшим радиационным выходом ($G_R \approx 0.04$) происходит накопление ПМЦ при низкотемпературном радиоллизе I. Сопряженная π -система ароматического кольца I способна рассеивать энергию возбуждения по многим степеням свободы, что снижает вероятность разрыва химических связей и выход радикалов.

Исследуемые биополимеры относятся к классу природных полисахаридов, содержащих звенья D-глюкозы, соединенные 1,4- β -гликозидными связями. Основным процессом при радиоллизе полисахаридов такого состава (например, целлюлозы) является дегидрирование C–H-связей углеродных атомов C1–C4 пиранозного цикла с образованием алкильных радикалов и радикалов с сопряженными углерод-углеродными связями, а спектр ЭПР представляет обычно суперпозицию дублета от радикала на C1 с константой сверхтонкого расщепления $\alpha_\beta^H = 2.6\text{--}2.7$ мТ, триплетных спектров с $\alpha_\beta^H = 3.2\text{--}3.4$ мТ от радикалов на C2, C3, C4 и синглета от радикалов с сопряжением [8–10]. Поэтому природу радикалов облученных биополимеров на основе хитозана можно рассматривать по аналогии с радиоллизом целлюлозы, учитывая

Радиационные выходы накопления радикалов (G_R) и ион-радикалов ($G_{\text{ион}}$) при низкотемпературном (77 К) радиоллизе хитозана и его производных

Вещество	G_R	$G_{\text{ион}}$
Хитозан	0.94	0
Кватернизованный хитозан	1.93	0.04
Конъюгат	0.76	0
Галловая кислота	0.04	0

замещение OH-группы углеродного атома C2 на азотсодержащие группы.

Спектры ЭПР γ -облученного (при 77 К) хитозана, кватернизованного хитозана и конъюгата при различных температурах приведены на рис. 1. По элементам сверхтонкой структуры (СТС) в спектре первичных радикалов (спектры 1, 4, 7), зарегистрированных при 77 К, можно выделить дублет с константой $\alpha_\beta^H = 2.6$ мТ, принадлежащий

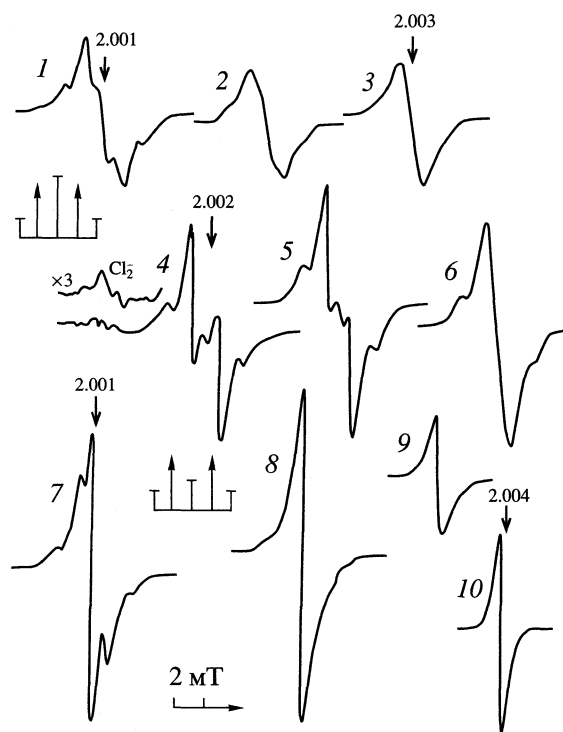


Рис. 1. Спектры ЭПР хитозана, облученного при 77 К (1) и разогретого до 220 (2) и 250 К (3); кватернизованного хитозана, облученного при 77 К (4) и разогретого до 220 (5) и 273 К (6); конъюгата кватернизованного хитозана и галловой кислоты, облученного при 77 К (7) и разогретого до 250 (8) и 273 К (9); γ -облученной галловой кислоты (10). Условия радиолиза: доза 50 кГр, вакуум, 77 К. Регистрация спектров при 77 К.

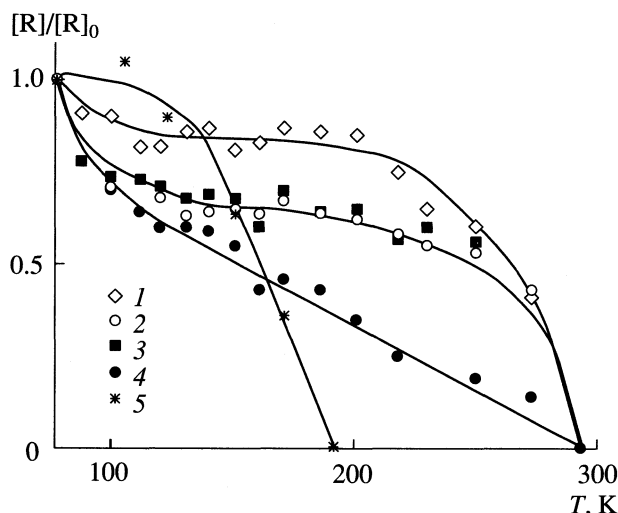
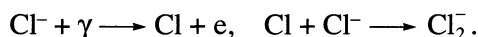


Рис. 2. Зависимости концентрации парамагнитных центров от температуры при разогреве облученных (дозой 50 кГр при 77 К) образцов кватернизованного хитозана (1), конъюгата кватернизованного хитозана и 2 мол. % галловой кислоты (2), хитозана (3) и галловой кислоты (4); 5 – гибель ион-радикалов Cl_2^- в кватернизованном хитозане.

радикалу на C1, и более слабый триплетный спектр (с $\alpha_{\beta}^{\text{H}} = 3.0\text{--}3.1$ мТ), который следует отнести к радикалам на углеродных атомах C2–C4. При нагреве образцов облученного хитозана до 220 К спектр 1 теряет СТС, а при 250 К превращается в симметричный синглет шириной $\Delta H = 2.0$ мТ ($g = 2.003$), параметры которого характерны для сигналов радикалов с сопряженными связями (спектры 2, 3). При повышении температуры до $\sim 20^\circ\text{C}$ ПМЦ исчезают. Зависимость концентрации ПМЦ облученного хитозана от температуры приведена на рис. 2, кривая 3.

Об участии четвертичных аминогрупп в процессе радиолитического разложения свидетельствует компонент сигнала ион-радикала Cl_2^- в низких полях при $g \approx 2.05$ (спектр 4). Накопление ион-радикалов происходит с радиационным выходом $G_{\text{Cl}_2^-} \approx 0.04$ на 100 эВ (что в ~ 5 раз меньше, чем выход радикалов). Гибель Cl_2^- наблюдается в области 200 К (рис. 2, кривая 5), т.е. при более низкой температуре, чем в синтетических поликатионах [5]. Образование Cl_2^- является, очевидно, результатом реакции атомарного хлора и иона Cl^- :



Сигналы метильных радикалов и радикалов на атомах азота в спектрах ЭПР незаметны. После гибели Cl_2^- разрешение триплета в спектре 5 увеличи-

вается, а при 273 К дублетная составляющая общего спектра трансформируется в синглет (спектр 6); при 20°C все ПМЦ исчезают (рис. 2, кривая 1).

В спектре 7 первичных радикалов γ -облученного конъюгата синглет (в центре спектра) присутствует при 77 К после радиолитического разложения образцов. Его суперпозиция со второй линией триплета придает общему спектру пятикомпонентную структуру. Однако синглет следует отнести к феноксильным радикалам I, которые образуются при диссоциации O–H-связей фенольных групп. Спектр ЭПР облученной I представляет собой изотропный синглет шириной $\Delta H = 0.5$ мТ ($g = 2.004$, спектр 10); зависимость концентрации ПМЦ от температуры приведена на рис. 2, кривая 4. При повышении температуры до 250–273 К спектр 7 постепенно трансформируется в синглет, причем параметры спектра 9 близки к данным спектра феноксильных радикалов I. Сигналы Cl_2^- не обнаружены в спектрах конъюгата. Гибель всех ПМЦ в конъюгате наблюдается при 20°C (рис. 2, кривая 2).

Следовательно, при повышении температуры облученных образцов хитозана и его производных, параллельно с процессами гибели ПМЦ, происходит трансформация мультиплетных спектров ЭПР в синглетные линии различной ширины. Это свидетельствует о протекании вторичных радикальных реакций, основное направление которых – дегидратация первичных радикалов с превращением их в радикалы с сопряжением, выделение воды и образование полисопряженных систем в макромолекулах.

Таким образом, с помощью направленной модификации хитозана можно получать водорастворимые конъюгаты с прогнозируемыми защитными свойствами (антимутагенными и антиоксидантными при γ -облучении). Введение фрагментов галловой кислоты (2 мол. %) в боковую цепь полимера значительно понижает радиационно-химический выход радикалов и практически полностью подавляет образование ион-радикалов, что позволяет объяснить усиление антимутагенной активности поликатионов, содержащих фрагменты галловой кислоты. Полученные результаты дают представление о химической природе радикальных и ионных процессов в полимерах и позволяют развить подходы к отбору биологически активных соединений для направленного синтеза эффективных антимутагенов и оптимизации их состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончаренко Е.Н., Кудряшов Ю.В. Радиационная биология. Радиоэкология. 1996. Т. 36. С. 573.

2. Александрова В.А., Котлярова Е.Б., Один А.П. и др. // Там же. 1995. Т.35. С. 746.
3. Хитин и хитозан. Получение. Свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. 365 с.
4. Alexandrova V.A., Obukhova G.V., Domnina N.S., Torchiev D.A. // Macromol. Symp. 1999. V. 144. P. 413.
5. Александрова В.А., Кузина С.И., Шилова И.А., Михайлов А.И. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 446.
6. Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Данилов С.Н. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. С. 2756.
7. Alexandrova V.A., Obukhova G.V., Torchiev D.A. // J. Bioact. Compat. Polym. 2002. V. 17. P. 321.
8. Плотников О.В., Михайлов А.И., Раяев Э.Л. // Высокомолекуляр. соединения. 1977. 19А. (11). Р. 2528.
9. Еришов Б.Г., Климентов А.С. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 12. С. 2056.
10. Кузина С.И., Михайлов А.И. // Журн. физ. химии. 2005. 79. № 6. С. 1115.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.137.3

ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ ДЖОНСОНА–СИГЕЛЬМАНА В КРУТИЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

© 2006 г. И. В. Елюхина

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

E-mail: susu@74.ru

Поступила в редакцию 17.05.2005 г.

Выявлены эффекты, возникающие в крутильно-колебательном вискозиметре при его заполнении жидкостями, которым присущи неаффинные деформации. Обсуждены возможности метода по идентификации реологической принадлежности и свойств таких сред в рамках модели Джонсона–Сигельмана.

Феноменологическая модель Джонсона–Сигельмана (ДС) [1] привлекает пристальный интерес в связи с обнаруженными недавно явлениями генерации четных и нечетных гармоник основной частоты в спектре сдвиговых напряжений расплавов полимеров (см., например, [2]). В последнее время она стала широко использоваться также в качестве рабочей модели при обсуждении явлений образования так называемые сдвиговых зон, наблюдаемых в водных растворах ПАВ, органических растворах металлокомплексов, лиотропных жидких кристаллов, при наличии нитеобразных мицелл и пр. Поведение таких сред активно обсуждается для течения Пуазейля и цилиндрического течения Куэтта (см., например, [3, 4]).

В [5] сделана попытка исследования течения жидкости ДС в осциллирующем потоке (около колеблющейся в своей плоскости пластины) при условии, что закон движения зонда задан гармонической функцией времени. Сопряженная задача, когда движение зонда связано с возбуждаемым им движением жидкости, ранее не рассматривалась. В связи с этим представляет интерес течение подобной жидкости также и в условиях метода крутильных колебаний [6]. Для метода характерно изменение во времени режима деформирования среды; в процессе затухания колебаний можно реализовать интервал значений деформаций и их скоростей, вплоть до предельно малых. Здесь вывод о реологической принадлежности жидкости делается из измерений параметров колебаний: периода τ и декремента затухания δ , выполняемых с высокой точностью ($\sim 10^5$), недоступной для измеряемых в эксперименте параметров в других методиках. Все это позволяет экспериментально наблюдать и идентифицировать неньютоновские эффекты у жидкостей ДС.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Математическую модель движения вискозиметра для случая длинного цилиндра и прочих традиционных для метода допущениях [6] представим в виде:

– уравнение движения жидкости

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial \sigma_{\xi\varphi}^{\Sigma}}{\partial \xi} + \frac{2\sigma_{\xi\varphi}^{\Sigma}}{\xi}, \quad (1)$$

– уравнение движения цилиндра

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} + \alpha = -\frac{4}{\xi_0^2} A \sigma_{\xi\varphi}^{\Sigma} \Big|_{\xi=\xi_0}, \quad (2)$$

– реологическое уравнение состояния

$$\sigma_{\xi\varphi} + \text{We} \left(\frac{\partial \sigma_{\xi\varphi}}{\partial T} + \frac{1-a}{2} D_{\xi\varphi} \sigma_{\varphi\varphi} - \right. \\ \left. - \frac{1+a}{2} D_{\xi\varphi} \sigma_{\xi\xi} \right) = D_{\xi\varphi}, \quad (3)$$

$$\sigma_{\varphi\varphi} + \text{We} (\partial \sigma_{\varphi\varphi} / \partial T - (1+a) D_{\xi\varphi} \sigma_{\xi\varphi}) = 0, \quad (4)$$

$$\sigma_{\xi\xi} + \text{We} (\partial \sigma_{\xi\xi} / \partial T + (1-a) D_{\xi\varphi} \sigma_{\xi\varphi}) = 0, \quad (5)$$

– начально-краевые условия для (1)–(5):

$$\alpha(0) = \alpha_0 \sim 6^\circ, \quad \frac{d\alpha}{dT} \Big|_{T=0} = 0,$$

$$\sigma_{\varphi\varphi, \xi\xi, \xi\varphi}(\xi, 0) = U(\xi, 0) = 0, \quad (6)$$

$$U(\xi_0, T) = \frac{d\alpha}{dT} \xi_0, \quad \sigma_{\xi\varphi}(0, T) = U(0, T) = 0;$$

где

$$A = \frac{MR^2}{2K}, \quad U = \frac{V}{dq_0}, \quad T = q_0 t, \\ \xi_0 = \frac{R}{d}, \quad \xi = \frac{r}{d}, \quad d = \left(\frac{\eta_p}{q_0 \rho}\right)^{1/2}, \quad q_0 = \frac{2\pi}{\tau_0}, \\ D_{\xi\varphi} = \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{U}{\xi}, \quad \sigma_{\xi\varphi}^\Sigma = \sigma_{\xi\varphi} + \vartheta D_{\xi\varphi}, \\ \vartheta = \frac{\eta_s}{\eta_p}, \quad We = \lambda q_0,$$

A – отношение момента инерции жидкости в вискозиметре и пустой подвесной системы K , a – параметр скольжения, d – толщина пограничного слоя, $D_{\xi\varphi}$ – безразмерная $\xi\varphi$ -я компонента тензора скоростей деформации, M – масса среды, q_0 и τ_0 – циклическая частота и период колебаний пустого цилиндра, R – внутренний радиус цилиндра, r – радиальная координата ($r = 0$ на оси цилиндра), t – время, V – азимутальная компонента скорости, We – число Вейссенберга, α – угловое смещение цилиндра, α_0 – начальное смещение, λ – время релаксации, φ – угловая координата, η_p , η_s , ρ – динамические вязкости (полимера и растворителя), плотность, $\sigma_{\xi\varphi}$, $\sigma_{\varphi\varphi}$, $\sigma_{\xi\xi}^\Sigma$ – безразмерные $\xi\varphi$ -я, $\varphi\varphi$ -я и $\xi\xi$ -я компоненты тензора напряжений. В (2) затуханием колебаний в отсутствие среды пренебрегаем; задача (1)–(6) решается численно. Под параметрами колебаний далее будем понимать: $\tau = 2\Delta T_\tau$ и $\delta = 2\ln|\alpha_1/\alpha_2|$, где ΔT_τ – интервал между двумя соседними моментами времени, когда $\alpha \sim 0$; α_1 и α_2 – соседние экстремальные значения α ($|\alpha_1| > |\alpha_2|$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения параметра $a \in [0, 1]$, например, для разбавленных растворов полимеров обычно $0.2 \leq a \leq 0.89$ [7]; с уменьшением a растет проскальзывание. Компонента $\sigma_{\varphi\varphi} = 0$ при $We = 0$, а величина $\sigma_{\xi\xi}^\Sigma$ определяется начальными условиями, и при любом We , $a = 1$ (движение аффинное) и условиях (6) компонента $\sigma_{\xi\xi}^\Sigma = 0$. Отношение разности вторых нормальных напряжений $P_2 = \sigma_{\xi\xi}^\Sigma$ к первым $P_1 = \sigma_{\varphi\varphi} - \sigma_{\xi\xi}^\Sigma$ не зависит от скорости сдвига $D_{\xi\varphi}$ и равно $(a - 1)/2$. При $a = 1$ модель ДС вырождается в модель Максвелла ($\vartheta = 0$), а при $We = 0$ – в классическую модель Ньютона. Для среды Максвелла, разыскивая закон колебаний цилиндра в виде гармонической функции, из (1)–(6) получаем следующее уравнение для определения $\omega = \tau_0/\tau$ и $\Delta = \delta/(2\pi)$:

$$4A\chi^{1/2} J_2(\chi^{1/2} \xi_0 \gamma^{1/2}) = \theta \xi_0 \gamma^{1/2} J_1(\chi^{1/2} \xi_0 \gamma^{1/2}); \quad (7)$$

где

$$i = \sqrt{-1}; \quad \chi = \omega(\Delta + i), \quad \gamma = 1 - \chi We, \\ \theta = \Delta \omega [1 + (\omega^2 + \omega^2 \Delta^2)^{-1}] + i \omega [1 - (\omega^2 + \omega^2 \Delta^2)^{-1}];$$

J_1 и J_2 – функции Бесселя первого рода первого и второго порядков. Зависимость, например, декремента от ξ_0 при различных числах We продемонстрирована на рис. 1.

В отличие от большинства жидкостей среды, подчиняющиеся модели ДС, имеют немонотонный характер зависимости напряжения от скорости сдвига при $a \neq 1$ и малых $\beta = \eta_s/(\eta_p + \eta_s) < \beta_0$. Если $\beta = 1$ – среда ньютоновская, иначе она обладает нелинейно вязкими свойствами. Изменение характера кривой течения удобно исследовать для стационарного состояния. Тогда из (3)–(5) получаем

$$\sigma = \nu D, \quad \nu = \vartheta + 1/(1 + We^2(1 - a^2)D^2), \quad (8)$$

где σ и D – модули величин $\sigma_{\xi\varphi}^\Sigma$ и $D_{\xi\varphi}$.

Кривая течения, построенная по (8) (рис. 2; у кривых отмечены значения β), при $\beta < \beta_0$ имеет максимум и минимум, при реализации значений $D_{\xi\varphi}$ между которыми на диаграмме стационарных решений возможно возникновение вещественных и комплексных бифуркаций; более детально этот вопрос можно исследовать в рамках теории устойчивости. Из (8) находим, что $\beta_0 = 1/8$. Зависимость напряжение – деформация при $\beta \geq \beta_0$ обратима; в противном случае состояние неустойчиво, на кривой течения имеются участки с отрицательной вязкостью, и переход между точками кривой может происходить скачком по ветвям, параллельным осям координат (на рис. 2 показаны некоторые варианты таких переходов).

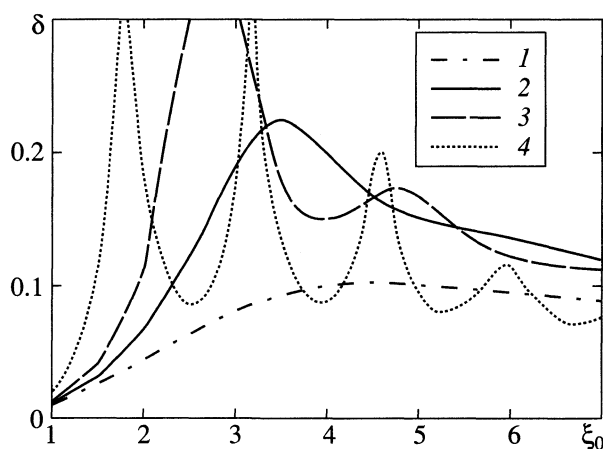


Рис. 1. Зависимость $\delta = \delta(\xi_0)$ ($A = 0.1$); $We = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 5 (4).

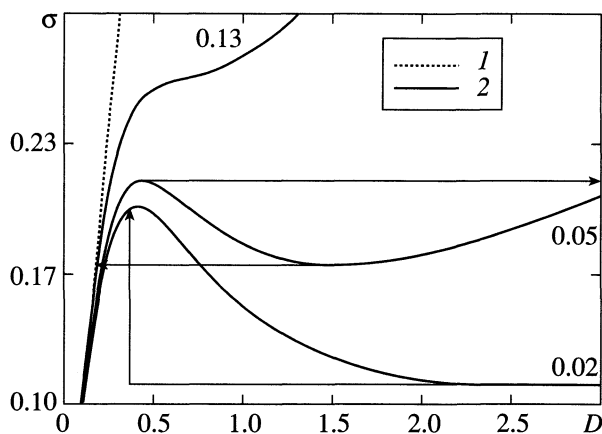


Рис. 2. Кривые течения ($We = 3$); $a = 1$ (1) и 0.5 (2).

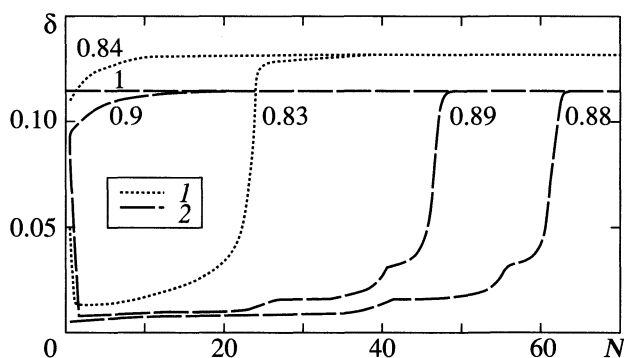


Рис. 3. Изменение декремента затухания в процессе колебаний ($\xi_0 = 12$, $A = 0.2$, $\beta = 0$); $We = 2$ (1) и 3 (2).

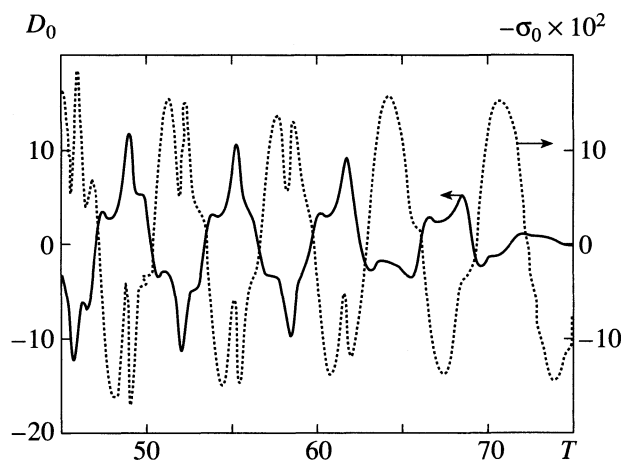


Рис. 4. Изменение напряжения и скорости сдвига на стенке цилиндра во времени.

Нарушение монотонности кривой течения для наблюдаемых в эксперименте параметров проявляется, прежде всего, в скачкообразном изменении их значений в начале колебательного процесса

(см. рис. 3; N – номер колебания, у кривых отмечены значения a). С уменьшением a от единицы и при прочих равных условиях значение декремента $\delta_1 = \delta|_{N \rightarrow 1}$ монотонно уменьшается, а при некотором $a \lesssim a_0$ величина δ_1 начинает принимать существенно более низкие значения (при $\beta \sim 0$ близкие к нулю), в этом случае $P_1 > \sigma_{\xi\phi}^{\Sigma}$. При переходном значении a_0 декремент δ_1 может слабо отличаться от отвечающего $a \notin (a_0, 1)$, но после прохождения нескольких колебаний величина δ резко падает. С ростом β различие между значениями параметров колебаний до и после скачка становится все меньше ввиду уменьшения интервала значений скоростей сдвига, проходимых при одинаковом напряжении.

Модуль скорости сдвига $\tilde{D}$, усредненный по полупериоду, начиная с $N \sim 1$, относительно высокий; при уменьшении амплитуды $D_{\xi\phi} = D_{\xi\phi}(T)$ в процессе затухания рабочим становится интервал, отвечающий неустойчивому участку на кривой течения. При малых $\tilde{D}$ происходит выход на изосинхронный режим, соответствующий прямолнейному участку высокой вязкости на кривой течения, для которого параметры колебаний при $\beta \sim 0$ отвечают (7), а при $\eta_s \neq 0$ (и $a = 1$) вискозиметрическое уравнение аналогично (7) за тем исключением, что

$$\gamma = (1 - \chi We) / [1 + \vartheta(1 - \chi We)]. \quad (9)$$

Время релаксации и вязкость жидкостей ДС можно определить по характеристикам этапа изосинхронных колебаний из (7) и (9), коэффициент a при $a > a_0$ – по зависимостям параметров колебаний от их номера $\delta = \delta(N)$ и $\tau = \tau(N)$, в частности, по значениям δ и τ при $N \rightarrow 1$, а при $a < a_0$ – по числу колебаний, проходимых до скачка. Заметим, что в случае неустойчивого состояния оценка свойств ненадежна.

На рис. 4, 5 показаны зависимости напряжения и скорости сдвига на стенке цилиндра ($\sigma_0 = \sigma_{\xi\phi}^{\Sigma}|_{\xi = \xi_0}$, $D_0 = D_{\xi\phi}|_{\xi = \xi_0}$) в отсутствие переходных процессов; здесь $A = 0.2$, $\xi_0 = 8$, $We = 3$, $\beta = 0.01$, $a = 0.5$. Рис. 4 относится к интервалу времени, в течение которого происходит переход от малых значений декремента к высоким. При этом амплитуда колебаний напряжения практически не изменяется, а скорости сдвига – резко падает, т.е. здесь наблюдается скачок по горизонтальной ветви кривой течения до участка с высокой вязкостью. На рис. 4, например, при росте модуля $D_{\xi\phi}$ от нуля можно также наблюдать скачок по вертикальной ветви: ему соответствует происходящий при почти постоянном значении $D_{\xi\phi}$ рост напряжения (первый пик в районе амплитудных значений σ_0).

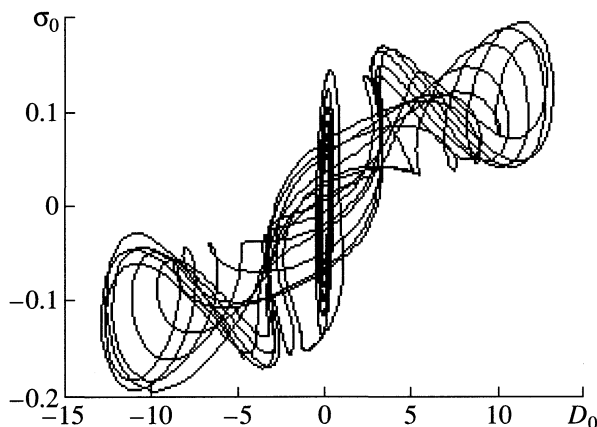


Рис. 5. Зависимость $\sigma_0 = \sigma_0(D_0)$.

Зависимость $\sigma_{\xi\varphi}^{\Sigma} = \sigma_{\xi\varphi}^{\Sigma}(D_{\xi\varphi})$ для жидкости Максвелла – это спираль в форме овала (в переходных процессах имеются также дополнительные составляющие), закручивающаяся к нулевым значениям напряжения и скорости сдвига; для ньютоновской среды это прямая. Как видно из рис. 5, для среды ДС также характерны овалы, но только после выхода на режим с малыми скоростями сдвига (при $|D_0| < \sim 0.5$) и с параметрами колебаний, как для максвелловской жидкости. Кроме того, здесь наблюдается гистерезис, а в переходных процессах траектории $\sigma_{\xi\varphi}^{\Sigma} = \sigma_{\xi\varphi}^{\Sigma}(D_{\xi\varphi})$ с течением времени могут быть неупорядочены. В этом случае на спектре $D_{\xi\varphi}$ присутствуют четные и нечетные гармоники основной частоты (вне переходных процессов – только нечетные), а

также субгармоники, характерные для систем с малой размерностью в хаотических режимах их колебаний.

Таким образом, рассмотрены возможности крутильно-колебательного метода по наблюдению неаналитического поведения течения, обусловленного существованием среды при одинаковых скоростях сдвига (или напряжениях) в различных микроскопических состояниях. Показано, что при заполнении вискозиметра жидкостями ДС нарушаются свойства изосинхронности колебаний, а переход к устойчивой ветви стационарной кривой течения, выходящей из нуля, характеризуется скачком в зависимости параметров колебаний от времени. Предложены методы идентификации реологических свойств жидкостей, основанные на обнаруженных особенностях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson M., Segalman D. // J. Non-Newt. Fluid Mech. 1977. № 2. P. 255.
2. Atalik K., Keunings R. On the occurrence of even harmonics in the shear stress response of viscoelastic fluids in large amplitude oscillatory shear / Preprint. Elsevier, 2003. 23 p.
3. Fyrrillas M.M., Georgiou G.C., Vlassopoulos D. // J. Non-Newt. Fluid Mech. 1999. № 82. P. 105.
4. Radulescu O., Olmsted P.D., Lu C.-Y.D. // Rheol. Acta, 1999. № 38. P. 606.
5. Hayat T., Asghar S., Siddiqui A.M. // J. Appl. Math. Comput., 2004. № 148. P. 697.
6. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М.: ГИТТЛ, 1955. 206 с.
7. Keentok M., Georgescu A.G., Sherwood A.A., Tanner R.I. // J. Non-Newt. Fluid Mech. 1980. № 6. P. 303.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.3: (547.828.1+546.57)-386:544.355-14

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ИОНА СЕРЕБРА (I) С 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ В БИНАРНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ МЕТАНОЛ–ДИМЕТИЛФОРМАМИД

© 2006 г. Г. В. Мошорин, Г. И. Репкин, В. А. Шарнин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: OXT705@ISUCT.RU

Поступила в редакцию 26.05.2005 г.

Калориметрическим методом определены тепловые эффекты и рассчитаны изменения энтропии и энергии Гиббса реакций образования моно- и бикомплексов серебра (I) с 2,2'-дипиридилем во всем интервале составов метанол-диметилформамидных растворителей при 298.15 К. Рассмотрено влияние состава смешанного растворителя на термодинамические характеристики изучаемых процессов. Проанализированы вклады энтальпий сольватации реагентов в изменения тепловых эффектов реакций комплексообразования.

За последние годы накоплен большой экспериментальный опыт в области изучения термодинамических параметров реакций комплексообразования в воде, органических растворителях и их смесях, на основании которого выявлены общие закономерности в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов [1]. Изучение комплексообразования в бинарных смесях органических растворителей позволит установить границы применимости этих закономерностей и выявить новые. В настоящей работе изучена термодинамика комплексообразования серебра (I) с 2,2'-дипиридилем в смеси амфотерного метанола с диметилформамидом, обладающим основными свойствами. Это позволит проследить влияние кислотно-основных свойств среды на смещение равновесия комплексообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

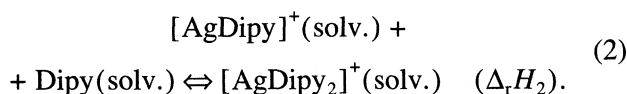
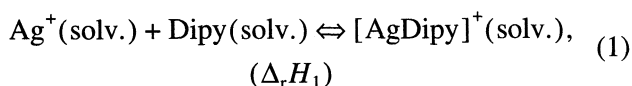
Использовали следующие реактивы: нитрат серебра, 2,2'-дипиридил, метанол, диметилформамид (ДМФА). Нитрат серебра марки “х.ч.” сушили при 70°C и пониженном давлении до постоянной массы. Дипиридил марки “ч.д.а.” дважды перекристаллизовывали из этилового спирта и сушили в шкафу при температуре не более 60°C до постоянной массы. Метанол обезвоживали кипячением с оксидом кальция, перегоняли, обезвоживали метилатом магния и повторно перегоняли. Диметилформамид дважды выдерживали с молекулярными ситами, затем перегоняли при пониженном давлении ($t_{\text{дефл}} \approx 20^\circ\text{C}$). Остаточное содержание воды в растворителях контролировали по методу Фишера, для метанола оно составило 0.009 мас. %, для ДМФА – 0.01 мас. %. Приго-

товление смешанного растворителя весовым методом с точностью ± 0.02 г и загрузку ячейки калориметра проводили без использования бокса с осушенным воздухом, так как предварительно проведенный эксперимент показал, что кратковременный контакт с воздухом практически не изменяет состав растворителя и не отражается на результатах термохимических измерений в нем.

Определение тепловых эффектов реакций образования моно- и бикомплексов серебра (I) с 2,2'-дипиридилем в метанол-диметилформамидных растворителях проводили калориметрическим методом с использованием калориметра переменной температуры с изотермической оболочкой [2]. При этом в реакционный стаканчик калиброванной пипеткой объемом 78.20 мл помещали раствор нитрата серебра в смешанном метанол-диметилформамидном растворителе ($c_{\text{Ag}}^+ \sim 0.01$ моль/л). В ампуле находилась навеска 2,2'-дипиридила, взвешенная с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г. Концентрация дипиридила в реакционном стаканчике после разбивания ампулы варьировалась от 0.005 до 0.017 моль/л. Для каждого состава смешанного растворителя проводили серию опытов. Тепловые эффекты реакций образования моно- и бидипиридиловых комплексов определяли по результатам 5–6 опытов с различным выходом моно- и бикомплексов серебра (I) с дипиридилем с помощью программы “HEAT” [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеряемый в опыте тепловой эффект ($\Delta_{\text{mix}}H$) обусловлен протеканием следующих процессов:



Кисотно-основные равновесия амина не учитывали, так как согласно расчетам, проведенным нами, в чистом метаноле доля протонированного 2,2'-дипиридила составляет 0.00095%.

Погрешность полученных величин находится на уровне для $\Delta_r H_1 \pm 1$ кДж/моль, а для $\Delta_r H_2 \pm 2$ кДж/моль и включает в себя ошибку, полученную в ходе проведения эксперимента и в результате определения тепловых эффектов растворения [4] и констант устойчивости [5]. Экспериментально установлено, что значения тепловых эффектов реакций комплексообразования в пределах указанных погрешностей при ионной силе $I = 0.01$ – 0.1 не зависят от ионности среды, и поэтому определенные при $I = 0.01$ величины $\Delta_r H_1$ и $\Delta_r H_2$ принимали за стандартные значения этих величин.

Как видно из таблицы экзотермичность комплексообразования иона серебра (I) с дипиридилем незначительно уменьшается по обоим ступеням координации с увеличением концентрации диметилформамида в растворителе метанол–ДМФА. Можно было ожидать, что в смешанном растворителе значения тепловых эффектов реакции на первой и второй ступенях будут зависеть от числа замещенных лигандов, так как замещение следующей молекулы растворителя на молекулу 2,2'-дипиридила в координационной сфере серебра (I) должно происходить с другими затратами энергии, чем предыдущей. Однако полученные результаты свидетельствуют об обратном: в бинарной смеси неводных растворителей, как и в воде, отсутствуют значительные изменения в энергии связей и структуре комплексов на первой и второй ступенях.

Известно, что изменение энтальпии реакции комплексообразования зависит от изменений сольватного состояния реагентов и продуктов реакций. Поэтому рассмотрим полученные нами результаты с позиций сольватационного подхода. Энтальпии переноса комплексных ионов рассчитывали по формулам

$$\Delta_{\text{tr}}H([\text{AgDipy}]^+) = \Delta_{\text{tr}}H(\text{Ag}^+) + \Delta_{\text{tr}}H(\text{Dipy}) + \Delta_{\text{tr}}H_1,$$

$$\Delta_{\text{tr}}H([\text{AgDipy}_2]^+) = \Delta_{\text{tr}}H([\text{AgDipy}]^+) + \Delta_{\text{tr}}H(\text{Dipy}) + \Delta_{\text{tr}}H_2$$

с использованием значений энтальпий переноса Ag^+ и лиганда [4]. Изменения энтальпий переноса

Термодинамические характеристики (кДж/моль) реакций ступенчатого комплексообразования серебра (I) с 2,2'-дипиридилем в метанол-диметилформамидных растворителях при 298.15 К (x – концентрация ДМФА, мол. доли)

x	$-\Delta_r H_1^\circ$	$-\Delta_r G_1^\circ$	$-T\Delta_r S_1^\circ$	$-\Delta_r H_2^\circ$	$-\Delta_r G_2^\circ$	$-T\Delta_r S_2^\circ$
0.0	27	26.2	0.8	31	25.3	5.7
0.2	27	23.9	3.1	30	23.3	6.7
0.4	27	23.1	3.9	27	21.4	5.6
0.6	26	21.6	4.4	27	20.4	6.6
0.8	25	21.2	3.8	27	19.2	7.8
1.0	24	20.7	3.3	25	18.9	6.1

иона серебра, дипиридила, комплексных ионов и реакции ступенчатого комплексообразования от состава смешанного растворителя изображены на рис. 1 и 2.

Как следует из рис. 1, экзотермичность сольватации всех участников реакции комплексообразования возрастает с увеличением концентрации диметилформамида (x) в метанол-диметилформамидных смесях. Но так как рост экзотермичности сольватации иона серебра в значительной степени компенсируется усилением сольватации комплексного иона, то основной вклад в уменьшение экзотермичности реакции образования монокомплекса вносит изменение сольватации дипиридила. Аналогичное соотношение сольватационных вкладов реагентов наблюдается и для второй ступени координации (рис. 2). Необходимо заметить, что эта закономерность была обнаружена при образовании комплексов в различных водно-органических растворителях [1].

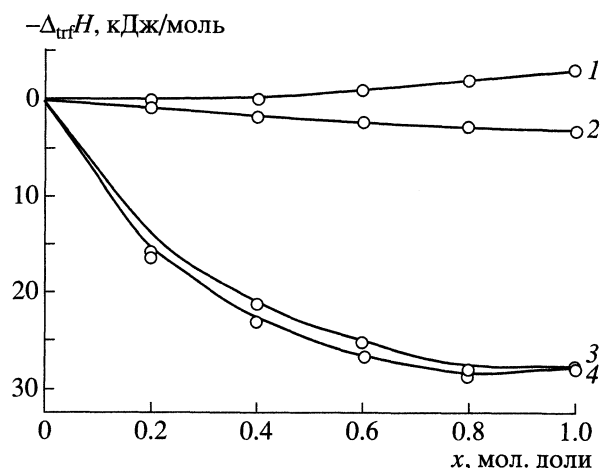


Рис. 1. Зависимости от состава смешанного растворителя изменения энтальпий переноса: 1 – реакции (1); 2, 3 и 4 – дипиридила, иона серебра и монокомплексного иона соответственно.

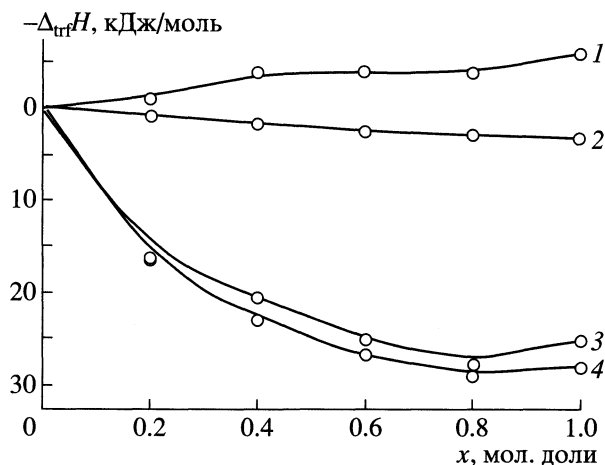


Рис. 2. Зависимости от состава смешанного растворителя изменения энтальпий переноса: 1 – реакции (2); 2, 3 и 4 – дипиридила, монокомплексного иона и бикомплексного иона соответственно.

С использованием констант устойчивости [5] и значений энтальпий изучаемых реакций были рассчитаны изменения энергии Гиббса ($\Delta_r G$) и энтропии ($T\Delta_r S$) реакций ступенчатого комплексообразования моно- и бикомплексов серебра (I) с 2,2'-дипиридилем. Полученные данные представлены в таблице.

В области концентраций диметилформамида от 0 до 0.5 мол. доли основной вклад в увеличение

энергии Гиббса реакции образования монодипиридилового комплекса серебра (I) вносит изменение энтропии, при более высоких концентрациях диметилформамида в растворителе рост $\Delta_r G_1$ обусловлен изменением энтальпии реакции. При образовании бикомплекса серебра (I) с 2,2'-дипиридилем во всем составе метанол-диметилформамидного растворителя основной вклад в увеличение энергии Гиббса реакции вносит изменение энтальпии изучаемого процесса.

На основании анализа полученных результатов можно сделать вывод, что основные закономерности, установленные для водно-органических растворителей, соблюдаются и для изученной системы неводных растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Абросимов В.К., Крестов А.Г., Альпер Г.А. и др. // Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты. М.: Наука, 1998. С. 247.
2. Шорманов В.А., Шарнин В.А., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 51. № 2. С. 458.
3. Бородин В.А., Козловский Е.В. // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
4. Быкова Г.С., Кузьмина И.А., Шорманов В.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 7. С. 1330.
5. Пухлов А.Е., Репкин Г.И., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1385.

УДК 543.42

СТРУКТУРА ЖИДКОГО ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 2006 г. М. Н. Родникова*, Н. А. Чумаевский*, В. М. Троицкий**, Д. Б. Каюмова*

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

**ООО ВНИИГАЗ, Москва

Поступила в редакцию 10.06.2005 г.

Структура жидкого этиленгликоля (ЭГ) исследована методами колебательной спектроскопии и изотермической сжимаемости. Раман-спектры сняты при одной температуре 296 К, ИК-спектры – при двух: 296 К и 90 К, изотермическая сжимаемость – в интервале давлений 0.1–300 МПа. Полученные результаты сопоставлены с аналогичными данными для воды. При обсуждении выводов о структуре жидкого ЭГ привлечены литературные данные о конформации молекулы в газовой фазе и результаты рентгеноструктурного анализа кристаллического ЭГ. Сделан вывод о существовании трехмерной сетки водородных связей в жидком ЭГ, которая более однородна и менее подвижна, чем в воде, чем и объясняется значительная вязкость ЭГ.

Этиленгликоль (ЭГ) – широко распространенный и применяющийся в химической практике и технологии растворитель. Строение его молекулы предполагает наличие в нем пространственной сетки водородных связей: два центра донорности и четыре центра акцепторности протонов [1].

На схожесть его с водой указывают как различные физико-химические свойства, например, изотермическая сжимаемость, так и явления отрицательной и сольвофобной сольватации в его растворах [2–4]. До последнего времени не была изучена структура кристаллического ЭГ. Трудность состояла в возможности обезводить и закристаллизовать ЭГ. Это весьма гигроскопичное вещество с большим температурным коэффициентом вязкости. ЭГ легко стеклется и трудно кристаллизуется. В работе [5] был получен кристаллический ЭГ и определена его структура при 130 К. По приведенным в этой статье координатам атомов нами построена как молекула ЭГ в кристаллической фазе (рис. 1), так и структура его кристалла (рис. 2).

Конформация молекулы ЭГ в кристалле такая же, как и в газовой фазе – данные электронографии [6] и квантово-химических расчетов [7, 8], показавшие, что наиболее стабильной является конформация *tGg*. Особенность строения молекулы ЭГ в кристалле состоит в удлинении связей С–О, укорочении связей О–Н и С–Н, в изменении углов между связями, что диктуется кристаллической упаковкой. Основным изменением является изменение торсионного угла – от 60.7° в газовой фазе [6] до 32.4° в кристалле.

Известно, что в газовой фазе существует смесь различных конформеров из-за вращения групп ОН вокруг связи С–С. Преимущество *gash*-конформации объясняется наличием внутримолеку-

лярной Н-связи [6, 9]. Равновесие между внутри- и межмолекулярной Н-связью в жидком ЭГ при разных температурах исследовалось рядом авторов. С понижением температуры равновесие смещается в сторону межмолекулярных Н-связей и в кристалле ЭГ внутримолекулярные Н-связи отсутствуют. Из рис. 2 ясно видно наличие пространственной сетки Н-связей в кристаллическом ЭГ. К сожалению, данные рентгенографии относятся к 130К, а температура плавления ЭГ по справочным данным 260 К [10]. И все-таки, основываясь на структуре кристалла и строении молекулы ЭГ в газовой фазе можно предположить наличие трехмерной сетки Н-связей в жидком ЭГ. Мы исследовали этот вопрос методами Раман- и ИК-спектроскопии и изотермической сжимаемости жидкого ЭГ.

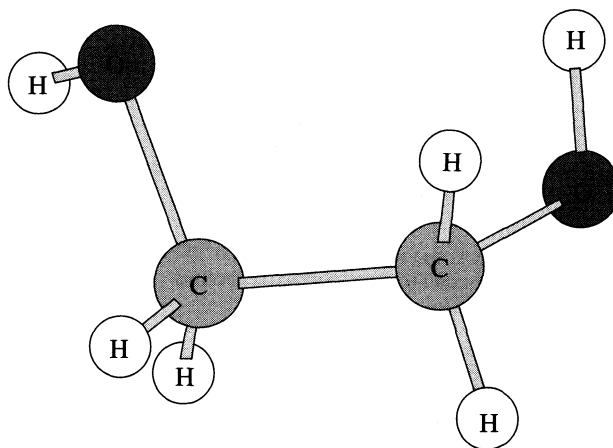


Рис. 1. Молекула ЭГ, построенная нами по результатам [5]. В кристаллической фазе молекула обладает конформацией близкой к наиболее устойчивой конформации в газовой фазе [6].

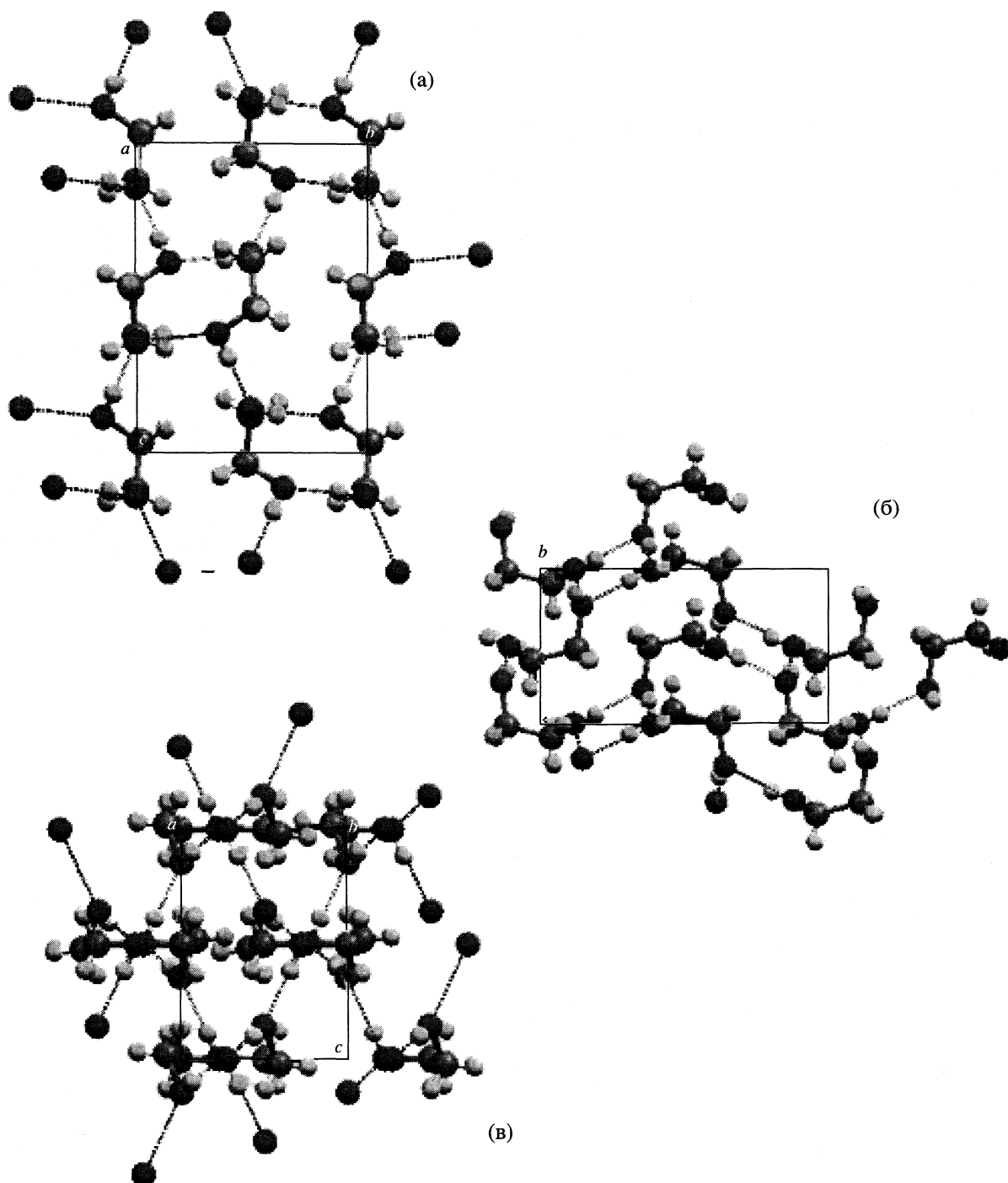


Рис. 2. Структура кристаллического ЭГ, построенная нами по данным [5]. Кристаллическая упаковка ЭГ: а, б, в – виды со стороны осей a , b и c соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиленгликоль (99.5%) марки Aldrich применялся без предварительной осушки. Все операции по отбору проб и заполнению кювет проводились в сухой камере в токе сухого аргона или азота. Раман-спектры снимались на спектрометре ДФС-24 (ЛОМО, Россия) с использованием аргонового

лазера (λ возбуждающая 514.5 нм), ширина щели составляла 0.07–0.09 мм. ИК-спектры снимались на спектрофотометре UR-20 при двух температурах: 296 и 90 К. Изотермическая сжимаемость рассчитывалась из экспериментальных данных по изменению объема в интервале давлений 0.1–300 МПа, полученных на уникальной установке, описанной в [11].

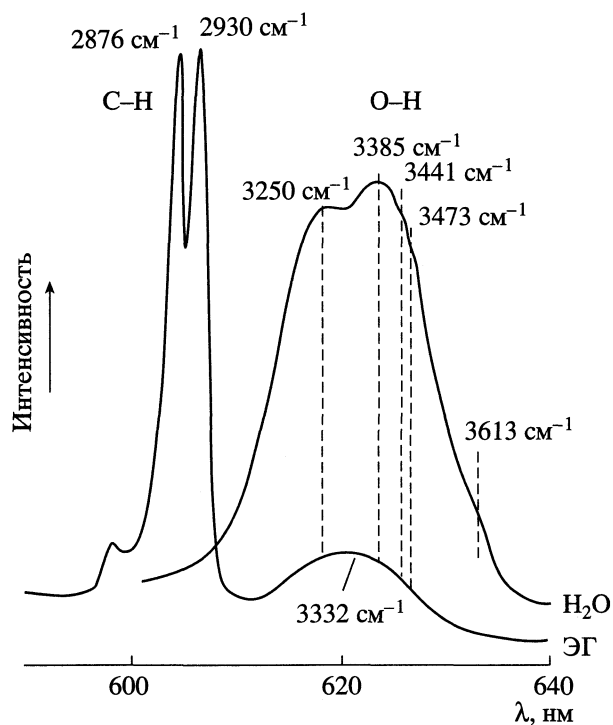


Рис. 3. Раман-спектры жидкого ЭГ и воды при 296 К. Область валентных О-Н-колебаний в воде и ЭГ, область колебаний С-Н в ЭГ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные раман-спектры ЭГ при 296 К приведены на рис. 3 вместе со спектром чистой H_2O (бидистиллят) при той же температуре. Рассмотрим область валентных О-Н-колебаний, так как эти колебания напрямую связаны с колебаниями межмолекулярных Н-связей. В случае воды мы видим пять составляющих полосы валентной О-Н-колебаний с частотами: 3250, 3385, 3441, 3473 и 3613 cm^{-1} . В [12–14] рассмотрена природа этих составляющих и оценены энергии и времена жизни соответствующих им водородных связей. Эти уникальные данные по раман-спектрам воды позволили авторам предложить модель вращательных переориентаций молекул в жидкой воде и рассмотреть механизм подвижности молекул на сетке Н-связей [12]. В отличие от воды полоса валентных О-Н-колебаний в раман-спектре ЭГ более однородна: мы не находим в ней составляющих, присущих этой полосе в воде и отнесенных к Н-связям разной фуркатности [12]. Переключением линейных Н-связей на бифуркатные и объясняется подвижность молекул в жидкой воде. В раман-спектре ЭГ полоса валентных О-Н-колебаний однородна и имеет максимум при 3332 cm^{-1} , что отвечает водородной связи, близкой к линейной с энергией 8–10 кДж/моль [13]. Интересно, что действие солей на валентную полосу О-Н-колебаний в ЭГ такое же, как и в воде. На рис. 4 мы

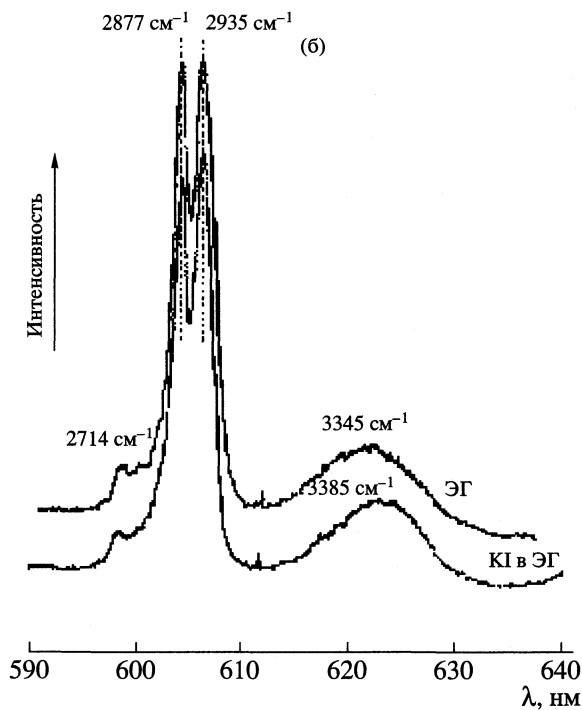
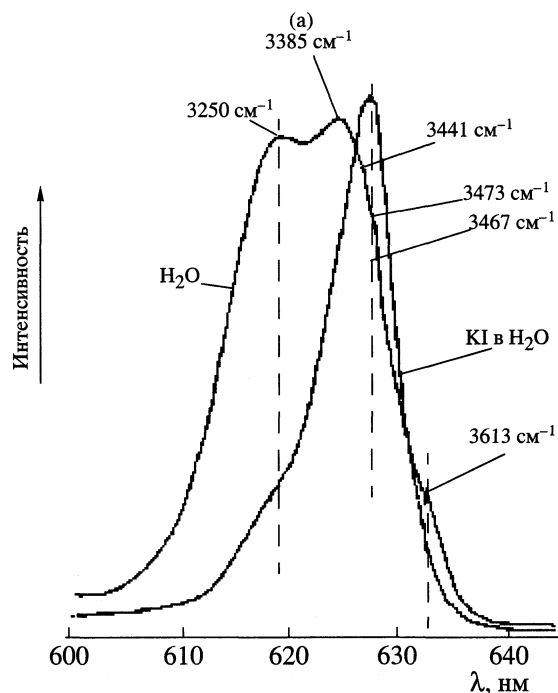


Рис. 4. Раман-спектры водных и этиленгликолевых насыщенных растворов KI в области валентных О-Н-колебаний.

приводим Раман-спектры насыщенных растворов KI в воде и ЭГ. Различие в концентрациях (водный раствор KI ~ 9m, этиленгликолевый раствор KI ~ 1m) обусловлено разной растворимостью этой соли в этих двух растворителях. Однозарядные и достаточно большие ионы K^+ и I^+ обладают

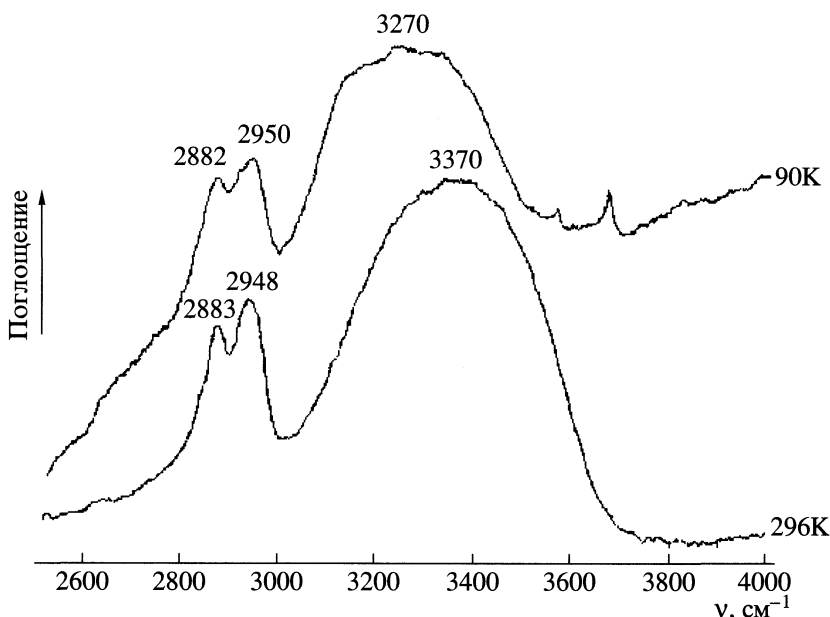


Рис. 5. Раман-спектр ЭГ при 90 и 296 К. Область валентных О–Н- и С–Н-колебаний.

отрицательной гидратацией в воде [15] и отрицательной сольватацией в ЭГ [3]. В обоих растворах происходит смещение полосы валентных О–Н-колебаний в сторону больших частот, при этом в водном растворе выявляется слабая составляющая полосы, отвечающая частоте 3473 см^{-1} [12].

В этиленгликолевом растворе КИ смещение полосы валентных О–Н-колебаний происходит на 50 см^{-1} в сторону больших частот, что говорит об ослаблении водородных связей в ЭГ и может служить подтверждением явления отрицательной сольватации в этом растворителе. Явление отрицательной сольватации – одно из подтверждений наличия пространственной сетки Н-связей в ЭГ. Но эта сетка более однородна, менее подвижна и более устойчива, чем в воде. Понижение температуры должно упрочнять эту сетку, что продемонстрировано на рис. 5, где приведены ИК-спектры ЭГ при 296 и 90 К. Максимум полосы валентных О–Н-колебаний при таком понижении температуры смещается на 100 см^{-1} в сторону низких частот.

Действие давления на пространственную сетку Н-связей исследовалось нами при измерении изотермической сжимаемости (β_T) в интервале давлений (p) 0.1–300 МПа при температуре 298.15 К. Результаты приведены ниже:

p , МПа	0.1	50	100	150	200	250	300
β_T , Па $^{-1}$	34.08	31.99	29.66	27.22	24.63	21.97	18.10

В исследуемом интервале давлений изотермическая сжимаемость уменьшается с увеличением давления, следовательно либо пространственная сетка Н-связей еще существует, в воде она суще-

ствует до 3000 атм [16], либо изменяются уже конформации и упаковки молекул. Отметим, что изменение изотермической сжимаемости ЭГ с изменением давления происходит весьма равномерно, зависимость близка к линейной, что подтверждает существование трехмерной сетки водородных связей.

Приведенные в данной работе экспериментальные результаты говорят о наличии в жидком ЭГ пространственной сетки Н-связей более однородной, менее подвижной более устойчивой, чем в воде, хотя энергии Н-связей в этих двух растворителях почти одинаковы. Именно меньшей подвижностью пространственной сетки Н-связей в ЭГ объясняется его значительная вязкость, а устойчивостью трехмерной сетки – способность к сильному переохлаждению.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (кода проектов № 03-03-32386, 03-03-32382) и гранта ОХНМ ЦБО-1.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
2. Чабан И.А., Родникова М.Н., Кривохижа С.В. и др. // Там же. 1997. Т. 71. № 12. С. 2183.
3. Kalugin O., Lebed A., Vyunnik I. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1998. V. 94. № 15. P. 2103.
4. Каюмова Д.Б., Родникова М.Н. // Краткие сообщ. по физике. М.: ФИАН, 2004. № 1. С. 44.
5. Boese R., Weiss H. // Acta Cryst. 1998. V. 54C.

6. *Karezouni M., Hedberg L., Hedberg K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 8324.
7. *Negy P., Dun III W.J., Alagona G., Ghilo C.* // Ibid. 1991. V. 113. P. 6719.
8. *Carbal B.J.C., Albuquerque L.M.P.C., Fernandes F.M.S.S.* // Theor. Chim. Acta. 1991. V. 78. P. 271.
9. *Харитонов Ю.Я., Хошабова Э.Г., Родникова М.Н., Разумова А.К.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 4. С. 917.
10. Aldrich. Handbook of fine chemicals. 1988–1989. P. 709
11. *Belonenko V.N., Troitsky V.M.* // J. Chem. Thermodynamics. 2000. V. 32. P. 1203.
12. *Чумаевский Н.А., Родникова М.Н.* // Докл. АН. 1999. Т. 364. № 2. С. 640.
13. *Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N.* // J. Mol. Liquids. 2003. V. 106. P. 167.
14. *Чумаевский Н.А., Родникова М.Н., Сироткин Д.А.* // Журн. неорганической химии. 2005. Т. 49. № 4. С. 99.
15. *Buslaeva M.N., Samoilov O.Ja.* // The Chemical Physics of Solvation. Part A. P. 391.
16. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеороиздат, 1975. С. 188.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544:547.979.733

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОДЕЛЬНОЙ СМЕСИ ФЕНОЛОВ НА СОРБЕНТЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ФТАЛОЦИАНАТОМ ЦИНКА

© 2006 г. С. М. Матусова, Г. Д. Брыкина, О. А. Шпигун

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

E-mail: sonichka_2001@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.2005 г.

Исследовано хроматографическое удерживание ряда фенолов на сорбенте Диасфер-110-C18, модифицированном *окта*-4,5-карбоксифталоцианатом цинка. Оценена применимость вытеснительных моделей удерживания Скотта–Кучеры и Снайдера–Сочевинского для описания экспериментальных данных. Отмечено, что обе вытеснительные модели адекватно описывают экспериментальные данные в диапазоне 8–70 % полярной добавки подвижной фазы. Установлено, что порядок выхода фенолов соответствует увеличению их гидрофобности.

Ранее нами найдены оптимальные условия адсорбции *окта*-4,5-карбоксифталоцианата цинка (ZnPc) на гидрофобизированном силикагеле в присутствии полиэлектролита хлорида полидиаллилдиметиламмония. Адсорбция модификатора на поверхности происходит за счет взаимной нейтрализации электростатических зарядов полиэлектролита и фталоцианата и гидрофобной ассоциации соединений. Полученный сорбент успешно применен для разделения и определения гемипептидов [1]. В данной работе продолжено изучение хроматографических свойств нового адсорбента. В качестве сорбатов исследовано поведение модельной смеси фенолов на новом адсорбенте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

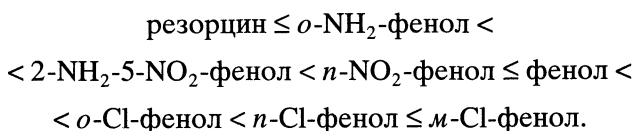
Стандартные растворы фенолов ($n \times 10^{-4}$ М) готовили растворением точных навесок веществ в дистиллированной воде. Хроматографическое поведение соединений исследовали на микроколоночном жидкостном хроматографе Миличром-4 с колонкой из нержавеющей стали 80×2 мм, заполненной сорбентом Диасфер-110-C18 (БиоХимМак, Россия) (масса сорбента 0.125 г, диаметр зерна 5 мкм), модифицированным *окта*-4,5-карбоксифталоцианатом цинка в присутствии полиэлектролита хлорида полидиаллилдиметиламмония. Количество модификатора на поверхности после адсорбции в динамических условиях 1 мкмоль/колонка.

Значение объема удерживания несорбируемого компонента 145 мкл. Состав подвижных фаз (ПФ) и условия хроматографирования фенолов указаны

в таблицах и в подписях под рисунками. Хроматографическое поведение соединений оценивали с помощью коэффициентов емкости $k' = (V_R - V_m)/V_m$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные результаты приведены в табл. 1. Порядок выхода фенолов соответствует увеличению их гидрофобности. Во всех подвижных фазах удерживание фенолов увеличивается в ряду:



Отметим, что при варьировании ионной силы раствора NaCl в кислых средах существенных изменений времен удерживания для практически всех фенолов, кроме хлорпроизводных, не наблюдается. Зависимость параметров удерживания фенолов от ионной силы представлена на рис. 1. Для хлорпроизводных коэффициенты емкости существенно уменьшаются с увеличением ионной силы. Это связано с тем, что хлорфенолы наиболее гидрофобны, за счет наличия атома галогена. А добавление в элюент нейтральных солей увеличивает полярность элюента и в результате увеличивает коэффициент емкости менее полярных органических молекул [2]. При использовании нейтральных ПФ параметры удерживания практически всех фенолов уменьшаются, но порядок выхода сохраняется. В оптимальных условиях получена хроматограмма модельной смеси пяти фенолов в ПФ: АН (32%) – H_3PO_4 (0.01%) – NaCl

Таблица 1. Коэффициенты емкости (k') фенолов на колонке Диасфер-110-С₁₈, модифицированной ZnPc в различных подвижных фазах ($F = 200$ мкл/мин, $V_{пр} = 5$ мкл, $\lambda = 280$ нм)

ПФ	Резорцин	<i>o</i> -NH ₂ -фенол	2-NH ₂ -5-NO ₂ -фенол	<i>n</i> -NO ₂ -фенол	Фенол	<i>o</i> -Cl-фенол	<i>m</i> -Cl-фенол	<i>n</i> -Cl-фенол
АН (8%)–H ₂ O (0.029*)	2.66	3.07	9.14	–	–	–	–	–
АН (20%)–H ₂ O (0.079*)	1.54	1.69	4.17	5.07	–	14.17	22.10	21.34
АН (32%)–H ₂ O (0.140*)	0.83	0.93	1.79	2.38	–	4.79	7.28	6.59
АН (50%)–H ₂ O (0.256*)	0.53	0.62	0.97	0.97	–	1.90	2.17	1.97
АН (70%)–H ₂ O (0.446*)	0.37	0.41	0.52	0.59	0.62	0.79	0.90	0.86
АН	0.23	0.24	0.31	0.31	0.31	0.38	0.41	0.41
АН (32%)–H ₃ PO ₄ (0.1%)–NaCl (0.01 М)	1.00	1.21	2.10	3.86	–	5.69	8.66	7.97
АН (32%)–H ₃ PO ₄ (0.1%)–NaCl (0.03М)	0.86	1.00	2.10	3.52	–	5.28	7.97	7.28
АН (32%)–H ₃ PO ₄ (0.1%)–NaCl (0.1 М)	0.93	0.97	2.17	3.70	–	5.41	7.28	6.79
АН (32%)–10 мМ фосфатный буфер, рН 6.86	0.86	1.14	2.10	2.17	–	5.55	6.59	6.66

* Содержание ацетонитрила (АН) в подвижной фазе в мольных долях.

(0.01 М) (рис. 2). Параметры хроматографического разделения фенолов приведены в табл. 2.

Для выяснения механизма удерживания фенолов на модифицированном сорбенте из водно-ацетонитрильных подвижных фаз была оценена возможность описания экспериментальных данных уравнениями Скотта–Кучеры $1/V_R' = A + BC_m$ и Снайдера–Сочевинского $\lg k' = A - n \lg M_m$ [3, 4].

Были построены зависимости обратной величины коэффициента емкости ($1/k'$) от мольной доли (M) ацетонитрила в подвижной фазе и логарифма коэффициента емкости ($\lg k'$) от логарифма мольной доли ($\lg M$) ацетонитрила (рис. 3, 4). Ли-

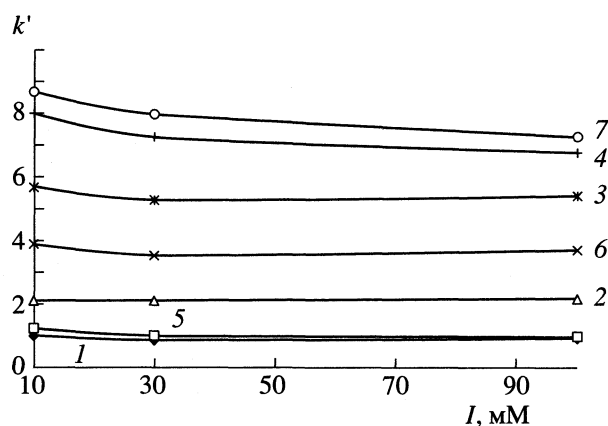


Рис. 1. Зависимости параметров удерживания фенолов (k') от ионной силы (I , мМ) раствора NaCl в ПФ: АН (32%) – H₃PO₄ (0.1%) – NaCl, рН 2.66; $\lambda = 280$ нм; 1 – резорцин, 2 – 2-NH₂-5-NO₂-фенол, 3 – *o*-Cl-фенол, 4 – *n*-Cl-фенол, 5 – *o*-NH₂-фенол, 6 – *n*-NO₂-фенол, 7 – *m*-Cl-фенол.

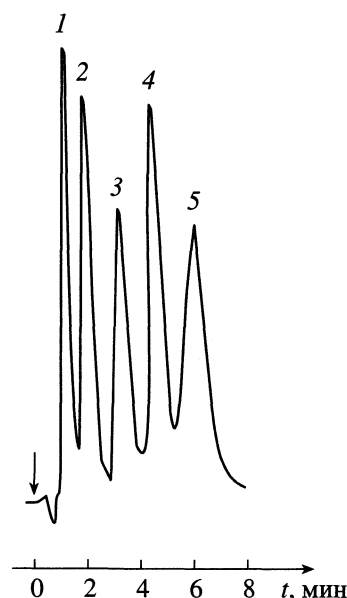


Рис. 2. Хроматограмма модельной смеси фенолов: резорцин (1), 2-амино-5-нитрофенол (2), *n*-нитрофенол (3), *o*-хлорфенол (4), *m*-хлорфенол (5); ПФ: АН (32%) – H₃PO₄ (0.1%) – NaCl (0.1 М), рН 2.66; $\lambda = 280$ нм.

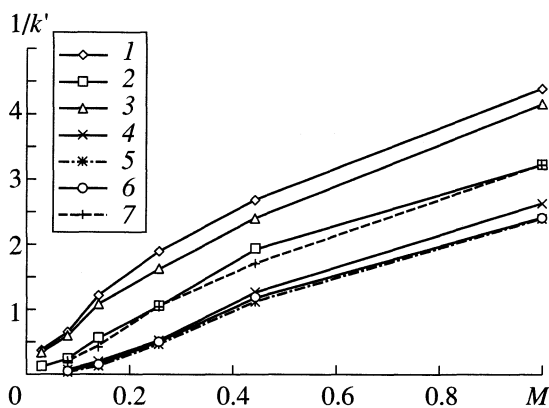


Рис. 3. Зависимости обратной величины коэффициента емкости ($1/k'$) фенолов от мольной доли (M) ацетонитрила в подвижной фазе ацетонитрил-вода; 1 – резорцин, 2 – 2-NH₂-5-NO₂-фенол, 3 – *o*-NH₂-фенол, 4 – *o*-Cl-фенол, 5 – *m*-Cl-фенол, 6 – *p*-Cl-фенол, 7 – *p*-NO₂-фенол.

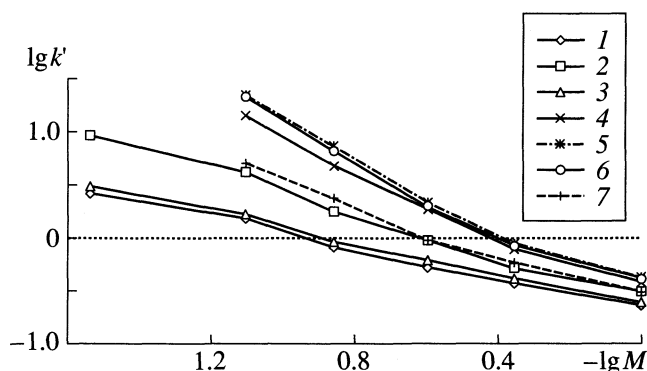


Рис. 4. Зависимости логарифма коэффициента емкости ($\lg k'$) фенолов от логарифма мольной доли ($\lg M$) ацетонитрила в подвижной фазе ацетонитрил-вода. Обозначения см. рис. 3.

нейный характер зависимостей для фенолов выполняется в ограниченной области концентраций АН в подвижной фазе (рис. 3, 4). Отклонения от линейности в области как малых (<8%), так и больших концентраций (>70%) АН в ПФ связано с наличием межмолекулярных взаимодействий в ПФ и сложным взаимодействием с сорбентом.

Таблица 2. Параметры хроматографического разделения фенолов в ПФ: АН (32%) – Н₃РО₄ (0.1%) – NaCl (0.1 М), рН 2.66; $\lambda = 280$ нм ($V_m = 145$ мкл, $F = 200$ мкл/мин, $V_{пр} = 5$ мкл)

Соединения	N	H	α	R_s
Резорцин	4608	0.02		
2-NH ₂ -5-NO ₂ -фенол	2701	0.04	1.97	1.70
<i>p</i> -NO ₂ -фенол	3943	0.03	1.72	1.67
<i>o</i> -Cl-фенол	4418	0.02	1.34	1.09
<i>m</i> -Cl-фенол	4536	0.02	1.42	1.41

Обозначения: N – число теоретических тарелок на метр, т.т./м; H – высота, эквивалентная теоретической тарелке, см; α – коэффициент селективности; R_s – разрешение.

Наблюдается характерное для ОФ ВЭЖХ увеличение k' фенолов при уменьшении содержания ацетонитрила в водно-ацетонитрильной подвижной фазе, как на модифицированном сорбенте, так и на немодифицированном С18 [3–5].

Колонка, заполненная сорбентом Диасфер-110-С18, модифицированным окта-4,5-карбокситалочанианом цинка, пригодна для разделения и определения модельной смеси фенолов, является селективной и эффективной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брыкина Г.Д., Матусова С.М., Шпигун О.А. и др. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 301.
2. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии / Под ред. А. Хеншена, К.-П. Хупе, Ф. Лотшпайха, В.М. Вельтера М.: Мир, 1988. 688 с.
3. Адсорбция в газовой и жидкостной хроматографии / Под ред. А.В. Киселёва. М.: Изд-во МГУ, 1986. 485 с.
4. Ланин С.Н., Ланина Н.А., Никитин Ю.С. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 2045.
5. Рудаков О.Б. // Там же. 2004. Т. 78. № 12. С. 2268.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123.3

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ SmMnO_3

© 2006 г. А. М. Янкин, О. М. Фёдорова, Ю. В. Голиков, В. Ф. Балакирев

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

E-mail: fom55@mail.ru

Поступила в редакцию 20.07.2005 г.

Статическим методом на вакуумной циркуляционной установке с последующим рентгенофазовым анализом закаленных твердых фаз изучены фазовые равновесия при восстановлении водородом SmMnO_3 . Установлено, что SmMnO_3 в интервале температур 973–1123 К и давлений 10^{-10} – 10^{-16} Па диссоциирует по реакции: $\text{SmMnO}_3 = (1/2)\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + (1/4)\text{O}_2$, при этом температурная зависимость равновесного давления кислорода описывается уравнением $\lg p_{\text{O}_2} [\text{Па}] = 25.35 - 39150/T \pm 0.1$, изменение энергии Гиббса – уравнением ΔG_T° , кДж/моль = $187.62 - 0.09T \pm 1.62$. На основе экспериментальных данных вычислены изменения стандартных термодинамических функций при образовании SmMnO_3 из элементов: $\Delta H_T^\circ = -1485.706$ кДж/моль, $\Delta S_T^\circ = 244.39$ Дж/(моль К).

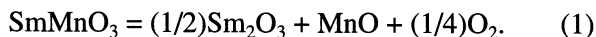
Соединение SmMnO_3 , как и другие манганиты редкоземельных элементов (РЗЭ) с перовскитоподобной кристаллической структурой, при их легировании оксидами щелочно-земельных элементов, висмута, свинца и кадмия проявляет магниторезистивные свойства [1]. Для проведения целенаправленного синтеза и определения границ термодинамической стабильности этих веществ требуется знание фазовых равновесий в соответствующих базовых оксидных системах при переменных температуре и давлении кислорода, а также термодинамических свойств существующих соединений. Один из способов исследования таких равновесий – изучение статистики процессов термической диссоциации и восстановления газобразным восстановителем бинарных оксидов рассматриваемых систем [2]. Цель настоящей работы – определение температурной зависимости равновесного давления кислорода при термической диссоциации SmMnO_3 , термодинамических характеристик реакции диссоциации и расчет аналогичных данных для реакции образования SmMnO_3 из элементов.

Изучались гетерогенные равновесия при термической диссоциации SmMnO_3 в вакуумной циркуляционной установке с использованием в качестве датчика парциального давления кислорода электрохимического элемента из оксида циркония, стабилизированного оксидом кальция [2] с последующим рентгенофазовым анализом закаленных кристаллических продуктов диссоциации (дифрактометр ДРОН-2.0, CuK_α -излучение). Используемая экспериментальная установка обеспечивала поддержание температуры с точностью ± 3 К. Определение парциального давления кисло-

рода в газовой смеси ($\lg p_{\text{O}_2} [\text{Па}]$) осуществлялось с точностью ± 0.1 . В качестве газа-восстановителя использован водород, полученный термическим разложением гидрида титана. Исследованный интервал температур составил 973–1123 К.

Объект исследования SmMnO_3 получен керамическим синтезом на воздухе при 1333 К из оксидов Sm_2O_3 марки “ч.” и Mn_2O_3 квалификации “ос.ч.” в течение 150 ч. Подробности синтеза приведены в [3]. Полученный таким образом гомогенный SmMnO_3 обладает орторомбической перовскитоподобной кристаллической структурой (пространственная группа $Pbnm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 0.5346(2)$ нм, $b = 0.5824(2)$ нм, $c = 0.7479(2)$ нм, $V = 0.2328$ нм³.

В условиях проведенного эксперимента SmMnO_3 диссоциирует на простые оксиды Sm_2O_3 и MnO по реакции

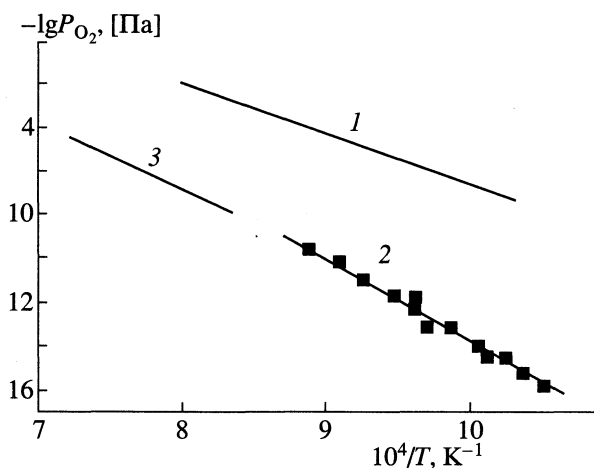


Температурная зависимость равновесного давления кислорода для реакции (1) приведена на рисунке и выражается уравнением

$$\lg p_{\text{O}_2} [\text{Па}] = 25.35 - 39150/T \pm 0.1. \quad (2)$$

На рисунке показаны температурные зависимости p_{O_2} для диссоциации: 1 – Mn_3O_4 , 2 – SmMnO_3 по нашим данным. Линия 3 – температурная зависимость давления кислорода для реакции (1), полученная при более высоких температурах методом ЭДС с твердым электролитом [4]. Тем не менее, из рисунка видно их хорошее соответствие с нашими результатами.

Уравнению (2) соответствует изменение энергии Гиббса, которое описывается уравнением



Температурные зависимости равновесного давления кислорода при термической диссоциации SmMnO_3 по реакции (1). Пояснения в тексте.

$$\Delta G_T^\circ, \text{кДж/моль} = 187.62 - 0.09T \pm 1.62, \quad (3)$$

т.е. для реакции диссоциации SmMnO_3 стандартные изменения энтальпии и энтропии в интервале температур 973–1123 К составляют $\Delta H_T^\circ = 187.62$ кДж/моль, $\Delta S_T^\circ = -90.35$ Дж/(моль К). Знание этих величин позволило рассчитать зна-

чения стандартных изменений энтальпии и энтропии при образовании SmMnO_3 из элементов: $\Delta H_T^\circ = -1485.706$ кДж/моль; $\Delta S_T^\circ = 244.39$ Дж/(моль К).

Полученные термодинамические данные в соответствии с классификацией [5] можно рассматривать как предварительные. Дальнейшее их уточнение возможно только экспериментальными методами, позволяющими измерить кислородную нестехиометрию SmMnO_3 в зависимости от температуры и равновесного давления кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32120а) и Совета по грантам Президента РФ и государственной поддержке научных школ (грант НШ-468.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Ramires A.P. // J. Phys. Condensed Matter. 1997. V. 9. № 39. P. 8171.
2. Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Ведмидь Л.Б., Федорова О.М. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 2108.
3. Голиков Ю.В., Балакирев В.Ф., Титова С.Г., Федорова О.М. // Там же. 2003. Т. 77. № 12. С. 2291.
4. Atsumi T., Ohgushi T., Namikata H., Kamegashira N. // J. Alloys and Compounds. 1997. V. 252. № 1. P. 67.
5. Воронин Г.Ф. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 4. С. 466.

УДК 546.562:547-32-304.2.543.42.06

ИОННЫЕ АССОЦИАТЫ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ХЛОРИДОМ ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ

© 2006 г. Т. В. Владимирова, Л. М. Раменская

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: tvv@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 14.09.2005 г.

Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие аскорбиновой кислоты с хлоридом цетилпиридиния. Установлен состав образующихся ионных ассоциатов и определены логарифмы констант равновесия реакций их образования.

Аскорбиновая кислота одна из наиболее важных сахарных кислот. Она осуществляет окислительно-восстановительные превращения в живых организмах, являясь поставщиком водородных атомов, играет роль биоантиоксиданта, регулирующего процессы перекисного окисления липидов [1]. Биоподобная структура мицеллярных систем может быть использована для моделирования ферментативного катализа, процессов мембранного переноса в клетках живых организмов. Поэтому изучение системы аскорбиновая кислота – поверхностно-активное вещество (ПАВ) актуально.

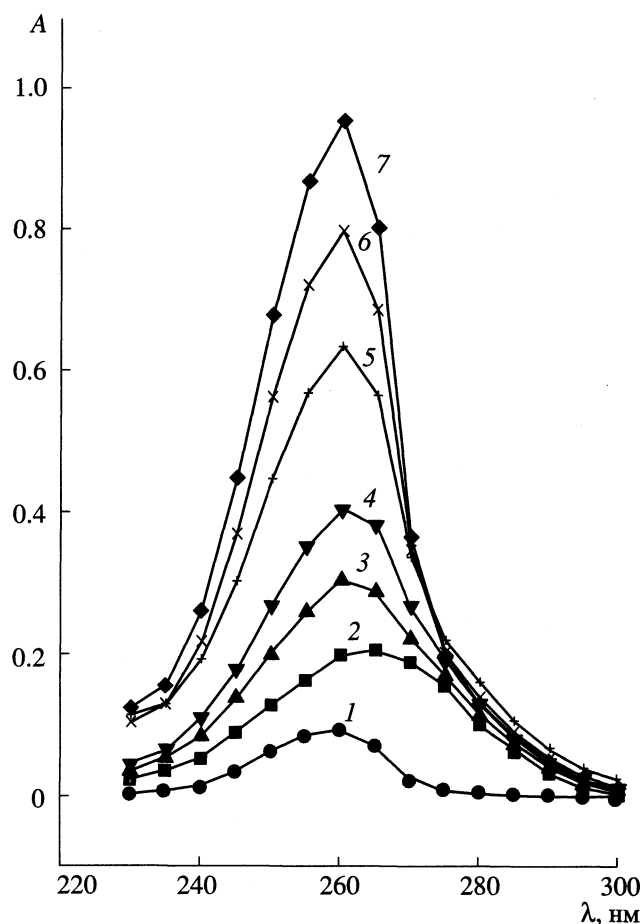
Ранее нами были изучены ионные ассоциаты коеновой кислоты с катионным ПАВ [2], а также комплексообразование меди с β -трет-бутиловым эфиром L-аспарагиновой кислоты в присутствии анионного ПАВ [3]. В настоящей работе изучен процесс образования ионных ассоциатов катионного ПАВ – хлорида цетилпиридиния (X) с аскорбиновой кислотой (A).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение процесса взаимодействия A с X проводили на спектрофотометре СФ-46 в интервале длин волн от 210 до 310 нм. Спектры поглощения растворов, содержащих 0.06–0.1 мМ A и 0.06–1 мМ X, снимали в кварцевых кюветах с толщиной слоя 2 мм, затем полученные значения оптической плотности были приведены к 1 см-кювете. Изменение формы пика ($\lambda_{\max} = 255$ нм) и значительное увеличение его интенсивности (см. рисунок) свидетельствовали о взаимодействии между A и X. Обработка полученных результатов по программе FTMT [4] позволила установить состав ионных ассоциатов и определить логарифмы констант равновесия реакций их образования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Было установлено, что образуются ионные ассоциаты A : X состава 1 : 1 ($\lg K = 3.10 \pm 0.09$) и

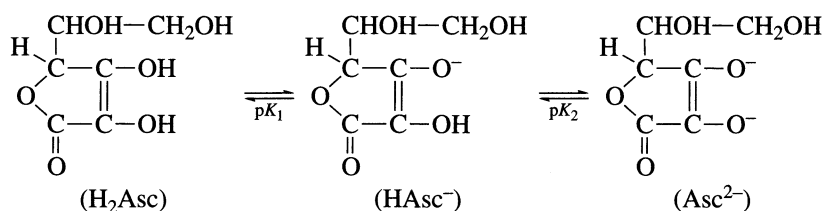


Спектры поглощения водных растворов хлорида цетилпиридиния (1), аскорбиновой кислоты (2) и их смесей (3–7); концентрация хлорида цетилпиридиния: 1, 3 – 0.1, 4 – 0.2, 5 – 0.4, 6 – 0.6, 7 – 0.8 мМ; концентрация аскорбиновой кислоты 0.1 мМ.

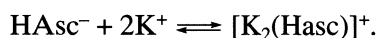
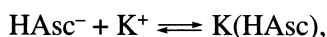
1 : 2 ($\lg K = 7.33 \pm 0.06$). Значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для X составляет 0.6 мМ [5]. Полученные ранее результаты для коеновой кислоты и X [2] свидетельствовали о существовании ионных ассоциатов разной стехиометрии в зависимости от того, в какой форме X присутствует в растворе – мономерной или мицеллярной; при концентрации X до ККМ присутствовали ассоциаты одного состава, после

ККМ – другого. В нашем случае такой зависимости не наблюдалось, т.е. ионные асоциаты разной стехиометрии присутствуют во всем изучаемом диапазоне концентраций X.

Известно, что кислотность аскорбиновой кислоты обусловлена диссоциацией ОН-группы в положении 2 ($pK_1 = 4.04$), кроме того происходит диссоциация ОН-группы в положении 3 ($pK_2 = 11.34$) [6]:



Концентрацию $[\text{HAsc}^-]$ определяли с учетом константы диссоциации K_1 . Образование ассоциатов состава 1 : 1 и 1 : 2 (A : X) можно представить следующими уравнениями:



Ассоциат 1 : 2, по-видимому, имеет строение сэндвича: катион X с двух сторон окружен анионами HAsc^- , взаимодействие происходит за счет как электростатических, так и гидрофобных сил. Сочетание электростатического и гидрофобного взаимодействий характерно для процессов ионной ассоциации [7].

Таким образом, стехиометрия ионных ассоциатов аскорбиновой кислоты с хлоридом цетилпиридиния не зависит от того, в какой форме присутствует ПАВ в растворе: мономерной или мицеллярной. Наиболее прочными являются ассоциаты состава 1 : 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Координационные соединения металлов с биолигандами / Под ред. Я.Д. Фридмана. Фрунзе: Илим, 1987. 186 с.
2. Владимирова Т.В., Моргунова Е.Е., Гришина Е.П. // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 6. С. 854.
3. Владимирова Т.В., Владимиров А.В. // Там же. 2004. Т. 66. № 6. С. 860.
4. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. шк., 1993. 112 с.
5. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаева Г.И. Поверхностно-активные вещества. Справочник. Л.: Химия, 1988. 376 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 446 с.
7. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.

ЮРИЙ АНДРЕЕВИЧ ПЕНТИН (к 80-летию со дня рождения)

20 апреля 2006 года исполнилось 80 лет со дня рождения и 65 лет трудовой деятельности Юрия Андреевича Пентина, доктора химических наук, профессора кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета.

Ю.А. Пентин родился в семье врача и школьной учительницы в г. Перми. В 1943 г. он экстерном закончил школу в г. Свердловске и добровольно вступил в ряды Красной армии. С 1944 г. после окончания военного училища Ю.А. Пентин принимал участие в военных действиях и был отмечен боевыми наградами – орденами Красной Звезды и Отечественной войны II степени, медалями “За взятие Вены” и “За победу над Германией в Великой Отечественной войне 1941–1945 г.г.”. В 1947 году после демобилизации Ю.А. Пентин поступил на химический факультет МГУ, который закончил в 1952 г., а в 1955 г. после окончания аспирантуры защитил кандидатскую диссертацию. Затем в течение трех лет Ю.А. Пентин работал в одном из НИИ атомной промышленности (ныне Институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара).

В 1958 г. Ю.А. Пентин вернулся на химический факультет МГУ в лабораторию молекулярной спектроскопии, где прошел путь от старшего научного сотрудника до заведующего крупнейшей в МГУ кафедрой физической химии. В 1965 г. он защитил докторскую диссертацию на тему “Спектроскопическое исследование строения молекул и равновесий молекулярных форм органических соединений”, в 1970 году был избран профессором кафедры.

Имя Ю.А. Пентина неразрывно связано с развитием фундаментальных исследований в области физической химии, строения вещества и молекулярной спектроскопии. Он – один из пионеров количественных определений разностей энергий конформеров и оценки влияния внутри- и межмолекулярных взаимодействий на конформационные и таутомерные равновесия. Его работы по относительной устойчивости поворотных изомеров молекул углеводов и их галогенпроизводных стали классическими. Вся совокупность выполненных Ю.А. Пентиным и его учениками фундаментальных исследований в области изучения строения молекул и их заторможенного внутреннего вращения, а также конформационной



изомерии и таутомерии внесла большой вклад в создание конформационного анализа – важнейшего раздела современной теоретической стереохимии и способствовала развитию теоретических и экспериментальных методов колебательной спектроскопии.

Результаты исследований, выполненных при участии Ю.А. Пентина, нашли отражение в более чем 500 научных публикациях, 3 учебниках и 6 монографиях, среди которых: “Вращательная изомерия молекул” (“Знание”, 1969 г.), “Расчет колебаний молекул” (соавт. Г.С. Коптев, Изд-во МГУ, 1977 г.), “Физические методы исследования в химии” (соавт. Л.В. Вилков, Высшая школа, ч. I, 1987 г.; ч. II, 1989 г.; второе переработанное издание, Высшая школа, 2002 г.), “Обратные задачи колебательной спектроскопии” (соавт. И.В. Кочкиков, Г.М. Курамшина, А.Г. Ягола, Изд-во МГУ, 1993 г.; английский перевод – “Inverse Problems of Vibrational spectroscopy”, VSP, Zeist, The Netherlands, 1999).

Под руководством Ю.А. Пентина выполнено более 80 дипломных работ и защищено более 30 кандидатских диссертаций, пятеро его учеников

стали докторами наук. Представители научной школы Ю.А. Пентина работают не только в разных регионах России (Урал, Якутия и др.), но и в других странах (Азербайджан, Казахстан, Венгрия, Вьетнам и др.). Более 40 лет Ю.А. Пентин читает в МГУ общие и специальные лекционные курсы по строению вещества, физическим методам исследований в химии, молекулярной спектроскопии, физической химии. Он читал также курсы лекций в других вузах страны, преподавал по линии ЮНЕСКО в Университете Восточной Африки, был приглашенным профессором в Университете Южной Каролины (США). В 1987 г. Ю.А. Пентин выступил в качестве почетного Хасселевского лектора в Осло (Норвегия).

Научную и педагогическую работу Ю.А. Пентин всегда совмещал с большой научно-организационной и учебно-методической деятельностью. Он был заместителем декана химического факультета МГУ по научной работе (1966 г.), с 1981 по 1994 г. возглавлял кафедру физической химии, в 1988–1996 г.г. заведовал лабораторией молекулярной спектроскопии. С 1982 г. Ю.А. Пентин являлся председателем Совета по защитах докторских диссертаций, длительное время работал членом экспертного совета ВАК, членом секции химии и химической технологии Госкомитета по Ленинским и Государственным премиям в области науки и техники при Совмине СССР, членом

научных Советов АН и Минвуза, нескольких редсоветов, был председателем и членом оргкомитетов многих Всесоюзных научных и учебно-методических конференций. С 1982 г. по настоящее время Ю.А. Пентин входит в редколлегию “Журнала физической химии” РАН (до 1996 г. в качестве заместителя главного редактора).

За научные достижения и успехи в деле подготовки научных и педагогических кадров химиков Ю.А. Пентин награжден орденами Дружбы (1996 г.) и Почета (2004 г.), Знаком Минвуза СССР “За отличные успехи в работе”, медалями “За доблестный труд”, “Ветеран труда”, Почетной грамотой Президиума Верховного Совета РСФСР и удостоен почетных званий Заслуженного деятеля науки РСФСР и Заслуженного профессора Московского университета.

Юрий Андреевич полон творческих сил, идей и планов. Пожелаем ему доброго здоровья, счастья и успехов в научной и педагогической деятельности.

*В.В. Лунин, Г.М. Кураמיшина, Л.В. Вилков,
Н.Е. Кузьменко*

*Редколлегия и редакция
“Журнала физической химии”
присоединяются к поздравлениям
и пожеланиям юбиляру*