

ISSN 0044-4537

Том 82, Номер 12

Декабрь 2008



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 82 № 12 2008 Декабрь

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. Полтораки, 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: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство «Наука»»

© Российская академия наук, 2008 г.
© Редакция «Журнала физической химии» (составитель), 2008 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 82, номер 12, 2008

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Диаграммы состояния с критической и трикритической точками
расслоения жидкой фазы в тройной системе
К. А. Халдояниди 2207
- Стандартная энтальпия образования и низкотемпературная теплоемкость
1,1',3,3'-тетра-(*трет*-бутил)ферроцена
М. С. Козлова, В. Н. Ларина, Н. В. Карякин, М. С. Шейман 2213
- Термодинамические свойства бис-(η^5 -циклопентадиенил)железодикарбонила
*М. С. Козлова, А. В. Маркин, В. Н. Ларина, Л. Г. Домрачева,
М. С. Шейман, Н. В. Карякин* 2218
- Термодинамические параметры реакций фенилизоцианата с ассоциатами метанола
А. Я. Самуилов, Л. А. Зенитова, Я. А. Левин, А. И. Курдюков, Я. Д. Самуилов 2224
- Кинетика гетерогенной нуклеации в присутствии ионов
при фазовых переходах пар–жидкость
Г. В. Аникин, Л. С. Поденко 2230
- Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе
иод–йодид калия–вода–пропанол-2
Г. В. Герасимова, Т. М. Варламова, С. П. Муштакова 2235
- Преобразования свойств термодинамических систем
с сохранением проективных инвариантов
Л. З. Певзнер 2239
- Теплоемкость вблизи недостижимой критической точки расслаивания
И. А. Чабан, М. Н. Родникова 2244
- Давления насыщенных паров и энтальпии испарения
дициклогексильных эфиров дикарбоновых кислот
С. В. Липп, Е. Л. Красных, С. В. Леванова 2250
- Термодинамические характеристики образования моно-
и биядерных биладиеновых хелатов Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Hg(II)
в диметилформамидных растворах
С. П. Макарова, Е. В. Румянцев, Е. В. Антина 2255
- Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе
нитрат цезия–вода–диэтиламин
К. К. Ильин, В. Ф. Курский, Д. Г. Черкасов 2260

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Диффузия в пористой среде с застойными зонами:
анализ методами теории диффузионно-контролируемых реакций
В. Ю. Зицерман, Ю. А. Махновский, Л. Дагдуг, А. М. Бережковский 2265
- Растворимость и кинетика химических реакций озона
в водных растворах хлорида натрия
А. В. Леванов, И. В. Кусков, Э. Е. Антипенко, В. В. Лунин 2271
- Уравнение скорости газожидкостной бимолекулярной реакции
при малых концентрациях газа
А. Н. Пряхин, А. Н. Игнатьев, В. В. Лунин 2277

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термические свойства растворов вода–N,N-диметилформаид при температурах 278–323.15 К и давлениях 0.1–100 МПа

Г. И. Егоров, А. М. Колкер

2285

Мезоморфные и диэлектрические свойства жидкокристаллической системы *n-n*-гексилосибензойная кислота – *n-n*-гептилоксисибензойная кислота

Л. А. Носикова, Э. А. Кудряшова, Л. Д. Исхакова С. А. Сырбу

2292

Зависимость энтальпии растворения DL- α -аланил-DL- α -валина от состава бинарных растворителей вода–спирты при 298.15 К

В. И. Смирнов, В. Г. Баделин

2296

Образование протонированных комплексов меди(II) с 8-оксихинолином в водном растворе

Л. М. Раменская

2301

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Зависимость атомного радиуса и потенциала ионизации от атомного номера, согласно теории “многокомпонентного электронного газа”

А. М. Долгонос

2306

Локальная динамика полиэфиримидов: конформационные зонды, ИК-Фурье-спектры, квантово-химические расчеты

Д. И. Камалова, И. М. Колядко, А. Б. Ремизов, Д. З. Галимуллин, М. Х. Салахов

2312

Электрофильное присоединение тиолов к олефинам. Теоретическое и экспериментальное исследование

Ю. А. Борисов, А. К. Дюсенгалиев, К. И. Дюсенгалиев, Т. П. Сериков

2319

К теории гомогенной нуклеации: энергия кластера

И. С. Альтман, И. Е. Аграновский, М. Чой, В. А. Загайнов

2325

Роль amino- и карбоксигрупп при формировании геометрического и электронного строения феноксизамещенных циклофосфазенов

М. Ф. Бобров, В. Г. Цирельсон

2332

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Формирование пористых никельсодержащих полиакрилатных нанокомпозитов

Т. И. Изаак, О. В. Бабкина, Г. В. Лямина, В. А. Светличный

2341

Теоретическое исследование процесса диссоциативной хемосорбции водорода на углеродных нанотрубках

А. А. Кузубов, М. Н. Попов, А. С. Федоров, Т. А. Кожевникова

2348

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Определение устойчивости ионитных комплексов при сорбции катионов меди слабоосновным анионитом АМ-7

П. Н. Челнакова, В. А. Колодяжный, Е. С. Волкова

2353

Химия поверхности, структурные и адсорбционные свойства фторированного углеродного волокна и адсорбента на его основе

Н. А. Зубарева, Т. М. Рощина, Т. Д. Хохлова, Н. К. Шония

2358

Особенности равновесной адсорбции аргона на однородных и неоднородных поверхностях

Е. А. Устинов

2367

Расчет коэффициентов подобия характеристических кривых адсорбции веществ на различных формах цеолитов

В. П. Колганов

2376

Влияние температуры на термодинамические параметры сорбции германия на анионите

Д. Э. Чиркст, О. В. Черемисина, А. А. Чистяков

2382

Адсорбционные свойства диоксида титана
С. Н. Ланин, Е. В. Власенко, Н. В. Ковалева, Фам Тиен Зунг 2388

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Дисперсность и распределение люминофоров в полиэтилене высокого давления
И. В. Калиновская, А. Н. Задорожная, В. Е. Карасев 2392

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Оценка возможности определения функции, характеризующей связанность пор разного размера, из адсорбционных измерений
Ю. К. Товбин, Д. В. Еремич, В. Н. Комаров, Е. Е. Гвоздева 2395

Михаил Исаакович Темкин (1908–1991) 2399

Самуил Яковлевич Пшежецкий (1908–1997) 2400

Сдано в набор 15.06.2008 г.	Подписано к печати 25.09.2008 г.	Формат бумаги 60 × 88 ¹ / ₈		
Цифровая печать	Усл. печ. л. 25.0	Усл. кр.-отт. 6.5 тыс.	Уч.-изд. л. 25.0	Бум. л. 12.5
	Тираж 260 экз.	Зак. 751		

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”
Отпечатано в ППП «Типография “Наука”», 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 82, No. 12, 2008

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- Phase Diagrams with Critical and Tricritical Liquid Phase Solution Points in a Ternary System
K. A. Khaldoyanidi 2207
- The Standard Enthalpy of Formation and Low-Temperature Heat Capacity
of 1,1',3,3'-Tetra-(*tert*-Butyl)ferrocene
M. S. Kozlova, V. N. Larina, N. V. Karyakin, and M. S. Sheiman 2213
- The Thermodynamic Properties of *Bis*-(η^5 -cyclopentadienylirondicarbonyl)
M. S. Kozlova, A. V. Markin, V. N. Larina, L. G. Domracheva, M. S. Sheiman, and N. V. Karyakin 2218
- The Thermodynamic Parameters of Reactions of Phenyl Isocyanate with Methanol Associates
A. Ya. Samuilov, L. A. Zenitova, Ya. A. Levin, A. I. Kurdyukov, and Ya. D. Samuilov 2224
- The Kinetics of Heterogeneous Nucleation in Vapor–Liquid Phase Transitions in the Presence of Ions
G. V. Anikin and L. S. Podenko 2230
- Phase Equilibria in the Iodine–Potassium Iodide–Water–Propanol-2 Four-Component System
G. V. Gerasimova, T. M. Varlamova, and S. P. Mushtakova 2235
- Transformations of Thermodynamic Systems with the Retention of Projective Invariants
L. Z. Pevzner 2239
- Heat Capacity Close to the Unattainable Critical Layering Point
I. A. Chaban and M. N. Rodnikova 2244
- Saturated Vapor Pressures and the Enthalpies of Vaporization
of Dicyclohexyl Esters of Dicarboxylic Acids
S. V. Lipp, E. L. Krasnykh, and S. V. Levanova 2250
- The Thermodynamic Characteristics of Formation of Mono-
and Binuclear Biladiene Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II),
and Hg(II) Chelates in Dimethylformamide Solutions
S. P. Makarova, E. V. Rummyantsev, and E. V. Antina 2255
- Phase Equilibria and Critical Phenomena
in the Cesium Nitrate–Water–Diethylamine Ternary System
K. K. Il'in, V. F. Kurskii, and D. G. Cherkasov 2260
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- Diffusion in a Porous Medium with Dead Zones:
An Analysis by Methods of the Theory of Diffusion-Controlled Reactions
V. Yu. Zitserman, Yu. A. Makhnovskii, L. Dagdug, and A. M. Berezchkovskii 2265
- The Solubility of Ozone and Kinetics of Its Chemical Reactions
in Aqueous Solutions of Sodium Chloride
A. V. Levanov, I. V. Kuskov, E. E. Antipenko, and V. V. Lunin 2271
- A Rate Equation for a Gas–Liquid Bimolecular Reaction at Low Gas Concentrations
A. N. Pryakhin, A. N. Ignat'ev, and V. V. Lunin 2277
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- The Thermal Properties of Water–N,N-Dimethylformamide Solutions
at 278–323.15 K and 0.1–100 MPa
G. I. Egorov and A. M. Kolker 2285

Mesomorphic and Dielectric Properties of the <i>p-n</i> -Hexyloxybenzoic Acid- <i>p-n</i> -Heptyloxybenzoic Acid Liquid Crystalline System	2292
<i>L. A. Nosikova, Z. A. Kudryashova, L. D. Iskhakova, and S. A. Syrbu</i>	
The Enthalpy of Solution of DL- α -Alanyl-DL- α -Valine Depending on the Composition of Water-Alcohol Binary Solvents at 298.15 K	2296
<i>V. I. Smirnov and V. G. Badelin</i>	
The Formation of Protonated Copper(II)-8-Oxyquinoline Complexes in Aqueous Solution	2301
<i>L. M. Ramenskaya</i>	

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Atomic Number Dependences of Atomic Radii and Ionization Potentials according to "Multicomponent Electron Gas" Theory	2306
<i>A. M. Dolgonosov</i>	
The Local Dynamics of Polyetherimides: Conformational Probes, IR Fourier Transform Spectra, and Quantum-Chemical Calculations	2312
<i>D. I. Kamalova, I. M. Kolyadko, A. B. Remizov, D. Z. Galimullin, and M. Kh. Salakhov</i>	
The Electrophilic Addition of Thiols to Olefins: A Theoretical and Experimental Study	2319
<i>Yu. A. Borisov, A. K. Dyusengaliev, K. I. Dyusengaliev, and T. P. Serikov</i>	
To the Theory of Homogeneous Nucleation: Cluster Energy	2325
<i>I. S. Al'tman, I. E. Agranovskii, M. Choi, and V. A. Zagaynov</i>	
The Role Played of the Amino and Carboxyl Groups in the Formation of the Geometric and Electronic Structure of Phenoxy Substituted Cyclophosphazenes	2332
<i>M. F. Bobrov and V. G. Tsirel'son</i>	

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCCLUSERS AND NANOMATERIALS

The Formation of Porous Nickel-Containing Polyacrylate Nanocomposites	2341
<i>T. I. Izaak, O. V. Babkina, G. V. Lyamina, and V. A. Svetlichnyi</i>	
A Theoretical Study of the Dissociative Chemisorption of Hydrogen on Carbon Nanotubes	2348
<i>A. A. Kuzubov, M. N. Popov, A. S. Fedorov, and T. A. Kozhevnikova</i>	

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Estimation of the Stability of Ionite Complexes Formed in the Sorption of Copper Cations by Weakly Alkaline AM-7 Anionite	2353
<i>P. N. Chelnakova, V. A. Kolodyazhnyi, and E. S. Volkova</i>	
Chemistry of the Surface and Structural and Adsorption Properties of Fluorinated Carbon Fiber and an Adsorbent Based on It	2358
<i>N. A. Zubareva, T. M. Roshchina, T. D. Khokhlova, and N. K. Shoniya</i>	
The Special Features of Equilibrium Adsorption of Argon on Homogeneous and Inhomogeneous Surfaces	2367
<i>E. A. Ustinov</i>	
Calculation of the Similarity Coefficients of the Characteristic Adsorption Curves of Substances on Various Zeolite Forms	2376
<i>V. P. Kolganov</i>	
Temperature Effects on the Thermodynamic Parameters of Sorption of Germanium on an Anionite	2382
<i>D. E. Chirkst, O. V. Cheremisina, and A. A. Chistyakov</i>	
The Adsorption Properties of Titanium Dioxide	2388
<i>S. N. Lanin, E. V. Vlasenko, N. V. Kovaleva, and Fam Tien Zung</i>	

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETIC CHEMISTRY

The Dispersity and Distribution of Luminophors in High-Pressure Polyethylene

I. V. Kalinovskaya, A. N. Zadorozhnaya, and V. E. Karasev

2392

SHORT COMMUNICATIONS

The Evaluation of the Possibility of Determining the Function
Characterizing the Connectedness of Pores of Various Sizes
from Adsorption Measurements

Yu. K. Tovbin, D. V. Eremich, V. N. Komarov, and E. E. Gvozdeva

2395

CHRONICLE

Mikhail Isaakovich Temkin (1908–1991)

2399

Samuil Yakovlevich Pshezhetskii (1908–1997)

2400

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.3

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ С КРИТИЧЕСКОЙ И ТРИКРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКАМИ РАССЛОЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ

© 2008 г. К. А. Халдояниди

*Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск
Новосибирский государственный университет
E-mail: khalda@che.nsk.su*

Поступила в редакцию 06.04.2007 г.

Рассмотрены критические явления расслоения жидкой фазы в тройных системах. Приведены модели T - x_1 - x_2 -диаграмм состояния с критической и трикритической точками расслоения жидкости, а также изотермические диаграммы в соответствующих межинвариантных интервалах.

Как известно, термодинамические условия расслоения фазы не зависят от ее агрегатного состояния, а обусловлены величиной и знаком избыточной энергии Гиббса. Однако кинетические особенности расслоения твердой, жидкой, флюидной и парообразной фаз должны существенно различаться, что и наблюдается на практике. Анализ современных теоретических воззрений о термодинамических и кинетических аспектах особенностей критического состояния фазы, в частности жидкости, приведены в работах [1–5].

В двойной системе критическая кривая расслоения жидкости находится в p - T - x -пространстве на граничной поверхности и соединяет критические точки сингулярности двух фаз, расположенных на трехфазных линейчатых поверхностях [6, 7]. Соответствующая критическая поверхность расслоения в тройной p - T - x_1 - x_2 -диаграмме существует в четырехмерном пространстве. Возможные аномалии кривизны критических кривых p - T - x -диаграмм бинарных систем определяют и сложный характер рельефа поверхности расслоения в тройной p - T - x_1 - x_2 -диаграмме. Очевидно, изобарическое либо изотермическое сечение критической поверхности расслоения может характеризоваться возникновением на критических кривых в тройных T - x_1 - x_2 - (p - x_1 - x_2 -) диаграммах нескольких критических точек расслоения, в том числе и трикритических. Термодинамические условия существования трикритической точки, являющейся в тройной системе инвариантом, определяются следующими уравнениями [8]:

$$(\partial\mu_2/\partial N_2)_{p,T,n_1,n_3}^k = 0,$$

$$(\partial^2\mu_2/\partial N_2^2)_{p,T,n_1,n_3}^k = 0,$$

$$(\partial\mu_3/\partial N_3)_{p,T,n_1,n_2}^k = 0,$$

$$(\partial^2\mu_3/\partial N_3^2)_{p,T,n_1,n_2}^k = 0.$$

В работах [9–11] выведены уравнения для изобар и изотерм критических кривых расслоения в тройной системе и определены условия возникновения экстремумов на этих кривых. Следует подчеркнуть, что, несмотря на наличие множества экспериментальных сведений о расслоении в тройных системах, попытки представления соответствующих моделей фазовых диаграмм для последующего вывода изобарно-изотермических диаграмм растворимости оказались безуспешными [12–17].

Детальный анализ T - x_1 - x_2 -диаграммы тройной системы при условии наличия в трех составляющих бинарных системах верхней критической температуры расслоения жидкости приведен в монографии Фогеля [6]. Тем не менее, в литературе известны отдельные некорректные споры относительно механизма образования в реальных аналогичных системах трехфазной области расслоения жидкости в топологическом ряду изобарно-изотермических диаграмм [18, 19]. Сказанное обусловлено тем, что формирование трехфазной области расслоения жидкости авторы указанных работ прогнозировали лишь на основании данных хода критических кривых расслоения без полного анализа всех фазовых состояний системы в широком интервале переменных параметров. Небезынтересны высказывания авторов [20], отмечающих сложность экспериментального наблюдения инвариантной трикритической точки, в которой завершается трехфазное равновесие жидкость–жидкость–пар, вследствие резкого уменьшения коэффициента молекулярной (конвективной) диффузии вблизи критической точки. Образование трехфазного объема расслоения жидкости из верхней кри-

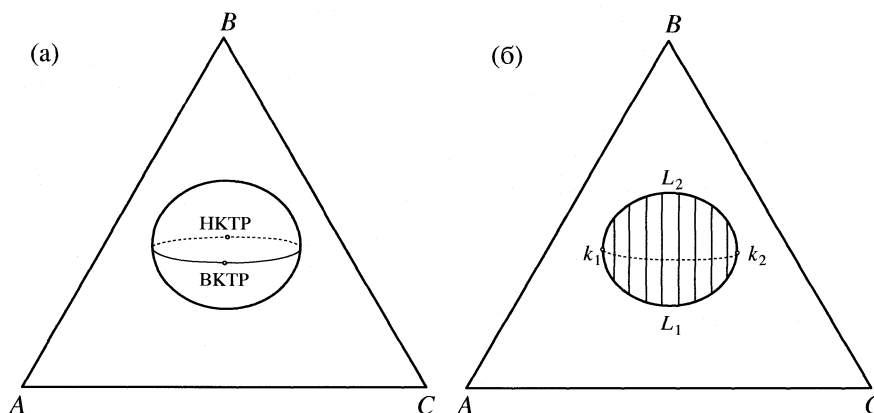


Рис. 1. Диаграмма тройной системы с замкнутой областью расслоения жидкости: а – T - x_1 - x_2 -проекция; б – изотермическое сечение при $T_{\text{ВКТР}} > T > T_{\text{НКТР}}$.

тической точки высшего порядка, возможность реализации которой предсказывал еще Констамм [21], наблюдали в работе [22], причем завершался трехфазный объем расслоения критической конодой.

Картина фазовых состояний в тройной диаграмме состояния с расслоением фазы существенно осложняется при формировании промежуточных твердых фаз [23, 24]. Модели диаграмм состояния, в которых происходит расслоение жидкости лишь в тройной системе с монотектическими равновесиями, рассмотрены в работе [25]. Экспериментально расслоение в тройных системах, при отсутствии расслоения в составляющих бинарных системах, обнаружено при изучении ряда водно-органических систем [26–30]. Вышеизложенное определяет целесообразность моделирования возможных типов T - x_1 - x_2 -диаграмм с критической и трикритической точками расслоения жидкости, из которых легко выводятся топологические ряды частных изобарно-изотермических диаграмм растворимости.

На рис. 1а представлена модель в виде T - x_1 - x_2 -проекции объемной диаграммы, в которой область расслоения характеризуется существованием эллипсоида с замкнутой критической кривой расслоения и двумя точками: верхней (ВКТР) и нижней (НКТР) критическими температурами (точками) расслоения. В температурном интервале между ВКТР и НКТР в изотермических сечениях реализуется двухфазное поле расслоения с двумя критическими точками, составы которых находятся на критической кривой (рис. 1б). Экспериментальным подтверждением такой модели может служить характер изменения площади расслоения в изотермических сечениях в указанном интервале температур: например, первоначальное увеличение площади расслоения с ростом

температуры сопровождается последующим ее уменьшением.

Известен ряд работ, в которых авторы сообщают о возможности существования в тройной системе трикритической точки расслоения жидкости [31–34]. Следует упомянуть также работу Зернике [35], в которой отмечается, что трикритическая точка может реализоваться как в тройных системах, так и в системах большей компонентности. Позже Кричевский с сотрудниками опубликовал работы [20, 36] по изучению критических явлений высшего порядка в системах с парожидкостными равновесиями. Отметим, однако, что в критической точке расслоения гомогенной фазы не могут завершаться равновесия с участием фаз в различных агрегатных состояниях, ибо наблюдаемые в этом случае перитектические процессы отображаются либо в виде линии условно неинвариантного, либо плоскости неинвариантного равновесия.

На рис. 2а представлена проекция T - x_1 - x_2 -диаграммы с верхней (ВТКТР) и нижней (НТКТР) трикритической температурой (точкой) расслоения жидкости. При понижении температуры от ВТКТР к НТКТР нисходят три критические кривые расслоения (тонкие линии) и три сопряженные линии (жирные линии со стрелками), описывающие изменение составов трех жидких фаз, сосуществующих в гетерофазных объемах расслоения. Таким образом, при условии отсутствия расслоения жидкости в исходных бинарных системах, в тройной диаграмме состояния реализуются три двухфазных объема и один трехфазный объем расслоения, ограниченный тремя линейчатыми поверхностями. Данное положение не противоречит правилу фаз, поскольку ВТКТР и НТКТР являются неинвариантными точками, в которых сингулярны соответствующие три пары жидких фаз,

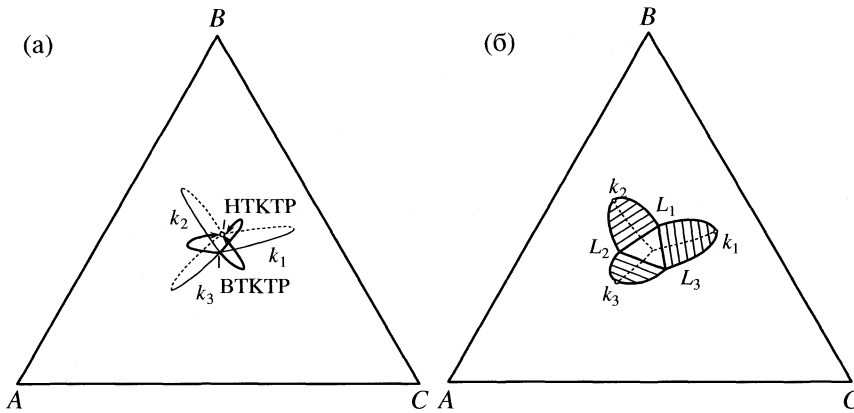


Рис. 2. Диаграмма тройной системы с трикритическими точками расслоения жидкости ВТКТР и НТКТР: а – $T-x_1-x_2$ -проекция; б – изотермическое сечение в интервале температур: $T_{\text{ВТКТР}} > T > T_{\text{НТКТР}}$. Жирными линиями со стрелками показаны сопряженные линии трех жидких фаз.

и значит, при оценке вариантности фазовых состояний системы необходим учет соответствующих уравнений связи тождественных по составу фаз [37].

При температурах ниже ВТКТР в изотермических сечениях одновременно с треугольником расслоения формируются три поля расслоения с тремя критическими точками. Максимальные площади двух и трехфазного расслоения соответствуют в проекции на рис. 2а экстремумам на критических кривых расслоения и сопряженных кривых трехфазного объема.

Из сказанного следует, что дальнейшие фазовые превращения с участием расслоившейся жидкости в системе с тремя критическими кривыми, исходящими из одной ВТКТР (НТКТР), возможны при наличии ВКТР в бинарных (квазибинарных) системах. Отметим, что существует работа [38], в которой критические точки, при их контакте в изобарно-изотермической диаграмме, рассматриваются как точки излома. Очевидно, одновременная встреча в изобарно-изотермической диаграмме трех бинодалей, исходящих из двойных областей расслоения с ВКТР, в трикритической точке невозможна, поскольку в изотермических сечениях три параболические кривые не могут иметь общую точку соприкосновения, – по крайней мере, одна из кривых должна иметь особую точку, точку возврата. Следовательно, в изотерме-изобаре тройной диаграммы из критической точки не могут исходить более двух полей расслоения фазы. В связи с отмеченным обстоятельством, при рассмотрении различных моделей диаграмм состояния следует исключить возможность реализации подобной трикритической точки.

Если ВТКТР имеет максимальное значение в тройной системе, то, при наличии расслоения в пограничных системах, нисходящие критические кривые расслоения могут закончиться в ВКТР

бинарных систем. В этом случае последующие фазовые состояния в системе отличаются от известной модели с тремя бинарными ВКТР [6] тем, что треугольник расслоения уже существует до достижения температурных областей расслоения бинарных систем. Дальнейшие фазовые превращения, связанные с реализацией четырехфазных невариантных равновесий, полностью совпадают. На рис. 3а приведена проекция подобной диаграммы состояния с ВТКТР и тремя нисходящими к трем ВКТР бинарных систем критическими кривыми: kk_1, kk_2, kk_3 .

Ниже температуры ВТКТР в изотермических диаграммах реализуются треугольник расслоения и три двухфазных поля с тремя критическими точками расслоения жидкости (изотерма T_1 , рис. 3б). Дальнейшее понижение температуры приводит к увеличению двух и трехфазных полей расслоения жидкости: изотермы T_2 и T_3 характеризуют типы изобарно-изотермических диаграмм при температурах ниже критических точек бинарных систем. Очевидно, площадь треугольника расслоения окажется максимальной при температуре четырехфазного инварианта: $L(m_1^o) = A + L(n_1^o) + L(n_2^o)$. НТКТР, вполне естественно, в этом случае отсутствует, поскольку расслоение оказывается в гетерофазной области, где жидкие фазы сосуществуют с твердыми фазами. Картину фазовых состояний в системе ниже температур монотектик иллюстрирует изотерма T_4 .

Ниже приведена схема фазовых равновесий в тройной системе с одной ВТКТР и тремя ВКТР, принадлежащих исходным бинарным системам (см. проекцию на рис. 3а).

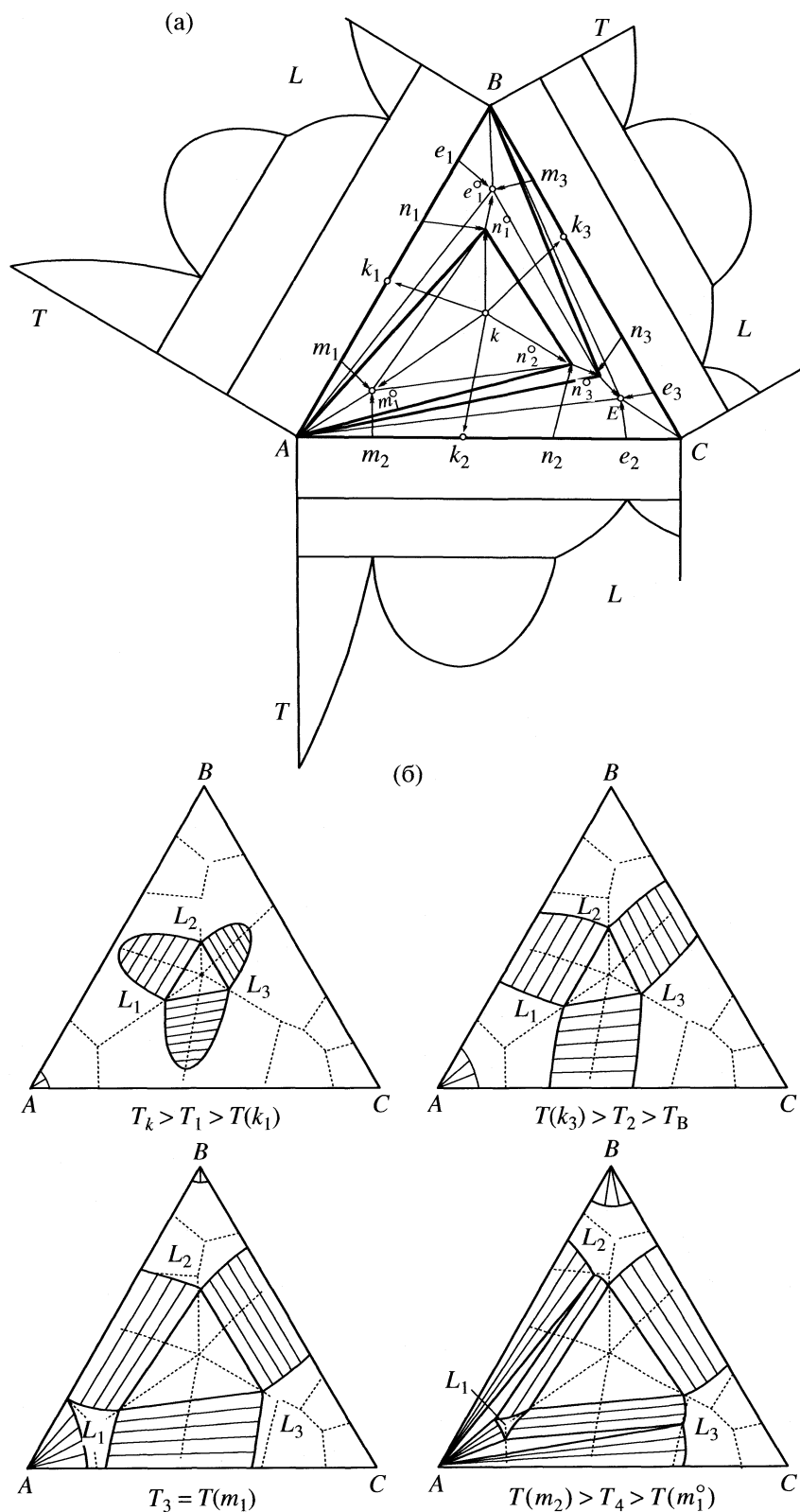
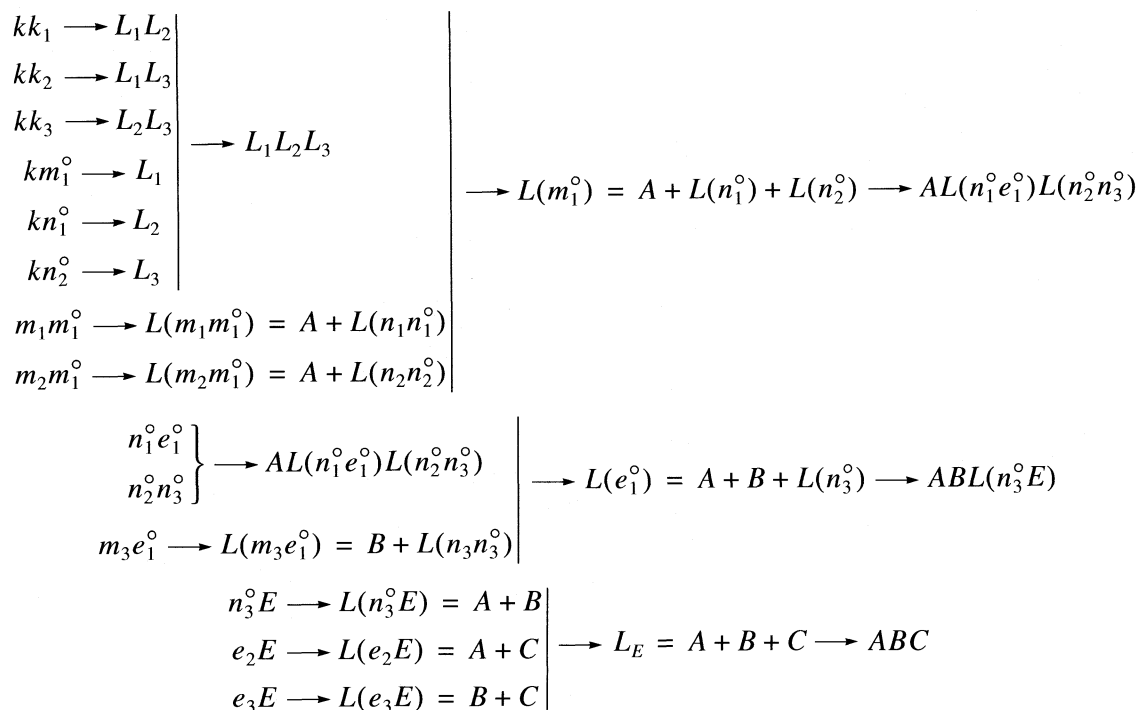


Рис. 3. T - x_1 - x_2 -проекция с одной ВТКТР и тремя ВКТР в составляющих бинарных диаграммах плавкости (а); k – верхняя трикритическая точка расслоения (ВТКТР); k_1, k_2, k_3 – ВКТР бинарных систем; символами m и n с индексами обозначены составы жидких фаз при температурах монотектик; символами с двумя индексами – составы жидкостей в неинвариантных четырехфазных равновесиях, предшествующих тройной эвтектике δ – изотермические сечения диаграммы состояния, представленной на рис. 3а, при следующем соотношении температурных инвариантов (б):

$$T\{A > k > k_1 > k_2 > k_3 > B > m_1 > m_2 > m_1^0 (n_1^0, n_2^0) > C > e_1 > m_3 > e_1^0 (n_3^0) > e_2 > e_3 > E\}.$$



Если же в системе одновременно с понижением ВТКТР наблюдается и понижение ВКТР бинарных систем, то новые варианты возможных типов изотермических диаграмм обусловлены лишь температурными и концентрационными соотношениями встречных областей расслоения в $T-x_1-x_2$ -диаграмме. Дальнейшие фазовые превращения, связанные с реализацией четырехфазных инвариантов, аналогичны рассмотренной выше модели. Очевидно, образование в тройной системе с трикритической точкой расслоения жидкости промежуточных твердых фаз, в частности по синтетической реакции, может существенно усложнить $T-x_1-x_2$ -проекцию. В таких случаях, наряду с непрерывным анализом всех фазовых превращений в системе, при необходимости детализации, целесообразно рассмотрение самостоятельных подсистем или отдельных фрагментов полной диаграммы состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов М.А. // Успехи физ. наук. 1974. Т. 114. С. 249.
2. Хазанова Н.Е. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 6. С. 1372.
3. Griffiths R.B. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 1. P. 195–206.
4. Сазонов В.П. Термодинамика и топология равновесий двух, трех и четырех фаз в тройных и четверных системах: Дис. ... докт. хим. наук. Самара. 1997. 307 с.
5. Ильин К.К. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями

конденсированных фаз: Дис. ... докт. хим. наук. Саратов. 2000. 383 с.

6. Vogel R. Die Heterogenen Gleichgewichte. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft. 1959. 728 s.
7. Халдоянц К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями / Под ред. Ф.А. Кузнецова. Новосибирск: Институт неорганической химии СО РАН, 2004. 382 с.
8. Кричевский И.Р. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 5. С. 1125.
9. Сторонкин А.В., Русанов А.И. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 4. С. 749.
10. Сторонкин А.В., Русанов А.И. // Там же. 1960. Т. 34. № 3. С. 530.
11. Сторонкин А.В., Русанов А.И. // Там же. 1960. Т. 34. № 6. С. 1212.
12. Мерцлин Р.В. // Журн. общ. химии. 1936. Т. 6. № 12. С. 1828.
13. Мерцлин Р.В. // Там же. 1938. Т. 8. № 17. С. 1742.
14. Мерцлин Р.В., Паркачева В.В. // Там же. 1950. Т. 20. № 11. С. 1929.
15. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В., Госькова И.Д. // Там же. 1959. Т. 29. № 10. С. 3161.
16. Маркузин Н.П., Никанорова Л.А. // Там же. 1962. Т. 32. № 11. С. 3460.
17. Журавлев Е.Ф., Волков А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1960. Т. 3. № 3. С. 427.
18. Маркузин Н.П. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 12. С. 3145.
19. Журавлев Е.Ф., Мельникова И.К. // Там же. 1968. Т. 42. № 12. С. 3147.
20. Кричевский И.Р., Ефремова Г.Д., Пряникова Р.О. // Там же. 1963. Т. 37. № 8. С. 1924.

21. *Kohnstamm Ph.* Handbuch der Physik. Berlin: Springer Verlag, 1926. Bd. 10. 271 s.
22. *Крупаткин И.Л., Белова Н.Н.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 5. С. 1228.
23. *Терехова И.С., Халдояниди К.А., Яковлев И.И.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. Вып. 6. № 14. С. 75.
24. *Беляев И.Н.* // Успехи химии. 1960. Т. 29. № 7. С. 899.
25. *Халдояниди К.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1371.
26. *Крупаткин И.Л.* // Журн. общ. химии. 1952. Т. 22. С. 184.
27. *Крупаткин И.Л.* // Там же. 1956. Т. 26. № 2. С. 370.
28. *Крупаткин И.Л., Роженцова Е.П.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 3. С. 556.
29. *Журавлев Е.Ф.* // Журн. общ. химии. 1961. Т. 31. № 4. С. 1404.
30. Избранные главы физико-химического анализа. Ч. 1. / Пермь: ЕНИ при Пермском университете. 2003. 207 с.
31. *Журавлев Е.Ф.* // Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. № 10. С. 3178.
32. *Крупаткин И.Л., Белова Н.Н.* // Там же. 1980. Т. 54. № 9. С. 2377.
33. *Griffiths R.B.* // Physica. 1974. V. 73. С. 174.
34. *Kittsly S.L., Goeden H.A.* // J. Am. Chem. 1950. V. 72. № 10. P. 4841.
35. *Zernike J.* // Rec. Trav. Chim. 1949. V. 68. № 6. P. 585.
36. *Кричевский И.Р., Ефремова Г.Д., Пряникова Р.О.* // Укр. физ. журн. 1964. Т. 9. № 5. С. 481.
37. *Widom B.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 18. P. 2196.
38. *Горовиц Б.И., Соколов В.А., Маркузин Н.П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1109.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК: 544.31

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ 1,1',3,3'-ТЕТРА-(*трет*-БУТИЛ)ФЕРРОЦЕНА

© 2008 г. М. С. Козлова*, В. Н. Ларина**, Н. В. Карякин*, М. С. Шейман**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

**Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

E-mail:kozlova@calorimetry-center.ru

Поступила в редакцию 06.07.2007 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре измерена теплоемкость кристаллического 1,1',3,3'-тетра-(*трет*-бутил)ферроцена (ТТБФ) в области 5–302 К. Рассчитаны термодинамические функции ТТБФ в кристаллическом состоянии в интервале от $T \rightarrow 0$ до 302 К. В изотермическом калориметре со стационарной бомбой определена энтальпия сгорания ТТБФ. Рассчитаны стандартные термодинамические функции его образования в кристаллическом состоянии при 298.15 К.

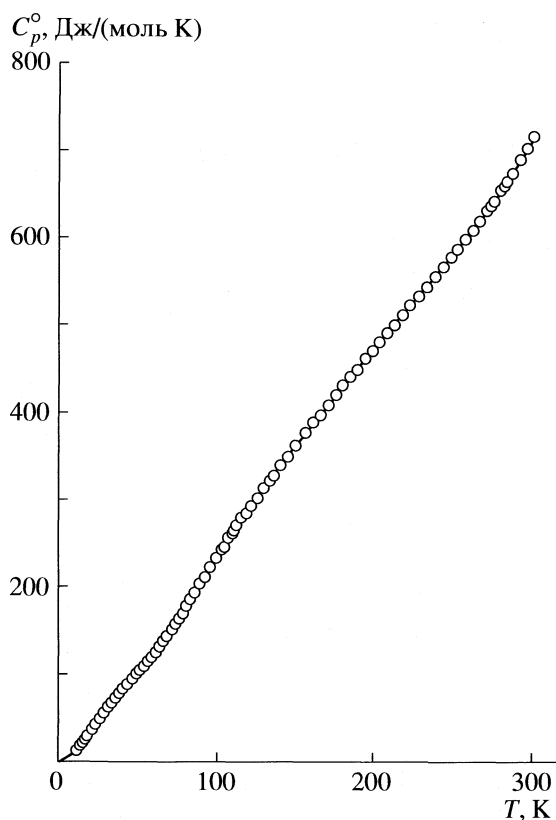
В продолжение ранее начатых исследований по изучению термодинамических свойств производных ферроцена [1, 2] настоящая работа посвящена определению теплоемкости кристаллического 1,1',3,3'-тетра-(*трет*-бутил)ферроцена (ТТБФ) в

области от 5 до 302 К и его стандартной энтальпии сгорания.

Изученный образец вещества синтезирован и очищен в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по методике,

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости 1,1',3,3'-тетра-(*трет*-бутил)ферроцена, Дж/(моль К)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
5.74	2.25	18.04	27.37	74.13	158.50	122.76	292.80	234.32	543.80
6.12	2.36	18.70	29.00	76.64	165.30	126.70	302.28	239.29	555.02
6.52	2.71	19.36	30.48	79.16	170.60	130.92	313.28	240.12	557.00
6.93	3.03	20.02	32.33	81.10	176.60	135.08	322.47	244.80	566.67
7.31	3.40	21.61	36.80	81.69	178.90	137.10	328.21	249.44	578.19
7.66	3.82	24.05	43.06	82.24	180.40	141.69	339.19	254.04	587.08
8.01	4.39	26.52	49.02	84.17	185.70	146.50	350.07	258.59	599.18
8.35	4.93	29.00	55.26	84.21	186.40	151.17	362.24	263.12	609.38
8.69	5.44	31.48	61.95	86.46	193.20	157.44	376.93	267.60	619.48
9.11	5.95	33.98	67.65	86.72	193.20	162.33	389.00	267.94	620.00
9.56	6.74	36.48	72.99	89.24	201.50	167.15	398.19	272.19	632.00
9.98	7.54	38.99	78.22	89.90	203.80	171.92	409.36	275.44	640.22
10.40	8.47	41.49	83.62	91.76	209.10	176.63	420.69	276.59	643.08
10.81	9.18	44.00	89.54	92.81	211.30	181.28	431.00	280.95	655.59
11.23	10.39	46.51	94.99	96.23	221.10	185.88	441.95	283.53	660.84
11.63	11.35	49.01	100.49	100.30	232.50	190.43	449.49	285.25	666.02
12.12	12.50	51.52	104.92	103.22	241.50	194.94	460.72	288.36	674.78
12.66	13.58	54.04	109.65	104.73	245.30	195.66	461.61	288.47	675.25
13.35	15.14	56.55	114.92	107.14	252.80	200.11	471.00	293.22	690.00
14.02	16.83	59.07	120.12	107.47	254.30	204.70	480.25	293.33	690.00
14.70	18.44	61.58	125.93	110.35	261.10	209.22	491.18	297.96	704.13
15.38	20.32	64.09	132.74	111.40	264.20	214.03	500.45	302.63	716.67
16.05	21.86	66.59	139.10	113.35	269.40	219.16	511.95		
16.71	23.81	69.10	144.90	116.31	277.70	224.26	522.61		
17.38	25.54	71.61	151.70	119.37	283.80	229.30	533.09		



Температурная зависимость теплоемкости 1,1',3,3'-тетра-(трет-бутил)ферроцена.

описанной в работе [3]. По данным элементного, ИК-спектроскопического анализа, содержание основного вещества в нем составляло не менее 99.0 мол. %. Присутствующие примеси представляли собой смеси соответствующих ближайших гомологов и существенно не искажали калориметрические результаты.

Измерение теплоемкости вещества в интервале температур 5–302 К проводили в адиабатическом вакуумном калориметре с платиновой калориметрической ампулой объемом 7.5 см³. Для измерения температуры использовали германиевый (в области 5–15 К) и платиновый (15–302 К) термометры сопротивления. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной газообразным гелием до давления 8.5 кПа. Особенности конструкции калориметра, методики измерений и калибровки изложены в работе [4]. Для проверки методики измерений была определена теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали со значениями теплоемкости эталонной бензойной кислоты [5] в преде-

лах 1.5 % и области 5–10 К, 0.5 % между 10 и 30 К и 0.2–0.3 % при более высоких температурах.

Теплоемкость ТТБФ измеряли в области 6–302 К. Масса вещества, помещенного в калориметрическую ампулу, – 1.2732 г ($M = 410.4665$ г/моль). Теплоемкость этого количества вещества составляла ~40–80% от суммарной теплоемкости ампулы с веществом. Экспериментальные данные о теплоемкости ТТБФ (всего 122 точки) представлены в табл. 1 и на рисунке. Во всем интервале температур от 5 до 302 К теплоемкость изученного вещества монотонно возрастает. Как и для ряда других алкилзамещенных производных ферроцена в кристаллическом состоянии, изученных авторами ранее [1, 2, 6, 7], каких-либо аномалий на кривой температурной зависимости теплоемкости ТТБФ не наблюдали.

Расчет энтальпии нагревания и абсолютной энтропии ТТБФ проводили численным интегрированием сглаженных кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно; функцию $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Необходимые для этих расчетов данные о теплоемкости ТТБФ в области 0–5 К получили экстраполяцией по уравнению $C_p^\circ = nD(\Theta/T)$, где $n = 4$, характеристическая температура Дебая $\Theta = 65.12$ К. С указанными параметрами это уравнение описывает экспериментальные значения теплоемкости кристаллического ТТБФ в интервале 5–9 К с погрешностью не более 0.5%. Приняли, что и при более низких температурах это уравнение описывает теплоемкость ТТБФ с той же точностью. Результаты расчетов термодинамических функций кристаллического ТТБФ, а также усредненные значения теплоемкости приведены в табл. 2.

По полученному значению абсолютной энтропии изученного вещества при 298.15 К, а также по данным об абсолютных энтропиях графита (5.74 ± 0.13 Дж/(моль К)), кристаллического железа (27.15 ± 0.13 Дж/(моль К)) и газообразного водорода (130.570 ± 0.033 Дж/(моль К)) [8] вычислили стандартную энтропию образования кристаллического ТТБФ при 298.15 К:

$$\Delta_r S^\circ(298.15, \text{ТТБФ, кр.}) = -2270.6 \pm 2.1 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Энтальпию сгорания ТТБФ определяли с помощью калориметрической установки В-08 со стационарной бомбой [9]. Поджигание навесок производили путем разряда батареи конденсаторов на платиновую проволоку, соединенную с навеской хлопчатобумажной нитью, энергию сгорания которой 16736 Дж/г. Емкость батареи составляла 8000 мкФ, а ее начальное напряжение во всех опытах было 30 В. Подъем температуры в опытах измеряли платиновым термометром сопротивления ($R \cong 50$ Ом), включенным в мостовую схему. Энергетический эквивалент калориметра устанавливали по эталонной бензойной

Таблица 2. Теплоемкость и стандартные термодинамические функции 1,1',3,3'-тетра-(трет-бутил)ферроцена

T, K	$C_p^\circ,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж/моль	$S^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль
Кристалл				
0	0	0	0	0
5	1.18	0.00150	0.3907	0.000489
10	7.73	0.0212	2.86	0.00739
15	19.28	0.0876	8.092	0.0338
20	32.46	0.2166	15.42	0.0918
25	45.34	0.4116	24.08	0.1902
30	57.85	0.6694	33.44	0.3338
35	69.75	0.9894	43.28	0.5254
40	80.60	1.365	53.30	0.7669
45	91.74	1.796	63.44	1.059
50	102.0	2.281	73.65	1.401
60	122.5	3.401	94.01	2.240
70	147.4	4.750	114.8	3.283
80	174.1	6.353	136.1	4.537
90	203.5	8.241	158.3	6.008
100	232.3	10.42	181.3	7.706
110	259.6	12.88	204.7	9.635
120	285.8	15.61	228.4	11.80
130	310.9	18.59	252.3	14.20
140	335.4	21.83	276.2	16.85
150	359.3	25.30	300.2	19.73
160	382.7	29.01	324.1	22.85
170	405.5	32.95	348.0	26.21
180	427.9	37.12	371.8	29.81
190	449.7	41.51	395.6	33.65
200	471.2	46.11	419.2	37.72
210	492.4	50.93	442.7	42.03
220	513.5	55.96	466.1	46.57
230	534.8	61.20	489.4	51.35
240	556.4	66.66	512.6	56.36
250	578.6	72.33	535.7	61.60
260	601.8	78.23	558.9	67.08
270	626.2	84.37	582.0	72.78
273.15	634.2	86.36	589.4	74.63
280	652.3	90.76	605.3	78.72
290	680.2	97.42	628.7	84.89
298.15	704.2	103.1	647.8	90.09
300	709.6	104.4	652.2	91.29
302	715.4	105.8	656.9	92.60

Таблица 3. Результаты опытов по определению энтальпии сгорания 1,1',3,3'-тетра-(*трет*-бутил)ферроцена

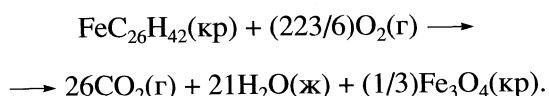
m , г	ΔT , К	Q	q (б.к.)	q (н.)	q (HNO ₃)	q (Fe ₂ O ₃)	$-\Delta_c U$, Дж/г	$-\Delta_c U$, кДж/моль
0.1625 ₈	1.88	27929.9	21439.7	34.0	23.4	1.5	39557.8	16237.1
0.1848 ₆	2.36	35093.5	27727.6	29.5	19.3	1.7	39572.6	16243.2
0.1867 ₈	2.28	33838.6	26389.0	30.1	26.4	1.7	39572.8	16243.3
0.2115 ₃	2.42	35908.9	27473.5	28.5	29.9	1.9	39593.0	16251.6
0.0800 ₇	2.30	34119.3	30896.4	34.3	21.7	0.7	39542.9	16231.0

Обозначения: m – масса сжигаемого вещества; Q – суммарное количество выделившейся энергии; q (б.к.), q (н.), q (HNO₃), q (Fe₂O₃) – поправки на энергию сгорания бензойной кислоты, хлопчатобумажной нити, энергии образования водного раствора HNO₃ и кристаллического Fe₂O₃ соответственно; $\Delta_c U$ – энергия сгорания образца в условиях калориметрической бомбы; среднее значение $\Delta_c U = -16241.3 \pm 7.2$, погрешность определения энтальпии сгорания – $\epsilon_{0.95} = S_{\bar{x}} t_{0.95}$, где $S_{\bar{x}} = (\sum(x_i - \bar{x})^2 / n(n-1))^{1/2}$, $n = 6$, $t_{0.95} = 2.57$.

кислоте марки К-1 ($-\Delta_c U = 26460$ Дж/г при взвешивании на воздухе). Он составил 14847 ± 6 Дж/В. Кристаллический ТТБФ сжигали в виде таблеток массой 0.3 г в тонкостенном кварцевом тигле, имеющем ряд отверстий на боковых стенках. Чтобы обеспечить необходимый подъем температуры в опыте и полноту сгорания образца, в тигель помещали таблетку бензойной кислоты соответствующей массы.

Для сжигания применяли специально очищенный кислород (начальное давление 3×10^6 Па) [10]. В каждом опыте газообразные продукты сгорания анализировали на содержание диоксида углерода, по количеству которого рассчитывали массу взятого для опыта вещества. Полноту сгорания определяли по отсутствию монооксида углерода в газообразных продуктах сгорания, путем пропускания их через специальные индикаторные трубки. В пределах точности анализа (6×10^{-6} г) указанный оксид не был обнаружен. Кроме того, при визуальном осмотре внутренней поверхности бомбы после опытов никаких следов, указывающих на неполное сгорание вещества (например, темных пятен), не обнаруживалось. Для определения состава твердых продуктов сгорания использовали метод рентгенофазового анализа. Показано, что во всех опытах образуется в основном Fe₃O₄ с примесью (в среднем до 10 мас.%) Fe₂O₃.

Результаты опытов по определению энтальпии сгорания представлены в табл. 3. Приняли, что процесс, протекающий в бомбе, описывается уравнением:



Так как в твердых продуктах сгорания кроме Fe₃O₄ присутствовал и Fe₂O₃, то при расчете стандартной энтальпии сгорания ТТБФ учитывали соответствующие поправки на неполноту окисления исследуемого вещества [10]. Учитывали также поправку Уошберна ($\pi = -0.0379\%$) и поправку на изменение числа моль газообразных реагентов реакции сгорания ($\Delta n = -11.17$ моль):

$$\Delta_c H^\circ(298.15, \text{ТТБФ, кр}) = -16262.7 \pm 7.2 \text{ кДж/моль.}$$

По значению стандартной энтальпии сгорания ТТБФ и литературным данным о стандартных энтальпиях образования газообразного CO₂ (-393.51 ± 0.13 кДж/моль), жидкой воды (-285.830 ± 0.040 кДж/моль) и кристаллического Fe₃O₄ (-1117.1 ± 2.1 кДж/моль) [8] рассчитали стандартную энтальпию образования кристаллического ТТБФ при 298.15 К:

$$\Delta_f H^\circ(298.15, \text{ТТБФ, кр}) = -343.4 \pm 7.5 \text{ кДж/моль.}$$

По значениям стандартных энтальпии и энтропии образования кристаллического ТТБФ при 298.15 К по уравнению Гиббса–Гельмгольца вычислили стандартную функцию Гиббса его образования при той же температуре:

$$\Delta_f G^\circ(298.15, \text{ТТБФ, кр}) = 333.6 \pm 7.8 \text{ кДж/моль.}$$

Авторы выражают благодарность сотруднице Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН Л.В. Снегур за любезно предоставленный образец 1,1',3,3'-тетра-(*трет*-бутил)ферроцена.

Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта “Образование” инновационной образовательной программы ННГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Домрачева Л.Г., Карякин Н.В., Шейман М.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 9. С. 1668.
2. Карякин Н.В., Козлова М.С., Шейман М.С. и др. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1375.
3. Несмиянов А.Н., Кочетков Н.С. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. С. 102.
4. Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.
5. Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др. // Измерит. техника. 1974. № 7. С. 29.
6. Козлова М.С., Карякин Н.В., Шейман М.С. и др. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1193.
7. Козлова М.С., Карякин Н.В., Шейман М.С. и др. // Там же. 2003. Т. 77. № 1. С. 31.
8. Термические константы веществ. Справ. изд./Под ред. В.П. Глушко. Вып. I–X. М.: ВИНТИ. 1965–1981.
9. Кирьянов К.В., Тельной В.И. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьковского ун-та, 1975. Вып. 4. С. 109.
10. Тельной В.И., Кирьянов К.В., Ермолаев В.И., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1088.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
бис-(η^5 -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЖЕЛЕЗОДИКАРБОНИЛА)

© 2008 г. М. С. Козлова*, А. В. Маркин*, В. Н. Ларина**, Л. Г. Домрачева**,
М. С. Шейман**, Н. В. Карякин*

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

**Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

E-mail: markin@calorimetry-center.ru

Поступила в редакцию 06.07.2007 г.

В прецизионном адиабатическом вакуумном и дифференциальном сканирующем калориметрах изучена температурная зависимость теплоемкости кристаллического *бис*-(η^5 -циклопентадиенилжелезодикарбонила) в области 5–495 К. Получена кривая температурной зависимости теплоемкости изученного соединения, на которой отмечена аномалия в интервале 160–295 К, интерпретированная как λ -переход в твердом состоянии, с максимумом при 250 К. Плавление образца наблюдается в интервале температур 435–491 К и сопровождается частичным разложением вещества. Рассчитаны стандартные термодинамические функции кристаллического *бис*-(η^5 -циклопентадиенилжелезодикарбонила) в области от $T \rightarrow 0$ до 472.9 К. В изотермическом калориметре со стационарной бомбой определена энтальпия сгорания изученного соединения. Рассчитаны стандартные термодинамические функции его образования в кристаллическом состоянии при 298.15 К.

Термодинамика смешанных циклопентадиенил-карбонильных соединений переходных металлов до настоящего времени практически не изучалась. Имеются всего лишь несколько работ по экспериментальному изучению термодинамических свойств смешанных трикарбонильных соединений хрома и марганца [1, 2] и две работы по расчету на основе молекулярных данных термодинамических функций пентакарбонилгалогенидов марганца и технеция [3, 4]. В настоящей работе изучены термодинамические свойства *бис*-(η^5 -циклопентадиенилжелезодикарбонила) – [η^5 -C₅H₅Fe(CO)₂].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца

Бис-(η^5 -циклопентадиенилжелезодикарбонил) (I) легко получается при взаимодействии дициклопентадиена с пентакарбониллом железа (0), образуя блестящие черные или темные красновато-пурпурные диамагнитные кристаллы, устойчивые на воздухе ($T_m = 465$ – 467 К) [5]. В настоящее время “Abhvf Alfa Inorganics, Inc.” выпускает для исследовательских целей соединение (I) достаточно высокой степени чистоты (98–99 мас. %), которое может быть использовано непосредственно для термохимических исследований. По данным элементного и ИК-спектроскопического анализа, содержание основного вещества в изученном образце составляло не менее 99.6 мас. %. Молекулярная структура димера (I) соответствует нали-

чию жесткого скелета металл–металл, упрочненно-го двумя мостиковыми карбонильными группами между атомами металла. При этом у железосодержащего производного внутреннее вращение вокруг связи железо–железо сильно заторможено по сравнению с его рутениевым аналогом [6].

Аппаратура и методика измерений

Измерение теплоемкости вещества в интервале температур 5–320 К проводили в адиабатическом вакуумном калориметре с платиновой калориметрической ампулой объемом 7.5 см³. Для измерения температуры использовали германиевый (в области 5–15 К) и платиновый (15–320 К) термометры сопротивления. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной газообразным гелием до давления 8.5 кПа. Особенности конструкции калориметра, методики измерений и калибровки изложены в [7]. Для проверки методики измерений определена теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали со значениями теплоемкости эталонной бензойной кислоты [8] в пределах 1.5% и области 5–10 К, 0.5% между 10 и 30 К и 0.2–0.3% в интервале 30–320 К.

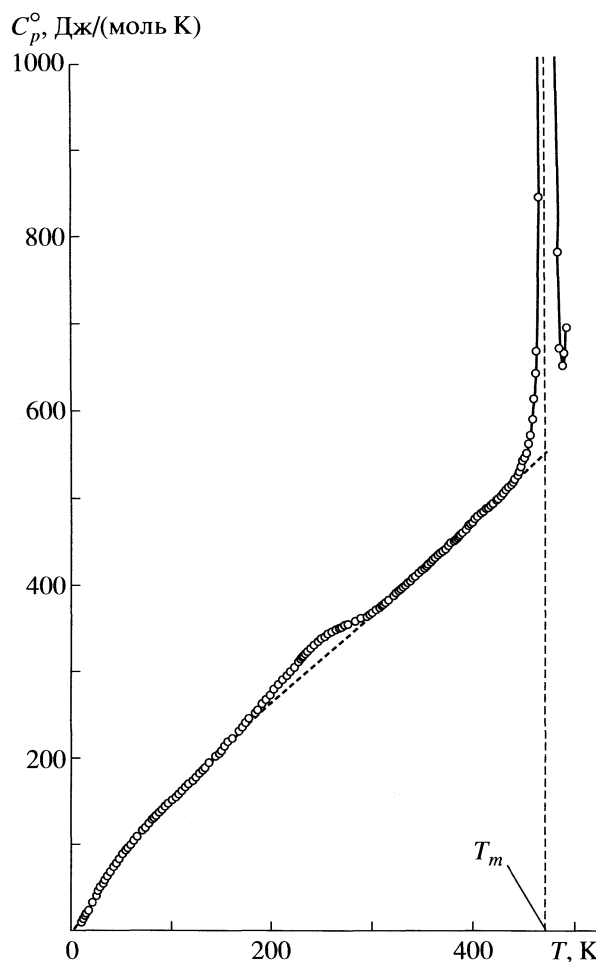
Для определения теплоемкости вещества в области 310–640 К использовали автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста [9, 10], –

дифференциальный сканирующий калориметр, предназначенный для изучения термодинамических свойств веществ при повышенных температурах. Конструкция калориметра и методика измерений теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений детально описаны в [9, 10]. Для проверки надежности работы калориметра измерена теплоемкость эталонного образца синтетического корунда и определены термодинамические характеристики плавления индия, олова и свинца. В результате выявлено, что использованный калориметр и методика измерений позволяют получать данные о теплоемкости веществ в твердом и жидком состояниях с максимальной погрешностью в пределах 2%, температур и энтальпий физических превращений – с погрешностью около 0.5 К и 1% соответственно. Поскольку в экспериментах теплоемкость исследуемого вещества в интервале 250–320 К измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре с погрешностью $\pm 0.2\%$, а условия подбирались так, чтобы в указанном интервале температуры результаты C_p° , полученные на обоих калориметрах, совпадали, то полагали, что при $T > 320$ К величина C_p° измеряется с погрешностью $\pm(0.5-2)\%$.

Энтальпию сгорания вещества определяли с помощью калориметрической установки В-08 со стационарной бомбой [11]. Образцы сжигали в тонкостенном кварцевом тигле, имеющем ряд отверстий на боковых стенках. Поджигание навесок производили путем разряда батареи конденсаторов на платиновую проволоку, соединенную с навеской хлопчатобумажной нитью, энергия сгорания которой 16736 Дж/г. Емкость батареи составляла 8000 мкФ, а ее начальное напряжение во всех опытах – 30 В. Подъем температуры в опытах измеряли платиновым термометром сопротивления ($R \cong 50$ Ом), включенным в мостовую схему. Энергетический эквивалент калориметра устанавливали по эталонной бензойной кислоте марки К-1 ($-\Delta_c U = 26460$ Дж/г при взвешивании на воздухе). Он составил 14847 ± 6 Дж/В. Использованный калориметр и методика измерений позволяют получать данные о стандартной энтальпии сгорания веществ в твердом и жидком состояниях с погрешностью в пределах 0.02%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При изучении теплоемкости соединения (I) в вакуумном адиабатическом калориметре навеску вещества массой 5.6712 г ($M = 353.9246$ г/моль) помещали в ампулу, теплоемкость этого количества вещества составляла ~40–80% от суммарной теплоемкости ампулы с веществом. Теплоемкость измеряли сериями по 2–11 точек (17 серий измерений, всего 119 экспериментальных значе-



Температурная зависимость теплоемкости бис-(η⁵-циклопентадиенил)железодикарбонила.

ний). Подъем температуры в опыте был не более 2.5–4 К, поэтому поправок на кривизну функции $C_p^\circ = f(T)$ не вводили (рисунок).

Экспериментальные данные о теплоемкости изученного димера (I) в области 312–495 К получали в дифференциальном сканирующем калориметре при средней скорости непрерывного нагревания калориметра с веществом 1.5 К/мин. Масса вещества, помещенного в калориметрическую ампулу, составляла 0.4466 г. В указанном температурном интервале теплоемкость соединения (I) составляла от 25 до 70% суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом.

Экспериментальные данные о теплоемкости димера (I) представлены в табл. 1 и на рисунке. На кривой температурной зависимости теплоемкости соединения (I) наблюдали аномалию в интервале 160–295 К, проявляющуюся в виде так называемого “горба” с максимумом при 250 К. Такой переход по классификации Мак-Каллафа [12] можно отнести к λ-переходу в твердом состоянии.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости бис-(η⁵-циклопентадиенил)железодикарбонила, Дж/(моль К); M = 353.9246 г/моль

T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o		
Кристалл		49.75	84.10	105.39	155.5	203.86	278.0	267.26	347.2	327.0	389.2	378.1	445.0	418.3	489.3	465.2	639.0*								
5.15	0.3760	52.85	89.17	108.41	159.2	208.37	284.0	269.43	349.1	328.3	391.3	380.1	447.1	420.2	491.5	466.3	666.3*								
5.71	0.5980	55.96	93.79	111.66	162.9	212.83	289.6	272.36	350.0	330.3	393.5	380.9	448.0	422.0	493.0	468.3	841.4*								
6.56	1.587	57.79	96.73	115.14	166.4	217.20	295.3	273.81	351.1	332.4	395.6	382.0	449.2	423.8	494.7	470.0	1286*								
7.43	2.362	61.07	101.1	118.57	170.4	219.66	299.0	278.67	352.4	334.4	397.8	382.8	450.1	425.6	496.9	471.5	2507*								
8.36	3.360	64.13	105.1	121.93	174.2	223.41	303.6	283.84	355.7	336.1	399.9	384.0	451.4	427.4	498.7	472.9	3184*								
9.32	4.656	67.11	109.2	125.24	177.9	227.43	309.4	284.76	356.0	338.1	402.1	384.7	450.9	429.2	501.0	Жидкость									
10.37	6.370	73.10	117.3	128.51	181.7	228.35	310.5	290.83	359.4	340.4	404.2	386.0	453.0	431.0	503.3	476.4	2582*								
10.45	8.319	75.34	120.2	131.72	185.6	231.72	315.3	296.82	362.1	342.2	406.3	386.7	453.0	432.7	506.0	477.7	2282*								
12.65	10.62	78.56	124.3	134.90	188.7	233.32	317.0	300.87	365.0	344.6	408.5	388.0	455.0	434.5	508.2	478.4	2190*								
14.02	13.62	80.09	126.0	138.05	193.5	233.76	318.5	301.85	365.6	346.8	410.6	388.6	455.8	436.2	510.2*	479.4	2085*								
15.54	16.77	81.63	128.1	144.74	202.3	235.96	320.4	302.71	367.0	348.9	412.8	390.0	457.1	438.0	512.2*	481.2	1933*								
17.05	20.30	82.41	129.1	147.77	205.6	237.27	322.2	305.26	368.4	351.0	414.9	390.7	458.1	439.7	514.3*	483.1	1601*								
18.53	23.58	83.56	130.5	150.77	209.0	238.30	323.2	306.30	369.5	352.7	417.1	392.4	460.5	441.5	515.9*	485.1	1091*								
22.80	33.00	85.03	132.8	153.87	213.4	240.76	326.8	309.60	371.7	354.7	419.2	394.8	463.1	443.2	518.7*	487.3	778.4*								
26.07	41.28	86.04	133.7	156.50	218.0	243.28	328.5	312.00	375.0	356.0	421.4	396.8	465.7	445.0	522.1*	489.4	699.4*								
26.90	43.34	86.56	134.2	160.69	222.4	244.22	329.6	313.90	376.4	358.1	423.5	398.8	467.8	446.7	526.3*	491.6	649.3*								
27.87	45.58	87.86	135.8	167.18	230.4	247.66	331.1	314.20	376.4	360.1	425.7	400.8	470.4	448.5	531.1*	493.6	663.4*								
29.28	48.30	88.40	136.8	171.23	234.9	248.15	332.9	314.50	376.6	362.2	427.8	402.8	472.9	450.3	535.0*	495.6	691.7*								
31.03	51.47	88.50	136.6	175.23	240.2	251.64	336.4	316.12	378.6	364.3	429.9	404.8	475.1	452.0	541.3*										
33.11	55.60	90.72	139.3	179.20	245.1	252.97	337.8	317.26	379.8	366.3	432.1	406.8	477.1	453.8	545.9*										
35.24	59.69	91.11	139.6	183.11	250.0	256.14	340.0	318.30	380.6	368.4	434.4	408.7	478.9	455.6	551.0*										
37.58	63.80	91.45	139.9	187.07	255.7	257.76	341.2	320.3	384.0	370.4	436.4	410.7	481.0	457.4	559.0*										
40.30	68.87	94.42	143.2	191.95	262.6	262.51	344.5	320.3	384.0	372.8	438.5	412.6	483.0	459.2	570.0*										
43.40	74.36	97.63	146.9	195.85	267.1	262.52	344.3	322.6	385.9	374.9	440.7	414.5	485.2	461.0	587.0*										
46.58	79.30	100.76	150.1	199.68	272.3	265.25	346.0	324.7	387.0	376.0	442.8	416.4	487.1	463.2	610.3*										

* Кажущиеся значения теплоемкости в области плавления вещества.

По площади, заключенной между кривыми $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ с λ -переходом и соответствующими интерполяционными кривыми, рассчитали его энтальпию и энтропию: $\Delta_r H^\circ = 1.27 \pm 0.01$ кДж/моль, $\Delta_r S^\circ = 5.35 \pm 0.02$ Дж/(моль К). Следует отметить, что аналогичные аномалии наблюдаются у некоторых производных ферроцена и почти у всех диклопентаденильных соединений переходных металлов 3d-ряда [13]. Аномалия в температурном ходе кривой теплоемкости связана, вероятно, с тем, что сильно заторможенное внутреннее вращение вокруг связи железо–железо приводит к переходу в указанной области температур от состояния с одной молекулярной конфигурацией к состоянию с двумя или более конфигурациями. Однако без ряда дополнительных экспериментальных исследований одних только калориметрических данных недостаточно для решения вопроса о природе перехода.

В области температур от 295 до 435 К теплоемкость кристаллического димера (I) монотонно возрастает, и только выше этой температуры наблюдается резкий подъем и далее разрыв кривой $C_p^\circ = f(T)$, обусловленный плавлением вещества. Изучить теплоемкость димера (I) в жидком состоянии не представлялось возможным, так как процесс плавления сопровождался частичным термическим разложением вещества. Цикл измерений завершали по достижении температуры ~ 495 К, затем образец охлаждали до 435 К, после чего проводили повторный цикл измерения C_p° до температуры 495 К. При этом температурная зависимость теплоемкости не воспроизводилась. Определение степени разложения образца и анализ продуктов разложения не проводились, поэтому полученные термодинамические характеристики плавления носят оценочный характер. За температуру плавления принято значение, соответствующее максимальной теплоемкости в интервале плавления ($T_m = 472.9$ К). Энтальпию процесса оценили по площади, заключенной между кривыми кажущейся теплоемкости в интервале плавления, и нормальной кривой $C_p^\circ = f(T)$ ($\Delta_m H = 30.80$ кДж/моль).

Расчет энтальпии нагревания и абсолютной энтропии димера (I) проводили численным интегрированием сглаженных кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно; функцию $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Необходимые для этих расчетов данные о теплоемкости димера (I) в области 0–5 К получили экстраполяцией по уравнению $C_p^\circ = nD(\Theta/T)$, где $n = 8$, характеристическая температура Дебая $\Theta = 95.5$ К. С указанными параметрами это уравнение описывает экспериментальные значения теплоемкости кристаллического соединения (I) в интервале 6–

15 К с погрешностью не более 1.5%. Приняли, что и при более низких температурах это уравнение описывает теплоемкость димера (I) с той же точностью. Результаты расчетов термодинамических функций, а также усредненные значения теплоемкости изученного соединения приведены в табл. 2.

По полученному значению абсолютной энтропии изученного вещества при 298.15 К (табл. 2), а также по данным об абсолютных энтропиях графита (5.74 ± 0.13 Дж/(моль К)), кристаллического железа (27.15 ± 0.13 Дж/(моль К)), газообразных водорода (130.570 ± 0.033 Дж/(моль К)) и кислорода (205.037 ± 0.033 Дж/(моль К)) [14] вычислили стандартную энтропию образования соединения (I) в кристаллическом состоянии при 298.15 К:

$$\Delta_r S^\circ(298.15, \text{I, кр.}) = -786.9 \pm 0.4 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Для определения стандартной энтальпии сгорания кристаллического димера (I) навеску вещества массой 0.3 г спрессовали в виде таблетки, которую помещали между двумя таблетками бензойной кислоты, или насыпали в расплавленный в кварцевом тигле парафин и после затвердевания последнего использовали в работе. Массу вспомогательных веществ (бензойной кислоты или парафина) подбирали в соответствии с массой навески димера (I) таким образом, чтобы обеспечить необходимый подъем температуры в опыте и полноту сгорания образца. В других условиях (при неправильно подобранной массе вспомогательных веществ, при сжигании вещества в полиэтиленовых ампулах или в отсутствие бензойной кислоты) наблюдалось взрывообразное горение, приводящее к распылению твердых поддуков сгорания по всему объему калориметрической бомбы.

Для сжигания применяли специально очищенный кислород (начальное давление 3×10^6 Па) [15]. В каждом опыте газообразные продукты сгорания анализировали на содержание диоксида углерода, по количеству которого рассчитывали массу взятого для опыта вещества. Полноту сгорания определяли по отсутствию оксида углерода (II) в газообразных продуктах сгорания, путем пропускания их через специальные индикаторные трубки. В пределах точности анализа (6×10^{-6} г) указанный оксид не был обнаружен. Кроме того, при визуальном осмотре внутренней поверхности бомбы после опытов никаких следов, указывающих на неполное сгорание вещества (например, темных пятен), не обнаруживалось. Для определения состава твердых продуктов сгорания использовали метод рентгенофазового анализа. Показано, что во всех опытах образуется в основном Fe_3O_4 с примесью (в среднем до 10 мас. %) Fe_2O_3 .

Результаты опытов по определению энтальпии сгорания представлены в табл. 3. Приняли, что процесс, протекающий в бомбе, описывается уравнением

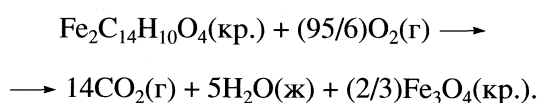
Таблица 2. Теплоемкость и стандартные термодинамические функции *бис*-(η^5 -циклопентадиенил)железодикарбонила); $M = 353.9246$ г/моль

T, K	$C_p^\circ,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж/моль	$S^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль
Кристалл				
0	0	0	0	0
5	0.778	0.00100	0.263	0.000332
10	5.85	0.01530	2.03	0.00506
15	15.80	0.0680	6.181	0.02470
20	26.76	0.1743	12.22	0.0701
25	38.51	0.3364	19.40	0.1485
30	49.59	0.5578	27.44	0.2654
35	59.20	0.8305	35.84	0.4240
40	68.24	1.147	44.27	0.6237
45	76.70	1.509	52.78	0.8665
50	84.58	1.915	61.38	1.154
60	99.65	2.832	78.09	1.853
70	113.3	3.904	94.56	2.715
80	126.2	5.098	110.5	3.745
90	138.3	6.425	126.1	4.925
100	149.2	7.860	141.3	6.266
110	160.4	9.410	156.0	7.748
120	171.8	11.07	170.5	9.384
130	183.4	12.85	184.6	11.16
140	195.4	14.74	198.7	13.07
150	208.0	16.76	212.6	15.13
160	221.2	18.90	226.4	17.32
170	233.8	21.18	240.2	19.66
180	246.1	23.58	253.9	22.13
190	259.1	26.10	267.6	24.74
200	272.3	28.76	281.2	27.48
210	286.0	31.55	294.8	30.36
220	299.4	34.48	308.4	33.38
230	312.7	37.54	322.0	36.53
240	325.3	40.72	335.6	39.82
250	335.0	44.03	349.1	43.24
260	342.5	47.41	362.4	46.80
270	348.8	50.88	375.4	50.49
273.15	350.4	51.98	379.5	51.68
280	353.1	54.39	388.2	54.31
290	358.7	57.95	400.7	58.25
298.15	363.5	60.89	410.7	61.56
300	364.3	61.56	412.9	62.32
310	372.7	65.25	425.0	66.51
320	382.8	69.02	437.0	70.82
330	393.0	72.90	448.9	75.25
340	403.7	76.89	460.8	79.80
350	414.5	80.98	472.7	84.46
360	425.3	85.18	484.5	89.25
370	436.0	89.48	496.3	94.15
380	446.8	93.90	508.1	99.18
390	457.5	98.42	519.8	104.3
400	469.2	103.1	531.6	109.6
410	480.3	107.8	543.3	114.9
420	491.2	112.7	555.0	120.4
430	502.2	117.6	566.7	126.0
440	513.2	122.7	578.3	131.8
450	524.2	127.9	590.0	137.6
460	535.2	133.2	601.6	143.6
470	546.1	138.6	613.3	149.6
472.9	549.3	140.2	616.6	151.4

Таблица 3. Результаты опытов по определению энтальпии сгорания бис-(η⁵-циклопентадиенил)железодикарбонила)

<i>m</i> , г	<i>Q</i> , Дж	<i>q</i> (пар.), Дж	<i>q</i> (б.к.), Дж	<i>q</i> (н.), Дж	<i>q</i> (HNO ₃), Дж	<i>q</i> (Fe ₂ O ₃), Дж	-Δ _c <i>U</i> , Дж/г	-Δ _c <i>U</i> , кДж/моль
0.3704 ₀	35702.6	28002.2	0	35.1	22.8	18.6	20582.6	7284.7
0.3742 ₀	36135.2	28371.1	0	34.3	24.6	18.8	20541.0	7270.0
0.3406 ₃	35012.0	0	27944.8	39.8	24.6	17.1	20514.3	7258.4
0.2339 ₀	34276.4	29396.1	0	44.9	16.4	11.8	20552.7	7274.1
0.2879 ₀	33058.8	0	27064.1	48.4	26.4	14.4	20508.0	7258.3

Обозначения: *m* – масса сжигаемого вещества; *Q* – суммарное количество выделившейся энергии; *q*(пар.), *q*(н.), *q*(HNO₃), *q*(Fe₂O₃) – поправки на энергию сгорания парафина, бензойной кислоты, хлопчатобумажной нити, энергии образования водного раствора HNO₃ и кристаллического Fe₂O₃ соответственно; Δ_c*U* – энергия сгорания образца в условиях калориметрической бомбы; средние значения: -Δ_c*U* = 20539.7 ± 27.0 Дж/г, 7269.1 ± 10.0 кДж/моль.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Calvarin G., Berrar J.F., Weigel D. et al. // J. Solid State Chem. 1978. V. 25. № 3. P. 219.
2. Pommier C., Chor K. // Joun. Calorim. et Analit. Therm. Torino. 1978. V. 9. P. 158.
3. Behrens R.S. // J. Less-Common Metals. 1978. V. 61. P. 321.
4. Шаулов Ю.Х., Мосин А.М., Маркова И.Я. и др. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 5. С. 1325.
5. Graham P.J., Lindsey R.V., Parshall G.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 13. P. 3416.
6. Ezernitskaya M.S. // Vibrational spectroscopy. 1995. V. 9. P. 185.
7. Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.
8. Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др. // Измерит. техника. 1974. № 7. С. 29.
9. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1620.
10. Kabo A.G., Diky V.V. // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 79.
11. Кирьянов К.В., Тельной В.И. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьковского ун-та, 1975. Вып. 4. С. 109.
12. Физика и химия твердого состояния органических соединений/Под ред. Д. Фокса, М. Лейбса, А. Вайсбергера. М.: Мир, 1967.
13. Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С. Термодинамика металлоорганических соединений. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 1995.
14. Термические константы веществ. Справ. изд./Под ред. В.П. Глушко. Вып. I–X. М.: ВИНТИ, 1965–1981.
15. Тельной В.И., Кирьянов К.В., Ермолаев В.И., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1088.

Так как в твердых продуктах сгорания кроме Fe₃O₄ присутствовал и Fe₂O₃, то при расчете энтальпии сгорания димера (I) учитывали соответствующие поправки на неполноту окисления исследуемого вещества [15]. Учитывали также поправку Уошберна (π = -0.0750%) и поправку на изменение числа моль газообразных реагентов реакции сгорания (Δ*n* = -1.83 моль). Тогда стандартная энтальпия сгорания (I) при 298.15 К

$$\Delta_c H^\circ(298.15, \text{I, кр.}) = -7268.2 \pm 10.0 \text{ кДж/моль.}$$

По значению стандартной энтальпии сгорания соединения (I) и литературным данным о стандартных энтальпиях образования газообразного CO₂ (-393.51 ± 0.13 кДж/моль), жидкой воды (-285.830 ± 0.040 кДж/моль) и кристаллического Fe₃O₄ (-1117.1 ± 2.1 кДж/моль) [14] вычислили стандартную энтальпию образования кристаллического димера (I) при 298.15 К:

$$\Delta_f H^\circ(298.15, \text{I, кр.}) = -414.9 \pm 10.0 \text{ кДж/моль.}$$

По значениям стандартных энтальпии и энтропии образования соединения (I) при 298.15 К по уравнению Гиббса–Гельмгольца вычислили стандартную функцию Гиббса его образования в кристаллическом состоянии при той же температуре

$$\Delta_f G^\circ(298.15, \text{I, кр.}) = -180.3 \pm 10.0 \text{ кДж/моль.}$$

Авторы выражают благодарность О.Н. Суворовой за любезно представленный образец бис-(η⁵-циклопентадиенил)железодикарбонила).

Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта “Образование” инновационной образовательной программы ННГУ.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3+544.341.2.001.24:544.323.2:544.34

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИЙ
ФЕНИЛИЗОЦИАНАТА С АССОЦИАТАМИ МЕТАНОЛА

© 2008 г. А. Я. Самуилов*, Л. А. Зенитова*, Я. А. Левин**, А. И. Курдюков*, Я. Д. Самуилов*

*Казанский государственный технологический университет

**Российская академия наук, Казанский научный центр, Институт органической
и физической химии им. А.Е. Арбузова

E-mail: samuil@mi.ru

Поступила в редакцию 19.07.2007 г.

Квантово-химическими методами B3LYP и MP2 проведен расчет термодинамических параметров реакций фенилизоцианата с мономером, димером и тримером метанола. Установлено, что энтальпии и энтропии превращений возрастают с увеличением степени ассоциированности метанола. В рассматриваемых превращениях получена изокINETическая зависимость. Проведена оценка влияния полярности растворителей на изменение энергий Гиббса в данных превращениях.

Взаимодействие изоцианатов со спиртами является важным промышленным процессом. Однако до настоящего времени в литературе существуют лишь отрывочные данные по термодинамической характеристике этих реакций [1–4], и нет данных по полному термодинамическому описанию процесса образования уретанов. Взаимодействие изоцианатов со спиртами является обратимой реакцией [5–9]. Поэтому термодинамическое описание этих реакций приобретает особую важность для определения температурных областей стабильности полиуретанов.

Рассмотрение реакций изоцианатов со спиртами усложняется тем, что в этих превращениях могут принимать участие не только индивидуальные молекулы спирта, но и их ассоциаты [10–15]. Экспериментальное определение термодинамических параметров реакций изоцианатов с отдельными формами ассоциатов спиртов является практически трудно разрешимой задачей. Поэтому единственным доступным в настоящее время методом определения термодинамических параметров реакций изоцианатов с различными формами ассоциатов спиртов является их квантово-химический расчет.

В работе [16] неэмпирическим методом MP2 рассчитаны энтальпии реакций изоциановой кислоты с мономерной, димерной и тримерной формами метанола. Однако этих данных недостаточно для суждения о термодинамической предпочтительности тех или иных превращений, так как в данной работе нет сведений об изменении энтропий в ходе взаимодействия.

С целью количественной характеристики термодинамических характеристик реакций изоцианатов с различными формами ассоциатов спиртов мы провели квантово-химический расчет мо-

дельных превращений – взаимодействия фенилизоцианата с мономером метанола и его ассоциатами – димером и тримером.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты ассоциатов метанола ранее проводились с использованием методов MP2 и B3LYP [17, 18]. Нами также использовались эти методы с применением базисов STO 6-31G(d) и STO 6-311++G(df,p). Для вычислений¹ использовали пакет прикладных программ Gaussian 03 [19]. Предварительная оптимизация геометрии соединений и определение барьеров внутреннего вращения проводилось полуэмпирическим методом PM3. Поиск оптимальных конформеров проводился путем изменения рассматриваемого диэдрального угла с шагом 10°.

Оценку влияния среды на термодинамические параметры проводили с использованием модели поляризованного континуума PCM, реализованной в пакете программ Gaussian 03. Эта модель количественно описывает термодинамические параметры сольватации спиртов в различных средах [20]. Расчеты проводили с полной оптимизацией геометрии соединений в рассматриваемых растворителях. По результатам проведенных вычислений определяли полное изменение энергии Гиббса ($\Delta\Delta G_{\text{пол}}$) как разницу энергий Гиббса реакций в рассматриваемом растворителе ($\Delta G_{\text{p-p}}$) и в газовой фазе (ΔG_{r}):

$$\Delta\Delta G_{\text{пол}} = \Delta G_{\text{p-p}} - \Delta G_{\text{r}}$$

Величина $\Delta\Delta G_{\text{пол}}$ складывается из различий в изменениях энергий Гиббса реакций в ходе взаимодействия растворенное вещество – раствори-

¹ Вычисления выполнены на кластере СЦКП КазНЦ РАН.

тель ($\Delta G_{\text{сольв}}$) и внутренних изменений энергий самого растворенного вещества ($\Delta G_{\text{внутр}}$), происходящее под действием растворителя:

$$\Delta \Delta G_{\text{пол}} = \Delta G_{\text{сольв}} + \Delta G_{\text{внутр}}$$

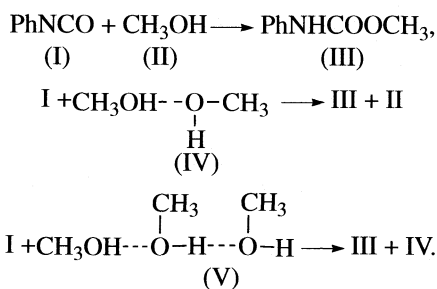
Сольватационная часть изменений энергий Гиббса является суммой изменений энергий полярных и неполярных взаимодействий:

$$\Delta \Delta G_{\text{сольв}} = \Delta G_{\text{полярн}} + \Delta G_{\text{неполярн}}$$

Последний член приведенного выше уравнения учитывает различия в энергиях образования полостей в объеме растворителя, в которые помещаются молекулы продуктов и реагентов рассматриваемого превращения, различия в дисперсионных взаимодействиях между растворенными веществами и растворителем и отличия в репульсивных взаимодействиях. Такое разбиение $\Delta \Delta G_{\text{пол}}$ позволяет проводить исчерпывающий анализ влияния растворителей на термодинамические параметры химических реакций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На приведенной ниже схеме показаны уравнения превращений, термодинамика которых определялась в настоящей работе:



Оптимизация геометрии соединений. В приведенных выше соединениях существуют конформационные равновесия. С целью определения наиболее устойчивых конформеров нами определялись барьеры вращения изоцианатных и уретановых групп в соединениях I и III полуэмпирическим методом РМ3.

Барьер вращения изоцианатной группы в соединении I незначителен и не превышает 3.5 кДж/моль. Более стабильной является плоская форма фенилизотиоцианата. По данным микроволновой спектроскопии барьер вращения изоцианатной группы в соединении (I) не превышает 20 кДж/моль [21].

В уретане III метильная группа относительно карбонильной может находиться в син- и анти-конформациях. Имеющиеся данные указывают на предпочтительность в уретанах син-конформации [22]. Поэтому эту конформацию мы заведомо закладывали в наши расчеты. Барьер вращения при изменении двугранного угла C=O-C(карбонил) в соединении III составляет ~18.9 кДж/моль. Уре-

Таблица 1. Экспериментальные [28] и расчетные величины термодинамических параметров образования метанола в газовой фазе при 298 К

Метод	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$, Дж/(моль К)
Эксперимент	162.5	201.2	239.8
V3LYP/6-311++G(df,p)	150.0	182.6	256.0
V3LYP/6-31G(d)	137.9	170.8	254.8
MP2/6-31G(d)	-38.8	-6.0	254.8

тан III образует два конформера. Первый из них, наиболее устойчивый, характеризуется величиной двугранного угла C=O-C(карбонил) 30°, второй, менее устойчивый, величиной 210°. Рассчитанные различия в энергиях указанных конформеров составляет 4.2 кДж/моль. Согласно имеющимся данным, отличия в энергиях конформеров N-фенилалкилкарбаматов, образованных за счет вращения вокруг связи C-N, равно 7.5 кДж/моль [23].

В жидком метаноле доля мономерных молекул составляет 2.7%, димерных – 25.4%, тримерных – 68.2%, тетрамерных – 3.6% [24, 25]. На рис. 1 представлены шаростержневые модели соединений II, IV и V, полученных в результате оптимизации методом V3LYP/6-311++G(df, p). Полярность различных форм метанола сравнительно мало зависит от степени ассоциации. Рассчитанные величины дипольных моментов метанола равны: для мономера – 1.694 D, для димера – 1.900 D, для тримера – 1.649 D. Экспериментально определенные величины дипольного момента для метанола составляют 1.70 D в газовой фазе и 1.664 D в бензоле [26]. Барьеры вращения метильных групп в метаноле вокруг C-O-связей малы и не превышают величину в 4 кДж/моль [27].

Сопоставление относительной точности методов MP2 и V3LYP при описании термодинамических свойств. В табл. 1 приведены данные по экспериментальным и расчетным величинам термодинамических параметров образования метанола в газовой фазе. Сопоставление указанных значений приводит к выводам, что оба использованных метода практически одинаково хорошо описывают энтальпию образования; при одинаковых базисах метод V3LYP существенно лучше описывает энтропию образования; точность метода V3LYP при описании энтальпии образования существенно повышается при расширении базиса. Имеются указания на то, что наблюдаемые отклонения термодинамических величин при квантово-химических расчетах от экспериментальных в значительной степени обусловлены систематическими ошибками [29]. Подобного типа погрешности в основном исчезают при расчете термодинамических параметров реакций. Мы

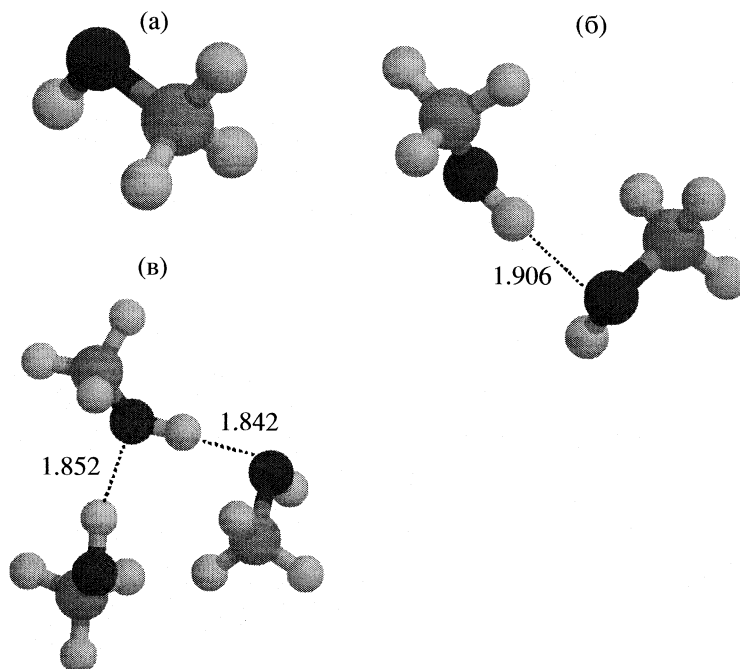


Рис. 1. Шаростержневые модели мономера метанола (а), его димера (б) и тримера (в). Цифрами показаны расстояния между атомами, связанными водородными связями в А.

проверили это положение на реакции димеризации метанола, по термодинамическим параметрам которой имелись данные [30] (табл. 2). Как видно из табл. 2, в рамки экспериментальных величин укладываются лишь результаты, полученные методом $V3LYP/6-311++G(df,p)$, другие же использованные подходы позволяют получить менее строгие данные. Совокупность приведенных данных позволяет утверждать, что наиболее достоверные данные при описании термодинамических параметров реакции ассоциатов метанола с фенилизоцианатом могут быть получены при использовании метода $V3LYP/6-311++G(df,p)$. Корректные результаты методом MP2 могут быть получены при расширении базиса, что, однако, требует существенного увеличения машинного времени.

Термодинамические параметры реакций ассоциатов метанола с фенилизоцианатом. В табл. 3

Таблица 2. Экспериментальные [30] и расчетные величины энтальпий (ΔH) и энтропий (ΔS) реакции $2\Pi \rightleftharpoons IV$ в газовой фазе

Метод	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль К)
$V3LYP/6-311++G(df,p)$	17.2	97.6
$V3LYP/6-31G(d)$	24.0	109.9
$MP2/6-31G(d)$	26.4	111.2
Эксперимент	13.5–18.0	69.0–104.2

приведены термодинамические параметры рассматриваемых реакций.

Как видно из табл. 3, все исследованные превращения протекают экзотермично. Наибольший тепловой эффект наблюдается в реакции изоцианата I с мономером метанола II. В то же время это взаимодействие характеризуется большой отрицательной величиной энтропии реакции. Указанное явление обусловлено в основном потерей трех поступательных и трех вращательных степеней свободы в ходе превращения.

При переходе от реакции изоцианата I с мономерной формой метанола к превращениям с димерной и тримерной формами спирта происходит последовательное уменьшение энтальпий взаимодействий и возрастание энтропий. Меньшие величины энтальпий реакций с участием ассоциатов метанола связано с тем, что они образуются из мономера с выигрышем в энергии. Ход реакции предполагает разрушение ассоциатов, что связано с дополнительными затратами энергии. Возрастание энтропий превращений в реакциях с ассоциатами метанола согласуется с тем, что в ходе взаимодействий с их участием не происходит потерь поступательных и вращательных степеней свободы, а изменяются лишь их численные значения. Высказанные суждения подтверждаются данными табл. 4, где проведены изменения поступательных, вращательных и колебательных энтропий в рассматриваемых превращениях.

Таблица 3. Изменения энергий Гиббса ($\Delta_r G^\circ$), энтальпии ($\Delta_r H^\circ$), энтропии ($\Delta_r S^\circ$) в реакциях изоцианата I с ассоциатами метанола II, IV, V при 298 К и константы равновесия (K_p) при различных температурах в газовой фазе

Реакция	$-\Delta_r G^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r S^\circ$, Дж/(моль К)	K_p	
				298 К	423 К
B3LYP/6-311++G(df,p)					
I + II \rightarrow III	22.05	74.95	177.61	7.47×10^3	0.94
I + IV \rightarrow III + II	33.89	57.75	80.02	9.19×10^5	8.55×10^2
I + V \rightarrow III + IV	36.66	48.83	41.01	2.75×10^6	7.52×10^3
B3LYP/6-31G(d)					
I + II \rightarrow III	50.6	106.2	176.7	7.4×10^8	1.7×10^6
I + IV \rightarrow III + II	59.7	82.2	65.6	2.9×10^{10}	2.4×10^7
I + V \rightarrow III + IV	51.1	65.3	36.2	9.1×10^8	2×10^6
MP2/6-31G(d)					
I + II \rightarrow III	50.3	101.5	171.8	6.7×10^8	1.6×10^6
I + IV \rightarrow III + II	57.1	75.2	60.6	1×10^{10}	1.1×10^7
I + V \rightarrow III + IV	46.9	58.9	40.2	1.7×10^8	6.2×10^5

Из данных табл. 4 следует, что в реакции изоцианата I с мономером метанола II большие отрицательные величины энтропии взаимодействия действительно обусловлены изменениями поступательных и вращательных энтропий. В реакциях с ассоциатами метанола (IV, V) определяющим становится изменение колебательной энтропии.

Неожиданным для нас оказался факт, что изменения энтальпий и энтропий реакций в рассматриваемом случае связаны изокинетической зависимостью (рис. 2). Вычисленная из зависимости, приведенной на рис. 2, изокинетическая температура равна 188 К. При температуре, соответствующей изокинетической, константы равновесия имеют величину 8×10^{10} .

Влияние полярности среды на термодинамические параметры реакций ассоциатов метанола с фенилизотиоцианатом. С точки оценки влияния полярности среды на термодинамические параметры реакций ассоциатов метанола с изоцианатом I нами рассмотрены их взаимодействия в гептане, бензоле, хлористом метиле, ацетонитриле. Гептан и бензол выбраны как примеры малополярных растворителей, однако существенно различающихся своими поляризуемостями. Хлористый метил является соединением средней полярности, а ацетонитрил – высокой. Полученные нами данные приведены в табл. 5.

Из приведенных в табл. 5 данных следует, что с термодинамических позиций реакции с ассоциатами метанола являются более предпочтительными по сравнению с реакциями с мономером метанола во всех растворителях.

В реакциях изоцианата I с мономером метанола проявляется тенденция к возрастанию $\Delta\Delta G_{\text{пол}}$ с увеличением полярности растворителей. Это явление, в первую очередь, связано с увеличением изменений внутренних энергий ($\Delta G_{\text{внутр}}$).

В реакциях фенилизотиоцианата с димером и тримером метанола с увеличением полярности растворителя $\Delta\Delta G_{\text{пол}}$ уменьшается. В этом случае внутренняя составляющая изменений энергий

Таблица 4. Изменение поступательных ($\Delta S_{\text{пост}}$), вращательных ($\Delta S_{\text{вр}}$) и колебательных ($\Delta S_{\text{кол}}$) энтропий (в Дж/(моль К)) в реакциях изоцианата I с ассоциатами метанола II, IV, V в газовой фазе

Реакция	$-\Delta S_{\text{пост}}$	$-\Delta S_{\text{вр}}$	$-\Delta S_{\text{кол}}$
B3LYP/6-311++G(df,p)			
I + II \rightarrow III	149.2	73.6	-45
I + IV \rightarrow III + II	5.7	22.4	51.9
I + V \rightarrow III + IV	2.1	7.2	31.7
B3LYP/6-31G(d)			
I + II \rightarrow III	149.1	73.6	-45.9
I + IV \rightarrow III + II	5.7	17	38
I + V \rightarrow III + IV	2.1	6.9	28.5
MP2/6-31G(d)			
I + II \rightarrow III	149	73.7	-50.9
I + IV \rightarrow III + II	5.7	22	32.9
I + V \rightarrow III + IV	2.1	6.8	31.3

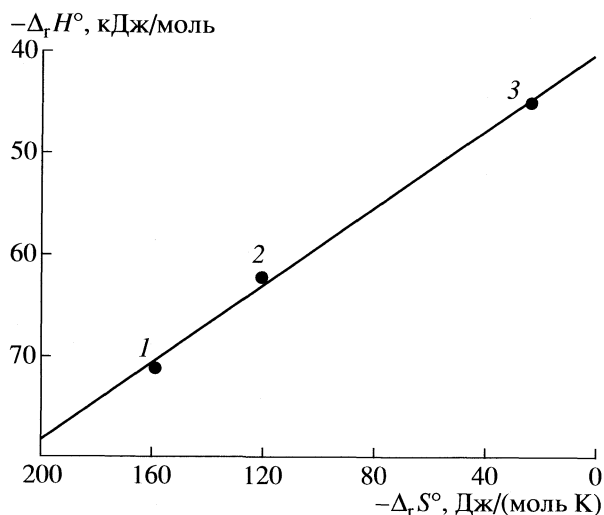


Рис. 2. Зависимости энтальпий ($\Delta_r H^\circ$) реакций от энтропий ($\Delta_r S^\circ$) превращений изоцианата I с ассоциатами метанола: 1 – взаимодействие с мономером, 2 – с димером, 3 – с тримером метанола. Приведены данные расчета методом ВЗЛР/6-311++G(df,p).

Гиббса меняется относительно мало, а сольватационная составляющая $\Delta\Delta G_{\text{пол}}$ уменьшается с ростом полярности растворителя, что приводит к наблюдаемой картине.

Таблица 5. Полные изменения энергий Гиббса ($\Delta\Delta G_{\text{пол}}$) в реакциях фенилизотиоцианата (I) с ассоциатами метанола (II, IV, V) в жидкой фазе по сравнению с газовой фазой, их сольватационные ($\Delta G_{\text{сольв}}$) и внутренние ($\Delta G_{\text{внутр}}$) составляющие и вклад полярных ($\Delta G_{\text{полярн}}$) и неполярных ($\Delta G_{\text{неполярн}}$) взаимодействий в изменение энергий сольватации, рассчитанные методом MP2/6-31G(d) – 1, ВЗЛР/6-31G(d) – 2, ВЗЛР/6-311++G(df,p) – 3

Реакция	$\Delta\Delta G_{\text{пол}}$, кДж/моль			$\Delta G_{\text{сольв}}$, кДж/моль			$\Delta G_{\text{полярн}}$, кДж/моль			$\Delta G_{\text{неполярн}}$, кДж/моль			$\Delta G_{\text{внутр}}$, кДж/моль		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Гептан ($\epsilon = 1.92$)															
I + II \rightarrow III	2.8	2.6	3.2	-0.2	-1.6	-0.4	3.8	2.3	3.4	-4.0	-3.9	-3.8	3	4.2	3.6
I + IV \rightarrow III + II	1	-4.4	-2.3	-4.9	-5.7	-6.7	-1.2	-1.3	-1.3	-3.7	-4.4	-5.4	5.9	1.3	4.5
I + V \rightarrow III + IV	-10.4	-4.4	-0.3	-10.4	-10.9	-10.5	-5.8	-6.5	-4	-4.6	-4.4	-6.5	0	6.5	10.2
Бензол ($\epsilon = 2.25$)															
I + II \rightarrow III	3.4	3	3.76	-4.2	-3.9	-2.59	4.5	2.7	3.98	-8.7	-6.6	-6.57	7.6	6.9	6.35
I + IV \rightarrow III + II	-5.2	-4.7	-4.16	-7.3	-7.7	-9.01	-1.4	-1.4	-1.93	-5.9	-6.3	-7.08	2.1	3	4.85
I + V \rightarrow III + IV	-4	-5.8	0.62	-11.9	-13.2	-13.2	-7.4	-8.3	-5.03	-4.5	-4.9	-8.17	7.9	7.4	13.82
Дихлорметан ($\epsilon = 8.93$)															
I + II \rightarrow III	5.9	5	6.15	1.6	-1.7	0.96	7.4	3.9	6.48	-5.8	-5.6	-5.52	4.3	-5.6	5.19
I + IV \rightarrow III + II	-9.4	-9	-15.04	-11.5	-11.4	-14.15	-5.9	-5.8	-7.83	-5.6	-5.6	-6.32	2.1	-5.6	-0.89
I + V \rightarrow III + IV	-20.4	-18.3	-3.90	-18.5	-21.4	-19.42	-15.4	-17.7	-12.84	-3.1	-3.7	-6.48	-1.9	-3.7	15.52
Ацетонитрил ($\epsilon = 36.64$)															
I + II \rightarrow III	6.5	5.4	6.52	-3.5	-5.4	-2.38	5.7	3.7	6.57	-9.2	-9.1	-8.95	10	10.8	8.9
I + IV \rightarrow III + II	-13	-11.7	-17.76	-17.9	-14.6	-19.40	-10.7	-8.3	-11.47	-7.2	-6.3	-7.83	4.9	2.9	1.64
I + V \rightarrow III + IV	-22.3	-20.5	-12.98	-22.9	-25.5	-24.34	-20.2	-20.9	-16.91	-2.7	-4.6	-7.53	0.6	5	11.36

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что в реакциях изоцианатов со спиртами степень ассоциации алканолов оказывает существенное влияние на термодинамические параметры взаимодействий. Мы полагаем, что обнаруженное явление не является частным случаем. Возможно, подобные закономерности существуют во всех превращениях, где хотя бы один из реагентов способен к самоассоциации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. М: Химия, 1968.
2. Lovering E.G., Laidler K.J // Can. J. Chem. 1962. V. 40. № 1. P. 26.
3. Pannone M.C., Macosko Ch.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 34. № 7. P. 2409.
4. Sultan W., Busnel J. P // J. Therm. Anal. Calorim. 2006. V. 83. № 2. P. 355.
5. Yang W.P., Macosko Ch.W., Wellinghoff S.T // Polymer. 1986. V. 27. № 8. P. 1235.
6. Joel D., Hauser A. // Angew. Macromol. Chem. 1994. № 217. P.191.
7. Steinlein Ch., Harnandez L., Eisenbach C.D. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 10. P. 3365.

8. *Lu Q.-W., Hoyer T.R., Macosko Ch. W.* // J. Polym. Sci.: Part A.: Polym. Chem. 2002. V. 40. № 14. P. 2310.
9. *Daly N.J., Ziolkowski F.* // J. Chem. Kinetics. 1980. V. 12. № 4. P. 241.
10. *Oberth A E., Bruenner R. S.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 72. № 3. P. 845.
11. *Энтелис С.Г., Тугер Р.П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973.
12. *Бондаренко С.П., Тугер Р.П., Энтелис С.Г.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. Вып. 7. С. 1716.
13. *Берлин П.А., Бондаренко С.П., Тугер Р.П., Энтелис С.Г.* // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 5. С. 722.
14. *Берлин П.А., Тугер Р.П., Чирков Ю.Н., Энтелис С.Г.* // Там же. 1984. Т. 3. № 10. С. 1448.
15. *Берлин П.А., Тугер Р.П., Энтелис С.Г.* // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. Вып. 6. С. 1347.
16. *Raspoet G., Nguen M. T., McGarraghy M., Hergarty A.F.* // J. Org. Chem. 1998. V. 63. № 20. P. 6878.
17. *Мó О., Yáñez M., Elguero J.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 9. P. 3592.
18. *Larsen R.W., Suhm M.A.* // Ibid. 2006. V. 125. № 15. P. 154314.
19. *Frisch M. J et al.* Gaussian 03, Revision B.04 // Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
20. *Pais A.A.C.C., Sousa A., Eusébio M.E., Redinha J.S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. Iss. 18. P. 4001.
21. *Frenkel M., Kabo G.J., Marsh K.N. et al.* Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State. College Station, Texas : Thermodynamics Research Center, 1994.
22. *Marstokk K.-M., Møllendal H.* // Acta Chem. Scand. 1999. V. 53. № 3. P. 79.
23. *Moraczewski A.L., Banaszynski L.A., From A.M. et al.* // J. Org. Chem. 1998. V. 63. № 21. P. 7258.
24. *Бушувев Ю.Г., Дубинкина Т.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1628.
25. *Бушувев Ю.Г.* Дис. ... докт. хим. наук. Иваново, Ивановский государственный химико-технологический университет, 2001.
26. *Осинов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Высш. школа, 1971.
27. *Weltner W., Pitzer K.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 6. P. 2606.
28. *Alberty R.A., Chung M.B., Flood T.M.,* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. № 3. P. 391.
29. *Буриштейн К.Я., Шорыгин П.П.* Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Наука, 1989.
30. *Curtiss L.A., Blander M.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. № 6. P. 827.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.18

**КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ
ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПАР–ЖИДКОСТЬ**

© 2008 г. Г. В. Аникин, Л. С. Поденко

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт криосферы Земли, Тюмень

E-mail: lpodenko@yandex.ru, anikin@ikz.ru

Поступила в редакцию 24.07.2007 г.

Предложен метод расчета работы образования зародыша в присутствии ионов при фазовых переходах пар–жидкость с учетом ионов, локализованных в пограничном поверхностном слое зародыша. Получены аналитические выражения для частоты нуклеации. Выполнены расчеты частоты гетерогенной нуклеации для пересыщенного пара высоко- и слабополярных соединений.

Ранее [1] получены аналитические выражения для скорости зародышеобразования новой фазы при фазовом переходе пар–жидкость в присутствии ионов для случая высокополярных сред. В настоящей работе предложен подход к расчету кинетики нуклеации, позволяющий снять указанное ограничение.

Энергия образования зародыша вблизи иона может быть записана в виде [2]:

$$L = E_s \left(-\frac{2}{3}y^3 + y^2 - \frac{p}{y} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_2 l}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1(l+1)} \left(\frac{y}{z}\right)^{2(l+1)} \right),$$

когда ион находится вне зародыша (за исключением граничного слоя, заключенного между сферами с радиусами R_1 и R_2 , где $R_1 = R - r_i$, $R_2 = R + r_i$, R – радиус зародыша, r_i – радиус иона), и

$$L = E_s \left(-\frac{2}{3}y^3 + y^2 + \frac{p}{y} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_1(l+1)}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1(l+1)} \left(\frac{z}{y}\right)^{2l} + q_0 \right),$$

когда ион находится внутри зародыша (за исключением граничного слоя). Здесь ε_1 – диэлектрическая проницаемость пара, ε_2 – диэлектрическая проницаемость жидкости, q_0 – константа, которая отражает взаимодействие иона с ближайшими молекулами среды,

$$E_s = 4\pi\sigma R_0^2, \quad y = \frac{R}{R_0}, \quad z = \frac{r}{R_0},$$

$$p = \frac{e^2 Z^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_2 R_0^3} \left(\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2} \right).$$

Здесь Z – кратность заряда иона, e – заряд электрона, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, σ – коэффициент поверхностного натяжения, R_0 – критический радиус гомогенного зародышеобразования, r – расстояние от центра зародыша

до центра иона, R – радиус зародыша. Для дальнейшего анализа введем функцию $f(y, z)$, которая дается выражением:

$$f(y, z) = L/E_s.$$

С учетом (1)–(3), а также

$$\theta = (z/y)^2, \quad \alpha = (y/z)^2,$$

получим

$$f(y, z) = f_2(y, z),$$

$$f_2(y, z) = -\frac{2}{3}y^3 + y^2 - \frac{p}{y} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_2 l \alpha^{l+1}}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1(l+1)},$$

когда ион вне зародыша, и

$$f(y, z) = f_1(y, z)$$

$$f_1(y, z) = -\frac{2}{3}y^3 + y^2 + \frac{p}{y} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_1(l+1)\theta^l}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1(l+1)} + q_0,$$

когда ион внутри зародыша.

Для расчета вклада в частоту зародышеобразования ионов, локализованных в граничном слое, требуется знание зависимости f от y в интервале изменения y от $z - u$ до $z + u$, где r_i/R_0 . Аппроксимируем полиномом функцию $f(y, z)$ в указанной области. Зададим полином следующим выражением:

$$f_3(y, z, u) = a(z, u) + b(z, u)y + c(z, u)y^2 + d(z, u)y^3. \quad (1)$$

С учетом равенства значений функций f_1, f_2, f_3 и их первых производных по y при $y = z - u$ и $y = z + u$ приходим к системе уравнений:

$$f_2(z - u, z) = a(z, u) + b(z, u)(z - u) + c(z, u)(z - u)^2 + d(z, u)(z - u)^3,$$

$$\begin{aligned} \partial f_2(z-u, z)/\partial y &= b(z, u) + \\ &+ 2c(z, u)(z-u) + 3d(z, u)(z-u)^2, \\ f_1(z+u, z) &= a(z, u) + b(z, u)(z+u) + \\ &+ c(z, u)(z+u)^2 + d(z, u)(z+u)^3, \\ \frac{\partial f_1(z+u, z)}{\partial y} &= b(z, u) + \\ &+ 2c(z, u)(z+u) + 3d(z, u)(z+u)^2. \end{aligned}$$

Решив данную систему уравнений, получим

$$\begin{aligned} d(z, u) &= \frac{1}{4u^2} \left[\frac{\partial f_2(z-u, z)}{\partial y} + \right. \\ &+ \left. \frac{\partial f_1(z+u, z)}{\partial y} + \frac{1}{u} (f_2(z-u, z) - f_1(z+u, z)) \right], \\ c(z, u) &= \frac{1}{4u} \times \\ &\times \left(-12zud(z, u) + \frac{\partial f_1(z+u, z)}{\partial y} - \frac{\partial f_2(z-u, z)}{\partial y} \right), \\ b(z, u) &= \frac{\partial f_2(z-u, z)}{\partial y} - \\ &- 2c(z, u)(z-u) - 3d(z, u)(z-u)^2, \\ a(z, u) &= f_2(z-u, y) - b(z, u)(z-u) - \\ &- c(z, u)(z-u)^2 - d(z, u)(z-u)^3. \end{aligned}$$

Как было показано в работах [3–5], частота зародышеобразования вычисляется путем интегрирования вблизи максимумов функции f . Найдем экстремумы функции f .

Для f_3 условие экстремума:

$$\partial f_3(y, z, u)/\partial y = 0.$$

С учетом (1) имеем

$$b(z, u) + 2c(z, u)y + 3d(z, u)y^2 = 0.$$

Данное уравнение имеет два действительных корня:

$$\begin{aligned} y_{31}(z, u) &= -\frac{1}{3} \left(\frac{c(z, u) + (c(z, u)^2 - 3d(z, u)b(z, u))^{1/2}}{d(z, u)} \right), \\ y_{32}(z, u) &= -\frac{1}{3} \left(\frac{c(z, u) - (c(z, u)^2 - 3d(z, u)b(z, u))^{1/2}}{d(z, u)} \right). \end{aligned}$$

Легко показать, что $\partial^2 f_3/\partial y^2 < 0$ при $y = y_{31}(z, u)$, и $\partial^2 f_3/\partial y^2 > 0$ при $y = y_{32}(z, u)$. Следовательно, в первом случае функция f_3 имеет максимум, а во втором – минимум.

Анализ положения экстремумов функций f_1, f_2 дает следующие выражения [5]:

$$\begin{aligned} y_1(\theta) &= \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4} + x(\theta) \right)^{1/2} \right) + \\ &+ \left(\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4} + x(\theta) \right)^{1/2} \right)^2 - \right. \\ &\left. - \frac{x(\theta)}{2} - \left(\frac{x^2(\theta)}{4} - \frac{pF_1(\theta)}{2} \right)^{1/2} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

для линии максимумов функции f_1 , где

$$\begin{aligned} x(\theta) &= \left(\frac{pF_1(\theta)}{4} + \left(\frac{p^2 F_1^2(\theta)}{16} - \frac{8p^3 F_1^3(\theta)}{27} \right)^{1/2} \right)^{1/3} + \\ &+ \left(\frac{pF_1(\theta)}{4} - \left(\frac{p^2 F_1^2(\theta)}{16} - \frac{8p^3 F_1^3(\theta)}{27} \right)^{1/2} \right)^{1/3}, \end{aligned}$$

$$F_1(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_1(l+1)(2l+1)\theta^l}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1(l+1)};$$

$$\begin{aligned} y_2(\theta) &= \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4} + x(\theta) \right)^{1/2} \right) - \\ &- \left(\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4} + x(\theta) \right)^{1/2} \right)^2 - \right. \\ &\left. - \frac{x(\theta)}{2} - \left(\frac{x^2(\theta)}{4} - \frac{pF_1(\theta)}{2} \right)^{1/2} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

для линии минимумов функции f_1 ;

$$\begin{aligned} y_1(\alpha) &= \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4} + x(\alpha) \right)^{1/2} \right) + \\ &+ \left(\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4} + x(\alpha) \right)^{1/2} \right)^2 - \right. \\ &\left. - \frac{x(\alpha)}{2} - \left(\frac{x^2(\alpha)}{4} - \frac{pQ_1(\alpha)}{2} \right)^{1/2} \right)^{1/2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y_2(\alpha) &= \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4} + x(\alpha) \right)^{1/2} \right) - \\ &- \left(\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4} + x(\alpha) \right)^{1/2} \right)^2 - \right. \\ &\left. - \frac{x(\alpha)}{2} - \left(\frac{x^2(\alpha)}{4} - \frac{pQ_1(\alpha)}{2} \right)^{1/2} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

для линии максимумов функции f_2 , где

$$x(\alpha) = \left(\frac{pQ_1(\alpha)}{4} + \left(\frac{p^2 Q_1^2(\alpha)}{16} - \frac{8p^3 Q_1^3(\alpha)}{27} \right)^{1/2} \right)^{1/3} +$$

$$+ \left(\frac{pQ_1(\alpha)}{4} - \left(\frac{p^2 Q_1^2(\alpha)}{16} - \frac{8p^3 Q_1^3(\alpha)}{27} \right)^{1/2} \right)^{1/3},$$

$$Q_1(\alpha) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_2(2l+1)\alpha^{l+1}}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1(l+1)}.$$

Оба решения $y_1(\alpha)$ и $y_2(\alpha)$ являются ветвями одной кривой и соединяются в точке $\alpha = \alpha_m$, которая дается неявным уравнением:

$$PQ_1(\alpha) = p_{\text{кр}} = 0.2109375.$$

Как было показано в [3–5], частота зародышеобразования может быть записана в виде

$$J = \frac{N_1 n v}{\tau} \int_0^{z_{\text{max}}} 4\pi z^2 \left(\int_0^{\infty} e^{\frac{E_s f}{kT}} dy \right)^{-1} dz,$$

где N_1 – концентрация молекул в паре, n – концентрация ионов, v – объем одной молекулы вещества, z_{max} – дается выражением

$$z_{\text{max}} = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} / R_0,$$

τ имеет размерность времени [1]:

$$\tau = 1/R_0^2 j_c,$$

где

$$j_c = \alpha_0 (2\pi m k T)^{-1/2} N_1 k T,$$

α_0 – константа, близкая к единице, m – молекулярная масса вещества, в котором происходит фазовый переход.

Для R_0 известно соотношение [6]:

$$R_0 = 2\sigma v / kT \ln(N_1 / N_{1\infty}),$$

где $N_{1\infty}$ – концентрация молекул в насыщенном паре. В случае, если $E_s/kT \gg 1$, получаем

$$\int_0^{\infty} e^{\frac{E_s f}{kT}} = \left(\frac{\pi k T}{E_s} \right)^{1/2} \left(e^{\frac{E_s f_2}{kT}} + I e^{\frac{E_s f_1}{kT}} + K e^{\frac{E_s f_3}{kT}} \right), \quad (2)$$

здесь $f_1 = f, f_{21} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$ на линии максимумов при

$z \leq y - u; f_2 = f, f_{22} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$ на линии максимумов

при $z \geq y + u, f_3 = f, f_{23} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$ на линии максимумов при $y - u \leq z \leq y + u$.

$$I = 1 \text{ при } z \leq z(\theta_x) = y_1(\theta_x) \theta_x^{1/2}, \quad (3)$$

$$I = 0 \text{ при } z \geq z(\theta_x) = y_1(\theta_x) \theta_x^{1/2}. \quad (4)$$

Соотношения (3) и (4) показывают, что линия максимумов $y = y_1(\theta)$ простирается только до $z = y_1(\theta_x) \theta_x^{1/2}$, неявное уравнение для расчета θ_x приведено в работе [6]:

$$K = 1 \text{ при } z \geq u, \quad (5)$$

$$K = 0 \text{ при } z \leq u. \quad (6)$$

Подставляя (3)–(6) в (2) и переходя к интегрированию по α , получаем:

$$J = J_1 + J_2 + J_3 + J_4, \quad (7)$$

где

$$J_1 = \frac{N_1 \pi v}{\tau} \left(\frac{E_s}{\pi k T} \right)^{1/2} \int_0^{\alpha_u} \left(e^{\frac{E_s f_2}{kT}} + e^{\frac{E_s f_1}{kT}} \right)^{-1} \times \\ \times \frac{4\pi y_2(\alpha)^2}{\alpha} \left(\frac{dz}{d\alpha} \right) d\alpha,$$

где f_2 и f_{22} – функции от α на кривой $y_2(\alpha)$, а f_1 и f_{21} – функции от θ на кривой $y_1(\theta)$, причем θ – функция от α , задающаяся неявным уравнением

$$y_2(\alpha)/\alpha^{1/2} = y_1(\theta)\theta^{1/2},$$

величина α_u определяется из соотношения

$$\frac{y_2(\alpha_u)}{\alpha_u^{1/2}} = u.$$

Выражение $dz/d\alpha$ найдено в работе [5]:

$$\frac{dz}{d\alpha} = \frac{y(2y^4 - 1.5y^3 + 0.5p(Q_1(\alpha) + Q_2(\alpha)))}{-2\alpha^{3/2}(2y^4 - 1.5y^3)},$$

где

$$Q_2(\alpha) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_2 l^2 (2l+1) \alpha^{l+1}}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1(l+1)}.$$

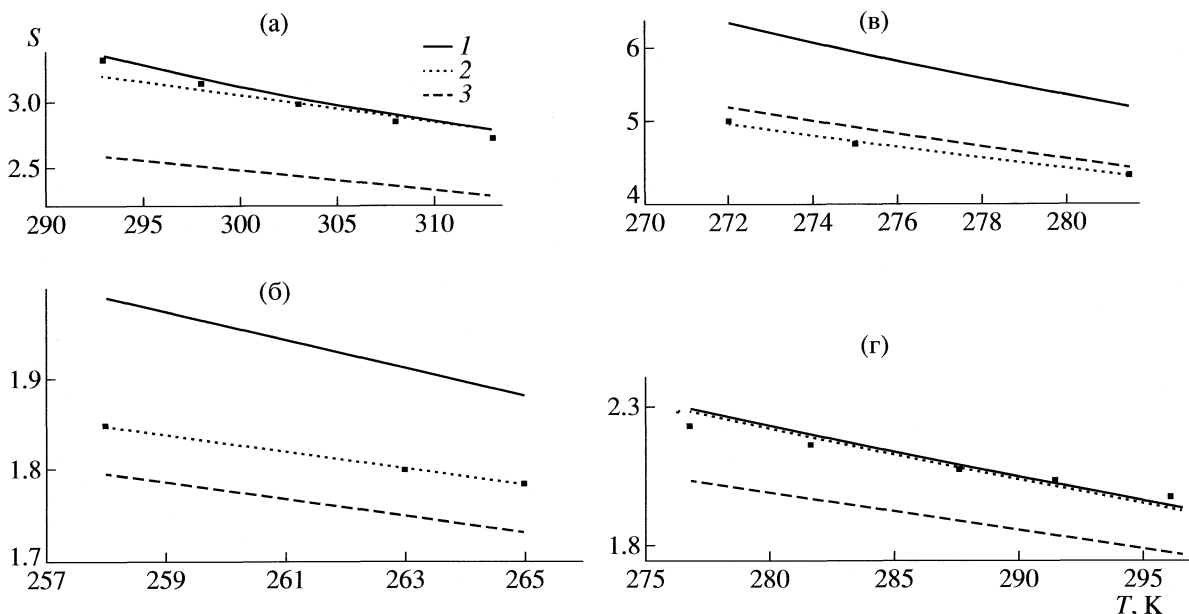
В (7) J_2 задается уравнением:

$$J_2 = \frac{N_1 \pi v}{\tau} \left(\frac{E_s}{\pi k T} \right)^{1/2} \int_{\alpha_u}^{\alpha_x} \left(e^{\frac{E_s f_2}{kT}} + e^{\frac{E_s f_3}{kT}} \right)^{-1} \times \\ \times \frac{4\pi y_2(\alpha)^2}{\alpha} \left(\frac{dz}{d\alpha} \right) d\alpha,$$

где величина α_x определяется из соотношения

$$y_2(\alpha_x)/\alpha_x^{1/2} = y_1(\theta_x)\theta_x^{1/2};$$

J_3 задается уравнением:



Температурные зависимости степени пересыщения паров воды (а), метилового спирта (б), четыреххлористого углерода (в), этилового спирта (г): 1 – гомогенная нуклеация; 2 и 3 – нуклеация при концентрации ионов $10^{11.5} \text{ м}^{-3}$ (наши расчеты и расчеты с использованием модели Томсона), точки – экспериментальные результаты [7].

$$J_3 = \frac{N_1 \pi v}{\tau} \left(\frac{E_s}{\pi k T} \right)^{1/2} \int_{\alpha_x}^{\alpha_m} \left(e^{\frac{E_s f_2}{k T}} + e^{\frac{E_s f_3}{k T}} \right)^{-1} \times \frac{4 \pi y_2(\alpha)^2}{\alpha} \left(\frac{dz}{d\alpha} \right) d\alpha;$$

J_4 задается уравнением:

$$J_4 = \frac{N_1 \pi v}{\tau} \left(\frac{E_s}{\pi k T} \right)^{1/2} \int_{\alpha_m}^0 \left(e^{\frac{E_s f_2}{k T}} + e^{\frac{E_s f_3}{k T}} \right)^{-1} \times \frac{4 \pi y_1(\alpha)^2}{\alpha} \left(\frac{dz}{d\alpha} \right) d\alpha. \quad (8)$$

Интегрирование в формуле (8) ведется по кривой $y_1(\alpha)$.

Выражение (7) использовано для расчета температурной зависимости степени пересыщения паров ($S = N_1/N_{1\infty}$) воды, этилового спирта, метилового спирта, четыреххлористого углерода, начиная с которой фиксируется нуклеация. В качестве порогового значения частоты зародышеобразования, при которой обнаруживается нуклеация, принято значение $J = 10^6 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ [6]. Результаты расчета сравнивались с экспериментальными данными [7], при этом использован единственный подгоночный параметр q_0 . Получено хорошее совпаде-

ние рассчитанных и экспериментальных данных (рисунок). Для воды и этилового спирта результаты расчета степени пересыщения пара слабо зависят от параметра q_0 при заданных условиях эксперимента. Так, значение S меняется менее чем на 1% при изменении q_0 на 3 эВ. В случае метилового спирта и четыреххлористого углерода наблюдается выраженная зависимость степени пересыщения пара от параметра q_0 . В таблице приведены значения q_0 , при которых наблюдается наилучшее совпадение данных эксперимента и расчета.

Следует отметить, что предложенный подход, в отличие от модели Томсона, более универсален, охватывает случай как гетерогенной, так и гомогенной нуклеации, учитывает варианты нахождения иона внутри и вне зародыша, включает локальное взаимодействие иона с ближайшим окружением.

Параметры q_0 (концентрация ионов, $10^{11.5} \text{ м}^{-3}$)

T, K	$-q_0$, эВ	T, K	$-q_0$, эВ
CCl ₄		CH ₃ OH	
272	0.96	258	2.43
275	1.04	263	2.69
281.5	1.12	265	2.70

Это, в частности, позволяет оценить энергию такого взаимодействия путем сравнения данных эксперимента и расчета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anikin G.V., Plotnikov S.N.* // *Rus. J. Phys. Chem.* 2006. V. 80. Suppl. 1. P. S85.
2. *Аникин Г.В., Плотников С.Н.* // *Журн. физ. химии* 2005. Т. 79. № 2. С. 363.
3. *Аникин Г.В.* // Деп. ВИНТИ 10.02.2004, № 218-В2004.
4. *Аникин Г.В.* // Деп. ВИНТИ 24.03.2005, № 386-В2005.
5. *Аникин Г.В.* // Деп. ВИНТИ 15.05.2006, № 657-В2006.
6. *Стрикленд-Констебл Р.Ф.* Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра, 1971. 310 с.
7. *Rabeony H., Mirabel P.* // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. № 7. P. 1815.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.15:544.016.4:544.344.013/014

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ
ИОД–ИОДИД КАЛИЯ–ВОДА–ПРОПАНОЛ-2

© 2008 г. Г. В. Герасимова*, Т. М. Варламова**, С. П. Муштакова**

*Саратовский военный институт биологической и химической безопасности

**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

E-mail: GerasimovaGV@mail.ru

Поступила в редакцию 06.08.2007 г.

Методом сечений при 25°C и атмосферном давлении изучены разрезы изотермически-изобарических сечений фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы иод–иодид калия–вода–пропанол-2 (2-C₃H₇OH). Показано, что во всех исследованных разрезах осуществляется трехфазное равновесие эвтонического типа, твердыми фазами которого являются иодид калия и кристаллический иод. Установлено, что в разрезах, содержащих 15 и 25 мас. % пропанола-2, иодид калия выступает в роли всаливателя, а в разрезе, содержащем 50 мас. % спирта, – высаливателя кристаллического иода. Составы смешанного растворителя H₂O–2-C₃H₇OH (85:15 и 75:25 мас. %) обладают более высокой иодрастворяющей способностью по сравнению с индивидуальными компонентами смеси.

Данная работа является продолжением исследований, посвященных сравнительному изучению растворимости иода и иодида калия в индивидуальных и смешанных растворителях различной природы и построению фазовых диаграмм растворимости иодсодержащих систем [1–5]. Подобные исследования являются актуальными и представляют интерес в плане направленного поиска оптимального растворителя, обладающего наиболее высокой иодрастворяющей способностью, с целью создания эффективных систем для выделения и определения иода.

Цель работы – определение составов смешанного растворителя H₂O – 2-C₃H₇OH, обладающих наиболее высокой иодрастворяющей способностью. В задачу исследования входило измерение методом сечений [6] значений растворимости компонентов изотермически-изобарических сечений фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы иод–иодид калия–вода–пропанол-2 при 25°C и атмосферном давлении. Сведения по растворимости компонентов исследуемой системы в литературе не обнаружены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллический иод квалификации “фарм.” (содержание основного вещества 99.7%) дополнительной очистке не подвергали. Иодид калия квалификации “х. ч.” очищали, как описано в [1]. Отсутствие воды в соли контролировали термометрически. Пропанол-2 осушали и перегоняли по методике [7]. В работе использовали бидистиллированную воду. Идентификацию раство-

рителей осуществляли по температуре кипения и коэффициенту преломления.

Растворимость компонентов разрезов четверной системы I₂–KI–H₂O–2-C₃H₇OH определяли из изотермических диаграмм состав–свойство жидкой фазы смесей компонентов в гомогенном и насыщенном состояниях. В качестве измеряемого физического свойства выбрали оптическую плотность, так как растворы имели интенсивное поглощение в видимой области спектра. Критерием установления равновесия в исследуемой системе I₂–KI–H₂O–2-C₃H₇OH считали воспроизводимость значений оптической плотности, полученных через различные промежутки времени. Равновесие в изученных разрезах с различным содержанием спирта достигалось в течение 2–4 месяцев. Измерение оптической плотности жидкой фазы смесей компонентов четверной системы I₂–KI–H₂O–2-C₃H₇OH проводили на фотоэлектродетекторе КФК-3 относительно соответствующих водно-спиртовых смесей. Погрешность определения растворимости составила ±0.5–1.0%.

Рентгенофазовый анализ твердых фаз насыщенных растворов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3, CuK_α-излучение. Определение значений межплоскостных расстояний проводили по табличным данным [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В состав исследуемой четырехкомпонентной системы I₂–KI–H₂O–2-C₃H₇OH входят четыре трехкомпонентные системы I₂–KI–H₂O, I₂–KI–2-C₃H₇OH, I₂–H₂O–2-C₃H₇OH и KI–H₂O–2-C₃H₇OH, которые изучены ранее в работах [1–3, 5].

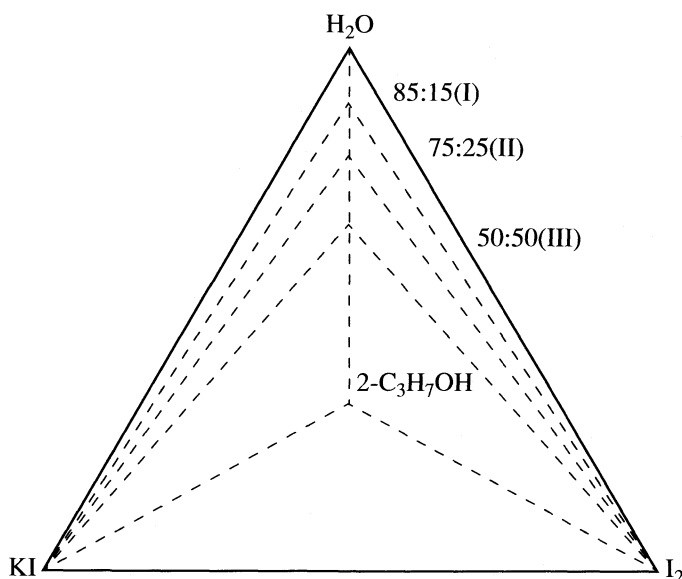


Рис. 1. Положение разрезов в четырехкомпонентной системе I_2 -KI- H_2O - $2-C_3H_7OH$ (схема).

Исследование диаграмм растворимости систем I_2 -KI- H_2O ($2-C_3H_7OH$) [1, 2] проводили для выявления закономерностей изменения растворимости иода в присутствии иодида калия в индивидуальных растворителях. Установлено, что в обеих системах осуществляется трехфазное равновесие эвтонического типа, твердыми фазами которого являются иодид калия и кристаллический иод. Анализ данных по растворимости компонентов тройных систем I_2 -KI- H_2O ($2-C_3H_7OH$), как и в случае с N,N -диметилформамидом [4], показал неоднозначность влияния иодида калия на растворимость иода: в водных растворах иодид калия является всаливателем, а в спиртовых – высаливателем кристаллического иода.

Для выбора состава смешанного растворителя, обладающего наиболее высокой иодрастворяющей способностью, в работах [3, 5] изучена растворимость иода и иодида калия в бинарной смеси H_2O - $2-C_3H_7OH$ во всем концентрационном интервале. В системе I_2 - H_2O - $2-C_3H_7OH$ обнаружено трехфазное равновесие монотектического типа и определены концентрационные границы области расслоения (17.7–45.6 мас. % $2-C_3H_7OH$) [3]. Система KI- H_2O - $2-C_3H_7OH$ характеризуется наличием плавной линии растворимости, что отвечает

Таблица 1. Растворимость иода и иодида калия (мас. %) в смешанном растворителе H_2O - x - $2-C_3H_7OH$ при $25^\circ C$

Вещество	$x = 15$ мас. %	$x = 25$ мас. %	$x = 50$ мас. %
Иод	11.2	42.7	69.5
Иодид калия	53.0	49.7	35.8

кристаллизации в данной системе одной твердой фазы – иодида калия [5]. Сравнительный анализ диаграмм растворимости тройных систем I_2 (KI)- H_2O - $2-C_3H_7OH$ выявил, что растворимость иода возрастает, а иодида калия уменьшается при увеличении массового содержания спирта в смешанном растворителе.

С целью разработки эффективных аналитических систем для определения иода в данной работе исследована растворимость иода в присутствии иодида калия в смешанном растворителе вода – пропанол-2. По значениям растворимости иода и иодида калия в водно-спиртовых смесях определены оптимальные составы смешанного растворителя H_2O - $2-C_3H_7OH$, содержащие 15.0, 25.0 и 50.0 мас. % $2-C_3H_7OH$. Выбор составов смешанного растворителя H_2O - $2-C_3H_7OH$ осуществлен, главным образом, исходя из расположения области расслоения на концентрационном треугольнике тройной системы I_2 - H_2O - $2-C_3H_7OH$ [3]: смеси H_2O - $2-C_3H_7OH$, содержащие 15.0 и 50.0 мас. % спирта, при температуре исследования не подвергались расслоению, а смесь H_2O - $2-C_3H_7OH$ состава 75:25 мас. % в присутствии иода расслаивалась.

На рис. 1 схематично изображены положения разрезов в четырехкомпонентной системе I_2 -KI- H_2O - $2-C_3H_7OH$:

I_2 -KI- H_2O - $2-C_3H_7OH$ (85:15 мас. %)/ (I),

I_2 -KI- H_2O - $2-C_3H_7OH$ (75:25 мас. %)/ (II),

I_2 -KI- H_2O - $2-C_3H_7OH$ (50:50 мас. %)/ (III).

Значения растворимости иода и иодида калия в выбранных смесях H_2O – $2-C_3H_7OH$ определены из изотерм растворимости тройных систем I_2 (KI)- H_2O - $2-C_3H_7OH$ (табл. 1).

Фазовые диаграммы разрезов I–III четверной системы I_2 -KI- H_2O - $2-C_3H_7OH$ представлены на рис. 2. Для их получения исследованы смеси компонентов по выбранным сечениям, которые характеризовались либо переменным содержанием водно-спиртовой смеси и постоянным соотношением масс KI и I_2 , либо переменным соотношением масс KI и I_2 и постоянным содержанием водно-спиртовой смеси [6]. Измерение оптической плотности приготовленных растворов разреза I осуществляли при 450 нм, разреза II – при 470 нм, разреза III – при 410 нм.

По точкам пересечения ветвей функциональных кривых всех изученных сечений (рисунки не приводятся) построены линии растворимости на треугольниках состава и определены концентрационные границы полей двух- и трехфазных равновесий (рис. 2). Во всех разрезах кристаллизуется две твердые фазы иодид калия и кристаллический иод, состав которых получен по методу сечений и подтвержден рентгенофазовым анализом. Вид фазовых диаграмм разрезов I и III аналогичен: линия растворимости состоит из двух ветвей,

отделяющих поле гомогенно-жидких растворов от полей кристаллизации иодида калия ($l + S_{KI}$) и иода ($l + S_{I_2}$). Линия растворимости на фазовой диаграмме разреза II (рис. 2б) состоит из трех ветвей, относящихся к полю расслоения ($l_1 + l_2$) и полям однонасыщенных в отношении иодида калия и иода растворов.

В исследованных разрезах четверной системы I_2 -KI- H_2O - $2-C_3H_7OH$ установлено наличие трехфазного равновесия эвтонического типа ($l + S_{KI} + S_{I_2}$). Концентрационные границы треугольников трехфазного эвтонического равновесия в разрезах I, II проведены на основе данных рентгенофазового анализа твердых фаз насыщенных растворов. В разрезе II четверной системы обнаружено наличие второго трехфазного равновесия монотектического типа ($l_1 + l_2 + S_{I_2}$). К сторонам эвтонического треугольника примыкают поля однонасыщенных в отношении иода ($l + S_{I_2}$) и иодида калия ($l + S_{KI}$) растворов (рис. 2), а к сторонам монотектического треугольника (рис. 2б) примыкают два поля: расслоения ($l_1 + l_2$) и кристаллизации иода ($l + S_{I_2}$).

Значения растворимости компонентов разрезов I-III четырехкомпонентной системы I_2 -KI- H_2O - $2-C_3H_7OH$ приведены в табл. 2. Из табл. 2 и диаграмм растворимости изученных разрезов следует, что в разрезах I и II (рис. 2а, б) растворимость иода в присутствии иодида калия возрастает, достигая максимальных значений 70.3 (I) и 77.7 (II) мас. % в эвтонических точках, а в разрезе III (рис. 2в) растворимость иода при увеличении содержания иодида калия в смесях уменьшается. Таким образом, в разрезах четверной системы, содержащих 15, 25 мас. % пропанола-2, иодид калия выступает в роли всаливателя, а в разрезе, содержащем 50 мас. % спирта, – всаливателя кристаллического иода.

Проведенное исследование по изучению растворимости иода в присутствии иодида калия подтвердило, что выбранные составы смешанного растворителя H_2O - $2-C_3H_7OH$ (85:15, 75:25 мас. %) обладают более высокой иодрастворяющей способностью по сравнению с индивидуальными компонентами [1, 2]. Сопоставляя данные литературы [9, 10] и результаты наших исследований, можно заключить, что увеличение растворимости иода в присутствии иодида калия в индивидуальных и смешанных растворителях связано с образованием полииодидных комплексов различного состава.

Сравнительный анализ фазовых диаграмм изученных разрезов четверной системы I_2 -KI- H_2O - $2-C_3H_7OH$ свидетельствует о наличии широкого интервала гомогенно-жидкого состояния,

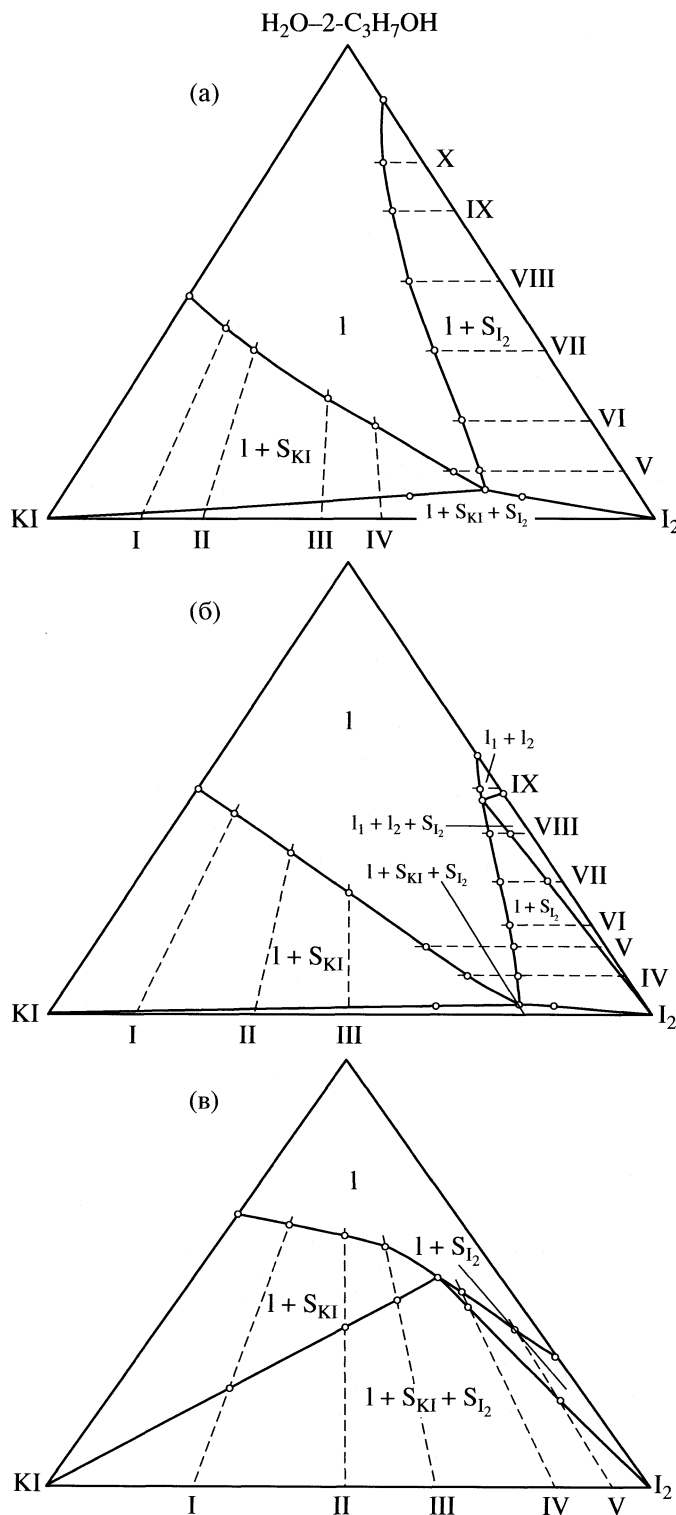


Рис. 2. Фазовые диаграммы разрезов I-III (а-в) четырехкомпонентной системы I_2 -KI- H_2O - $2-C_3H_7OH$.

что является благоприятным фактором для создания эффективных аналитических систем и разработки на их основе чувствительных методов выделения и определения иода.

Таблица 2. Растворимость компонентов (мас. %) в разрезах I–III четырехкомпонентной системы I₂–KI–H₂O–x2-C₃H₇OH при 25°C

Разрез I			Разрез II			Разрез III		
I ₂	KI	x = 15 мас. %	I ₂	KI	x = 25 мас. %	I ₂	KI	x = 50 мас. %
				KI				
8.80	50.2	41.0	8.20	46.4	45.4	9.60	28.9	61.5
16.0	48.2	35.8	22.3	41.5	36.2	20.0	20.1	59.9
33.4	40.9	25.7	36.2	36.2	27.6	28.1	15.2	56.7
44.1	36.0	19.9	55.9	29.1	15.0			
62.3	27.7	10.0	64.8	26.2	9.00			
				KI + I ₂				
70.3*	24.0*	5.70*	77.7*	19.6*	2.70*	40.7*	9.60*	49.7*
				I ₂				
66.6	23.4	10.0	73.9	17.1	9.00	45.3	8.00	46.7
58.3	21.7	20.0	70.2	14.8	15.0	59.2	3.10	37.7
46.2	18.8	35.0	66.6	13.4	20.0			
34.9	15.1	50.0	60.1	9.90	30.0			
24.7	10.3	65.0	53.4	6.60	40.0			
17.9	7.10	75.0						
				I ₁ + I ₂ + S _{I₂}				
			48.0	4.00	48.0			
				I ₁ + I ₂				
			46.7	3.30	50.0			

* Составы, отвечающие эвтоническим точкам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варламова Т.М., Муштакова С.П., Забиров Ш.М. // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35. № 10. С. 2684.
2. Варламова Т.М., Герасимова Г.В., Муштакова С.П. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. № 10. С. 1593.
3. Герасимова Г.В., Варламова Т.М., Муштакова С.П. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 1. С. 36.
4. Варламова Т.М., Герасимова Г.В., Муштакова С.П. // Там же. 2006. Т. 80. № 10. С. 1880.
5. Варламова Т.М., Герасимова Г.В., Антонова Е.В. и др. // Хим. науки. 2006: Сб. науч. тр. Вып. 3. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2006. С. 28.
6. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1969. 114 с.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 542 с.
8. Гиллер Я.Л. Таблица межплоскостных расстояний. М.: Недра, 1966. 264 с.
9. Рамадан А.А., Агасян П.К., Петров С.И. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. № 5. С. 983.
10. Рамадан А.А., Ашуур С. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 11. С. 2016.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 530.17: 536.7

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СВОЙСТВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С СОХРАНЕНИЕМ ПРОЕКТИВНЫХ ИНВАРИАНТОВ

© 2008 г. Л. З. Певзнер

Московский государственный открытый университет

E-mail: Pevzner_Lev@mail.ru

Поступила в редакцию 08.08.2007 г.

Получены уравнения, определяющие преобразования термодинамических свойств с сохранением проективных инвариантов и имеющие решения для термодинамических систем, фундаментальное уравнение которых удовлетворяет определенному феноменологическому условию. (Геометрический смысл указанного условия – возможность проективного изгибания поверхности, описываемой фундаментальным уравнением.) Показано, что для смеси идеальных газов существует три набора решений, для смеси реальных газов в области сходимости вириального разложения (с точностью, по крайней мере, до четвертого вириального коэффициента включительно) существует одно решение; если вириальные коэффициенты межмолекулярных взаимодействий связаны дополнительным соотношением, то появляется второе решение.

Начиная с работ Дж. В. Гиббса [1] и по настоящее время (см., например, [2]), геометрический подход к анализу свойств термодинамических систем демонстрирует свою целесообразность и эффективность. При использовании математического аппарата проективной дифференциальной геометрии показано [3, 4], что для физически обоснованных уравнений состояния термодинамических систем выполняются определенные феноменологические соотношения. С точки зрения геометрии, эти соотношения можно трактовать как возможность проективного изгибания поверхности, описываемой фундаментальным уравнением [1, 2]. В дальнейшем изложении указанная поверхность будет называться термодинамической. Изгибание поверхности осуществляется преобразованиями проективного изгибания (ППИ), которые рассматриваются в настоящей работе.

Пусть фундаментальное уравнение для равновесной термодинамической системы в однофазной области имеет вид

$$z = z(x, y), \quad (1)$$

где x , y , z – удельные или молярные переменные. Из (1) стандартным способом [1, 2] определяются интенсивные переменные системы $p = z_x$, $q = z_y$, $w = z - px - qy$ и термодинамический потенциал $F = z - qy$ как функция x и q . Нижний индекс при функциях $z(x, y)$ и $F(x, q)$ обозначает частную производную по соответствующей переменной при постоянном значении другой. Например, в случае однокомпонентной системы через x , y , z можно обозначить соответственно молярный объем, энтропию и внутреннюю энергию. Тогда p , q , w будут обозначать давление с обратным знаком, температуру и потенциал Гиббса, F – потенциал

Гельмгольца. Для двухкомпонентной системы, рассматриваемой при постоянной температуре, удобно через x обозначить молярную концентрацию одного из компонентов, через y – молярный объем, тогда z будет обозначать энергию Гельмгольца, q – давление с обратным знаком, p и w – химические потенциалы компонентов, F – потенциал Гиббса.

Соотношение (1) описывает двумерную поверхность в трехмерном пространстве. В силу устойчивости системы относительно непрерывных изменений состояния эта поверхность выпукла [1, 2], т.е. выполняется условие

$$D = z_{xx}z_{yy} - z_{xy}^2 = -F_{xx}/F_{qq} > 0. \quad (2)$$

При проективных преобразованиях:

$$\begin{aligned} x' &= \frac{a_1x + b_1y + c_1z + d_1}{mx + ny + kz + l}, \\ y' &= \frac{a_2x + b_2y + c_2z + d_2}{mx + ny + kz + l}, \\ z' &= \frac{a_3x + b_3y + c_3z + d_3}{mx + ny + kz + l} \end{aligned} \quad (3)$$

уравнение (1) и поверхность, описываемая им, изменяются, но сохраняются все термодинамические закономерности, а именно условие (2), условия равновесия фаз и условия, определяющие критическую точку [5, 6]. Используя аппарат проективной дифференциальной геометрии [7, 8], можно образовать инварианты, которые также не изменяются при преобразованиях (3).

Известно [7, 8], что существует особый класс двумерных поверхностей, проективные инвари-

анты для которых не изменяются не только при преобразованиях (3), но и при некоторых других преобразованиях – проективном изгибании. Такие поверхности называются проективно изгибаемыми. Как показано в [3, 4], физически обоснованные фундаментальные уравнения для термодинамических систем описывают именно такие поверхности и, следовательно, удовлетворяют определенным условиям. В настоящей работе исследуются ППИ, т.е. преобразования, отличающиеся от (3), но также сохраняющие проективные инварианты.

Введем функции

$$\lambda = \frac{1}{4F_{xx}} \left[\frac{\partial}{\partial x} \ln(F_{xx}F_{qq}^3) \right]^2 - \frac{1}{4F_{qq}} \left[\frac{\partial}{\partial q} \ln(F_{xx}F_{qq}^3) \right]^2, \quad (4)$$

$$\operatorname{tg} 3\alpha = \frac{\partial}{\partial x} \ln(F_{xx}F_{qq}^3) / D^{1/2} \frac{\partial}{\partial q} \ln(F_{xx}^3 / F_{qq}). \quad (5)$$

Будем обозначать штрихом свойства преобразованной системы. Известно [5–8], что инвариантами проективных преобразований (3) являются линейные дифференциальные формы:

$$\begin{aligned} (\lambda' F'_{xx})^{1/2} \cos \alpha' dx' - (-\lambda' F'_{qq})^{1/2} \sin \alpha' dq' &= \\ = (\lambda F_{xx})^{1/2} \cos \alpha dx - (-\lambda F_{qq})^{1/2} \sin \alpha dq, & \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\lambda' F'_{xx})^{1/2} \sin \alpha' dx' + (-\lambda' F'_{qq})^{1/2} \cos \alpha' dq' &= \\ = (\lambda F_{xx})^{1/2} \sin \alpha dx - (-\lambda F_{qq})^{1/2} \cos \alpha dq. \end{aligned}$$

Так как сопоставляются двумерные термодинамические поверхности, будем рассматривать преобразования $x'(x, q)$ и $q'(x, q)$. Из соотношений (6) легко получить систему четырех дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x'}{\partial x} \right)_q &= \left(\frac{D}{D'} \right)^{1/2} \left(\frac{\partial q'}{\partial q} \right)_x, \quad \left(\frac{\partial q'}{\partial x} \right)_q = -(D'D)^{1/2} \left(\frac{\partial x'}{\partial q} \right)_x, \\ D^{1/2} \left(\frac{\partial x'}{\partial q} \right)_x &= \left(\frac{\partial x'}{\partial x} \right)_q \operatorname{tg}(\alpha' - \alpha), \quad (7) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial x'}{\partial x} \right)_q \left(\frac{\partial q'}{\partial q} \right)_x - \left(\frac{\partial x'}{\partial q} \right)_x \left(\frac{\partial q'}{\partial x} \right)_q = \frac{\lambda}{\lambda'} \left(\frac{F_{xx} F_{qq}}{F'_{xx} F'_{qq}} \right)^{1/2}.$$

Уравнения (7) кроме проективных преобразований (3) описывают ППИ (если они существуют). Существование ППИ, т.е. возможность проективного изгибания, определяется свойствами термодинамической системы.

Можно показать, что даже для простых термодинамических систем, например идеальных растворов, дифференциальные уравнения (7) не имеют решения в явном виде. Эти уравнения и их решения можно упростить, если перейти к инфинитезимальным преобразованиям [9, 10]:

$$x' = x + a\xi, \quad y' = y + a\eta, \quad z' = z + a\varepsilon, \quad (8)$$

где ξ, η, ε – проекции на оси x, y, z касательного векторного поля преобразований, a – малый параметр. Аналогично (8) преобразуются интенсивные параметры:

$$p' = p + a\alpha, \quad q' = q + a\beta, \quad w' = w + a\gamma, \quad (9)$$

причем ξ, η, ε однозначно определяются через α, β, γ и наоборот.

Известно [9, 10], что для проективных преобразований (3) проекции касательного векторного поля имеют вид:

$$\xi = x(A_1x + A_2y + A_3z) + B_7x + B_8y + B_9z + C_1,$$

$$\eta = y(A_1x + A_2y + A_3z) + B_4x + B_5y + B_6z + C_2,$$

$$\varepsilon = z(A_1x + A_2y + A_3z) + B_1x + B_2y + B_3z + C_3,$$

$$\alpha = p(-B_9p - B_6q + A_3w) + (B_3 - B_7)p - B_4q + A_1w + B_1, \quad (10)$$

$$\beta = p(-B_9p - B_6q + A_3w) - B_8p + (B_3 - B_5)q + A_2w + B_2,$$

$$\gamma = w(-B_9p - B_6q + A_3w) - C_1p - C_2q + B_3w + C_3,$$

где A_i, B_i, C_i – постоянные.

Перейдем к анализу уравнений (7) с учетом (8), (9). Будем рассматривать функции $\xi = \xi(x, q)$, $\beta = \beta(x, q)$. Сопоставляя первые два из уравнений (7) и определения преобразований (8), (9), получим

$$\frac{\partial \xi}{\partial q} F_{xx} = \frac{\partial \beta}{\partial x} F_{qq}. \quad (11)$$

Используя свойства инфинитезимальных преобразований, можно показать [11], что из третьего и четвертого уравнений (7) следуют два уравнения для функций ξ и β :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 \xi}{\partial x^2 \partial q} + 2F_{xxq} \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{1}{F_{xx}} \frac{\partial \beta}{\partial x} \right) &= \\ = \frac{\partial^3 \beta}{\partial x \partial q^2} + 2F_{xqq} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{F_{qq}} \frac{\partial \xi}{\partial q} \right), & \quad (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_{xxx} \frac{\partial^2 \xi}{\partial q^2} + F_{xqq} \frac{\partial^2 \beta}{\partial x \partial q} + \frac{1}{2} F_{qq} \left(\frac{\partial^3 \xi}{\partial x^3} - \frac{\partial^3 \beta}{\partial x^2 \partial q} \right) &= \\ = F_{qqq} \frac{\partial^2 \beta}{\partial x^2} + F_{xxq} \frac{\partial^2 \xi}{\partial z \partial q} + \frac{1}{2} F_{xx} \left(\frac{\partial^3 \beta}{\partial q^3} - \frac{\partial^3 \xi}{\partial x \partial q^2} \right). & \quad (13) \end{aligned}$$

Таким образом, получены три уравнения (11)–(13) для двух функций $\xi = \xi(x, q)$ и $\beta(x, q)$, т.е. переопределенная система дифференциальных уравнений. Покажем, что решением этих уравнений являются выражения (10) для функций ξ и β , которые соответствуют проективным преобразованиям (3). Так как $z = F - qF_q$, то, переходя от пере-

менных x , y к переменным x , q , получим для первого и четвертого выражений (10):

$$\begin{aligned} \xi &= x(A_1x - A_2F_q + A_3(F - qF_q)) + \\ &+ B_7x - B_8F_q + B_9(F - F_q)C_1, \\ \beta &= q(-B_9F_x - B_9q + A_3(F - xF_x)) - \\ &- B_8F_x + (B_3 - B_5)q + A_2(F - F_x) + B_2. \end{aligned} \quad (14)$$

Непосредственной подстановкой можно проверить, что эти функции ξ и β являются решениями уравнений (11)–(13). Если имеются другие решения, то поверхность, описываемая фундаментальным уравнением (1), будет проективно изгибаемой.

Найдем ППИ в инфинитезимальной форме для фундаментального уравнения, описывающего смесь двух идеальных газов при постоянной температуре [1, 3]

$$F = F_A(1-x) + F_Bx + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (15)$$

где T – температура, R – универсальная газовая постоянная, x – молярная концентрация компонента B , F_A , F_B и F – потенциалы Гиббса для чистых компонентов и всего раствора. Для идеального газа термическое уравнение состояния $PV = RT$, где P – давление, V – молярный объем. Удобно обозначить: $y = V$, $q = -P/RT$. Тогда уравнение состояния: $qy = -1$. С другой стороны, из определения термодинамического потенциала следует

$$\frac{\partial F_A}{\partial q} = \frac{\partial F_B}{\partial q} = \frac{\partial F}{\partial q} = -y = \frac{1}{q}.$$

Из этого соотношения и фундаментального уравнения (15) получим

$$\frac{\partial^2 F}{\partial q^2} = F_{qq} = -\frac{1}{q^2}, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = F_{xx} = \frac{1}{x(1-x)}. \quad (15a)$$

Сопоставляя эти выражения с (11)–(13), получим систему из трех уравнений для двух неизвестных функций $\xi = \xi(x, q)$, $\beta = \beta(x, q)$:

$$\begin{aligned} x(1-x) \frac{\partial \beta}{\partial x} &= -q^2 \frac{\partial \xi}{\partial q}, \quad \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} - \frac{\partial \beta}{\partial q} \right) = 0, \\ x(1-x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{4}{q} \beta + \frac{\partial \xi}{\partial x} - \frac{\partial \beta}{\partial q} \right) &= \\ &= q^2 \frac{\partial^2}{\partial q^2} \left(\frac{2(2x-1)}{x(1-x)} \xi + \frac{\partial \xi}{\partial x} - \frac{\partial \beta}{\partial q} \right). \end{aligned} \quad (16)$$

Эти уравнения кроме (14) имеют дополнительно три решения, которые описывают ППИ (преобразования A , B , C):

$$\xi^A = qx(1-x), \quad \beta^A = q^2(1/2 - x),$$

$$\begin{aligned} \xi^B &= q^2x(1-x)(2x-1), \\ \beta^B &= q^3(2x(1-x) + 1/3), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\xi^C = x^2 \ln x - (1-x)^2 \ln(1-x), \quad \beta^C = 2q \ln q.$$

Полученный результат непосредственно доказывает утверждение [4], что в случае идеального бинарного раствора, рассматриваемого при постоянной температуре, термодинамическая поверхность проективно изгибаема с тремя степенями свободы. Выражения (17) позволяют определить свойства преобразований проективного изгибаения.

1. При $x = 0$ или $x = 1$ имеем $\xi^A = \xi^B = \xi^C = 0$, т.е. концентрация не изменяется. Следовательно, окрестность чистого компонента при проективном изгибании термодинамической поверхности переходит в окрестность чистого компонента.

2. При $q = 0$, т.е. нулевом давлении, $\beta^A = \beta^B = \beta^C = 0$. Следовательно, нулевое давление, при котором точно выполняются законы идеального газа, не изменяется при проективном изгибании. (При проективных преобразованиях (3), (14) оба свойства не выполняются.)

3. Из уравнений (7) следует, что если детерминант устойчивости $D > 0$, то и $D' > 0$. Следовательно, при проективном изгибании термодинамической поверхности однофазное состояние переходит в однофазное.

4. Из (15), (17) следует, что при преобразованиях A не изменяется детерминант устойчивости.

5. Из (7) следует, что при преобразованиях C ($x' = f(x)$, $q' = \varphi(q)$) не изменяется величина α , определенная согласно (5).

Таким образом, из свойств ППИ следует, что каждое из них имеет определенный физический смысл.

В работе [4] показано, что условия проективного изгибаения термодинамической поверхности выполняются не только для смеси идеальных газов, но и для смеси реальных газов в области сходимости вириального разложения с точностью, по крайней мере, до третьего вириального коэффициента включительно. Найдем ППИ в инфинитезимальном виде для таких термодинамических систем. Термическое уравнение состояния с учетом второго B , третьего C и четвертого D вириальных коэффициентов [12, стр. 115–117]

$$\begin{aligned} V &= \frac{RT}{P} + B + (C - B^2) \frac{P}{RT} + \\ &+ (D - 3BC + 2B^3) \left(\frac{P}{RT} \right)^2 + \dots, \end{aligned} \quad (18)$$

где обозначения такие же, как в уравнении состояния для идеального газа. Температуру T считаем постоянной. Пусть $y = V$, $q = -P/RT$. Тогда уравнение состояния (18) примет вид:

$$\frac{\partial F}{\partial q} = \frac{1}{q} - B + (C - B^2)q - (D - 3BC + 2B^3)q^2 + \dots \quad (18a)$$

Вириальные коэффициенты известным образом зависят от концентрации x [12, стр. 134–140]

$$B = (1-x)^2 B_A + 2x(1-x)B_{AB} + x^2 B_B, \\ C = (1-x)^3 C_A + 3x(1-x)^2 C_{AAB} + 3x^2(1-x)C_{ABB} + x^3 C_B, \quad (19)$$

$$D = (1-x)^4 D_A + 4x(1-x)^3 D_{AAAB} + 6x^2(1-x)^2 D_{AABB} + 4x^3(1-x)D_{ABBB} + x^4 D_B,$$

где $B_A, B_B, C_A, C_B, D_A, D_B$ – вторые, третьи и четвертые вириальные коэффициенты для чистых компонентов; $B_{AB}, C_{AAB}, C_{ABB}, D_{AAAB}, D_{AABB}, D_{ABBB}$ – вириальные коэффициенты смешанных взаимодействий. Введем обозначения:

$$C - B^2 = \bar{C}, \quad D - 3BC + 2B^3 = \bar{D}, \\ \alpha = x - 1/2.$$

Тогда (19) можно представить в виде разложения Редлиха–Кистера [13]:

$$B = b_0 + b_1 \alpha + b_2 \alpha^2, \\ \bar{C} = c_0 + c_1 \alpha + c_2 \alpha^2 + c_3 \alpha^3 - b_2^2 \alpha^4, \quad (19a)$$

$$\bar{D} = d_0 + d_1 \alpha + d_2 \alpha^2 + d_3 \alpha^3 + d_4 \alpha^4 + d_5 \alpha^5 + 2b_2^3 \alpha^6,$$

где постоянные множители b_i, c_i, d_i легко выражаются через вириальные коэффициенты. Из (18a) следует, что в указанных обозначениях вторые производные термодинамического потенциала примут вид

$$F_{qq} = -\frac{1}{q^2} + \bar{C} - 2q\bar{D}, \\ F_{xx} = \frac{1}{x(1-x)} - q \frac{d^2 B}{d\alpha^2} + \frac{q^2 d^2 \bar{C}}{2 d\alpha^2} - \frac{q^3 d^2 \bar{D}}{3 d\alpha^2}, \quad (20)$$

что обобщает полученные выражения (15a) для смеси идеальных газов.

Таким образом, в свойствах термодинамической системы при переходе к вириальному разложению появились дополнительные слагаемые, пропорциональные степеням q . Естественно ожидать, что аналогичные слагаемые появятся в решениях уравнений (11)–(13) для ППИ в инфинитезимальном виде. Поэтому решения указанных уравнений будем искать в следующей форме:

$$\xi = \xi_0(1 + \xi_1 q + \xi_2 q^2 + \xi_3 q^3), \\ \beta = \beta_0(1 + \beta_1 q + \beta_2 q^2 + \beta_3 q^3), \quad (21)$$

где ξ_0, β_0 определяются согласно (17), а $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ зависят от вириальных коэффициентов и от концентрации.

Подставляя выражения (21) в уравнения (11)–(13) и сопоставляя функции от концентрации, при одинаковых степенях q получим переопределенные системы уравнений для $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3$. Так, если за ξ_0 и β_0 выбрать преобразования A выражений (17):

$$\xi_0 = \xi^A = qx(1-x) = q(1/4 - \alpha^2)$$

$$\beta_0 = \beta^A = q^2(1/2 - x) = -q^2 \alpha,$$

то можно показать, что полученные системы уравнений будут совместны и имеют решения:

$$\xi_1 = \frac{b_2}{3} \left(\frac{1}{4} + \alpha^2 \right), \quad \beta_1 = \frac{b_2}{9} (8\alpha^2 - 3), \\ \xi_2 = \frac{2}{3} b_2^2 \alpha^4 + \frac{c_3}{2} \alpha^3 + \left(\frac{2}{3} c_2 - 2c_0 - \frac{b_2^2}{8} \right) \alpha^2 + \left(\frac{4}{9} c_1 + \frac{c_3}{24} \right) \alpha + \frac{c_0}{2} - \frac{b_2^2}{96}, \quad (22)$$

$$\beta_2 = \frac{5}{3} b_2^2 \alpha^4 - \frac{7}{8} c_3 \alpha^3 + \left(2c_0 - \frac{2}{3} c_2 - \frac{3}{8} b_2^2 \right) \alpha^2 + \left(\frac{5}{16} c_3 - \frac{c_1}{6} \right) \alpha + \frac{c_2}{4} - \frac{c_0}{2} - \frac{5}{96} b_2^2 + \left(\frac{7}{72} c_1 - \frac{c_3}{384} \right) \frac{1}{\alpha}.$$

Функции ξ_3 и β_3 представляют собой многочлены шестой степени по переменной α . Они также однозначно определяются из переопределенной системы уравнений и выражаются через $b_2, c_0, c_1, c_2, c_3, d_0, d_1, d_2, d_3, d_4$. Из-за громоздкости получившихся формул функции ξ_3 и β_3 в настоящей работе не приводятся.

Если за ξ_0 и β_0 выбрать преобразования B выражений (17):

$$\xi_0 = \xi^B = q^2 x(1-x)(2x-1) = q^2 \alpha \left(\frac{1}{2} - 2\alpha^2 \right),$$

$$\beta_0 = \beta^B = q^3 \left(2x(1-x) + \frac{1}{3} \right) = q^3 \left(\frac{5}{6} - 2\alpha^2 \right),$$

то можно показать, что только для функций ξ_1 и β_1 системы уравнений совместны и имеют решения:

$$\xi_1 = b_2(\alpha^2 + 1/12),$$

$$\beta_1 = b_2 \left(21\alpha^4 - \frac{9}{4}\alpha^2 + \frac{1}{16} \right) / (12\alpha^2 - 5).$$

Для функций ξ_2 и β_2 системы уравнений становятся совместны только при выполнении условия:

$$3c_3 + 20c_1 = 0 \quad (23)$$

функций $\xi_1, \beta_1, \xi_2, \beta_2$ несовместны, т.е. преобразования S не могут быть расширены для использования при вириальном разложении.

и имеют решения:

$$\begin{aligned} \xi_2 = & \frac{1}{1-4\alpha^2} \left[2b_2^2\alpha^6 - \frac{22}{5}c_3\alpha^5 + \left(\frac{4}{3}c_2 - c_0 - \frac{b_2^2}{4} \right) \alpha^4 + \right. \\ & \left. + \frac{3}{20}c_3\alpha^3 + \left(c_0 - \frac{b_2^2}{48} \right) \alpha^2 - \right. \\ & \left. - \left(\frac{11}{14}c_1 + \frac{9}{144}c_3 \right) \alpha + \frac{c_2}{8} - \frac{c_0}{4} \right], \\ \beta_2 = & \frac{1}{12\alpha^2 - 5} \left[\frac{5}{8}b_2^2\alpha^6 - \frac{7}{8}c_3\alpha^5 + \right. \\ & \left. + \left(2c_0 - \frac{2}{3}c_2 - \frac{3}{8}b_2^2 \right) \alpha^4 + \left(\frac{5}{16}c_3 - \frac{c_1}{6} \right) \alpha^3 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{c_0}{2} - \frac{c_2}{4} + \frac{5}{96}b_2^2 \right) \alpha^2 + \left(\frac{c_3}{384} - \frac{7}{72}c_1 \right) \alpha + b_2^2 + c_2. \right. \end{aligned}$$

Если c_1 и c_3 выразить через вириальные коэффициенты, то условие (23) примет вид

$$\begin{aligned} 3(3C_{AAA} - 3C_{BBB} + C_{AAB} - C_{ABB}) = \\ = 4(B_{AA} - B_{BB})(B_{AB} + 2B_{AA} + 2B_{BB}), \end{aligned} \quad (23a)$$

что совпадает с ранее полученным условием двухпараметрического проективного изгибания термодинамической поверхности в области сходимости вириального разложения [4]. Если за ξ_0 и β_0 выбрать преобразования S выражений (17), то можно показать, что системы уравнений для

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М: Наука. 1982. С. 40–60, 61–349.
2. Воронин Г.Ф. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2126.
3. Певзнер Л.З. // Там же. 1991. Т. 65. № 9. С. 2325.
4. Певзнер Л.З., Певзнер Д.Л. // Там же. 1999. Т. 73. № 1. С. 18.
5. Певзнер Л.З. // Там же. 1984. Т. 58. № 10. С. 2397.
6. Певзнер Л.З. // Там же. 1987. Т. 61. № 12. С. 3186.
7. Фиников С.П. Проективная дифференциальная геометрия. М.: Комкнига. 2006. 262 с.
8. Degen W. Projective Differential Geometry. Geometrie und ihre Anwendungen (Geometry and Its Applications) / Ed. by O. von Giering and J. Hoschen. Munchen; Wien, 1994. P. 319–374.
9. Ибрагимов Н.Х. Группы преобразований в математической физике. М.: Наука, 1983. 280 с.
10. Аминова А.В. // УМН. 1995. Т. 50. Вып. 1. С. 69.
11. Певзнер Л.З. Преобразования проективного изгибания для термодинамической поверхности. Материалы 12 международного семинара. Подольский институт Московского государственного открытого университета. 2005. С. 28–33.
12. Van Ness, Abbott M. Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions with Applications to Phase Equilibria. McGraw – Hill Book Company. 1982. 482 p.
13. Redlich O., Kister A.T. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. P. 345.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВБЛИЗИ НЕДОСТИЖИМОЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ
РАССЛАИВАНИЯ

© 2008 г. И. А. Чабан*, М. Н. Родникова**

*Акустический институт им. Н.Н. Андреева, Москва

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

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 03.09.2007 г.

На основании анализа литературных данных по теплоемкости водных растворов *трет*-бутанола малых концентраций при нескольких температурах сделан вывод, что пик теплоемкости в этой области концентраций связан, в основном, с критическими флуктуациями концентраций вблизи бинодали, появляющимися в результате микрорасслаивания на сетке водородных связей растворов неэлектролитов с гидрофобными молекулами.

В работах [1–3] было введено понятие “недостижимой” критической точки расслаивания в достаточно разбавленных растворах неэлектролитов, обладающих заметной гидрофобностью. Основанием для этого послужил анализ ряда явлений в указанных растворах, имеющих сходство с явлениями в окрестности критической точки расслаивания растворов (существование аномального малоконцентрационного максимума рассеяния света; колоссальное возрастание уровня флуктуаций концентрации; асимметрия индикатриссы рассеяния; сужение крыла линии Релея; появление перекрестных флуктуаций концентрации и анизотропии; аномальное поглощение и дисперсия скорости звука при рассматриваемых концентрациях). Физическое объяснение недостижимой критической точки расслаивания состоит в наличии гидрофобных эффектов в разбавленной области концентраций неэлектролитов, упрочняющих пространственную сетку водородных связей воды, выталкивающую и заставляющую объединиться молекулы неэлектролита. Но это микрорасслаивание на трехмерной сетке Н-связей происходит до некоторой концентрации неэлектролита, выше которой нарушается сетка, значительно уменьшаются гидрофобные эффекты, и система не достигает критической точки расслаивания.

Подобные явления наблюдаются не только в водных, но и в других растворах неэлектролитов на основе растворителя, обладающего пространственной сеткой Н-связей, например, этиленгликоля [4, 5]. Фазовые диаграммы этиленгликолевых систем с *трет*-бутанолом и тетраметилмочевинной показывают такое расслаивание при пониженных температурах в интервале концентраций, чуть больших, чем те, при которых обнаруживаются предкритические явления в этиленгликолевых растворах [6]. Таким образом, растворы неэлек-

тролитов в растворителях с пространственной сеткой Н-связей обнаруживают предкритическое состояние системы в области достаточно разбавленных растворов, хотя критическая точка расслаивания в них и не достигается.

Один из типичных признаков гидрофобных (солюфобных) эффектов – максимум теплоемкости системы при растворении веществ с неполярными молекулами, наиболее ярко проступающий в концентрационной зависимости избыточной молярной теплоемкости раствора неэлектролита [7–10]. Максимум теплоемкости регистрируется близко к аномальному малоконцентрационному максимуму рассеяния света. Он наблюдается как в водных растворах веществ с малыми неполярными молекулами, так и в растворах протеинов [11–14]. Можно считать, что максимум теплоемкости – это общая особенность гидрофобных явлений. Существует много теорий и моделей гидрофобных явлений [15, 16], но физического объяснения возрастания теплоемкости при растворении веществ с гидрофобными молекулами, а особенно наличия максимума теплоемкости при достаточно низких концентрациях неэлектролитов, мы в литературе не нашли.

В данной работе мы предлагаем свое объяснение этого явления, в основу которого положено рассмотрение гидрофобных эффектов с позиции свойств пространственной сетки Н-связей воды – ее лабильности и упругости [17, 18]. Именно такой подход объясняет появление “недостижимой” критической точки расслаивания в достаточно разбавленных растворах веществ с гидрофобными молекулами. Высоким уровнем флуктуации в предкритическом состоянии системы можно объяснить сильно увеличивающуюся теплоемкость в растворах веществ с гидрофобными молекулами. Максимум теплоемкости, связанный с существо-

ванием недостижимой критической точки расслаивания, объясняется быстрым ростом теплоемкости при приближении к бинодали и последующим падением после ее пересечения. Это ясно прослеживается в классической системе вода – *трет*-бутанол (*t*-BuOH), которая и будет рассмотрена далее в качестве примера.

ТЕОРИЯ

Вблизи фазовых переходов второго рода вторые производные от термодинамического потенциала имеют особенности: расходятся при приближении к переходу. В [19, 20] были рассмотрены особенности сжимаемости и связанные с ней особенности скорости распространения и коэффициента поглощения звука вблизи критической точки расслаивания (там же даны ссылки на более ранние работы). В настоящей работе будут рассмотрены особенности теплоемкости вблизи критической точки расслаивания.

При приближении к критической точке расслаивания неограниченно растет радиус корреляции флуктуации концентрации. Отклонение концентрации от среднего значения разложим в ряд Фурье. Фурье-компоненты отклонений концентрации обозначим $c_{\mathbf{k}}$, где \mathbf{k} – волновой вектор. Величины $c_{\mathbf{k}}$, соответствующие возможным значениям \mathbf{k} , будем считать обобщенными координатами системы, связанными с флуктуациями концентрации. Ограничиваясь квадратичными по флуктуациям членами, запишем термодинамический потенциал системы в следующем виде:

$$\Phi = \Phi_0 + VB(2\pi)^{-3} \int |c_{\mathbf{k}}|^2 (\chi(k\rho))^{-1} d\mathbf{k}, \quad (1)$$

где Φ_0 – часть термодинамического потенциала, не зависящая от флуктуации концентрации; V – объем системы, ρ – радиус корреляции флуктуаций концентрации, $\chi(k\rho)$ – функция Орнштейна–Цернике ($\chi(k\rho) = [1 + (k\rho)^2]^{-1}$), $|c_{\mathbf{k}}|^2$ – спектральная интенсивность флуктуации концентрации, соответствующая волновому вектору \mathbf{k} . Величина B зависит от отклонений температуры T и средней концентрации c от их значений в критической точке расслаивания (T_c и c_c):

$$B = B_1[|T - T_c| + d|c - c_c|^\gamma]^\gamma = B_1|T - T_\delta|^\gamma, \quad (2)$$

где d и B_1 – постоянные, γ – критический индекс, T_δ – температура, соответствующая бинодали при фиксированном c . Выражение (2) следует из экспериментального факта: для большинства расслаивающихся смесей бинадаль близка к кубической параболе, и величина B обращается в нуль на бинодали.

В системе, объем которой V , одно возможное значение \mathbf{k} приходится на фазовый объем $d\mathbf{k}$, равный $(2\pi)^3/V$. Поскольку среднее значение термо-

динамического потенциала, приходящегося на одну степень свободы (одну координату), равно $k_B T/2$, где k_B – постоянная Больцмана, то из (1) находим следующее выражение для спектральной интенсивности:

$$\overline{|c_{\mathbf{k}}|^2} = \frac{k_B T}{2B} \chi(k\rho). \quad (3)$$

Взяв производную от термодинамического потенциала по температуре при фиксированном давлении p и фиксированных $\overline{|c_{\mathbf{k}}|^2}$, получим выражение для энтропии S системы:

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial T} \right)_p - \frac{V}{(2\pi)^3} \int \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B}{\chi(k\rho)} \right) \right]_p \overline{|c_{\mathbf{k}}|^2} d\mathbf{k}. \quad (4)$$

Удельная теплоемкость системы при постоянном давлении равна

$$c_p = T(dS/dT)_p / (gV), \quad (5)$$

где g – плотность. Используя (4), находим

$$c_p = - \frac{T}{gV} \left(\frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial T^2} \right)_p - \frac{T}{g(2\pi)^3} \left\{ \int \left[\frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{B}{\chi(k\rho)} \right) \right]_p \overline{|c_{\mathbf{k}}|^2} \times \right. \\ \left. \times d\mathbf{k} + \int \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B}{\chi(k\rho)} \right) \right]_p \left[\frac{\partial}{\partial T} \overline{|c_{\mathbf{k}}|^2} \right]_p d\mathbf{k} \right\}. \quad (6)$$

До сих пор мы не указывали пределы интегрирования по \mathbf{k} . Обсудим эти пределы. Сам факт существования корреляции флуктуаций концентраций означает, что в объеме, равном кубу радиуса корреляции, концентрация меняется слабо. Следовательно, мы должны ограничиться значениями $k\rho \leq b$, где b – величина порядка нескольких единиц. Конкретнее, как и в [19, 20], ограничимся значениями $k\rho \leq 5$.

Заметим, что спектральная плотность зависит не от направления \mathbf{k} , а только от его модуля. Учитывая этот факт, запишем (6) в следующем виде:

$$c_p = c_{p0} + \beta_1 + \beta_2, \quad (7)$$

где

$$c_{p0} = - \frac{T}{gV} \left(\frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial T^2} \right)_p, \quad (8)$$

c_{p0} – не зависящая от близости к критической точке величина;

$$\beta_1 = - \frac{T}{2\pi^2 \rho^3 g} \int_0^5 \frac{\partial}{\partial T} \times \\ \times \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B}{\chi(k\rho)} \right) \right]_p \overline{|c_{\mathbf{k}}|^2} (k\rho)^2 d(k\rho), \quad (9)$$

$$\beta_2 = -\frac{T}{2\pi^2 \rho^3 g} \int_0^5 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B}{\chi(k\rho)} \right) \right]_p \times \left[\frac{\partial}{\partial T} |c_k|^2 \right] (k\rho)^2 d(k\rho). \quad (10)$$

Из эксперимента известно, что величина $B\rho^2$ в критической области постоянна. Поэтому $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B}{\chi(k\rho)} \right)_p = \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p$. Подставляя в (9) выражение (3), получаем

$$\beta_1 = -\frac{k_B T^2}{4\pi^2 \rho^3 g B} \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right)_{\rho_0} \int_0^5 \frac{(k\rho)^2 d(k\rho)}{1 + (k\rho)^2} = -\frac{k_B T^2}{4\pi^2 \rho^3 g B} \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right)_p (5 - \arctg 5). \quad (11)$$

Аналогично для β_2 получаем следующее выражение:

$$\beta_2 = -\frac{k_B T^2}{4\pi^2 \rho^3 g B} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p \int_0^5 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\chi(k\rho)}{B} \right) \right]_p (k\rho)^2 d(k\rho) = \frac{k_B T^2}{4\pi^2 \rho^3 g B} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p \frac{1}{B^2} (5 - \arctg 5). \quad (12)$$

Итак

$$c_p - c_{p0} = \frac{k_B T^2}{4\pi^2 \rho^3 g B} \times \left[\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p \frac{1}{B^2} - \frac{1}{B} \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right)_p \right] (5 - \arctg 5). \quad (13)$$

Как следует из выражения (2),

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p \frac{1}{B^2} = \gamma^2 [|T - T_c| + d|c - c_c|^3]^{-2}, \quad (14)$$

$$\frac{1}{B} \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right)_p = \gamma(\gamma - 1) [|T - T_c| + d|c - c_c|^3]^{-2}. \quad (15)$$

Таким образом, при приближении к критической точке расслаивания (при $T \rightarrow T_c$ и $c \rightarrow c_c$) величины $\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p \frac{1}{B^2}$ и $\frac{1}{B} \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right)_p$ растут как $[|T - T_c| + d|c - c_c|^3]^{-2}$.

Учтем теперь в выражении (13), что радиус корреляции растет при приближении к бинадали как

$$\rho = \rho_1 [|T - T_c| + d|c - c_c|^3]^{\gamma/2}, \quad (16)$$

где ρ_1 – слабо зависящая от близости к бинадали величина. Подставляя (16) в (13), окончательно получаем

$$c_p - c_{p0} = \frac{k_B T^2 \gamma (5 - \arctg 5)}{4\pi^2 \rho_1^3 g} \times [|T - T_c| + d|c - c_c|^3]^{-2+3\gamma/2}. \quad (17)$$

Соответственно для верхней критической точки, которую мы будем далее обсуждать, имеем, учитывая, что $\gamma = 1.25$,

$$c_p - c_{p0} = \frac{1.25 k_B T^2 (5 - \arctg 5)}{4\pi^2 \rho_1^3 g} \times [|T - T_c| + d|c - c_c|^3]^{-0.125} \quad (18)$$

(d – положительная постоянная).

Таким образом, теплоемкость растет при приближении к бинадали. Этот рост, однако, гораздо более медленный, чем, например, рост интенсивности рассеянного света при приближении к бинадали, рассматривавшийся в [1–4] для недостижимой критической точки расслаивания. При переходе через бинадаль этот вклад постепенно исчезает.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покажем на примере водного раствора *трет*-бутанола, как можно выделить рассчитанный вклад в теплоемкость раствора, вклад, связанный с критическими флуктуациями концентрации вблизи бинадали. Мы располагаем следующими экспериментальными данными.

1. В [8, 21] была измерена избыточная теплоемкость рассматриваемого раствора при постоянном давлении в расчете на моль раствора (C_p^{ex}), как функция мольной доли *трет*-бутанола (x), в воде при 25°C. Напомним, что

$$C_p^{ex}(x) = C_p(x) - (1-x)C_{p1}^o - xC_{p2}^o,$$

где $C_p(x)$ – молярная теплоемкость раствора, C_{p1}^o и C_{p2}^o – молярные теплоемкости чистых растворителя и растворенного вещества. График зависимости $C_p^{ex}(x)$, взятый из [8, 21], представлен на рис. 1 (кривая 1).

2. В [22] приводятся табличные данные по энтальпиям смешения (H^{mix}) компонентов этого раствора в расчете на моль раствора при трех температурах: $t_1 = 26^\circ\text{C}$, $t_2 = 50^\circ\text{C}$ и $t_3 = 70^\circ\text{C}$. Из расчета $[H^{mix}(t_2) - H^{mix}(t_1)]/(t_2 - t_1)$ мы получаем примерные значения теплоемкости смешения $C_p^{mix}(x)$. Рассчитанные значения $C_p^{mix}(x)$ также

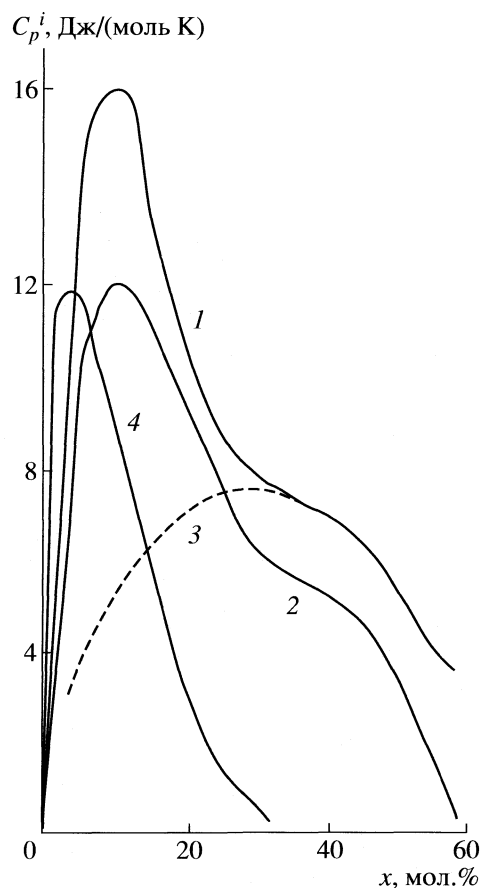


Рис. 1. Теплоемкости системы вода – *трет*-бутанол при 298 К; 1 – $C_p^{\text{ex}}(x)$, 2 – $C_p^{\text{mix}}(x)$, 3 – $C_p^1(x)$, 4 – $C_p^{\text{ex}}(x) - C_p^1(x)$.

приведены на рис. 1 (кривая 2). Учитывая грубость оценки $C_p^{\text{mix}}(x)$, можно видеть из рис. 1, что $C_p^{\text{mix}}(x)$ практически совпадает с $C_p^{\text{ex}}(x)$, как и ожидалось.

3. Мы располагаем также данными по кажущейся теплоемкости ($C_p^{\text{ap}}(x)$), при трех температурах: 25, 44 и 55°C для этого раствора [7]. Напомним, что

$$C_p^{\text{ap}} = MC_p + 1000(c_p - c_{p1}^{\circ})/m,$$

где c_p – удельная теплоемкость раствора, c_{p1}° – удельная теплоемкость воды, m – моляльность, M – молярная масса раствора. В случае малых концентраций *трет*-бутанола величина C_p^{ap} практически совпадает с молярной теплоемкостью раствора C_p . На рис. 2 показана зависимость

$$C_p^{\text{ap}} - (1-x)C_{p1}^{\circ} - xC_{p2}^{\circ} = C_p^{\text{ap, ex}}(x),$$

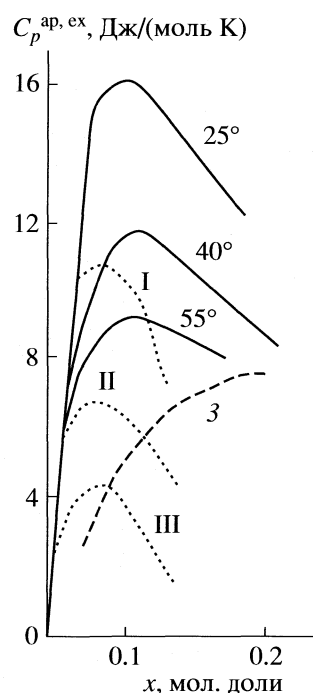


Рис. 2. Кажущиеся избыточные теплоемкости разбавленных водных растворов *трет*-бутанола за вычетом $C_p^1(x)$; I, II, III – $C_p^{\text{ap, ex}} - C_p^1(x)$ при 25, 40, 55°C; кривая 3 взята из рис. 1.

при малых x (сплошные линии). Пунктиром на рис. 1 и 2 показана экстраполяция на малоконцентрационную область пика в области средних концентраций. Связанный с этим пиком вклад в теплоемкость мы обозначим $C_p^1(x)$. Точками на рис. 2 показана разность $C_p^{\text{ap, ex}}(x) - C_p^1(x)$. Разность $C_p^{\text{ex}} - C_p^1(x)$ показана на рис. 1 (кривая 4).

4. Кроме данных о теплоемкости, мы располагаем концентрационной зависимостью интенсивности рассеянного света от x при двух температурах: 25 и 55°C [23]. Она изображена на рис. 3.

На кривых $C_p^{\text{ex}}(x)$ и $C_p^{\text{mix}}(x)$ (рис. 1) ясно выделяются два вклада: один – с максимумом при $x = 30-40$ мол. % (кривая 3); второй – с максимумом при малых x (кривая 4). Кривая 4 получена вычитанием вклада, даваемого кривой 3, из кривой $C_p^{\text{ex}}(x)$. Кривая 4 имеет максимум при $x = 4-5$ мол. %. Именно при таком значении x располагается максимум интенсивности рассеянного света (рис. 3) в этом растворе [23], что подтверждает нашу интерпретацию. Вклад в теплоемкость, соответствующий кривой 3, связан с изменением энергии взаимодействия между молекулами раствора без учета образования каких-либо структур. Он может быть частично связан с появлением дополнительных вращательных степеней свободы моле-

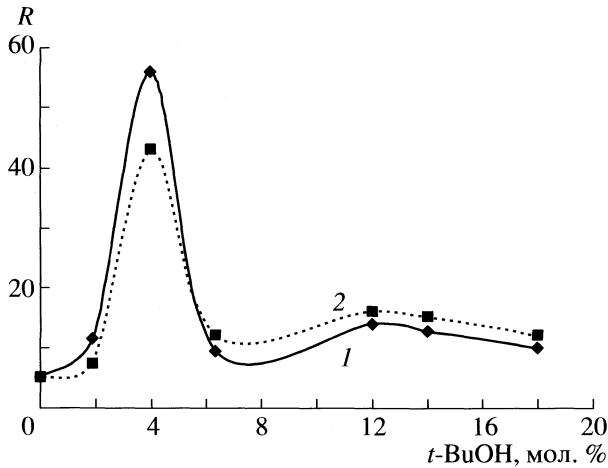


Рис. 3. Относительная интенсивность рассеянного света в системе вода – *трет*-бутанол при 298 (1) и 328 К (2).

кул. В рассматриваемом нами растворе вклад $C_p^1(x)$ особенно четко выделяется, что облегчает интерпретацию экспериментальных данных для этого раствора.

Вычитая указанный вклад из $C_p^{ap, ex}(x)$ при малых x , мы найдем с достаточной точностью кривые $C_p^{ex}(x)$ при трех температурах (кривые I, II, III на рис. 2). Соответствующие этим кривым значения C_p^{ex} при $x = 5$ мол. % приведены во второй колонке таблицы.

СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Оценим множитель, стоящий в (18) перед квадратной скобкой, полагая $t = 300$ К, $g = 1$ кг/м³, $\rho_1 = 3 \times 10^{-9}$ м (такое значение ρ_1 использовалось в [19, 20]). В результате получаем

$$1.25k_B T^2(5 - \arctg 5)/4\pi^2 \rho_1^3 g = 522 \text{ Дж}/(\text{кг К}).$$

При $M = 20$ г этот множитель, умноженный на M , будет равен 10.4 Дж/(моль К). И использованные значения близки к параметрам рассматриваемого

Экспериментальные (I) и рассчитанные (II) значения $C_p - C_{p0}$, Дж/(моль К) *трет*-бутанола в воде при концентрации 5 мол. % и предполагаемых значениях $T - T_6$

$t, ^\circ\text{C}$	I	$T - T_6$	II
55	5	30	6.8
40	7	15	7.4
25	11.5	0.4	11.6

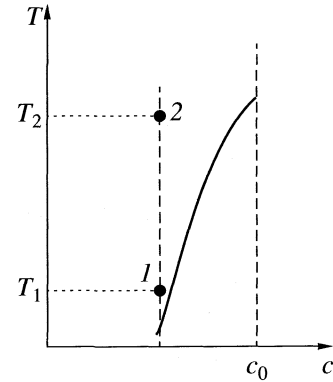


Рис. 4. Изображение условной бинодали и предполагаемых точек, близких к ней; c_0 – концентрация, соответствующая концу бинодали.

раствора. Полученное значение 10.4 Дж/(моль К) будет далее использовано в таблице.

Оценим теперь скорость роста теплоемкости с концентрацией. Она равна

$$\frac{d(C_p - C_{p0})}{dc} = \frac{1.25k_B T^2(5 - \arctg 5)0.125 \times 3d(c - c_c)^2 M}{4\pi^2 \rho_1^3 g [T - T_c + d|c - c_c|^3]^{1.25}} \quad (19)$$

Рассмотрим фиксированное значение концентрации c . Производная (19) будет тем больше, чем ближе рассматриваемая точка (T, c) к бинодали. На рис. 4 жирной линией изображена условная бинодаль. Точка 1 ближе к бинодали, чем точка 2. Поэтому при низких температурах производная (19) будет больше, чем при высоких. Зависимость $C_p - C_{p0}$ от концентрации схематически будет иметь вид, изображенный на рис. 5, что соответствует графикам на рис. 2: линия из точек при более низких температурах проходит выше линии при более высоких температурах.

Если бы мы знали точное положение бинодали (T_6) для рассматриваемого раствора, то смогли бы подсчитать теплоемкость как функцию концентрации при различных температурах. Поскольку точное положение бинодали нам не известно, то покажем, при каких значениях отклонений от бинодали $T - T_6$ можно получить наблюдавшиеся значения $C_p - C_{p0}$ в водном растворе *трет*-бутанола (5 мол. %). В таблице приведены экспериментальные значения $C_p - C_{p0}$ при 55, 40 и 25°C, взятые из рис. 2 (кривые I, II, III). Как следует из таблицы, наблюдавшаяся зависимость теплоемкости $C_p - C_{p0}$ от температуры при выбранных x может быть объяснена формулой (18). Предполагаемые значения $T - T_6$ представляются вполне разумными.

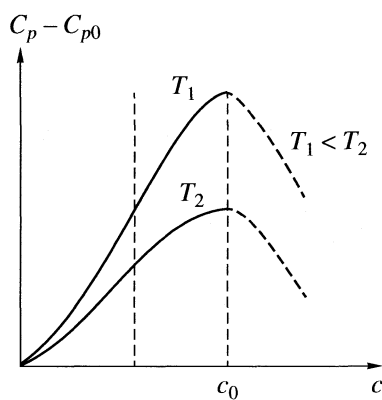


Рис. 5. Рассчитанные зависимости $C_p - C_{p0}$ от концентрации при двух температурах; c_0 – концентрация, соответствующая концу бинодали.

Таким образом, проведенный анализ избыточной теплоемкости водного раствора *трет*-бутанола как функции концентрации при нескольких температурах показал, что большая часть пика теплоемкости при малых концентрациях связана с критическими флуктуациями концентрации вблизи бинодали. Это является результатом микрорасплаивания на сетке водородных связей растворов неэлектролитов с гидрофобными молекулами. Подобные пики избыточной теплоемкости, наблюдающиеся в других растворах низкой концентрации неэлектролита, по всей вероятности, имеют ту же природу.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 06-03-32605 и № 06-02-16196) и гранта ОХНМ-2,4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родникова М.Н., Ланишина Л.В., Чабан И.А. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. С. 148.
2. Ланишина Л.В., Родникова М.Н., Чабан И.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 204.
3. Чабан И.А., Родникова М.Н., Жакова В.В. // Биофизика. 1996. Т. 41. № 2. С. 293.
4. Чабан И.А., Родникова М.Н., Кривохижа С.В. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2183.
5. Каюмова Д.Б., Родникова М.Н. // Краткие сообщения по физике. М.: ФИАН. 2004. № 1. С. 44.
6. Родникова М.Н., Каюмова Д.Б., Доброхотова Ж.В., Хорошилов А.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 11. С. 2107.
7. Viser C., Perron G., Desnoyers J.E. // Canad. J. Chem. 1977. V. 55. P. 856.
8. Анисимов М.А., Есинов В.С., Запрудный В.М. и др. // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. № 5. С. 663.
9. Viser C., Perron G., Desnoyers J.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 58.
10. Roux G., Perron G., Desnoyers J.E. // J. Solut. Chem. 1978. V. 7. P. 639.
11. Privalov P.L. // Adv. Protein Chem. 1979. V. 33. P. 167.
12. Makhatadze G.I., Privalov P.L. // Ibid. 1995. V. 47. P. 307.
13. Franks F., Hatley H.M., Friedman H.L. // Biophys. Chem. 1988. V. 31. P. 307.
14. Widom B., Bhimalapuram P., Koga K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 3085.
15. Ashbaugh H.S., Truskett T.M., Debenedetti P.G. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 7. P. 2907.
16. Gallagher K.R., Sharp K.A. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 9853.
17. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
18. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А. // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. Приложение S. 154.
19. Чабан И.А. // Акуст. журн. 1975. Т. 21. С. 104.
20. Чабан И.А. // Там же. 1975. Т. 21. С. 286.
21. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.
22. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. С. 263.
23. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. С. 320.

УДК 547.326

ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ И ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ ДИЦИКЛОГЕКСИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2008 г. С. В. Липп, Е. Л. Красных, С. В. Леванова

Самарский государственный технический университет

E-mail: kinterm@samgtu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2007 г.

С использованием метода переноса определены давления насыщенных паров при температурах 320–370 К и энтальпии испарения дициклогексидовых эфиров линейных дикарбонновых кислот, включающих от двух до шести углеродных атомов. Получены линейные корреляции, связывающие энтальпии испарения эфиров с числом углеродных атомов в молекуле и с индексами удерживания Ковача.

В комплексе термодинамических характеристик энтальпия испарения занимает особое место, так как позволяет оценивать термодинамические свойства веществ в различных его состояниях, связывать термодинамические свойства с кинетическими константами, сопоставлять энергию связи и изменения энергетических характеристик со структурой вещества.

В этом плане крайне интересны эфиры дикарбонных кислот, поскольку для них практически отсутствуют экспериментальные данные по энтальпиям испарения, несмотря на то что данные соединения широко используются в промышленности как компоненты пластификаторов и синтетических моторных масел. Предварительные исследования показали, что дициклогексидовые эфиры дикарбонных кислот являются эффективными пластификаторами.

Цель данной работы – определение давлений насыщенного пара и энтальпий испарения ряда дициклогексидовых эфиров дикарбонных кислот C_2 – C_6 и анализ методов прогнозирования изученных свойств для подобных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дициклогексидовые эфиры дикарбонных кислот C_2 – C_6 синтезированы этерификацией кислот соответствующим спиртом [1] с последующей очисткой. Чистота полученных эфиров составляла не менее 99.9 мас. % по данным газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Анализ эфиров проводили на хроматографическом программно-аппаратном комплексе Хроматек–Аналитика на базе хроматографа “Кристалл-2000М” со следующими характеристиками: колонка капиллярная 50 м × 0.25 мм с привитой

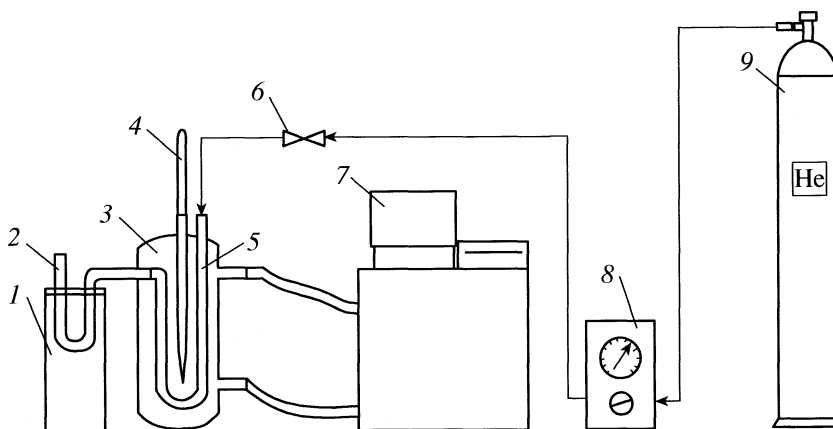


Схема установки для определения энтальпии испарения методом переноса: 1 – сосуд Дьюара со льдом, 2 – ловушка, 3 – рубашка, 4 – термометр, 5 – U-образная трубка с шарообразной насадкой, 6 – клапан, 7 – термостат, 8 – мембранный манометр, 9 – баллон с гелием.

Таблица 1. Значения парциальных давлений и энтальпий испарения дициклогексильных эфиров дикарбоновых кислот (v – расход потока газа-носителя; $\ln(p/p_a) = \frac{A}{R} - \frac{B}{RT} - \frac{C}{R} \ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$)

T, K	$m, мг$	$V_{N_2}, дм^3$	$v, дм^3/ч$	$p, Па$	$(p_{экс} - p_{расч}), Па$	$\Delta_{вар} H_m^{\circ}, кДж/моль$
Дициклогексилосалат ($A = 398.295, B = 128317.925, C = 121.5$)						
332.6	1.101	11.581	8.372	0.92	0.02	87.91
334.6	1.318	11.721	8.372	1.09	0.00	87.67
336.6	1.249	9.027	8.333	1.34	0.02	87.43
344.6	1.235	4.465	8.372	2.70	-0.01	86.46
346.6	1.144	3.628	8.372	3.08	-0.15	86.21
348.6	1.130	2.930	8.372	3.76	-0.07	85.97
350.6	1.214	2.512	8.372	4.72	0.18	85.73
352.6	1.146	2.093	8.372	5.35	-0.02	85.48
354.6	1.286	1.953	8.372	6.42	0.11	85.24
356.6	1.092	1.395	8.372	7.64	0.21	85.00
358.6	1.236	1.395	8.372	8.65	-0.07	84.75
360.6	1.156	1.111	8.333	10.09	-0.11	84.51
Дициклогексилмалонат ($A = 405.513, B = 132471.32, C = 130$)						
323.6	0.859	45.354	8.451	0.17	0.00	90.41
326.6	1.041	42.461	8.353	0.22	-0.01	90.02
328.6	0.980	31.463	8.353	0.29	0.00	89.76
330.6	1.152	28.457	8.411	0.37	0.02	89.50
332.6	1.034	20.747	8.411	0.46	0.03	89.24
335.6	1.616	24.641	8.353	0.60	0.03	88.85
337.6	1.124	15.688	8.257	0.66	-0.03	88.59
341.6	1.186	11.277	8.353	0.96	-0.04	88.07
343.6	1.246	9.633	8.257	1.19	-0.01	87.81
345.6	1.127	7.569	8.257	1.37	-0.06	87.55
351.6	1.762	6.448	8.411	2.51	0.11	86.77
353.6	1.055	3.364	8.411	2.89	0.06	86.51
Дициклогексилсукцинат ($A = 417.912, B = 139133.72, C = 138$)						
337.6	0.888	29.860	8.333	0.25	0.00	91.65
339.6	1.118	30.987	8.451	0.31	0.00	91.37
341.6	1.219	28.170	8.451	0.37	-0.01	91.09
345.6	1.627	26.747	8.491	0.52	-0.02	90.54
347.6	1.082	14.085	8.451	0.66	0.01	90.27
349.6	1.057	11.321	8.491	0.80	0.02	89.99
351.6	1.157	10.331	8.491	0.95	0.03	89.71
357.6	1.088	5.944	8.491	1.56	0.01	88.89
359.6	1.188	5.378	8.491	1.88	0.05	88.61
361.6	0.705	2.830	8.491	2.12	-0.03	88.33
363.9	0.828	2.676	8.451	2.64	0.04	88.02
365.6	1.136	3.240	8.451	3.00	0.03	87.78

Таблица 1. Окончание

T, K	$m, мг$	$V_{N_2}, дм^3$	$v, дм^3/ч$	$p, Па$	$(p_{экс} - p_{расч}), Па$	$\Delta_{\text{вар}} H_m^{\circ}, кДж/моль$
Дициклогексилглутарат ($A = 428.115, B = 144648.334, C = 146$)						
340.6	0.745	43.982	8.431	0.15	0.00	94.93
346.6	0.619	21.640	8.431	0.25	-0.01	94.05
348.6	0.727	19.674	8.372	0.32	0.00	93.76
350.6	0.838	18.418	8.372	0.40	0.02	93.47
352.6	0.808	15.494	8.451	0.45	0.00	93.18
354.6	0.761	12.168	8.392	0.54	0.01	92.88
356.6	0.864	11.691	8.451	0.64	0.00	92.59
358.6	0.798	8.874	8.451	0.78	0.02	92.30
360.6	0.760	7.674	8.372	0.86	-0.04	92.01
362.6	0.734	6.154	8.392	1.04	-0.04	91.72
364.6	0.699	4.895	8.392	1.24	-0.03	91.42
366.6	1.057	6.154	8.392	1.49	-0.01	91.13
368.6	0.749	3.637	8.392	1.79	0.04	90.84
370.6	0.579	2.378	8.392	2.12	0.06	90.55
Дициклогексиладипинат ($A = 446.134, B = 152554.9, C = 155$)						
337.6	0.205	34.267	8.392	0.05	0.00	100.23
345.6	0.256	18.207	8.276	0.12	0.00	98.99
347.6	0.219	13.025	8.314	0.14	0.00	98.68
349.6	0.244	12.055	8.314	0.17	0.00	98.37
351.6	0.266	10.759	8.276	0.20	0.00	98.06
353.6	0.266	9.104	8.276	0.24	0.00	97.75
355.6	0.332	9.104	8.276	0.30	0.01	97.44
357.6	0.281	6.621	8.276	0.35	0.00	97.13
359.6	0.328	6.374	8.314	0.43	0.00	96.82
361.6	0.281	4.573	8.314	0.51	0.00	96.51
363.6	0.246	3.212	7.709	0.64	0.03	96.20
365.6	0.295	3.464	8.314	0.71	-0.01	95.89
367.6	0.220	2.217	8.314	0.82	-0.03	95.58
369.6	0.265	2.313	8.675	0.95	-0.06	95.27

фазой OV-101, в изотермическом режиме; температура испарителя – 623 К; температура детектора – 573 К; газ-носитель – гелий, деление потока 1/40. Энтальпии испарения эфиров определяли с помощью метода переноса [2]. Схема установки представлена на рисунке.

Исследуемый образец смешивали со стеклянной шарообразной насадкой и помещали в термостатированную (с точностью до 0.1 К) U-образную трубку. Температуру измеряли при помощи электронного термометра “ЛТ-300” с погрешностью ± 0.05 К. Стеклянная насадка обеспечивала достаточную поверхность для достижения равновесия между жидкостью и паром. Поток гелия, проходя через U-образную трубку, переносил некоторое количество газообразного эфира, кото-

рое собирали в охлаждаемой ловушке. Скорость и расход потока гелия измеряли с помощью пенного расходомера.

Количество сконденсировавшегося в ловушке эфира определяли ГЖХ методом внутреннего стандарта. В качестве стандарта принимался углеводород $n-C_nH_{2n+2}$, элюирующийся рядом с исследуемым эфиром. Применяя закон парциальных давлений Дальтона к потоку гелия, насыщенного исследуемым веществом, давление насыщенного пара вещества при определенной температуре рассчитывали по уравнению:

$$p = \frac{mRT}{VM}, \quad V = V_{N_2} + V_i, \quad (1)$$

Таблица 2. Значения энтальпий испарения при 298.15 К и индексов удерживания дициклогексильных эфиров дикарбоновых кислот $C_6H_{11}OOC(CH_2)_nCOOC_6H_{11}$

Компонент	<i>n</i>	$\Delta_{\text{вар}}H_{298}^{\circ}$ эксп, кДж/моль	<i>J</i>
Дициклогексилоксалат	0	92.1 ± 0.7	1805 ± 1
Дициклогексилмалонат	1	93.7 ± 1.1	1882 ± 1
Дициклогексилсукцинат	2	98.0 ± 0.8	2007 ± 1
Дициклогексилглутарат	3	101.1 ± 0.8	2084 ± 1
Дициклогексиладипинат	4	106.3 ± 1.5	2210 ± 1

где *m* – масса перенесенного компонента, г; *M* – молекулярная масса компонента, *T* – температура, при которой измерялся расход азота, К; *V_{N₂}* – объем азота, затраченный на перенос *m* исследуемого вещества, л; *V_i* – объем перенесенного вещества, л; *R* – универсальная газовая постоянная, 8.314472 Дж/(моль К).

Зависимость давлений насыщенных паров от температуры определяли по уравнению [2]:

$$R \ln p_i = a + b/T + \Delta_1^g C_p \ln(T/T^0), \quad (2)$$

где *a* и *b* – приведенные параметры, полученные обработкой *p-T*-данных методом наименьших квадратов; $\Delta_1^g C_p$ – разность мольных теплоемкостей газовой и жидкой фаз; *T* – температура исследования; *T⁰* – температура 298.15 К.

Таблица 3. Результаты расчета энтальпий испарения дициклогексильных эфиров дикарбоновых кислот $C_6H_{11}OOC(CH_2)_nCOOC_6H_{11}$ (кДж/моль)

<i>n</i>	$\Delta_{\text{вар}}H_{298}^{\circ}$ эксп	Аддитивные методы									(5)			(6)		
		(1) [8]			(2) [7]			(3) [6]			$\Delta_{\text{вар}}H_{298}^{\circ}$ рас	Δ	%	$\Delta_{\text{вар}}H_{298}^{\circ}$ рас	Δ	%
		$\Delta_{\text{вар}}H_{298}^{\circ}$ рас	Δ	%	$\Delta_{\text{вар}}H_{298}^{\circ}$ рас	Δ	%	$\Delta_{\text{вар}}H_{298}^{\circ}$ рас	Δ	%						
0	92.1 ± 0.7	72.4	-19.7	-21.4	96.2	4.1	4.5	93.9	1.8	1.9						
1	93.7 ± 1.1	89.9	-3.8	-4.1	98.7	5.0	5.3	96.9	3.2	3.4	93.6	-0.1	-0.1	94.2	0.5	0.5
2	98.0 ± 0.8	102.1	4.2	4.4	99.6	1.6	1.8	99.8	1.8	2.1	97.7	-0.2	-0.3	99.1	1.1	1.1
3	101.1 ± 0.8	107.2	6.1	6.1	104.2	3.1	3.1	104.8	3.7	3.7	101.8	0.7	0.7	102.1	0.9	0.9
4	106.3 ± 1.5	112.3	6.0	5.7	108.8	2.5	2.4	109.8	3.5	3.3	105.9	-0.4	-0.4	107.0	0.6	0.6

Зависимость энтальпии испарения от температуры (табл. 1) определяется уравнением:

$$\Delta_{\text{вар}}H_m^{\circ}(T) = -b + \Delta_1^g C_p T. \quad (3)$$

В уравнениях (2) и (3) теплоемкость перехода жидкость–газ $\Delta_1^g C_p$ определяли методом предложенным Дж. Чикосом [3], по уравнению:

$$\Delta_1^g C_p = (C_{p_l} - C_{p_g}) = 10.56 + 0.26 C_{p_l}, \quad (4)$$

где $\Delta_1^g C_p$ – разность теплоемкостей газа и жидкости при 298.15 К, определяемая аддитивно, Дж/(моль К).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 приведены значения энтальпий испарения при 298.15 К ряда дициклогексильных эфиров дикарбоновых кислот, определенные в данной работе, и значения индексов удерживания при 423 К для этих же эфиров, определенных ранее [4]. Погрешность значения $\Delta_{\text{вар}}H_{298}^{\circ}$ оценивалась стандартным отклонением с использованием коэффициента Стьюдента.

Из рассмотрения исключено выпадающее из линейной зависимости значение энтальпии испарения для дициклогексильного эфира щавелевой кислоты. Такая особенность первого члена гомологического ряда эфиров отмечена в литературе [2] и объясняется высоким значением дипольного момента.

Для оценки корректности полученных результатов проведены корреляции полученных значений энтальпии испарения (кДж/моль) с числом углеродных атомов в кислотном остатке и с индексами удерживания [5]. Полученные зависимости описываются линейными уравнениями с коэффициентами

циентом детерминированности R^2 , равным соответственно 0.991 и 0.998

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(298.15 \text{ K}) = 89.54 + 4.10n, \quad (5)$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(298.15 \text{ K}) = 20.79 + 0.039J, \quad (6)$$

где n – число углеродных атомов в кислотном остатке дициклогексильных эфиров, J – значение индексов удерживания для ряда дициклогексильных эфиров, определенное при 150°C.

Проведен анализ ряда аддитивных методов расчета энтальпий испарения, основанных на подходе, предложенном Бенсоном [6–8] совместно с предложенными уравнениями (5) и (6). Мы не рассматривали методы, требующие в качестве исходных данных величины температур кипения соединений (Т_к). Это обусловлено тем, что надежные данные по Т_к обычно получают эбуллиометрически, а это предполагает и возможность определения энтальпий испарения на основе экспериментальных p – T -зависимостей. Результаты расчета энтальпий испарения, относительные и абсолютные погрешности представлены в табл. 3.

Приведенные в табл. 3 результаты показывают, что аддитивные методы, из которых наилучшее описание дает метод 3, уступают по своей точности полученным уравнениям (5) и (6). Вероятно, это связано с ошибкой в определении вклада С = О-группы, которая могла возникнуть в свя-

зи с недостатком или неточностью используемых экспериментальных данных.

Правомочность экстраполяции на эфиры с более длинным линейным кислотным остатком (n) показана в работе [2]. В связи с этим уравнения (5) и (6) рекомендуются для прогнозирования энтальпий испарения с $n > 4$.

Работа выполнена при поддержке гранта Самарской области для студентов, аспирантов и молодых ученых 2007 года (регистрационный номер 126Е2.5Д).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беккер Х., Домике Г. Органикум. М: Мир, 1979. Т. 2. 442 с.
2. Verevkin S.P., Kozlova S.A., Emel'yanenko V.N. et al. // J. Chem. Eng. 2006. V. 51. P. 1896.
3. J. Chickos, W. Acree, Jr. // J. Phys. Chem. Ref. 2003. V. 23. № 2. P. 519.
4. Lunn C.B., Красных Е.Л., Леванова С.В. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 4. С. 383.
5. Verevkin S.P., Krasnykh E.L., Vasil'tsova T.V., Heintz A. // J. Chem. Eng. 2003. V. 48. P. 591.
6. Ducros M., Gruson J.F., Sannier H. // Thermochim. Acta. 1980. V. 36. P. 39.
7. Cohen N. // J. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 6. P. 1411.
8. Domalski E.S., Hearing E.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 22. № 4. P. 816.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 544.32:547.749

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ
МОНО- И БИЯДЕРНЫХ БИЛАДИЕНОВЫХ ХЕЛАТОВ Ni(II), Cu(II),
Zn(II), Cd(II) И Hg(II) В ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРАХ**

© 2008 г. С. П. Макарова*, Е. В. Румянцев*, Е. В. Антина**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

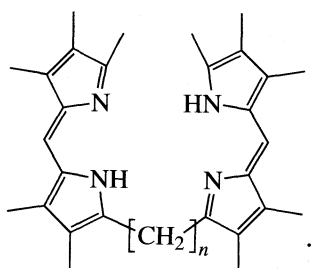
**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: evr@isuct.ru

Поступила в редакцию 20.12.2007 г.

Обсуждены результаты спектрального и калориметрического исследования реакций комплексообразования алкилзамещенного биладиена-*a,c* с ацетатами Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Hg(II) в ДМФА. Показано, что устойчивость моноядерных биладиеновых хелатов определяется стерическими эффектами при формировании координационного полиэдра с тетрадентатным лигандом. Произведена термодинамическая оценка дифференциального полихелатного эффекта, возникающего при замене бидентатного дипирролилметенового лиганда на тетрадентатный анион биладиена в моноядерных комплексах цинка(II), на основании которой сделан вывод, что наибольший вклад в полихелатный эффект вносит энтальпийная составляющая энергии Гиббса.

В последнее время значительное внимание сосредоточено на исследовании координационных взаимодействий с участием линейных ди- и тетрапирролов и ионов *d*-металлов [1–3]. Последние выполняют роль специфических матриц при формировании макроциклического комплекса в темплатном синтезе порфиринов и корролов [4, 5]. Среди линейных тетрапирролов наиболее интересными соединениями оказались производные биладиена-*a,c*, которые можно рассматривать как простейшие гомологи нового класса хелатных лигандов бис(дипирролилметенов), построенных из двух дипирролилметеновых фрагментов, соединенных алкильным спейсером [6–8]:

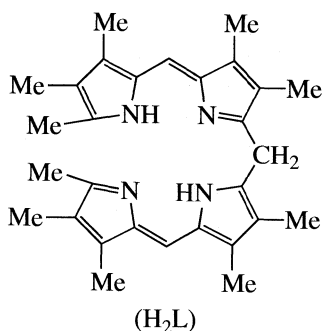


В отличие от дипирролилметенов, для линейных тетрапирролов известны различные по структуре металлокомплексы [1], условия образования и устойчивость которых зависят от преобладания в растворе той или иной предпочтительной конформации тетрапиррола. Наиболее благоприятные условия для координации двухзарядным ионом металла четырех донорных ато-

мов азота лиганда создаются в тех случаях, когда смещение дипиррольных фрагментов относительно метиленового мостика невелико (конформация “helical”) [9]. В этом случае ионы *d*-металлов образуют моноядерные хеликаты состава [ML], в то время как координация с лигандом в конформациях “ridge tile” и “perpendicular” сопровождается образованием биядерных гомолигандных комплексов [10, 11]. Последние имеют структуру “двойной спирали”, в составе которой два иона металла координируют два хромофорных аниона. По результатам серии работ [10–14] показано, что биядерные комплексы могут содержать также разные по природе лиганды; в таких комплексах состава [M₂LX₂] два иона металла координируют один хромофорный анион, два ацидолиганда и молекулы растворителя.

Очевидно, что причины формирования различных типов металлокомплексов биладиена-*a,c* обусловлены целым рядом факторов (электронная структура металла-комплексообразователя, хелатный эффект, размер хелатного цикла, пространственные искажения, резонансная стабилизация хелатных колец, сольватация и др.), проявление которых отражается в термодинамических характеристиках процессов координационных взаимодействий. В настоящей работе продолжено изучение термодинамики комплексообразования

1,2,3,7,8,12,13,17,18,19-декаметилбиладиена-*a,c* с (<0.02%) контролировали амперометрическим титрованием по Фишеру.



С использованием калориметрии титрования определены энтальпии образования соответствующих металлокомплексов, что позволило, с привлечением результатов предыдущих работ [10–14], рассчитать полный набор термодинамических характеристик процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дигидробромид 1,2,3,7,8,12,13,17,18,19-декаметилбиладиена-*a,c* получен по методике, приведенной в [15]. Для получения свободного лиганда 0.2 г дигидробромид растворяли в 30 мл хлористого метилена и встряхивали в делительной воронке в течение 1 мин с равным количеством 10%-ного водного раствора аммиака. Органический слой отделяли, отмывали аммиак водой, раствор упаривали, свободный лиганд осаждали метанолом. ЭСП, λ_{\max} , нм: 438 (в ДМФА), 440 (в CHCl_3).

Ацетаты металлов квалификации “х. ч.” перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты, а затем обезвоживали термогравиметрически [16]. ДМФА квалификации “ос. ч.” дополнительно очищали и обезвоживали согласно стандартным методикам [17]; содержание остаточной воды

Калориметрические измерения выполнены при 298.15 ± 0.05 К на прецизионном микрокалориметре с изотермической оболочкой переменной температуры, конструкция и технические характеристики которого описаны в [18]. Методика проведения эксперимента заключалась в следующем. В растворе ацетата металла с постоянной для серии опытов концентрацией растворяли навеску кристаллического лиганда и регистрировали с помощью стандартной электронной системы тепловой эффект растворения Q_1 . В серии опытов соотношение концентраций лиганда и соли (c_1/c_M) изменяли в диапазоне 0.1–3.

Тепловые эффекты растворения взятой навески лиганда в чистом растворителе (Q_2) рассчитывали с использованием известного значения энтальпии растворения $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ [19]. Тепловой эффект реакции комплексообразования (ΔQ) определяли как разность: $Q = Q_1 - Q_2$. Равновесную концентрацию металлокомплекса рассчитывали из ЭСП раствора с использованием известных данных по молярным коэффициентам погашения [12–14]. Регистрацию ЭСП проводили сразу по окончании калориметрического эксперимента; критерием установления равновесия и полноты протекания реакции комплексообразования являлось отсутствие изменений в спектре раствора во времени.

Для каждой равновесной концентрации металлокомплекса по соответствующей величине ΔQ рассчитывали изменение энтальпии H_i . Стандартное изменение энтальпии при комплексообразовании ΔH° определяли как средневзвешенное значение для ряда ΔH_i , полученных в условиях полного установления равновесия (“кривая насыщения”). По положению точек перегиба на кривых калориметрического титрования ($\Delta Q - c_1/c_M$) определяли стехиометрический состав образующегося металлокомплекса.

Термодинамические характеристики комплексообразования 1,2,3,7,8,12,13,17,18,19-декаметилбиладиена-*a,c* с ацетатами Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II) и Hg(II) в ДМФА при 298.15 К

Комплекс	$\lg K^\circ$	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль К)	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль
[ZnL]	10.21 ± 0.37	62.9 ± 1.1	-15.6 ± 3.3	58.3 ± 2.1
[CuL]	5.83 ± 0.35	59.7 ± 0.4	-89.2 ± 5.4	33.3 ± 2.0
[NiL]	4.34 ± 0.33	33.2 ± 0.3	-28.2 ± 5.3	24.8 ± 1.9
[Cd ₂ L(AcO) ₂]	14.04 ± 0.51	15.4 ± 0.4	217.1 ± 8.5	80.1 ± 2.9
[Hg ₂ L(AcO) ₂]	19.64 ± 0.13	33.7 ± 1.4	263.0 ± 2.3	112.1 ± 0.7

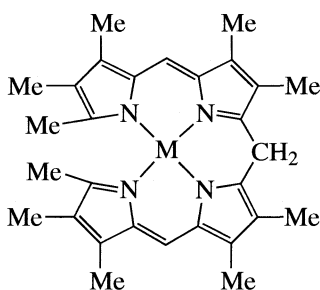
Определение остальных термодинамических характеристик реакций комплексообразования (ΔG° , ΔS°) осуществляли по известным соотношениям:

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

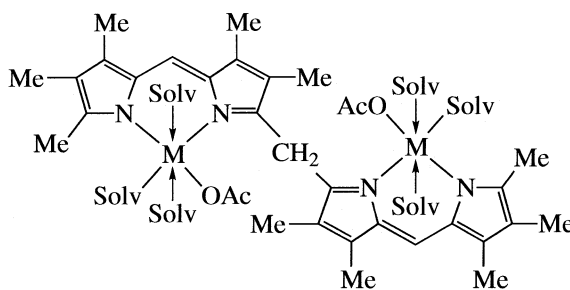
Электронные спектры поглощения в диапазоне длин волн 350–750 нм регистрировали на спектрофотометрах Spexord M-40 и СФ-103.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами из спектральных данных с использованием метода молярных отношений определены стехиометрия и термодинамические константы (K°) исследуемых реакций комплексообразования [12–14]; полученные результаты свидетельствуют, что в зависимости от природы катиона – комплексообразователя в ДМФА возможно образование моноядерного [ML] (1:1, M = Ni, Cu, Zn) и биядерного гетеролигандного [M₂L(AcO)₂] (2:1, M = Cd, Hg) комплексов, имеющих следующее строение:

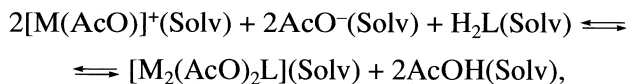
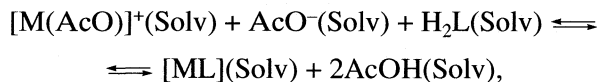


[ML](M = Ni, Cu)



[M₂L(AcO)₂] (M = Co, Cd, Hg)

С учетом данных [20, 21] об особенностях сольволитической диссоциации ацетатов *d*-металлов в электронодонорных растворителях, уравнения соответствующих координационных равновесий имеют вид:



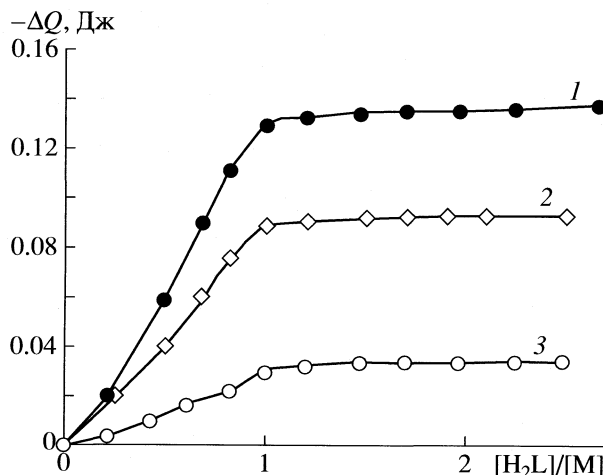
где [M(AcO)]⁺ и AcO⁻ – продукты сольволитической диссоциации соли, H₂L – лиганд, [ML] и [M₂(AcO)₂L] – моноядерный и биядерный комплексы соответственно.

Кривые калориметрического титрования для данных процессов, построенные в координатах $\Delta Q - c_1/c_M$, представлены на рисунке. Для реакций комплексообразования Ni(II), Cu(II) и Zn(II) соответствующие кривые имеют точку перегиба при $c_1/c_M = 1.0$, выше которого величина ΔQ практически не зависит от мольного соотношения реагентов (“кривая насыщения”). В случае Cd(II) и Hg(II) точка перегиба наблюдается при $c_1/c_M = 0.5$.

Анализ данных, представленных в таблице, позволяет отнести все изученные хелаты к достаточно стабильным соединениям, образование которых регулируется исключительно термодинамической вероятностью образования донорно-акцепторных связей M–L. Действительно, в отличие от

порфириновых лигандов, формирование биладиеновых хелатов в растворе протекает практически мгновенно.

Влияние природы катиона соли существенно отражается как на составе металлохелатов биладиена-*a,c*, так и на характеристиках их термодинамической устойчивости. Понижение способности ионов металлов к образованию моноядерных хелатов коррелирует с увеличением ионных радиусов в ряду Ni²⁺ < Cu²⁺ < Zn²⁺ < Cd²⁺ < Hg²⁺ (0.078,



Кривые калориметрического титрования для систем в ДМФА: 1 – Cu(AcO)₂–H₂L, 2 – Zn(AcO)₂–H₂L, 3 – Ni(AcO)₂–H₂L.

0.082, 0.083, 0.103 и 0.112 нм соответственно [22]). Таким образом, увеличение размеров иона комплексообразователя, по-видимому, создает стерические затруднения для эффективного “замыкания” тетрапиррольной молекулы вокруг иона.

При рассмотрении термодинамических характеристик исследуемых процессов комплексообразования, в первую очередь, следует отметить факт симбатного увеличения термодинамической устойчивости и экзотермичности реакций образования моноядерных хелатов [ML] (1:1, M = Ni, Cu, Zn) с ростом ионного радиуса металла:

$$\lg K^\circ = 0.945r_i - 69.75 \quad (R^2 = 0.671),$$

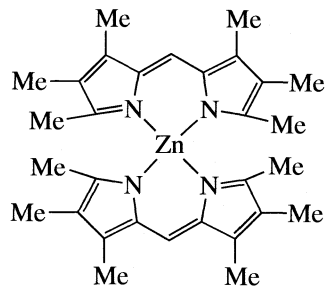
$$-\Delta H^\circ = 6.154r_i - 446.5 \quad (R^2 = 0.99).$$

Отметим, что данное явление нетипично для комплексов с простейшими моно- и бидентатными лигандами [23]. Таким образом, основное влияние на устойчивость моноядерных биладиеновых хелатов оказывает не природа иона металла, а стерические эффекты, возникающие при формировании координационного полиэдра с тетрадентатным лигандом. Подтверждением данному предположению могут служить отрицательные изменения энтропии в процессе хелатообразования (таблица), связанные с изменением особенностей сольватации и внутреннего вращения свободного лиганда и его аниона в составе металлокомплекса.

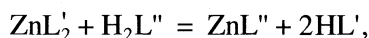
Особый интерес представляют значительные различия в термодинамической устойчивости [CuL] в сравнении с [ZnL] и [NiL], а также с аналогичными моноядерными дипирролилметенатными комплексами. Так, если термодинамическая устойчивость для дипирролилметенатов Cu(II) приблизительно на 4–5 порядков выше, чем для соответствующих хелатов Ni(II) и Zn(II), то в соответствии с имеющимися данными [6–8] образование устойчивых комплексов с Cu(II) не характерно для большинства производных биладиена-*a,c*. Данный факт связан со структурно-стерическими ограничениями подвижности дипирролилметеновых фрагментов лиганда, связанных посредством (–CH₂–)–мостика, что препятствует формированию искаженного октаэдрического координационного узла, необходимого для образования устойчивых комплексов с Cu(II) (проявление эффекта Яна–Теллера [24]). В связи с этим, биладиены наиболее склонны к образованию комплексов с Zn(II), для которых не требуется сильного искажения октаэдрической конфигурации координационного узла.

Сравнительный анализ термодинамических характеристик образования комплексов биладиена-*a,c* с аналогичными дипирролилметенатами металлов позволяет провести строгую оценку вкладов энтальпийной и энтропийной составляющей полихелатного эффекта [25]. Для расчета разности изменений свободной энергии ($\Delta\Delta G^\circ$), а также

вкладов энтальпийной ($\Delta\Delta H^\circ$) и энтропийной ($\Delta\Delta S^\circ$) составляющих дифференциального полихелатного эффекта использованы данные для реакции образования дипирролилметената цинка(II) в идентичных условиях среды [26]. Дипирролилметенат цинка(II) имеет следующее строение:



Изменение энергии Гиббса реакции замещения бидентатных лигандов на тетрадентатный



(здесь HL' и H₂L'' – лиганды дипирролилметена и биладиена-*a,c* соответственно) составляет –21.86 кДж/моль, $\Delta\Delta H^\circ = -41.42$ кДж/моль, $\Delta\Delta S^\circ = -19.54$ кДж/моль.

Таким образом, образование третьего хелатного цикла определяется энтальпийной составляющей энергии Гиббса. Это, предположительно, может быть связано с уменьшением энергии напряжения хелатных циклов в составе биладиенового хелата. К сожалению, отсутствие данных по термодинамическим характеристикам образования других дипирролилметенатов металлов не позволяет на данном этапе оценить влияние природы атома-комплексообразователя на величину полихелатного эффекта.

В работе [26] представлены результаты по термодинамической устойчивости комплекса [CdL(АсО)] (L[–] – анион 1,2,3,7,8,9-гексаметилдипирролилметена) в ДМФА, который можно рассматривать как структурную единицу комплекса [Cd₂L(АсО)₂], изученного в настоящей работе. Интересно отметить, что изменение энергии Гиббса при образовании комплекса Cd(II) с дипирролилметеном составляет –41.04 кДж/моль, что примерно в два раза меньше, чем аналогичная величина для гетеролигандного комплекса с биладиеном (см. таблицу).

Наиболее энтропийно выгодными являются процессы образования биядерных гетеролигандных комплексов [M₂L(АсО)₂] (M = Cd, Hg), что, очевидно, обусловлено высвобождением большего числа молекул ДМФА из координационных сфер двух сольватокатионов при координации тетрапиррольного лиганда и, в итоге, определяет высокую термодинамическую устойчивость данных хелатов (таблица). Следует отметить, что константа устойчивости комплекса ртути более чем на 5 порядков выше таковой для комплекса

кадия, чему способствуют как энтальпийный, так и энтропийный факторы. Это согласуется с известной закономерностью для хелатов различных бидентатных O- и N-донорных лигандов: увеличение размеров $(n-1)d$ -орбиталей иона металла приводит к упрочнению комплексов за счет роста вклада ковалентной составляющей координационных связей M-L [27].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96341).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Falk H.* The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments. N.-Y.: Wien, 1989. 567 p.
2. *Halper S., Malachowski M., Delaney H., Cohen S.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 4. P. 1242.
3. *Thompson A., Dolphin D.* // J. Org. Chem. 2000. V. 65. № 23. P. 7870.
4. *Березин Б.Д.* Координационные свойства порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
5. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Т. 8. Азотсодержащие гетероциклы / Под ред. П.Г. Сэмса / Пер. с англ. Под ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1985. 752 с.
6. *Thompson A., Dolphin D.* // Org. Lett. 2000. V. 2. № 9. P. 1315.
7. *Wood T., Ross A., Dalgleish D. et al.* // J. Org. Chem. 2005. V. 70. № 24. P. 9967.
8. *Wood T., Dalgleish N.D., Power E., Thompson A.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 16. P. 5740.
9. *Tu B., Ghosh B., Lighter D.* // J. Org. Chem. 2003. V. 68. № 23. P. 8950.
10. *Антина Е.В., Березин М.Б., Гусева Г.Б. и др.* // Сб. научных тр. "Химия растворов и технология жидкофазных материалов. Достижения и перспективы". Иваново: ИХР РАН, 2006. С. 105.
11. *Антина Е.В., Захарова С.П., Румянцев Е.В.* // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. Вып. 7. С. 1205.
12. *Захарова С.П., Румянцев Е.В., Антина Е.В. и др.* // Координац. химия. 2005. Т. 31. № 5. С. 353.
13. *Захарова С.П., Румянцев Е.В., Антина Е.В.* // Там же. 2005. Т. 31. № 12. С. 895.
14. *Антина Е.В., Захарова С.П., Румянцев Е.В.* // Там же. 2006. Т. 32. № 7. С. 547.
15. *Гусева Г.Б., Антина Е.В., Березин М.Б. и др.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. В. 1. С. 135.
16. *Уэндлант У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
17. *Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж. и др.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. И.: Изд-во иностр. лит., 1958. 505 с.
18. *Вьюгин А.И.* Термодинамика сольватации порфиринов и их комплексов. Автореф. дис... д-ра хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1991. 375 с.
19. *Румянцев Е.В., Захарова С.П., Гусева Г.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 12. С. 2188.
20. *Голубчиков О.А., Березин Б.Д.* // Там же. 1986. Т. 60. № 9. С. 2113.
21. *Голубчиков О.А.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1985. 48 с.
22. Химия координационных соединений / Под ред. Н.А. Костроминой. М.: Высш. школа, 1990. 432 с.
23. Комплексоны и комплексонаты металлов / Под ред. Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попова. М.: Химия, 1988. 544 с.
24. Физические методы исследования неорганических веществ / Под ред. А.Б. Никольского. М.: Изд. центр "Академия", 2006. 448 с.
25. *Березин Б.Д., Березин Д.Б., Березин М.Б.* // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. В. 3. С. 105.
26. *Гусева Г.Б., Антина Е.В., Дудина Н.А., Вьюгин А.И.* // Тез. докл. Всерос. научн. конф. "Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги". 2-5 апреля 2007 г. Сыктывкар, 2007. С. 47.
27. *Кумок В.Н.* Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворах. Томск: Изд-во ТГУ, 1977. 230 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013-16-14+544.344.3]

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ НИТРАТ ЦЕЗИЯ–ВОДА–ДИЭТИЛАМИН

© 2008 г. К. К. Ильин, В. Ф. Курский, Д. Г. Черкасов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 30.01.2008 г.

Визуально-политермическим методом в интервале 60–150°C исследованы фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия–вода–диэтиламин, где пограничная двойная жидкостная система характеризуется расслаиванием с нижней критической температурой растворения (НКТР). Установлено, что введение в систему вода–диэтиламин нитрата цезия приводит к понижению ее НКТР от 146.1 до 69.3°C и уменьшению взаимной растворимости компонентов. Рассчитаны коэффициенты распределения диэтиламина между водной и органической фазами монотектического равновесия при различных температурах. Показано, что эффект высаливания диэтиламина из водных растворов нитратом цезия усиливается с повышением температуры. Сделан вывод, что построенные изотермы фазовых состояний системы подтвердили обобщенную схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с высаливанием. Сравнены результаты высаливающего действия нитратов цезия и калия на двойную систему вода–диэтиламин.

Настоящая работа продолжает исследования [1] влияния природы соли и температуры на равновесие жидкость–жидкость в тройных системах соль–бинарный растворитель, где пограничная двойная жидкостная система характеризуется расслаиванием с нижней критической температурой растворения (НКТР). В работе [1] в интервале 40–150°C изучено фазовое поведение тройной системы нитрат калия–вода–диэтиламин, в которой составляющая система вода–диэтиламин имеет НКТР. Установлено, что введение в эту двойную систему нитрата калия приводит к понижению ее НКТР и уменьшению взаимной растворимости, т.е. соль обладает высаливающим действием. Выявлены закономерности изменения топологической структуры диаграммы растворимости изученной тройной системы с температурой, подтвердившие разработанную нами обобщенную схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с высаливанием [2].

Данная работа посвящена политермическому исследованию фазовых равновесий и критических явлений в ранее не изучавшейся тройной системе нитрат цезия–вода–диэтиламин. Цель работы – выявить влияние соли, обладающей большим по сравнению с нитратом калия размером катиона, на критические параметры системы вода–диэтиламин и подтвердить указанную схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы $\text{CsNO}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ изучали визуально-политермическим методом [3] в стеклянных ампулах при давлении паров в интервале температур 60–150°C. Составы растворов, отвечающие критическим точкам растворимости, определяли методом отношения объемов жидких фаз [4]. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 с погрешностью $\pm 0.1\text{K}$ и измеряли с той же самой погрешностью калиброванными децимальными ртутными термометрами. Методики эксперимента и подготовки к работе нитрата цезия квалификации “х. ч.” и воды подробно изложены в [5], а методика осушки и очистки диэтиламина – в [1].

Равновесную твердую фазу идентифицировали методами термического (дериватограф Paulik–Paulik–Erdey OD-102) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-2) анализов. При всех температурах твердая фаза насыщенных растворов и монотектического состояния отвечала по составу CsNO_3 . Методика обработки результатов политермического исследования и построения изотермических фазовых диаграмм тройной системы описана в [5]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была $\pm 0.5\text{--}1.0\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В состав изучаемой тройной системы CsNO₃–H₂O–(C₂H₅)₂NH входят три двойные системы. В системе H₂O–(C₂H₅)₂NH осуществляется расслаивание с НКТР, равной 146.1°C [1]. Диаграмма растворимости системы CsNO₃–H₂O характеризуется эвтектическим равновесием при –1.5°C, твердыми фазами которого являются лед и нитрат цезия [6]. Эта соль хорошо растворима в воде и имеет положительный температурный коэффициент растворимости [7]. Поскольку интервал исследования растворимости нитрата цезия в воде был ограничен температурой 106.2°C [7], то мы определили растворимость соли (мас. %) при более высоких температурах визуальном-политермическим методом в интервале 106.2–153.1°C:

<i>t</i> , °C	106.2	115.9	134.0	149.0	153.1
CsNO ₃	68.80	71.96	76.90	80.59	81.61

Количественных данных по растворимости CsNO₃ в диэтиламин не обнаружено. Проведенное нами исследование показало, что нитрат цезия практически не растворим в этом растворителе.

В тройной системе CsNO₃–H₂O–(C₂H₅)₂NH политермически изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по 11 сечениям концентрационного треугольника. Смеси компонентов сечений I–VI характеризовались переменным содержанием CsNO₃ и постоянным соотношением масс диэтиламина и воды: 8 : 92 (I), 20 : 80 (II), 35 : 65 (III), 45 : 55 (IV), 60 : 40 (V), 77 : 23 (VI). Смеси компонентов по сечениям VII–XI характеризовались переменным содержанием диэтиламина и постоянным соотношением масс соли и воды: 15 : 85 (VII), 22 : 78 (VIII), 43 : 57 (IX), 65 : 35 (X), 81 : 19 (XI). Для всех сечений построены политермы фазовых состояний системы (рисунки не приводятся).

Изучение смесей компонентов сечения X показало, что при 69.3°C в системе осуществляется трехфазное неинвариантное равновесие двух идентичных жидких фаз в критическом состоянии с кристаллами соли. На диаграмме растворимости тройной системы этому неинвариантному равновесию отвечает нода, получившая название критической ноды монотектического состояния [2]. Температура образования критической ноды монотектики и является температурой начала расслаивания в системе.

Найдена зависимость состава раствора, соответствующего критической точке растворимости области расслоения, от температуры в интервале 69.3–146.1°C. С этой целью исследовали смеси компонентов двух дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс диэтиламина и воды. На рис. 1 представлены зависимости

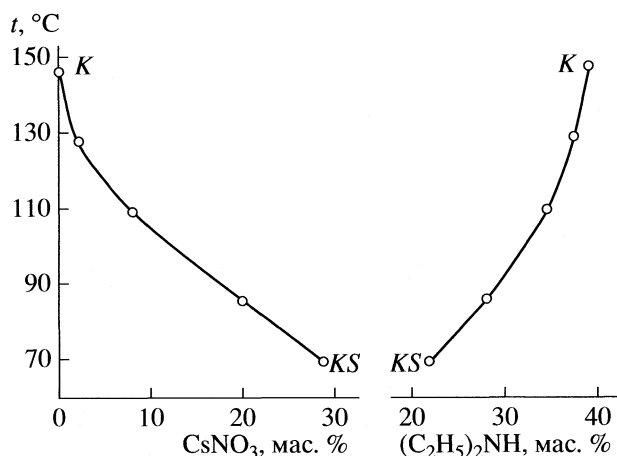


Рис. 1. Зависимости содержания нитрата цезия и диэтиламина в критических растворах от температуры в системе нитрат цезия–вода–диэтиламин.

содержания нитрата цезия и диэтиламина в критических растворах от температуры. Критические кривые начинаются при 146.1°C в точке K, отвечающей составу критического раствора двойной системы H₂O–(C₂H₅)₂NH, и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектического состояния (69.3°C) в критической конечной точке, соответствующей составу жидкой фазы критической ноды KS (S – твердая фаза, отвечающая нитрату цезия). С повышением температуры содержание CsNO₃ в критическом растворе уменьшается и при 146.1°C равно нулю, а содержание диэтиламина увеличивается.

Нитраты щелочных металлов в водно-органических смесях подвергаются гомоселективной сольватации, т.е. катион и анион соли преимущественно гидратируются [8, 9]. Из рис. 1 видно, что введение нитрата цезия в смесь критического состава двойной системы вода–диэтиламин приводит к существенному понижению ее НКТР – от 146.1 до 69.3°C. Нитрат калия понижает НКТР этой двойной системы еще больше – до 48.1°C [1]. Очевидно, меньшее понижение НКТР нитратом цезия обусловлено большей величиной кристаллографического радиуса катиона [10] и, следовательно, меньшей степенью его гидратации. Таким образом, соли, подвергающиеся в бинарном растворителе гомоселективной сольватации, обладают высаливающим действием и понижают НКТР двойных систем.

Политермы фазовых состояний системы и критические кривые (рис. 1) использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рис. 2 изображены изотермы фазовых состояний, позволившие выяснить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением тем-

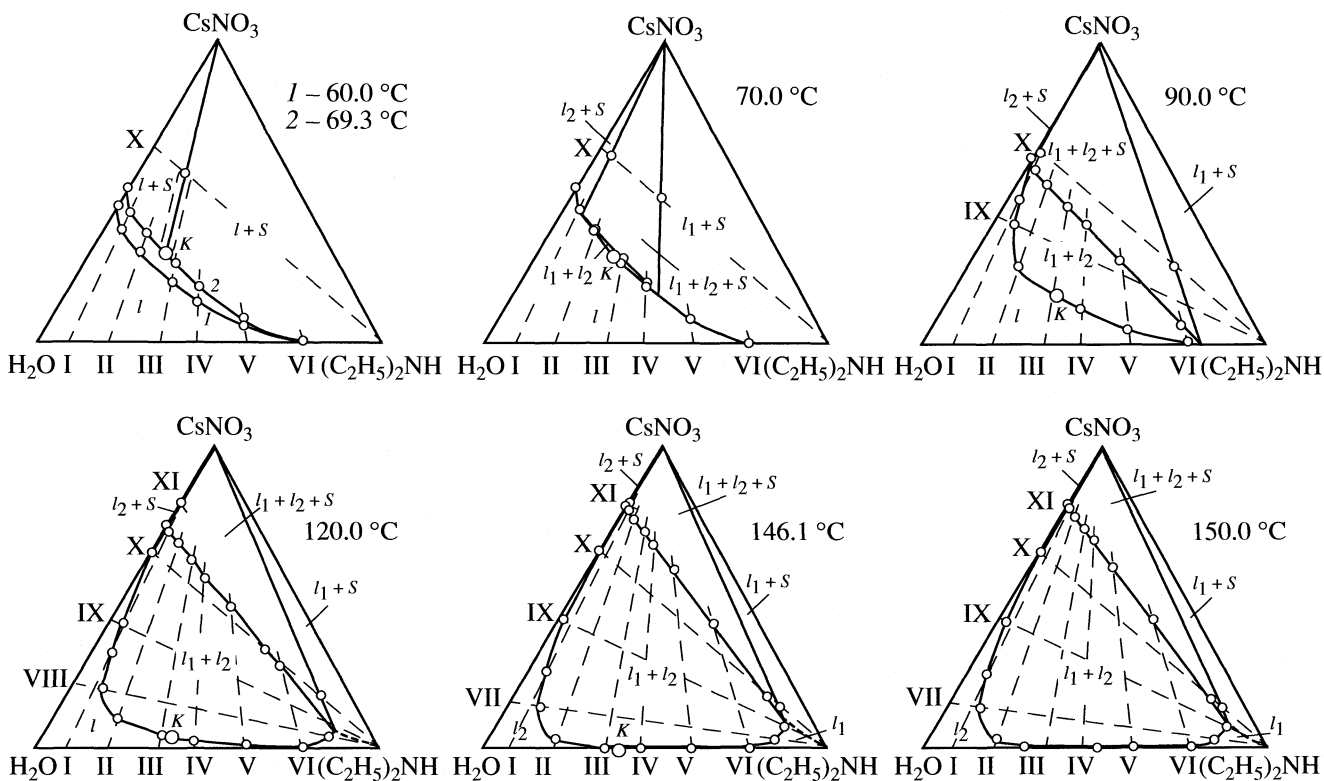


Рис. 2. Изотермы фазовых состояний (мас. %) системы нитрат цезия–вода–диэтиламин при различных температурах.

пературы. Результаты определения растворимости компонентов приведены в табл. 1.

В интервале 60.0–69.3°C фазовая диаграмма системы (рис. 2) характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния (l) и насыщенных растворов ($l + S$). При 69.3°C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния. В критической конечной точке K две жидкие фазы l_1 (органическая) и l_2 (водная) идентичны по составу и свойствам. Состав критической жидкой фазы K определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 69.3°C.

С повышением температуры происходит распад критического раствора и критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник. Например, на изотерме при 70.0°C (рис. 2) существует треугольник монотектического равновесия $l_1 + l_2 + S$ с примыкающими к нему полями насыщенных растворов $l_1 + S$ и $l_2 + S$ и небольшим полем расслоения $l_1 + l_2$ с критической точкой K . Такой набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей пограничной двойной гомогенной системы, осуществляется в интервале 69.3–146.1°C (изотермы при 90.0 и 120.0°C). Но с повышением температуры размер поля монотектического состояния сначала увеличивается, затем уменьшается, а

размеры полей насыщенных растворов уменьшаются. Размер поля расслоения с повышением температуры увеличивается; при этом оно приближается к стороне концентрационного треугольника $H_2O-(C_2H_5)_2NH$ и при 146.1°C касается своей критической точки K этой стороны в точке, отвечающей критическому составу двойной системы вода–диэтиламин (рис. 2). При температурах выше 146.1°C диаграмма растворимости тройной системы характеризуется высаливанием двойной гетерогенной системы $H_2O-(C_2H_5)_2NH$ (изотерма при 150.0°C).

Коэффициенты распределения K_p диэтиламина, рассчитанные как отношение концентраций диэтиламина в органической и водной фазах монотектического равновесия при различных температурах, приведены в табл. 2. Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры свидетельствует об усилении эффекта высаливания диэтиламина из водных растворов нитратом цезия. Очевидно, это связано с разрушением гидратов диэтиламина [11] и значительным увеличением концентрации $CsNO_3$ в водной фазе. Увеличение коэффициента распределения диэтиламина с возрастанием температуры отмечалось и в системе с нитратом калия [1]. Сравнение коэффициентов распределения диэтиламина между жидкими фазами монотектического состояния при одинаковых температурах (70.0, 90.0,

Таблица 1. Растворимость компонентов тройной системы нитрат цезия–вода–диэтиламин (состав насыщенного раствора, мас. %)

CsNO ₃	H ₂ O	(C ₂ H ₅) ₂ NH	CsNO ₃	H ₂ O	(C ₂ H ₅) ₂ NH	CsNO ₃	H ₂ O	(C ₂ H ₅) ₂ NH	CsNO ₃	H ₂ O	(C ₂ H ₅) ₂ NH
60.0°C						120.0°C					
45.6	54.4	0.0	14.2	47.2	38.6	73.1	26.9	0.0	4.2*	59.3*	36.5*
37.5	57.5	5.0	6.7	37.3	56.0	64.5	34.8	0.7	4.8	61.9	33.3
30.3	55.8	13.9	0.8	22.8	76.4	41.3	54.8	3.9	3.2	53.2	43.6
21.1	51.3	27.6				33.1	61.6	5.3	1.4	39.4	59.2
69.3°C						146.1°C					
51.2	48.8	0.0	27.4	47.2	25.4	20.0	71.5	8.5	0.4	22.9	76.7
43.5	52.0	4.5	19.2	44.4	36.4	10.5	71.6	17.9	4.1	13.8	82.1
36.6	50.7	12.7	8.9	36.4	54.7	146.1°C					
28.8*	49.4*	21.8*	1.1	22.7	76.2	79.8	20.2	0.0	0.00*	60.70*	39.30*
70.0°C						64.6	34.8	0.6	0.1	55.0	44.9
51.7	48.3	0.0	27.5	47.1	25.4	41.8	55.6	2.6	0.1	40.0	59.9
44.8	50.8	4.4	19.6	44.2	36.2	25.0	69.0	6.0	0.1	23.0	76.9
37.4	50.1	12.5	8.9	36.4	54.7	13.7	77.0	9.3	2.7	14.8	82.5
28.4*	49.4*	22.2*	1.1	22.7	76.2	3.0	77.6	19.4	7.4	9.5	83.1
90.0°C						150.0°C					
62.0	38.0	0.0	17.7	53.5	28.8	80.8	19.2	0.0	0.0	71.4	28.6
48.2	47.7	4.1	12.4	48.2	39.4	64.7	34.9	0.4	0.0	50.0	50.0
40.1	53.5	6.4	5.5	37.8	56.7	41.9	55.6	2.5	0.1	40.0	59.9
26.2	59.0	14.8	1.1	22.7	76.2	24.2	69.7	6.1	0.1	23.0	76.9
18.7*	52.3*	29.0*				13.7	77.2	9.1	2.7	14.6	82.7
						2.3	78.2	19.5	6.8	9.3	83.9

* Критическая точка растворимости.

Таблица 2. Составы жидких фаз монотектического состояния, находящихся в равновесии с твердым CsNO₃ (мас. %), и коэффициенты распределения *K_p* диэтиламина в тройной системе нитрат цезия–вода–диэтиламин

<i>t</i> , °C	CsNO ₃	H ₂ O	(C ₂ H ₅) ₂ NH	CsNO ₃	H ₂ O	(C ₂ H ₅) ₂ NH	<i>K_p</i>
	водная фаза			органическая фаза			
69.3	28.8	49.4	21.8	28.8	49.4	21.8	1.0
70.0	42.5	50.9	6.6	16.4	41.9	41.7	6.3
90.0	59.5	39.4	1.1	5.5	19.1	75.4	68.5
120.0	72.2	27.2	0.6	5.7	11.4	82.9	138.2
146.1	79.2	20.3	0.5	9.3	7.7	83.0	166.0
150.0	79.8	19.7	0.5	8.7	7.8	83.5	167.0

120.0, 146.1 и 150.0°C) в тройных системах нитрат калия–вода–диэтиламин [1] и нитрат цезия–вода–диэтиламин (табл. 2) показало, что значения *K_p* в первой системе намного больше, чем во второй. По-видимому, это обусловлено большим высаливающим действием нитрата калия вследствие меньшего значения кристаллографического радиуса катиона [10].

Сравнительный анализ результатов политектермического исследования фазовых равновесий и критических явлений в системах нитрат щелочного металла (калий, цезий)–вода–диэтиламин выявил аналогию в топологической трансформации их диаграмм растворимости с изменением температуры и полностью подтвердил обобщенную схему топологической трансформации фазовых

диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с высаливанием [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин К.К., Курский В.Ф., Черкасов Д.Г. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 421.
2. Ильин К.К. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Саратов: Сарат. ун-т, 2000. 48 с.
3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
4. Трейбал Р. Жидкостная экстракция: Пер. с англ. под ред. С.З. Кагана. М.: Химия, 1966. 724 с.
5. Черкасов Д.Г., Курский В.Ф., Ильин К.К. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 1. С. 146.
6. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.
7. Справочник по растворимости: Бинарные системы/Под ред. В.В. Кафарова. Т. 1. Кн. 1. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 960 с.
8. Moolel M., Schneider H. // Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main). 1971. В. 74. № 3–6. S. 237.
9. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов: Пер. с англ. под ред. И.П. Белецкой. М.: Мир, 1979. 712 с.
10. Химическая энциклопедия/Ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1988–1998. Т. 1–5.
11. Николаев А.В., Яковлев И.И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука, 1975. 191 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.1

**ДИФфуЗИЯ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ С ЗАСТОЙНЫМИ ЗОНАМИ:
АНАЛИЗ МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ
РЕАКЦИЙ**

© 2008 г. В. Ю. Зицерман*, Ю. А. Махновский**, Л. Дагдуг***, А. М. Бережковский****

*Российская академия наук, Объединенный институт высоких температур, Москва

**Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

***Departamento de Fisica, Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa, 09340 Mexico DF, Mexico

****Mathematical and Statistical Computing Laboratory, Division of Computational Bioscience,

Center for Information Technology, National Institutes of Health, Bethesda, USA

E-mail: vz1941@mail.ru

Поступила в редакцию 09.07.2007 г.

Рассмотрена задача о диффузии частицы в пористой среде с застойными зонами, вход в которые связан с преодолением высоких энтропийных барьеров. Установлено, что застойные зоны эффективно замедляют процесс миграции, поскольку, пребывая в них, частица не участвует в диффузионном переносе. Предложен новый подход к решению задачи: наличие высоких энтропийных барьеров позволяет расщепить диффузионный процесс на отдельные, хорошо определенные стадии, анализ которых проводится с использованием методов, развитых в теории диффузионно-контролируемых реакций. Подход использован для вычисления эффективного коэффициента диффузии (характеризующего предельное замедление миграции частицы, обусловленное наличием застойных зон в пористой среде) и для оценки времени его установления.

Закономерности диффузии в микронеоднородных средах (пористых материалах, внутриклеточном и межклеточном пространстве, мембранах различного происхождения и многих других системах) существенно отличаются от предсказаний классической теории диффузии в неограниченном однородном пространстве [1]. В пористых средах диффузия протекает при ограничениях, обусловленных геометрией среды, что наиболее отчетливо проявляется в ситуации, когда перемещение диффундирующей частицы связано с преодолением высоких энтропийных барьеров [2, 3] между ближайшими структурными элементами среды после длительного блуждания в них. Такие структуры присущи многим полимерным мембранам [4], электродам топливных элементов [5], а также устройствам для контролируемой доставки лекарств к большим органам [6]. Энтропийные барьеры обеспечивают многостадийность процесса миграции. Рассматривая завершение каждой из ее стадий как акт превращения (или гибели) частицы, можно рассчитать вероятность реализации отдельных стадий и их длительность методами теории диффузионно-контролируемых реакций (ДКР) [7]. Идея использования методов и результатов теории ДКР для описания миграции частиц была предложена в работах [8, 9], где анализировалась диффузия в трехмерной периодической решетке, образованной связанными полостями. Этот подход использовался также при изу-

чении выхода броуновских частиц из полости [10], транспорта метаболитов через мембранные каналы [11–13], кинетики связывания лигандов “скрытыми” реакционными центрами в полостях [14, 15] и мембранных каналах [16, 17].

В данной статье методы теории ДКР используются для анализа замедления транспорта в пористых средах, обусловленного застойными зонами, блуждание в которых не дает вклад в диффузионное смещение частицы. Впервые этот эффект обсуждался в работе [18]. Наличие застойных зон в пористых средах модифицирует кинетику диффузионных процессов в микро- и мезопористых неорганических материалах [1], обеспечивает функционирование устройств контролируемой доставки лекарств [6]. Их влияние в мозговой ткани связывают с нарушениями регуляции мозговой деятельности [19, 20].

При наличии застойных зон коэффициент диффузии частиц, стартующих вдали от них, зависит от времени (рис. 1). На малых временах посещение застойных зон маловероятно, и коэффициент диффузии $D(t)$ близок к его исходному значению D_0 в среде, заполняющей поры. Попадая со временем в застойные зоны, частица временно выбывает из процесса миграции, затормаживая его. На больших временах в результате многочисленных захватов устанавливается стационарный режим, и зависимость $D(t)$ выходит на плато,

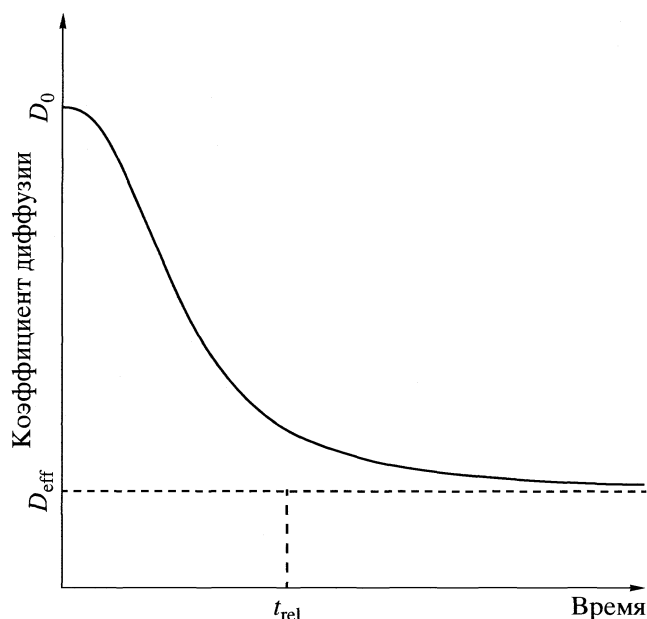


Рис. 1. Типичная зависимость коэффициента диффузии от времени в пористой среде, содержащей застойные зоны.

$D(t) \rightarrow D_{\text{eff}}$: средний квадрат смещения линейно растет со временем с эффективным коэффициентом D_{eff} , зачастую заметно меньшим затравочного значения D_0 . Зависимость $D(t)$ точно удается найти лишь для конкретных моделей среды с помощью громоздких численных схем типа Монте-Карло или броуновской динамики. Задача значительно упрощается, если времена наблюдения превосходят время установления стационарного режима ($t \gg t_{\text{rel}}$); тогда описание обеспечивается одной величиной D_{eff} . Расчет D_{eff} и оценка t_{rel} в рамках подхода, основанного на теории ДКР, составляет предмет данной работы.

В качестве модели рассматривается цилиндрический канал с боковыми отростками, состоящими из капилляров и полостей (рис. 2). Захват частиц отростками снижает их подвижность. Малый радиус капилляра a обеспечивает высокий энтропийный барьер, препятствующий выходу частицы из канала и полости. Малость радиуса в сравнении с длиной капилляра обеспечивает также малую вероятность его прохождения. Диффузионный процесс расщепляется на отдельные стадии, анализ каждой из которых может быть выполнен методами теории ДКР. На этом пути удастся получить аналитические оценки в условиях, когда непригодны традиционные методы математической физики [21], а использование конечно-разностных или конечно-элементных численных методов затруднено из-за большого различия пространственных масштабов.

В следующем разделе приводятся найденные ранее решения задач диффузионной кинетики,

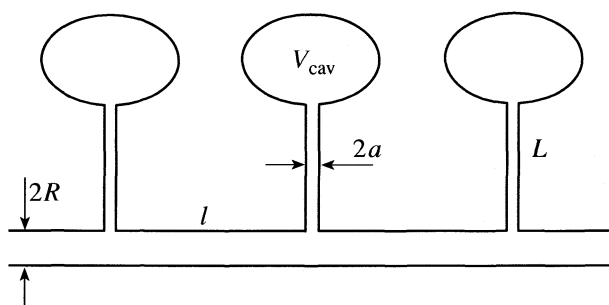


Рис. 2. Схема модели пористой среды с застойными зонами: цилиндрический канал, вдоль которого транспортируются частицы, содержит боковые отростки (состоящие из капилляров и полостей), моделирующие застойные зоны. Коэффициент диффузии частиц в канале и полости равен D_0 , а в капилляре – D_{cap} .

необходимые для дальнейших расчетов. Затем в рамках предлагаемого подхода получен основной результат работы – эффективный коэффициент диффузии D_{eff} как функция параметров модели. Полученное выражение описывает эффект замедления миграции частиц, обусловленный наличием застойных зон, на временах $t \gg t_{\text{rel}}$. Отдельный раздел посвящен оценке характерного времени t_{rel} . В заключение подведены итоги и намечены возможные пути обобщения модели.

Описание стадий миграции частиц в терминах теории ДКР

В этом разделе приводятся решения задач диффузионной кинетики, заимствованные из предыдущих работ [10–13]. Ключевую роль играют результаты работы [10], где изучена кинетика выхода броуновской частицы из полости сквозь малое круглое отверстие в ее стенке. Малость радиуса отверстия a (по сравнению с характерными размерами полости объема V) позволяет описать процесс без использования точного решения, удовлетворяющего отражающему граничному условию (ГУ) на стенках полости и поглощающему ГУ в области отверстия.

Преодоление высокого энтропийного барьера (выход через малое отверстие) является редким событием, так время жизни в полости τ значительно превышает все остальные характерные времена. Время τ находится из аналогии рассматриваемой задачи с другой: о гибели диска, расположенного на бесконечной отражающей плоскости, контактирующей с раствором активных частиц [22]. На этой основе в работе [10] показано (и проверено сопоставлением с данными моделирования), что вероятность выживания

$$S(t) = e^{-t/\tau}, \quad \tau = V/4Da, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии в полости. При этом кинетика процесса не зависит от конфигурации полости. Формула (1) используется далее для описания стадий, связанных с пребыванием частиц в канале и полостях.

Прохождение узкого капилляра длиной L и радиусом a , соединяющего полость и канал, предполагает решение сложной трехмерной задачи. Ключевыми величинами, характеризующими прохождение капилляра, являются вероятности возврата P_r и прохождения $P_{tr} = 1 - P_r$, а также средние времена жизни частицы в капилляре, $\tau_{\text{cap}, r}$ и $\tau_{\text{cap}, tr}$, в случаях ее возврата и прохождения. В работах [11–13] предложен (и проверен численно) приближенный подход к отысканию этих величин, сводящий решение трехмерной задачи к решению одномерного уравнения диффузии с радиационными ГУ на концах капилляра, соединяющего два резервуара. В рамках этого подхода показано, что:

$$P_r = \frac{1+z}{2+z}, \quad \tau_{\text{cap}, r} = \frac{1+z+z^2/3}{(1+z)(1+z/2)} \tau_{\text{cap}}, \quad (2)$$

$$P_{tr} = \frac{1}{2+z}, \quad \tau_{\text{cap}, tr} = \frac{1+z+z^2/6}{1+z/2} \tau_{\text{cap}},$$

где безразмерный параметр $z = 4LD(\pi a D_{\text{cap}})$, D и D_{cap} – коэффициенты диффузии в резервуарах (полагаемые одинаковыми) и капилляре соответственно, а среднее время жизни частицы в капилляре

$$\tau_{\text{cap}} = P_r \tau_{\text{cap}, r} + P_{tr} \tau_{\text{cap}, tr} = \pi a L / 8D. \quad (3)$$

Формулы (2) и (3) справедливы при произвольном значении z . При заторможенном движении в длинном, узком капилляре ($L \gg a$, $D_{\text{cap}} < D$) параметр $z \gg 1$, так что частица, почти наверняка, возвращается, $P_r \gg 1$, $P_{tr} \ll 1$. Прохождение такого капилляра можно трактовать как преодоление высокого энтропийного барьера. Обратим внимание, что при любых z среднее время жизни в капилляре τ_{cap} не зависит от подвижности частицы в нем.

Эффективный коэффициент диффузии

Метод расчета использует разбиение процесса на отдельные стадии и результаты (1)–(3) теории ДКР. Для начала примем, что структура строго периодична: отростки из одинаковых капилляров и полостей расположены на одинаковом расстоянии l . Предполагается также одинаковая подвижность частицы в канале и полости, отличная от подвижности в капилляре. В силу периодичности задача сводится к эквивалентной задаче о случайных блужданиях на решетке, узлы которой расположены в середине интервалов между отростками. В отсутствие отростков среднее время пе-

рехода между соседними узлами $\tau_0 = l^2/2D_0$. При их наличии переход происходит в среднем за время $\tau_{\text{eff}} > \tau_0$, а эффективный коэффициент диффузии

$$D_{\text{eff}} = l^2/(2\tau_{\text{eff}}). \quad (4)$$

Симметрия модели позволяет найти время перехода τ_{eff} из решения одномерной задачи в пределах одной ячейки периодичности: старт частицы с отражающей границы при $x = 0$, гибель на поглощающей границе $x = l$ при временном захвате (сколько угодно раз) отростком, вход в который находится при $x = l/2$. Среднее время жизни частицы в этой постановке есть величина τ_{eff} в (4).

Вероятность того, что частица за время жизни в ячейке посетит отросток n раз, равна $p_n = (1-P)P^n$, где P – доля траекторий, зашедших хотя бы раз в отросток. Соответственно, $1-P$ представляет долю траекторий, ни разу не посетивших застойную зону. Тогда время τ_{eff} может быть записано в виде

$$\tau_{\text{eff}} = \tau_0 + \sum_{n=0}^{\infty} n \tau_{\text{de}} p_n = \tau_0 + N \tau_{\text{de}}, \quad (5)$$

где τ_{de} – средняя продолжительность пребывания частицы в отростке. Среднее число таких посещений

$$N = \sum_{n=1}^{\infty} n p_n = \frac{P}{1-P}. \quad (6)$$

Расчет сводится к нахождению величин P и τ_{de} . Число посещений отростка N (6) может быть оценено как отношение времен τ_0/τ_c , где τ_c – среднее время достижения частицей отверстия. Для оценки τ_c можно использовать результат (1) при значениях $V = \pi R^2 l$, $D = D_0$:

$$\tau_c = \pi R^2 l / (4D_0 a). \quad (7)$$

Тогда из формул (6) и (7) следует:

$$P = N/(N+1), \quad N = 2al/(\pi R^2). \quad (8)$$

Параметр N , определяемый геометрией ячейки, характеризует способность отростка захватить частицу. Оценка (7) справедлива только при слабом захвате ($N \ll 1$), когда среднее время достижения отверстия τ_c превышает время установления равновесия, совпадающее по порядку величины с τ_0 . В длинных ячейках, когда условие $\tau_c \gg \tau_0$ не выполняется, формула (8) подтверждена статистическим моделированием, выполненным в работе [17] вплоть до значений $\tau_0/\tau_c = 4$.

Другая величина в (5), определяющая время жизни τ_{eff} , – среднее время пребывания в отростке τ_{de} . Частица, войдя из канала в капилляр, с вероятностью P_r возвращается, проведя в нем время $\tau_{\text{cap}, r}$ (2). С вероятностью $P_{tr} = 1 - P_r$ частица попадает в полость; тогда время пребывания в отрост-

ке составляет $\tau_{\text{cap, tr}} + T$, где T среднее время вращения в канал частицы, стартующей из полости. Отсюда следует, что

$$\tau_{\text{de}} = P_r \tau_{\text{cap, r}} + P_{\text{tr}}(\tau_{\text{cap, r}} + T) = \tau_{\text{cap}} + P_{\text{tr}} T. \quad (9)$$

Время T может быть найдено из соотношения

$$T = \sum_{n=1}^{\infty} [n\tau_{\text{cav}} + (n-1)\tau_{\text{cap, r}} + \tau_{\text{cap, tr}}] P_n = P_{\text{tr}}^{-1}(\tau_{\text{cav}} + \tau_{\text{cap}}), \quad (10)$$

где каждый из членов суммы отвечает процессу, включающему n попыток выхода из полости, причем успешной оказывается последняя. Величина τ_{cav} находится по (1) при $V = V_{\text{cav}}$ и $D = D_0$:

$$\tau_{\text{cav}} = V_{\text{cav}} / (4D_0 a). \quad (11)$$

Формулы (3) и (9)–(11) дают среднее время, проводимое частицей в отрезке

$$\tau_{\text{de}} = \tau_{\text{cav}} + 2\tau_{\text{cap}} = \frac{V_{\text{cav}}}{4D_0 a} + \frac{\pi a L}{4D_0} = \frac{V_{\text{de}}}{4D_0 a}, \quad (12)$$

где его объем $V_{\text{de}} = V_{\text{cav}} + \pi a^2 L$.

Результаты расчета величин P и τ_{de} , (8) и (12), определяют среднее время перехода между соседними узлами решетки τ_{eff} (5) и, в конечном итоге, эффективный коэффициент диффузии D_{eff}

$$D_{\text{eff}} = \frac{V_c}{V_c + V_{\text{de}}} D_0, \quad (13)$$

где $V_c = \pi R^2 l$ и $V_{\text{de}} = \pi a^2 L + V_{\text{cav}}$ – объемы “рабочей” зоны (канала) и застойной зоны (капилляра и полости) в ячейке периодичности. Как следует из (13), отношение D_{eff}/D_0 определяется только объемной долей рабочей зоны и не зависит от подвижности частицы, конфигурации застойных зон и вероятности захвата ими частиц.

Полученный результат легко обобщается на случай неперiodических систем. Примем, что вариациям подвержены расстояния между входами в отросток и объемы отростков. Эффективный коэффициент диффузии можно оценить по закону сложения диффузионных сопротивлений:

$$\sum_i l_i / D_{\text{eff}} = \sum_i \frac{l_i}{D_i}, \quad (14)$$

где l_i и D_i – длина и коэффициент диффузии, отвечающие i -ой ячейке. Согласно формуле (13),

$$D_i = D_0 \frac{\pi R^2 l_i}{\pi R^2 l_i + V_{\text{ds}, i}}, \quad (15)$$

где $V_{\text{ds}, i}$ – объем i -го отростка. Из соотношений (14) и (15) следует, что

$$D_{\text{eff}} = D_0 \frac{V_w}{V_w + V_{\text{de}}}, \quad (16)$$

где через V_w и V_{de} обозначены объем рабочей области

$$V_w = \pi R^2 \sum_i l_i$$

и застойных зон

$$V_{\text{de}} = \sum_i V_{\text{de}, i}$$

соответственно. Таким образом, отношение D_{eff}/D_0 , характеризующее предельное замедление частиц, определяется только объемной долей застойных зон в пористой среде.

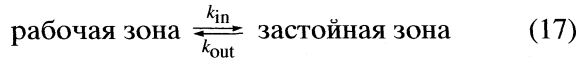
Поясним этот вывод, исходя из следующих простых аргументов. Наблюдая диффундирующую частицу достаточно долго, можно считать, что доля времени, проводимого частицей в каждом геометрическом элементе среды (рабочей или застойной зоне), равна объемной доле этого элемента. Только тогда, когда частица находится в рабочей зоне, она принимает участие в диффузионном переносе. Доля проводимого таким образом времени равна объемной доле рабочей зоны $\alpha = V_w / (V_w + V_{\text{de}})$. Следовательно, за время наблюдения t частица мигрирует лишь в течение эффективного времени αt . На больших временах ее средний квадрат смещения линеен как по коэффициенту диффузии, так и по времени. Поэтому, переходя от эффективного времени к эффективному коэффициенту диффузии, мы приходим непосредственно к формулам (13) и (16).

Время релаксации

Выполненный расчет эффективного коэффициента диффузии должен быть дополнен оценкой времени релаксации t_{rel} , указывающей, когда введение D_{eff} имеет смысл. Поскольку время t_{rel} , в отличие от D_{eff} , существенно зависит от деталей структуры, его расчет является достаточно сложной задачей, которой предполагается посвятить отдельную статью. Ниже получены достаточно простые оценки в рамках подхода, основанного на теории ДКР.

Как само время релаксации, так и метод его оценки существенно зависят от параметра $N = 2al / (\pi R^2)$ (8), который определяет вероятность захвата частицы боковым отростком. В режиме слабого захвата, $N \ll 1$, частица, прежде чем попасть в отросток, проходит в канале расстояние, значительно превышающее период l . Рассмотрим в этом режиме простейшую ситуацию, когда капилляр отсутствует, т.е. застойная зона состоит только из полости ($L = 0$). В этом случае выход частицы как из полости, так и из канала (поскольку

$N \ll 1$) описываются экспоненциальным законом (1). Факт, что равновесие в канале и полости за счет диффузии устанавливается быстрее, чем равновесие между ними за счет обмена частиц, позволяет описать переходы между рабочей и застойной зонами кинетической схемой



где, согласно формулам (7) и (11),

$$k_{\text{in}} = \frac{1}{2}\tau_c^{-1} = 2D_0a/V_c, \quad V_c = \pi R^2 l$$

и

$$k_{\text{out}} = \frac{1}{2}\tau_{\text{cav}}^{-1} = 2D_0a/V_{\text{cav}}.$$

Множитель $1/2$ в формулах для k_{in} и k_{out} отражает тот факт, что частица, достигшая границы раздела двух структурных элементов (полости и канала), может с равными шансами оказаться в новом элементе среды или вернуться в старый. В квазихимической модели (17) равновесие достигается за время

$$t_{\text{rel}} = (k_{\text{in}} + k_{\text{out}})^{-1} = \frac{2\tau_0}{N} \frac{V_{\text{cav}}}{V_{\text{cav}} + V_c}. \quad (18)$$

Когда $V_{\text{cav}} \gg V_c$ и замедление миграции частиц выражено наиболее отчетливо, время релаксации (18) можно записать в виде

$$t_{\text{rel}} = \tau_0 / \left(\frac{1}{2} P \right) \quad (19)$$

учитывая, что при слабом захвате вероятность захвата $P \cong N$.

Заметим, что такая оценка справедлива и при наличии хорошо проходимого капилляра, $z = 4LD_0(\pi a D_{\text{cap}}) \ll 1$. Представление t_{rel} в виде (19) подсказывает возможность обобщения на случай плохо проходимых капилляров (высоких энтропийных барьеров) при условии $V_{\text{cav}} = \pi a^2 L \ll V_{\text{cav}}$. В этом случае частица проводит гораздо больше времени в полости, чем в капилляре, и роль последнего сводится к снижению вероятности попадания частицы в полость. Учитывая это, оценка (19) при наличии капилляра модифицируется:

$$t_{\text{rel}} \cong \tau_0 / (PP_{\text{tr}}), \quad (20)$$

причем $P_{\text{tr}} \cong z^{-1}$ (см. формулу (2)). Выразив время релаксации через параметры задачи, получим

$$t_{\text{rel}} = \tau_0 \left(\frac{R}{a} \right)^2 \frac{L}{l} \frac{D_0}{D_{\text{cap}}}. \quad (21)$$

Отсюда следует, что переходный период зависит от комплекса, включающего отношения: радиусов (в квадрате), длины капилляра к периоду и коэффициентов диффузии. Полученная формула

наглядно отражает тот факт, что увеличение длины капилляра, как и уменьшение подвижности частиц в нем и радиуса капилляра, увеличивают время перехода от D_0 к D_{eff} .

В режиме слабого захвата, как свидетельствуют оценки (18)–(21), время релаксации t_{rel} заметно превосходит диффузионное время $\tau_0 = l^2/2D_0$. В условиях сильного захвата времена t_{rel} и τ_0 одного порядка, поскольку в этом режиме равновесие между каналом и отростком устанавливается быстрее, чем частица выходит из ячейки. Следовательно, релаксацию $D(t)$ контролирует только диффузионная релаксация внутри ячейки канала, продолжительность которой оценивается величиной τ_0 . Оценка

$$t_{\text{rel}} \cong \tau_0 \quad (22)$$

справедлива как в отсутствие, так и при наличии капилляра. Разница между этими ситуациями состоит лишь в условии перехода к сильному захвату. В отсутствие капилляра условие сильного захвата означает, что за время τ_0 число проникновенных частиц в полость N велико (см. формулу (8)). При наличии капилляра частица, входящая в него N раз за время τ_0 , только NP_{tr} раз достигает полости. Поэтому сильный захват имеет место при $NP_{\text{tr}} \gg 1$ (мы по-прежнему полагаем, что $V_{\text{cap}} \ll V_{\text{cav}}$). Это означает, что если капилляр хорошо проходим, $z \ll 1$, то для сильного захвата (как и без капилляра) достаточно выполнения условия $N \gg 1$, но если прохождение капилляра маловероятно, $z \gg 1$ и $P_{\text{tr}} \cong z^{-1} \ll 1$, то этот режим (и, следовательно, оценка (22)) имеет место при значительно более строгом условии $N \gg z \gg 1$, т.е. когда $al/R^2 \gg (La)(D_0/D_{\text{cap}}) \gg 1$.

Таким образом, в работе проанализирован эффект замедления диффузионного транспорта в пористых средах застойными зонами, который представляет интерес в физико-химическом и биологическом контекстах. Суть предлагаемого подхода – в разбиении процесса на стадии, длительность и вероятность реализации которых находятся методами теории ДКР. В итоге, открывается возможность описания диффузии частиц в пористых средах путем простых манипуляций с предварительно найденными или уже известными ключевыми величинами. Достоинства подхода в том, что он дает универсальные результаты без решения сложной краевой задачи и не зависящие от ряда деталей структуры.

Основной результат работы – выражение (13) для коэффициента диффузии D_{eff} , который эффективно отражает влияние застойных зон на миграцию в периодической пористой среде. Этот результат обобщен на случай непериодической структуры (16) и дополнен оценками (19)–(22) характерного времени t_{rel} , по прошествии которого зависимость $D(t)$ выходит на плато. Подчеркнем, что отношение D_{eff}/D_0 , характеризующее пре-

дельное замедление миграции, определяется только объемной долей застойных зон и не зависит от их конфигурации, нарушений периодичности, подвижности частиц, тогда как релаксационное время t_{rel} оказывается чувствительно к параметрам модели.

Поскольку в статье приведены лишь ориентировочные оценки времени релаксации, актуальна задача расчета зависимости $D(t)$ во всей области времен. Другое направление дальнейшей работы связано с необходимостью проверки основных приближений стохастическим моделированием. Ранее таким образом были протестированы только приближения, использованные для оценки отдельных стадий процесса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32373).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klafter J., Drake J.M.* Molecular dynamics in restricted geometries. N.Y.: Wiley, 1989.
2. *Зицерман В.Ю., Бережковский А.М., Махновский Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 87.
3. *Berezhkovskii A.M., Makhnovskii Yu.A., Zitserman V.Yu.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 19. 194501.
4. *Тимашев С.Ф.* Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.
5. *Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г.* Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971.
6. *Saltzman W.M.* Drug delivery: engineering principles for drug therapy. N.Y.: Oxford Univ. Press., 2001.
7. *Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А.* Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986.
8. *Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu., Shvartsman S.Y.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 15. P. 7146.
9. *Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu., Shvartsman S.Y.* // Ibid. 2003. V. 119. № 14. P. 6991.
10. *Grigoriev I.V., Makhnovskii Yu.A., Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu.* // Ibid. 2002. V. 116. № 22. P. 9574.
11. *Bezrukov S.M., Berezhkovskii A.M., Pustovoit M.A., Szabo A.* // Ibid. 2000. V. 113. № 18. P. 8206.
12. *Berezhkovskii A.M., Pustovoit M.A., Bezrukov S.M.* // Ibid. 2002. V. 116. № 22. P. 9952.
13. *Berezhkovskii A.M., Pustovoit M.A., Bezrukov S.M.* // Ibid. 2003. V. 119. № 7. P. 39432.
14. *Григорьев И.В., Махновский Ю.А., Бережковский А.М., Зицерман В.Ю.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1426.
15. *Григорьев И.В., Махновский Ю.А., Бережковский А.М., Зицерман В.Ю.* // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 9. С. 49.
16. *Dagdug L., Berezhkovskii A.M., Bezrukov S.M., Weiss G.H.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 5. P. 2367.
17. *Dagdug L., Berezhkovskii A.M.* // Ibid. 2006. V. 125. № 24. 244705.
18. *Goodknight R.C., Klikoff (Jr) W.A., Fatt I.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 9. P. 1162.
19. *Nicholson C.* // Rep. Progress Phys. 2001. V. 64. № 7. P. 815.
20. *Hrabetova S., Hrabec J., Nicholson C.* // J. NeuroSci. 2003. V. 23. № 23. P. 8351.
21. *Sen P.N., Schwartz L.M., Mitra P.P., Halperin B.I.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 1. P. 215.
22. *Hill T.H.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1975. V. 72. № 12. P. 4918.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 532.739.2

РАСТВОРИМОСТЬ И КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОЗОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ

© 2008 г. А. В. Леванов, И. В. Кусков, Э. Е. Антипенко, В. В. Лунин

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

E-mail: levanov@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 24.07.2007 г.

Изучены растворимость озона и кинетика его разложения и взаимодействия с хлорид-ионом, в водном растворе 1 М NaCl при 20°C в диапазоне pH 8.4–10.8. Установлено, что отношение концентрации O₃ в растворе к концентрации в газовой фазе равно 0.16 в интервале pH 8.4–9.8, при возрастании pH до 10.8 происходит резкое уменьшение концентрации растворенного озона вследствие существенного возрастания скорости его разложения. Впервые обнаружено, что при взаимодействии O₃ с Cl⁻ в щелочных растворах происходит образование хлорат-иона ClO₃⁻. Определена зависимость скорости образования ClO₃⁻ от pH, ее максимальное значение равно 9.6 × 10⁻⁶ моль л⁻¹ мин⁻¹ при pH 10.0 и концентрации озона в газовой фазе на входе в реактор 30.0 г/м³. Предложен спектрофотометрический метод определения хлорат-иона (концентрации 1 × 10⁻⁵–3 × 10⁻⁴ М) в водных растворах.

Данные о растворимости озона в водных растворах, содержащих хлорид-ионы, представляют интерес как для практических задач (в частности, водоподготовка и водоочистка), так и в связи с проблемами химии тропосферы (взаимодействие озона с морским аэрозолем, осаждение озона на поверхность океана). Особого внимания заслуживает вопрос о химическом взаимодействии озона с хлорид-ионом. Одна из причин, по которым этот вопрос имеет принципиальное значение, связана с применением раствора хлорида натрия в озонотерапии [1]. В литературе встречается утверждение о том, что хлорид-ион не окисляется озоном [2]. В наших работах показано, что в действительности реакция озона с хлорид-ионом происходит, и подробно исследована ее кинетика в слабо- и сильноокислых растворах [3–6]. Цель настоящей работы – определение растворимости озона и изучение кинетики его разложения и взаимодействия с хлорид-ионом в щелочных растворах хлорида натрия в зависимости от pH в диапазоне 8.4–10.8.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводили в проточном барботажном реакторе при 20°C с 1М водным раствором хлорида натрия. Озон получали при пропускании особо чистого кислорода через барьерный разряд в озонаторе. Концентрацию озона в газовой фазе на входе в реактор в ходе эксперимента поддерживали постоянной (как правило, 30.0 г/м³). Ее контролировали с помощью фотометра Медо-

зон-254/5, предварительно проверенного по спектрофотометру Agilent-8453. Скорость потока газовой смеси во всех экспериментах 21 л/ч.

Для приготовления реакционных растворов использовали однократно дистиллированную воду и хлорид натрия “х.ч.”, значение pH регулировали раствором гидроксида натрия “ч.д.а.” и контролировали с помощью pH-метра “Эконикс-Эксперт”. Концентрация бромид-ионов в реакционных растворах не превышала 5 мкМ. При анализе продуктов взаимодействия озона с хлорид-ионом применяли концентрированную соляную кислоту “ос.ч.”, бромид калия “ч.д.а.”, хлорат калия “GR for analysis” фирмы Merck. Запись спектров поглощения и измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре Agilent-8453. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду.

Реактор представлял собой стеклянный цилиндр (внутренний диаметр 3 см) со впаянным в дно фильтром из пористого стекла, через который поступал озонированный кислород. Предварительно в него заливали 200 мл 1 М раствора NaCl с заданным значением pH. В течение эксперимента, через определенные промежутки времени (5–10 мин) отбирали пробы раствора и оставляли их стоять на 1 ч. За это время растворенный озон полностью разлагался. Затем в пробах определяли концентрацию продуктов реакции озона с хлорид-ионами по методике, которая описана ниже.

Кроме того, в ходе эксперимента отбирали пробы реакционного раствора для определения концентрации растворенного озона и эффектив-

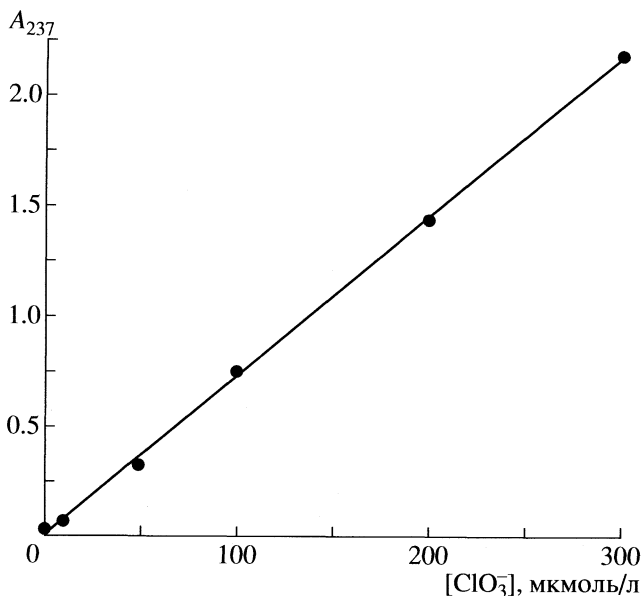


Рис. 1. Калибровочный график для определения концентрации хлорат-иона (зависимость оптической плотности при 237 нм раствора, полученного смешением 2.5 мл исходного раствора, содержащего хлорат-ион и 1 М NaCl, 20 мл раствора 10 М HCl + 1×10^{-3} М KBr и 2.5 мл воды, от концентрации хлората в исходном растворе). Длина оптического пути 1 см.

ной константы скорости его разложения k_d . Эти величины находили с помощью метода, описанного в нашей работе [7]. Кажущуюся безразмерную константу Генри озона H^* вычисляли согласно выражению

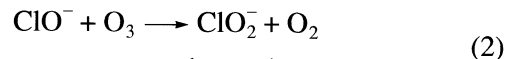
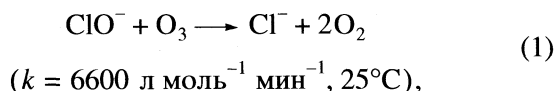
$$H^* = [O_3]/c(O_3),$$

где $[O_3]$ – концентрации озона в растворе, моль/л; $c(O_3)$ – концентрация озона в газовой фазе на входе в реактор, моль/л. Константа Генри H^* и эффективная константа скорости реакции первого порядка разложения озона k_d (мин⁻¹) связаны соотношением

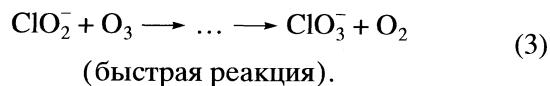
$$H^* = \frac{H}{(1 + k_d/k)},$$

где H – истинная (термодинамическая) безразмерная константа Генри озона, k – коэффициент скорости растворения озона, мин⁻¹. Более подробно см. [7].

В щелочной среде при pH > 8 продуктами окисления хлорид-иона могут быть ионы ClO⁻, ClO₂⁻ или ClO₃⁻. Гипохлорит- и хлорит-ионы вступают в дальнейшие реакции с озоном [8, 9]:



($k = 1800$ л моль⁻¹ мин⁻¹, 25°C),

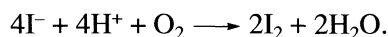


Поэтому можно ожидать, что в условиях наших экспериментов единственным продуктом взаимодействия озона с хлорид-ионом будет хлорат-ион ClO₃⁻.

Для определения хлората можно применять иодометрическую методику, включающую взаимодействие хлорат- и иодид-ионов в растворе, содержащем большой избыток соляной кислоты:



Существенным ее недостатком является то, что в сильноокислой среде иодид-ион легко окисляется растворенным кислородом [10]:



Чтобы избежать этого, было предложено восстанавливать хлорат-ион с помощью бромид-иона в среде концентрированной HCl и определять иодометрически образующийся бром [10–12]. Однако и в этом варианте методики возможно окисление иодид-иона кислородом [13].

В настоящей работе предложен метод определения хлората, основанный на спектрофотометрическом определении продуктов взаимодействия испытуемого раствора с концентрированной HCl, содержащей небольшое количество бромид-ионов. Для построения калибровочного графика готовили исходные растворы хлората, содержащие 0–300 мкм КClO₃ и 1 М NaCl. В мерной колбе на 25 мл смешивали 2.5 мл исходного раствора хлората, 20 мл раствора 10 М HCl + 1×10^{-3} М KBr и доводили до метки дистиллированной водой. Спектр поглощения полученного раствора имел максимум при 237 нм. Калибровочный график – зависимость оптической плотности при 237 нм от концентрации хлората в исходном растворе – показан на рис. 1.

При определении концентрации хлората в реакционном растворе его пробу объемом 2.5 мл, содержащую озона, смешивали с 20 мл раствора 10 М HCl + 1×10^{-3} М KBr в мерной колбе на 25 мл, доводили до метки дистиллированной водой и измеряли оптическую плотность полученного раствора при 237 нм. Концентрацию хлорат-иона определяли с помощью калибровочного графика (рис. 1). Согласно [14], в этих условиях поглощение при 237 нм в основном обусловлено ионом BrCl₂⁻ ($\lambda_{\text{max}} = 232$ нм, $\epsilon_{232} = 32700$ л моль⁻¹ см⁻¹), т.е.

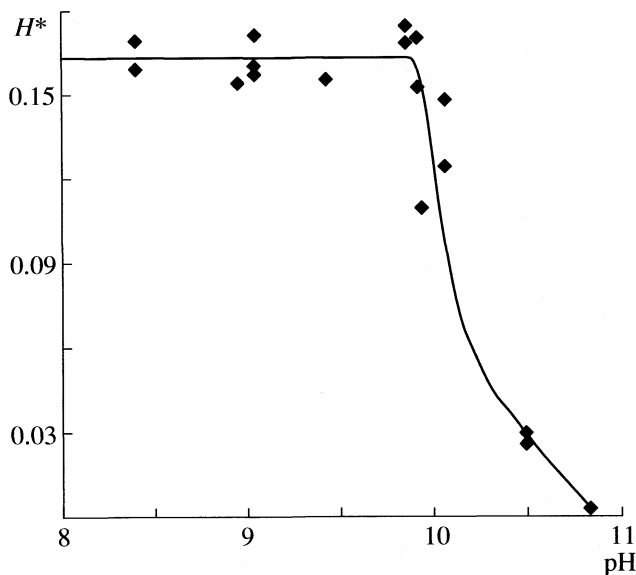


Рис. 2. Зависимость кажущейся константы Генри озона от pH раствора.

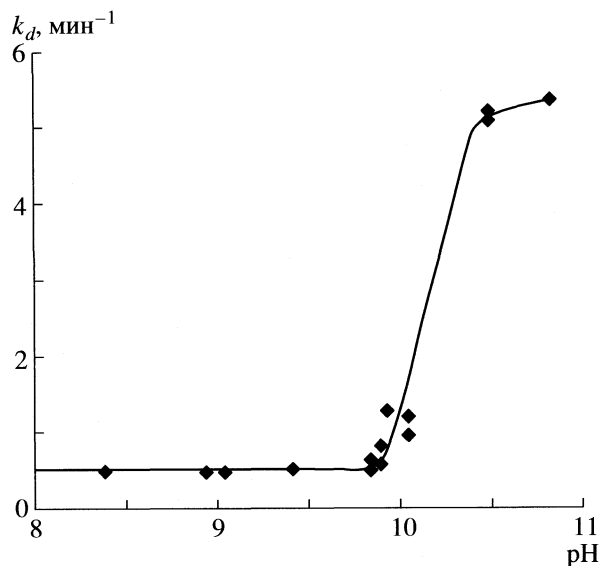


Рис. 3. Зависимость константы скорости разложения озона от pH раствора.

восстановление хлорат-иона протекает согласно стехиометрическому уравнению



ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В наших экспериментах имеет место прямая пропорциональность между концентрациями озона в растворе и в газовой фазе. В интервале pH 8.4–9.8 кажущаяся константа Генри озона $H^* = 0.16$ (рис. 2). Эта величина несколько меньше приводимых в литературе (таблица) вследствие более высокого значения pH в наших экспериментах.

Начиная с pH 9.8–9.9 кажущаяся константа Генри H^* существенно уменьшается, а при pH 10.8 она становится практически равной нулю (рис. 2).

Уменьшение концентрации растворенного озона с ростом pH обусловлено возрастанием скорости его разложения (см. рис. 3). Зависимость эффективной константы скорости разложения O_3 от pH, полученная в настоящей работе (рис. 3), хорошо согласуется с аналогичными литературными данными (см. рис. 3 в работе [18]). Известно, что реакция разложения озона в водных растворах протекает по цепному механизму, причем стадия инициирования состоит во взаимодействии озона с гидроксил-ионом OH^- (см., например, [19]). Именно поэтому скорость разложения озона при увеличении pH возрастает.

В настоящей работе впервые обнаружено, что помимо разложения, растворенный озон вступает также в реакцию с хлорид-ионом, конечным продуктом которой является хлорат-ион. На рис. 4

показаны типичные спектры растворов, полученных обработкой проб реакционного раствора концентрированной HCl, содержащей небольшое количество бромидов, согласно описанной выше методике. Спектры имеют максимум поглощения при 237 нм, что свидетельствует о присутствии хлорат-иона в реакционном растворе. С течением времени поглощение возрастает, так как концентрация хлорат-иона увеличивается. Концентрация ClO_3^- в реакционном растворе увеличивается прямо пропорционально времени проведения эксперимента. Скорость образования хлорат-иона $d[\text{ClO}_3^-]/dt$ в ходе каждого эксперимента постоянна, поскольку концентрация и скорость подачи озона, а также состав реакционного раствора были неизменными. Изменение состава за счет образования хлорат-иона во всех наших экспериментах пренебрежимо мало.

Растворимость озона (кажущаяся константа Генри H^*) в водных растворах NaCl

c_{NaCl} , М	t , °С	pH	H^*	Ссылка
(*)	20	0–2	0.237	[4]
0.5	25	3	0.258	[15]
1	25	3	0.223	[15]
0.5	20	6	0.219	[16]
0.61	19.8		0.182	[17]

* Раствор содержал HCl и NaCl, $c_{\text{NaCl}} + c_{\text{HCl}} = 1$ М.

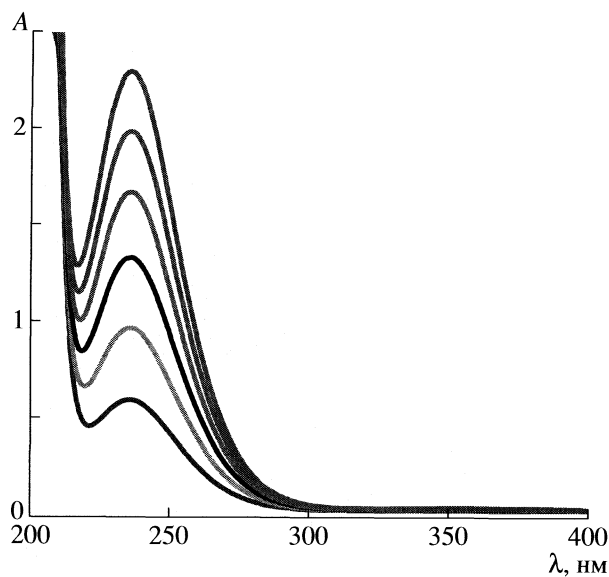


Рис. 4. Спектры поглощения растворов, полученных смешением проб реакционного раствора с концентрированной HCl, содержащей небольшое количество бромид-ионов. Пробы отобраны через 9, 14, 19, 24, 29 и 34 мин с начала проведения эксперимента; $c(\text{O}_3) = 30.0 \text{ г/м}^3$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ М}$, рН 10.0, длина оптического пути 1 см.

В интервале рН 8.4–9.6 скорость образования хлората равна $4.5 \text{ мкмоль л}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. С увеличением рН она проходит через максимум ($d[\text{ClO}_3^-]/dt = 9.6 \text{ мкмоль л}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ при рН 10.0), а затем уменьшается (рис. 5). Уменьшение скорости образования хлората при высоких рН связано со значительным

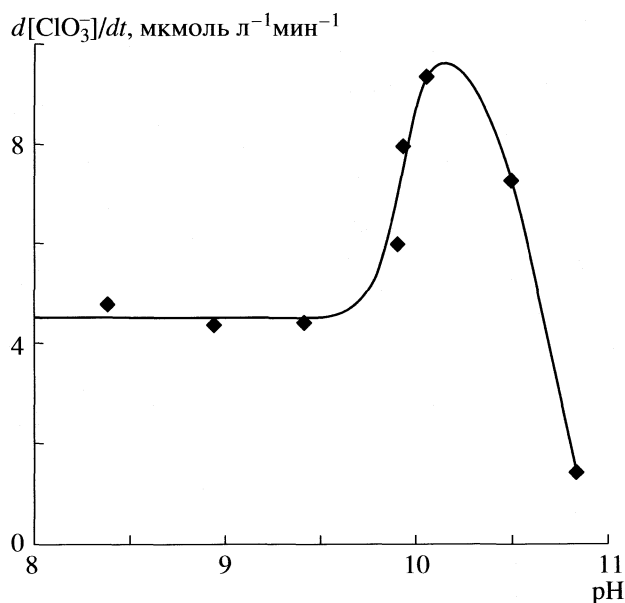


Рис. 5. Зависимость скорости образования хлората от рН раствора; $c(\text{O}_3) = 30.0 \text{ г/м}^3$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ М}$.

снижением концентрации растворенного озона вследствие высокой скорости его разложения (рис. 2, 3). Эффективную константу скорости образования хлорат-иона $k_{\text{ClO}_3^-}$ рассчитывали при допущении, что ClO_3^- образуется в реакции O_3 с Cl^- , имеющей первый порядок по обоим реагентам:

$$k_{\text{ClO}_3^-} = \frac{d[\text{ClO}_3^-]/dt}{[\text{O}_3][\text{Cl}^-]}$$

Концентрацию растворенного озона $[\text{O}_3]$ определяли экспериментально, $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ М}$. Необходимо отметить, что реакция O_3 с Cl^- , приводящая к образованию ClO_3^- , является сложным химическим процессом, и точный вид зависимости ее скорости от концентрации реагентов неизвестен. В настоящей работе мы не могли определить эту зависимость, поскольку все эксперименты проводили при неизменных концентрациях хлорид-иона в реакционном растворе (1 М) и озона в газовой фазе на входе в реактор (30.0 г/м^3).

В интервале рН 8.4–9.6 значение $k_{\text{ClO}_3^-} = 0.046 \text{ л моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. При рН > 9.6 оно существенно возрастает и достигает $0.86 \text{ л моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ при рН 10.8 (рис. 6). Константа скорости разложения озона k_d также существенно увеличивается при указанных рН (рис. 3). Эти факты можно объяснить следующим образом. По-видимому, первичным процессом, ведущим к образованию хлората в условиях наших экспериментов, является окисление хлорид-

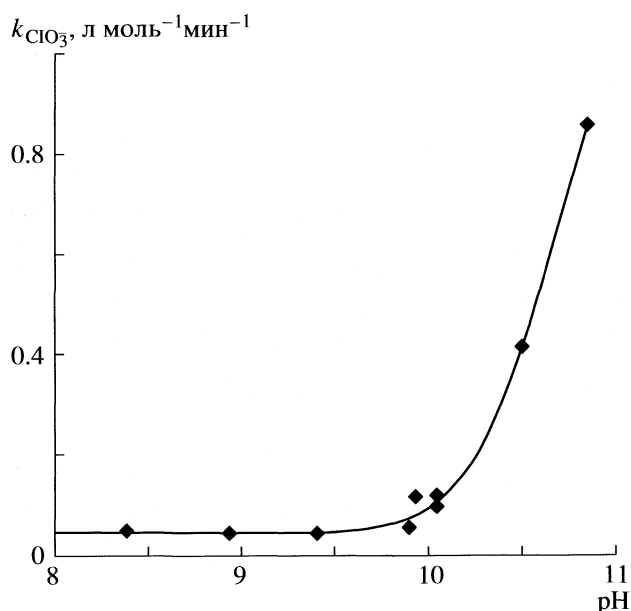
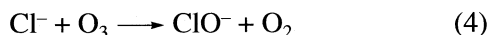


Рис. 6. Зависимость эффективной константы скорости образования хлората от рН раствора; $c(\text{O}_3) = 30.0 \text{ г/м}^3$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ М}$.

иона Cl^- до гипохлорит-иона ClO^- . Далее ClO^- вступает в реакции с O_3 (1)–(3), приводящие в конце концов к ClO_3^- . Лимитирующая стадия образования хлората – именно окисление Cl^- .

Окисление Cl^- до ClO^- может протекать по двум путям. Один из них – реакция хлорид-иона с озоном:



($k = 0.1$ л моль⁻¹ мин⁻¹, 20 °С [3, 4]). Другой – окисление хлорид-иона свободными радикалами, образующимися в ходе цепной реакции разложения озона. Из них наиболее активны гидроксильные радикалы OH^\cdot . Считается, что именно благодаря радикалам OH^\cdot возрастает эффективность озонирования в щелочных средах (см., например, [19]). Интерпретация закономерностей, полученных в настоящей работе, также основывается на этом допущении. Кроме того, нельзя исключить участия OH^\cdot в окислении ClO^- до ClO_3^- [20, 21].

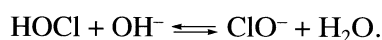
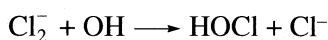
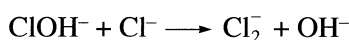
Первой стадией взаимодействия Cl^- с OH^\cdot является быстрая реакция



($k = 4.3 \times 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹ [22]). Дальнейшие превращения ClOH^\cdot зависят от рН раствора. В щелочной среде представляется вероятной реакция



Однако сведения о ней в литературе отсутствуют. Возможно, что она является сложной и протекает через стадии



Равновесие на последней стадии в щелочной среде практически полностью смещено в сторону продуктов.

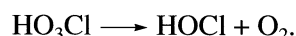
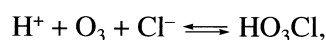
Радикалы OH^\cdot являются промежуточными веществами цепной реакции разложения озона (см., например, [19]). Поэтому окисление хлорид-ионов гидроксильными радикалами становится значимым при высоких рН, когда скорость разложения O_3 велика и стационарная концентрация OH^\cdot достаточно высока. Сравнение зависимостей от рН кажущейся константы Генри озона (рис. 2), константы скорости его разложения (рис. 3) и константы скорости образования ClO_3^- (рис. 6) позволяет сделать вывод, что в условиях наших экспериментов окисление хлорид-ионов гидроксильными радикалами преобладает над их окис-

лением озоном при рН > 9.6. С увеличением рН возрастает отношение концентрации OH^\cdot к O_3 , следовательно, растет и эффективная константа $k_{\text{ClO}_3^-}$.

При рН 8.4–9.6 окисление хлорид-ионов в основном происходит непосредственно по реакции (4) с озоном, поэтому эффективная константа $k_{\text{ClO}_3^-}$ от рН не зависит. Поскольку только часть ионов ClO^- превращается в ClO_3^- (см. реакции (1)–(3)), то в этом диапазоне рН константа $k_{\text{ClO}_3^-}$ (0.046 л моль⁻¹ мин⁻¹) меньше константы скорости реакции (4) (0.1 л моль⁻¹ мин⁻¹).

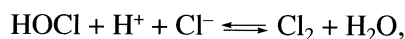
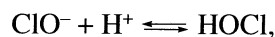
Таким образом, в настоящей работе впервые обнаружено образование хлорат-иона при взаимодействии O_3 с Cl^- в щелочных растворах и исследовано влияние рН на кинетику этого процесса. По-видимому, в первичной реакции образуется ион ClO^- , который при дальнейшем взаимодействии с озоном окисляется до ClO_3^- .

В заключение проведем обобщение данных, полученных в настоящей и предыдущих наших работах [3–6], о влиянии кислотности реакционного раствора на природу первичной стадии реакции O_3 с Cl^- и состав ее конечных продуктов. В зависимости от кислотности раствора первичная стадия реакции O_3 с Cl^- может протекать различными путями. При этом реакция (4) проходит при любых значениях рН, однако в кислых и щелочных растворах более значимы другие процессы окисления хлорид-иона. В кислой среде при рН < 3 имеет место катализ ионами H^+ реакции окисления хлорид-иона озоном [4]. Предложен следующий механизм кислотного катализа [4]:

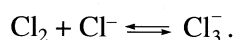


В щелочной среде в интервале рН 9.6–10.8 преобладает окисление Cl^- радикалами OH^\cdot с образованием ClO^- , протекающее предположительно по реакциям (5), (6).

Состав конечных продуктов окисления хлорид-ионов озоном также определяется кислотностью. Обусловлено это протеканием быстрых обратимых реакций с участием иона водорода:



а также реакции



Поэтому при рН < 3 первичные продукты реакции O_3 с Cl^- будут существовать в виде $\text{Cl}_2/\text{Cl}_3^-$, в интервале рН 3–7.5 – в виде HOCl , при рН > 7.5 – в

виде ClO^- . При этом $\text{Cl}_2/\text{Cl}_3^-$ и HOCl [9] не взаимодействуют с озоном, а ClO^- вступает с ним в реакции (1)–(3), приводящие к образованию ClO_3^- и частичной регенерации Cl^- . В результате в кислой среде при $\text{pH} < 3$ конечными продуктами будут молекулярный хлор Cl_2 и ион Cl_3^- , в нейтральной в интервале $\text{pH} 3\text{--}7.5$ – хлорноватистая кислота HOCl , в щелочной при $\text{pH} > 7.5$ – хлорат-ион ClO_3^- . Отметим, что образование $\text{Cl}_2/\text{Cl}_3^-$ в растворе и выделение Cl_2 в газовую фазу экспериментально установлено в наших работах [3, 4, 25], образование ClO_3^- – в настоящей работе. Об определении HOCl в продуктах взаимодействия озона с раствором хлорида натрия упоминается в [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vocci V.* Ozone. A New Medical Drug. Dordrecht (Netherlands): Springer, 2005. 295 p.
2. *von Gunten U.* // *Water Res.* 2003. V. 37. P. 1469.
3. *Лунин В.В., Леванов А.В., Кусков И.В. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 4. С. 657.
4. *Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В. и др.* // *Кинетика и катализ.* 2003. Т. 44. № 6. С. 810.
5. *Леванов А.В., Кусков И.В., Койайдарова К.Б. и др.* // Там же. 2005. Т. 46. № 1. С. 147.
6. *Леванов А.В., Кусков И.В., Койайдарова К.Б. и др.* // Там же. 2006. Т. 47. № 5. С. 705.
7. *Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 7. С. 1275.
8. *Haag W.R., Hoigné J.* // *Water Res.* 1983. V. 17. № 10. P. 1397.
9. *Hoigné J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J.* // *Ibid.* 1985. V. 19. № 8. P. 993.
10. *Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Мамсу-яма Дж.* Объемный анализ. Т. 3 / Пер. с англ. М.: Госхимиздат, 1961. С. 323–324.
11. *Ditz H.* // *Chem. Z.* 1901. B. 25. № 69. S. 727.
12. *Rupp E.* // *Z. Analyt. Chem.* 1917. B. 56. № 12. S. 580.
13. *Ikeda Y., Tang T., Gordon G.* // *Anal. Chem.* 1984. V. 56. № 1. P. 71.
14. *Wang T.X., Kelley M.D., Cooper J.N. et al.* // *Inorg. Chem.* 1994. V. 33. № 25. P. 5872.
15. *Rischbieter E., Stein H., Schumpe A.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2000. V. 45. № 2. P. 338.
16. *Sotelo J.L., Beltrán F.J., Benitez F.J., Beltran-Heredia J.* // *Water Res.* 1989. V. 23. № 10. P. 1239.
17. *Briner E., Perrottet E.* // *Helv. Chim. Acta.* 1939. V. 22. № 2. P. 397.
18. *Ku Y., Su W.-J., Shen Y.-Sh.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. № 10. P. 3369.
19. *von Gunten U.* // *Water Res.* 2003. V. 37. P. 1443.
20. *Buxton G.V., Subhani M.S.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1972. V. 68. P. 947.
21. *Kläning U.K., Sehested K., Holcman J.* // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. № 5. P. 760.
22. *Jayson G.G., Parsons B.J., Swallow A.J.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1973. V. 69. P. 1597.
23. *Grigor'ev A.E., Makarov I.E., Pikaev A.K.* // *High Energy Chem.* 1987. V. 21. P. 99.
24. *Buxton G.V., Bydder M., Salmon G.A.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. P. 237.
25. *Кусков И.В., Леванов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В.* // Матер. I Всеросс. конф. “Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии”. М.: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005. С. 169.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

УРАВНЕНИЕ СКОРОСТИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИИ ПРИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ГАЗА

© 2008 г. А. Н. Пряхин, А. Н. Игнатъев, В. В. Лунии

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

E-mail: alexignat@gmail.com, pryakh@mail.ru

Поступила в редакцию 27.11.2007 г.

С использованием пленочной модели предложено уравнение, которое позволяет описывать кинетику для случая, когда скорость химической реакции имеет первые порядки по растворенному газу и по растворенному веществу, с которым реагирует растворенный газ. Предложенное уравнение применимо при любых концентрациях растворенного вещества и дает возможность анализировать кинетику газожидкостного процесса без предположения о том, в какой области протекает процесс (кинетическая, диффузионная и т.д.).

Многие химические реакции являются газожидкостными. При анализе кинетики газожидкостных реакций необходимо учитывать диффузию газа при его растворении. В литературе предложены уравнения для описания кинетики газожидкостных бимолекулярных реакций, применимые для отдельных участков кинетической кривой. В данной статье предложено уравнение, позволяющее описывать кинетику бимолекулярной газожидкостной реакции при любых концентрациях растворенных веществ.

Рассмотрим следующую газожидкостную реакцию. Обозначим вещество А, находящееся в газовой фазе, через А(г), а в растворе – через А(ж). Рассмотрим далее случай, когда растворенный газ А(ж) реагирует с растворенным веществом В по реакции



со скоростью

$$d[A(ж)]/dt = -k[A(ж)][B]. \quad (2)$$

Здесь [А(ж)] и [В] – концентрации растворенных веществ А(ж) и В соответственно, *k* – константа скорости реакции (1).

Если растворить газ А в исследуемой жидкости, добавить в раствор вещество В и изучать кинетическое поведение в замкнутой системе, то для описания кинетики достаточно уравнения (2) с соответствующими начальными условиями и соотношениями материального баланса.

В том же случае, когда реакция (1) проводится с использованием барботажного реактора, газожидкостной процесс протекает следующим образом. Газ проходит через реактор в виде пузырьков. Из газовой фазы вещество А диффундирует к поверхности, разделяющей газовую и жидкую фазы, и адсорбируется на поверхности их раздела.

Далее от поверхности раздела между газом и раствором происходит диффузия растворенного газа А(ж) внутрь раствора, и одновременно он реагирует с растворенным веществом В по реакции (1).

Особенностью любой газожидкостной реакции является то обстоятельство, что даже при интенсивном перемешивании раствора между газовой и жидкой фазами существует слой раствора, где перемешивание практически не происходит.

Для описания кинетики газожидкостного процесса с интенсивным перемешиванием можно использовать пленочную модель [1–3]. Согласно пленочной модели, между перемешиваемой частью раствора и газовой фазой существует непрерывно перемешиваемая часть раствора, называемая пленкой. Кинетическое поведение в пленке в стационарных условиях подчиняется следующей системе дифференциальных уравнений:

$$D_A d^2[A_n]/dx^2 = k[A_n][B_n], \quad (3)$$

$$D_B d^2[B_n]/dx^2 = k[A_n][B_n], \quad (4)$$

$$0 \leq x \leq \delta, \quad (5)$$

где D_A и D_B – коэффициенты диффузии растворенных газа А(ж) и химического соединения В соответственно; $[A_n](x)$ и $[B_n](x)$ – концентрации растворенных веществ А(ж) и В соответственно, находящихся на расстоянии *x* от границы между газовой и жидкой фазами; δ – толщина пленки.

В перемешиваемой области жидкости скорость реакции (1) описывается уравнением

$$d[A_p]/dt = -k[A_p][B]_0, \quad (6)$$

где $[A_p]$ и $[B]_0$ – концентрации газа А(ж) и вещества В, которые находятся в перемешиваемой области раствора.

На границах пленки должны выполняться следующие краевые условия:

$$[A_n](x=0) = [A]_0, \quad (7)$$

$$[B_n](x=\delta) = [B]_0, \quad (8)$$

$$[A_n](x=\delta) = [A_p], \quad (9)$$

$$\frac{d[B_n]}{dx}(x=0) = 0. \quad (10)$$

Условие (10) отвечает тому случаю, когда вещество В отсутствует в газовой фазе и находится только в растворе.

Концентрация $[A]_0$ связана с концентрацией $[A(r)]$ вещества А в газовой фазе равновесным законом распределения Генри

$$[A]_0 = K[A(r)], \quad (11)$$

где K – константа равновесного распределения вещества А между газовой фазой и раствором. Формула (11) применяется на основании того, что коэффициент диффузии в газовой фазе значительно больше коэффициента диффузии в растворе.

В монографии [1] рассмотрены предложенные в литературе приближенные решения, описывающие зависимость скорости растворения газа от его концентрации в газе $[A(r)]$ и в перемешиваемой части раствора $[A_p]$. Также обсуждаются зависимости скорости поглощения газа от концентрации $[B]_0$ растворенного химического соединения В и от параметров k , D_A и δ при известных $[A(r)]$ и $[A_p]$.

Предложенные в литературе приближенные решения применимы для ряда отдельных областей протекания газожидкостного процесса [1, 2]. При этом в разных работах деление на области протекания различается. Например, в [2] предлагается протекание газожидкостного процесса разбить на следующие области: кинетическая, переходная диффузионно-кинетическая, диффузионная, область, когда процесс протекает в пленочном режиме; квазигетерогенный режим. В [1] деление на области протекания иное.

Важное значение для решения прямых и обратных задач кинетики газожидкостных реакций имеет нахождение зависимости скорости растворения газа от $[A(r)]$, $[B]_0$, D_A и δ в том случае, когда концентрация $[A_p]$ растворенного газа в перемешиваемой части раствора не предполагается известной. Кроме того представляет значительный интерес исследование влияния скорости химической реакции в перемешиваемой части жидкости на кинетику поглощения газа при заранее неизвестной концентрации растворенного газа в этой части раствора. Целесообразно также найти такое уравнение, которое позволяло бы описывать кинетику газожидкостного процесса без раз-

биения его на отдельные области. Области же протекания процесса имеет смысл определить с единых позиций на основании общего уравнения, которое применимо в любой области.

Указанные задачи анализируются в представленной статье. Для решения поставленных задач используем дополнительное краевое условие

$$-D_A \frac{d[A_n]}{dx}(x=\delta)s/V = k[A_p][B]_0, \quad (12)$$

связывающее скорость диффузии из пленки со скоростью химической реакции в перемешиваемой части раствора. В уравнении (12): s – площадь раздела между газовой и жидкой фазами; V – объем перемешиваемой части раствора, который связан с общим объемом раствора следующим соотношением:

$$V(\text{ж}) = V + \delta s. \quad (13)$$

Здесь $V(\text{ж})$ – общий объем всего раствора; слагаемое δs равно объему пленки.

Уравнение (12) отражает тот факт, что скорость диффузии растворенного газа из пленки в перемешиваемую часть раствора в стационарных условиях равна скорости химической реакции, которая протекает в области, где происходит перемешивание.

В [4] получено аналитическое решение задачи, подобной (3)–(12), для газожидкостной реакции первого порядка по растворенному газу. Однако система дифференциальных уравнений (3), (4) нелинейная. Общие методы решения систем нелинейных дифференциальных уравнений не разработаны.

Газожидкостные реакции, как правило, проводятся в барботажном реакторе с использованием достаточно малой концентрации газа [1–3, 5]. Поэтому проанализируем в статье задачу (3)–(12) при условии

$$k[A]_0\delta^2/D_B \ll 1. \quad (14)$$

Из условия (14) вытекает равенство

$$[B_n](x) \approx [B]_0, \quad 0 \leq x \leq \delta. \quad (15)$$

На практике же во многих случаях (14) можно заменить на неравенство

$$k[A]_0\delta^2/D_B < 0.1. \quad (16)$$

Покажем эквивалентность (14) и (15). Рассмотрим следующее дифференциальное уравнение:

$$D_B \frac{d^2[B_n^{(1)}]}{dx^2} = k[A]_0[B_n^{(1)}], \quad 0 \leq x \leq \delta. \quad (17)$$

Решение $[B_n^{(1)}](x)$, найденное из (17), удовлетворяет следующему неравенству:

$$[B_n^{(1)}](x) < [B_n](x), \quad (18)$$

поскольку $[A]_0 > [A_n](x)$. Здесь $[B_n](x)$ и $[A_n](x)$ – точные решения задачи (3)–(12).

Решение уравнения (17) можно представить в виде

$$[B_n^{(1)}](x) = b_1 \exp[-(k[A]_0/D_B)^{1/2}x] + b_2 \exp[(k[A]_0/D_B)^{1/2}x], \quad (19)$$

где b_1 и b_2 – постоянные, которые можно найти из краевых условий (8) и (10). Из (8) имеем

$$b_1 \exp[-(k[A]_0/D_B)^{1/2}x] + b_2 \exp[(k[A]_0/D_B)^{1/2}x] = [B]_0. \quad (20)$$

Условие (10) дает соотношение

$$-b_1 + b_2 = 0. \quad (21)$$

Из (20) и (21) вытекает

$$b_1 = b_2 = [B]_0 / (\exp[-(k[A]_0/D_B)^{1/2}\delta] + \exp[(k[A]_0/D_B)^{1/2}\delta]). \quad (22)$$

Для $[B](0)$ из (19) и (22) получаем

$$[B](0) = 2[B]_0 / (\exp[-(k[A]_0/D_B)^{1/2}\delta] + \exp[(k[A]_0/D_B)^{1/2}\delta]). \quad (23)$$

Из (23) следует, что если выполняется (14), то справедливо (15).

Проанализируем теперь дифференциальное уравнение (3) при краевых условиях (7), (8) и (12) при условии (14). Решение дифференциального уравнения (3) с учетом (15), вытекающего из (14), можно представить в виде

$$[A_n](x) = a_1 \exp[-(k[B]_0/D_A)^{1/2}x] + a_2 \exp[(k[B]_0/D_A)^{1/2}x]. \quad (24)$$

Входящие в (24) постоянные a_1 и a_2 найдем с использованием краевых условий (7), (9) и (12). Из (7) и (24) получаем

$$a_1 + a_2 = [A]_0. \quad (25)$$

Использование (12) с учетом (9) дает следующее уравнение

$$\begin{aligned} -D_A(k[B]_0/D_A)^{1/2}s/V\{-a_1 \exp[-(k[B]_0/D_A)^{1/2}\delta] + \\ + a_2 \exp[(k[B]_0/D_A)^{1/2}\delta]\} = \\ = k(a_1 \exp[-(k[B]_0/D_A)^{1/2}\delta] + \end{aligned} \quad (26)$$

$$+ a_2 \exp[(k[B]_0/D_A)^{1/2}\delta])[B]_0.$$

Из (26) видно, что для дальнейшего анализа имеет смысл ввести в рассмотрение безразмерные параметры, определяемые следующими формулами

$$h = (k[B]_0/D_A)^{1/2}\delta, \quad (27)$$

$$H = (k[B]_0/D_A)^{1/2}V/s. \quad (28)$$

Отметим, что параметр h , определяемый формулой (27), часто используется в литературе и называется параметром Хатта [1, 3].

С использованием (27) и (28) уравнение (25) может быть записано следующим образом

$$a_1 e^{-h} - a_2 e^h = H(a_1 e^{-h} + a_2 e^h). \quad (29)$$

Из (25) и (29) получаем следующие формулы для a_1 и a_2

$$a_1 = \frac{(H+1)e^h[A]_0}{e^h + e^{-h} + H(e^h - e^{-h})}, \quad (30)$$

$$a_2 = \frac{(1-H)e^{-h}[A]_0}{e^h + e^{-h} + H(e^h - e^{-h})}. \quad (31)$$

Для концентрации растворенного газа в перемешиваемой части раствора из соотношений (24), (30) и (31) с учетом (9) получаем следующую формулу:

$$[A_p] = 2[A]_0 / [e^h + e^{-h} + H(e^h - e^{-h})]. \quad (32)$$

Найдем теперь скорость поглощения газа и скорость химической реакции. Скорость изменения концентрации вещества А в газовой фазе получим с использованием формулы

$$d[A(r)]/dt = D_A \frac{d[A_n](x=0)}{dx} \frac{s}{V(r)}, \quad (33)$$

где $V(r)$ – объем газовой фазы.

Из (24) и (33) получаем

$$d[A(r)]/dt = D_A(k[B]_0/D_A)^{1/2}s/V(a_2 - a_1). \quad (34)$$

Заменяя в (34) постоянные a_1 и a_2 с использованием формул (30) и (31), найдем

$$\begin{aligned} -V(r) \frac{d[A(r)]}{dt} = \\ = (D_A k [B]_0)^{1/2} s \frac{(e^h - e^{-h} + H(e^h + e^{-h})) [A]_0}{e^h + e^{-h} + H(e^h - e^{-h})}. \end{aligned} \quad (35)$$

Перепишем формулу (35) с учетом (11) в виде

$$-V(\tau) \frac{d[A(\tau)]}{dt} = \frac{(D_A k [B]_0)^{1/2} s (thh + H) K [A(\tau)]}{1 + Hthh}, \quad (36)$$

где thh – гиперболический тангенс

$$thh = \frac{e^h - e^{-h}}{e^h + e^{-h}}. \quad (37)$$

Скорость изменения концентрации растворенного вещества получим из (36) с учетом равенства

$$V(\tau) d[A(\tau)]/dt = V(\text{ж}) d[B]/dt. \quad (38)$$

Из (36) и (38) получаем

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{(D_A k [B]_0)^{1/2} K [A(\tau)] (thh + H) s}{(1 + Hthh) V(\text{ж})}. \quad (39)$$

Следует отметить, что для применения уравнений (36) и (39) нет необходимости делать предположения о том, в какой области протекает газожидкостный процесс. Достаточным условием его применимости является выполнение неравенства (14), которое в большинстве случаев можно заменить неравенством (16), о чем сказано ранее.

Из уравнений (36) и (39) видно, что по зависимости поглощения газа или по зависимости скорости изменения концентрации растворенного вещества от концентрации $[B]$ растворенного вещества B при известной концентрации $[A(\tau)]$ вещества A в газе можно определять константу скорости k , коэффициент диффузии D_A , толщину пленки δ и площадь s раздела между газовой и жидкой фазами. Погрешность, с которой возможно определение указанных параметров из опытных данных, зависит от того, в какой области концентраций $[B]_0$ проведены эксперименты.

В связи с этим имеет смысл с использованием полученного уравнения (39) рассмотреть отдельно ряд областей концентраций $[B]_0$.

Допустим, что выполняются условия

$$h \ll 1, \quad (40)$$

$$Hthh \ll 1. \quad (41)$$

В этом случае формулу (39) можно записать в виде следующего приближенного соотношения

$$d[B]/dt \approx -(D_A k [B]_0)^{1/2} K [A(\tau)] (h + H) \frac{s}{V(\text{ж})}, \quad (42)$$

поскольку при условии (40) справедливо приближенное равенство

$$thh \approx h. \quad (43)$$

Из (42) с учетом (26) и (27) получаем

$$d[B]/dt = -kK[A(\tau)][B]_0. \quad (44)$$

Отметим, что формулу (44) можно получить также и без использования диффузионного уравнения. Действительно, в том случае, когда скорость химической реакции достаточно мала, между газом и раствором успевает установиться квазиравновесное состояние. В этом случае для нахождения концентрации растворенного газа можно использовать равновесный закон распределения:

$$A(\text{ж}) = K[A(\tau)]. \quad (45)$$

Из формул (2) и (45) получаем соотношение (44).

Из (44) следует, что если эксперименты проведены при таких концентрациях $[B]_0$, когда выполняются условия (40) и (41), то из этих опытов можно определить только произведение Kk , а при известной константе распределения K можно найти значение константы скорости k . Сказанное следует учитывать и в том случае, когда опытные данные анализируются с использованием общего уравнения (39).

Область, когда выполняются условия (40) и (41), можем назвать, как и принято в литературе, кинетической [1, 2]. В этой области кинетика газожидкостного процесса лимитируется скоростью химической реакции в растворе, а концентрация растворенного газа может быть найдена с использованием равновесного закона распределения.

Выполнение условий (40) и (41) можно принять за критерий протекания процесса в рассмотренной выше кинетической области.

Обсудим теперь случай, когда выполняется только условие (40). Тогда уравнение (39) с учетом (43) можно записать в виде следующей приближенной формулы

$$\frac{d[B]}{dt} \approx -\frac{(D_A k [B]_0)^{1/2} K [A(\tau)] (h + H) s}{(1 + Hh) V(\text{ж})}. \quad (46)$$

Заменяя h и H в (46) с использованием формул (27) и (28), получаем

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{kK(D_A/\delta)(s/V)[A(\tau)][B]_0}{(D_A/\delta)(s/V) + k[B]_0}. \quad (47)$$

Из уравнения (47) следует, что из опытных данных по зависимости скорости изменения концентрации растворенного вещества или по зависимости скорости поглощения газа от концентрации $[B]_0$ вещества B при известной концентрации $[A(\tau)]$ газа A возможно определение Kk и $K(D_A/\delta)(s/V)$, а при известной константе распределения K можно найти

и отношение $(D_A/\delta)(s/V)$. Значит, при известном D_A/δ можно определить отношение s/V .

Следует обратить внимание на следующее. Если помимо условия (40) выполняется следующее неравенство:

$$k[B_0] \ll (D_A/\delta)(s/V), \quad (48)$$

то уравнение (47) переходит в соотношение (44). В этом случае скорость изменения концентрации растворенного вещества В становится прямо пропорциональной его концентрации $[B]_0$. То есть в этом случае процесс будет протекать в кинетической области, а из опыта можно определить только Kk , и при известной K можем найти k . Отношение $(D_A/\delta)(s/V)$ при выполнении (48) определить невозможно.

Отметим также, что условие (48) эквивалентно выполнению условия (41), если справедливо (40).

С другой стороны, если процесс изучается при условии (40) и при выполнении дополнительного неравенства

$$k[B]_0 \gg (D_A/\delta)(s/V), \quad (49)$$

то из (47) вытекает

$$d[B]/dt = -K(D_A/\delta)(s/V)[A(\Gamma)]. \quad (50)$$

То есть скорость процесса в этом случае не зависит от концентрации растворенного вещества В. Из опытных данных при разных концентрациях вещества А в газе можно определить только $K(D_A/\delta)(s/V)$, а при известных K и D_A/δ можно найти отношение s/V .

Если выполняется условие (49), то концентрация $[A(\Gamma)]$ растворенного газа в перемешиваемой части раствора практически равна нулю. Сказанное вытекает из полученной выше формулы (32).

Заметим, что формула (50) будет выполняться только на определенном интервале концентраций $[B]_0$. Это связано с тем, что уравнение (47) справедливо только при условии (40). При возрастании концентрации $[B]_0$ перестает соблюдаться условие (40). Интервал концентраций $[B]_0$, на котором будет выполняться (50), можно найти из общей формулы (39). Этот вопрос более подробно рассмотрен в конце статьи.

Покажем далее, что формулу (47) можно также получить, применяя квазихимический метод, не используя диффузионных уравнений.

Представим процесс растворения в виде следующей квазихимической обратимой реакции



с соответствующими константами скоростей k_1 и k_{-1} . Скорость изменения концентрации $[A(\Gamma)]$ ве-

щества А в газе определяется, согласно (51), формулой

$$d[A(\Gamma)]/dt = -k_1(s/V(\Gamma))[A(\Gamma)] + k_{-1}(s/V(\Gamma))[A(\text{ж})], \quad (52)$$

где $[A(\text{ж})]$ – концентрация растворенного газа.

Скорость изменения концентрации растворенного газа с учетом (1) и (51) будет описываться уравнением

$$d[A(\text{ж})]/dt = k_1(s/V(\text{ж}))[A(\Gamma)] - (k_{-1}(s/V(\text{ж})) + k[B]_0)[A(\text{ж})], \quad (53)$$

Применяя метод квазистационарных концентраций

$$d[A(\text{ж})]/dt \approx 0, \quad (54)$$

получаем

$$[A(\text{ж})] = \frac{k_1(s/V(\text{ж}))[A(\Gamma)]}{k_{-1}(s/V(\text{ж})) + k[B]_0}. \quad (55)$$

Из (2) и (55) вытекает

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{kk_1(s/V(\text{ж}))[A(\Gamma)][B]_0}{k_{-1}(s/V(\text{ж})) + k[B]_0}. \quad (56)$$

В большинстве случаев объем раствора значительно больше объема пленки

$$V(\text{ж}) \gg \delta s. \quad (57)$$

Поэтому из (13) получаем

$$V(\text{ж}) \approx V. \quad (58)$$

Отметим, что условия (57) и (58) могут не соблюдаться, например, для вспененных растворов.

Сопоставляя формулу (47) с (56) с учетом (58), можем заключить, что они дают одинаковые результаты при константах скорости k_1 и k_{-1} , удовлетворяющих соотношениям

$$k_1 = (D_A/\delta)K, \quad (59)$$

$$k_{-1} = D_A/\delta. \quad (60)$$

Формулы (59) и (60) не противоречат принципу детального равновесия, согласно которому для (51) справедливо равенство

$$k_1/k_{-1} = K. \quad (61)$$

Скорость растворения часто записывают также в следующем виде [1]:

$$d[A(\Gamma)]/dt = -k_L(K[A(\Gamma)] - [A(\text{ж})])s/V(\Gamma). \quad (62)$$

Параметр k_L называют коэффициентом массообмена.

Из сравнения (52) и (62) имеем

$$k_L = k_{-1}. \quad (63)$$

Из приведенного анализа следует, что выполнение условий (40) и (58) можно считать критерием применимости рассмотренного выше квазихимического метода для описания кинетики газожидкостного процесса. Квазихимический подход к описанию кинетики газожидкостных реакций обсуждается в [6].

Рассмотрим теперь случай, когда выполняется условие

$$h \gg 1. \quad (64)$$

Из уравнения (39) при выполнении условия (64) вытекает следующая приближенная формула

$$d[B]/dt = -(D_A k [B]_0)^{1/2} (s/V(\text{ж})) K[A(\text{r})], \quad (65)$$

поскольку в этом случае

$$thh \approx 1. \quad (66)$$

Из (65) видно, что по зависимости скорости газожидкостного процесса от $[B]_0$ при известном значении $[A(\text{r})]$ можно определить только величину $(D_A k)^{1/2} (s/V(\text{ж})) K$.

Из (32) следует, что концентрация растворенного газа в перемешиваемой части раствора при выполнении неравенства (64) практически равна нулю.

В том случае, когда не выполняются условия (40) и (64), необходимо использовать полученное выше уравнение (39).

Следует отметить, что, путем изменения концентрации $[B]_0$ растворенного химического соединения В в достаточно широких пределах, можно добиться, чтобы процесс протекал в любой из рассмотренных областей при соответствующих концентрациях $[B]_0$. При малых концентрациях $[B]_0$ процесс будет протекать в кинетической области. Увеличение концентрации $[B]_0$ приведет сначала к тому случаю, когда можно применять рассмотренный выше квазихимический метод. При концентрациях $[B]_0$, когда не выполняются неравенства (40) и (62), процесс протекает в переходной области, где необходимо применять только уравнение (39). Дальнейшее увеличение концентрации $[B]_0$ приведет к тому, что кинетику можно описывать уравнением (65).

Применение указанных выше критериев в конкретных случаях определяется погрешностями, с которыми допустимо описание процесса. Погрешности, к которым приводит использование приближенных формул, можно определить, сопоставляя приближенные соотношения с полученным выше уравнением (39).

В качестве примера на рисунке в логарифмическом масштабе приведены зависимости $\phi([B]_0)$, рассчитанные по формуле

$$\phi([B]_0) = \frac{1}{K[A(\text{r})]} \frac{(k D_A [B]_0)^{1/2} (thh + H)s}{(1 + Hthh)V(\text{ж})}, \quad (67)$$

вытекающей из (39). Приведенные теоретические кривые относятся к реакциям с озоном при значениях константы скорости $k = 5 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (рисунок, а) и $k = 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (рисунок, б) в реакторах с $V/s = 10^{-3}$, 10^{-2} и 10^{-1} м. Коэффициенты диффузии D_A и массообмена k_L равны $2 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $3 \times 10^{-4} \text{ м/с}$ соответственно [7, 8]. Толщина пленки δ вычислена по формулам (60) и (63).

Непрерывной линией выделена часть кривой, которую можно описывать уравнением (44) для кинетической области с погрешностью менее 2%. Как видим, газожидкостный процесс протекает в кинетической области при малых концентрациях вещества В, небольших значениях константы скорости взаимодействия с озоном и значительной площади межфазной поверхности. Коротким пунктиром выделена часть кривой $\phi([B]_0)$, которую можно описать с точностью более 98% по уравнению (47), используя квазихимическое приближение. Наконец, длинным пунктиром отмечена область, соответствующая режиму протекания газожидкостной реакции, когда для описания кинетики можно использовать уравнение (65). При этом погрешность не будет превышать 2%. При остальных концентрациях $[B]_0$ для описания кинетики газожидкостного процесса следует пользоваться формулой (39), поскольку точность приближенных уравнений в этом случае недостаточна.

Константу скорости k , как уже сказано ранее, невозможно определить, если опытные данные приведены при таких концентрациях $[B]_0$, когда скорость реакции практически не зависит от $[B]_0$, т.е. когда выполняется приближенное соотношение (50). В связи с этим, найдем интервал концентраций $[B]_0$, при которых применима формула (50).

Уравнение (50) применимо при выполнении условий (40) и (49). С погрешностью до 2% эти неравенства можем заменить на следующие:

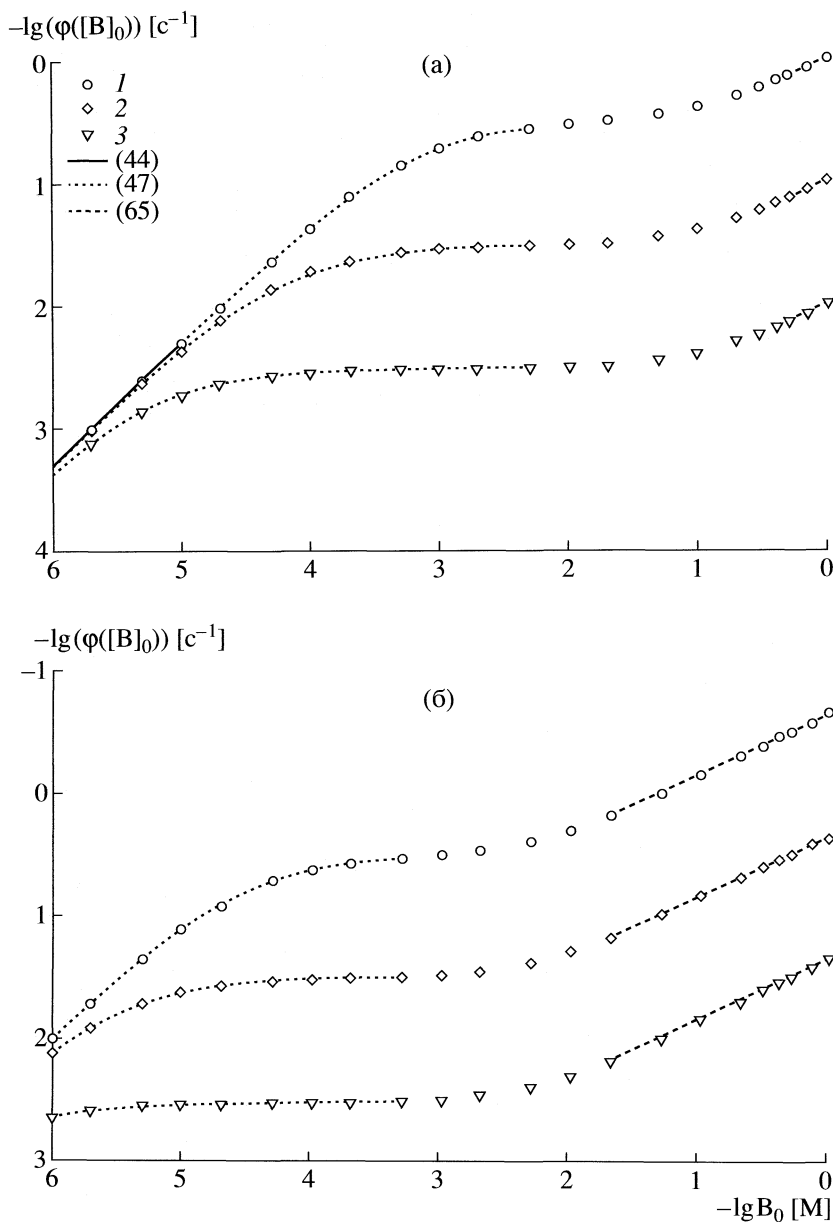
$$h^2 \leq 1, \quad (68)$$

$$(k[B]_0/k_L)V/s \geq 50. \quad (69)$$

Из (68) и (69) получаем неравенство, определяющее интервал концентраций $[B]_0$, при которых применимо уравнение (50):

$$(50k_L s/kV) \leq [B]_0 \leq (0.1k_L^2/kD_A). \quad (70)$$

Видно, что левая граница этого интервала зависит от отношения V/s : чем оно больше (и чем меньше, соответственно, отношение s/V), тем при более низких концентрациях скорость реакции перестает



Приближенное описание функции $\varphi([B]_0)$ при различных значениях V/s для газожидкостной реакции озона с константой скорости $k = 5 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (а) и $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (б): 10^{-3} (1), 10^{-2} (2), 10^{-3} (3).

ет зависеть от концентрации $[B]_0$. В то же время правая граница интервала концентраций от V/s не зависит. Константа скорости k газожидкостного процесса не влияет на ширину интервала концентраций, определяемую из (70). Но увеличение k приводит к смещению этого интервала в область более низких концентраций $[B]_0$.

Из (70) вытекает следующее. Если

$$(500D_A/k_L)s/V \geq 1, \quad (71)$$

то формула (50) не применима ни при каких концентрациях $[B]_0$. То есть на графике зависимости

скорости газожидкостного процесса от $[B]_0$ в этом случае нет участка, где скорость практически не зависит от $[B]_0$.

Для реакции с озоном условие (71) принимает вид:

$$V/s \leq 3.3 \times 10^{-3} \text{ м}. \quad (72)$$

Таким образом, в статье предложены: уравнение (36) для описания кинетики поглощения газа и уравнение (39) для описания кинетики изменения концентрации растворенного химического соединения, которое реагирует с растворенным

газом. Эти уравнения можно применять без выделения отдельных областей протекания газожидкостного процесса: кинетической и т.д. С другой стороны, их использование в статье позволило выделить естественным образом и с единых позиций области, в которых может протекать рассмотренный газожидкостной процесс, и дало возможность найти критерии того, когда процесс протекает в той или иной области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данквертс П.В. Газожидкостные реакции. М.: Химия, 1973. 296 с.
2. Якоби В.А. // 27-й Всероссийский семинар "Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии". М. 2004. С. 136.
3. Benbelkacem H., Cano H., Mathe S., Debellefontaine H. // *Ozone: Sci. Eng.* 2003. V. 25. № 1. P. 13.
4. Пряхин А.Н., Игнатьев А.Н., Лунин В.В. // *Журн. физ. химии.* 2008. В печати.
5. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 321 с.
6. Розовский А.Я. // Гетерогенные химические реакции. М.: Наука, 1980. С. 150.
7. Roustan M., Mallevalle J., Roques H., Jones J.P. // *Ozone: Sci. Eng.* 1981. V. 2. № 4. P. 337.
8. Stanković I. // *Ibid.* 1988. V. 10. № 3. P. 321.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.8, 532.78

**ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
ВОДА–N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ
278–323.15 К И ДАВЛЕНИЯХ 0.1–100 МПа**

© 2008 г. Г. И. Егоров, А. М. Колкер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail gie@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 18.06.2007 г.

Рассчитаны коэффициенты изотермической сжимаемости α_T , коэффициенты термического объемного расширения α , коэффициенты давления $(\partial p/\partial T)_V$ смеси вода–N,N-диметилформамид 12 составов в интервале температур 278–323.15 К и давлений 0.1–100 МПа. Найдено, что зависимости α_T от состава проходят через минимум, а соответствующие зависимости α и $(\partial p/\partial T)_V$ проходят через максимумы. Показано, что структурные особенности воды и эффекты гидрофобной гидратации вносят определяющую роль в изменение термических свойств растворов вода – ДМФА.

Термические характеристики системы чувствительны к происходящим в ней структурным изменениям. Коэффициенты изотермической сжимаемости α_T и термического объемного расширения α являются вторыми производными энергии Гиббса: первый коэффициент – по давлению, второй – по давлению и температуре. При образовании бинарной смеси индивидуальные структуры каждого растворителя трансформируются, образуют устойчивые общие структуры. Водные растворы неэлектролитов характеризуются, прежде всего, проявлениями гидрофобных эффектов, и о структурных изменениях в системе, вызванных ими, судят, как правило, по определенным изменениям в термодинамических свойствах [1–8], они хорошо исследованы при атмосферном давлении, а их изучению в широком интервале давления, к сожалению, посвящено немного работ [9–12].

В [13, 14] измерены плотности смеси вода–N,N-диметилформамид (ДМФА) при атмосферном давлении и при пяти температурах (278.15, 288.15, 298.15, 308.15, 323.15 К) и коэффициенты сжимаемости $\alpha = (v_0 - v)/v_0$ при давлениях от атмосферного ($p_0 = 0.1013$ МПа) до 100 МПа при тех же температурах. Эти данные были использованы для расчета коэффициентов: изотермической сжимаемости α_T , термического объемного расширения α , давления β .

Коэффициенты изотермической сжимаемости α_T

$$\alpha_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial p} \right)_{T,x} \quad (1)$$

рассчитаны посредством обработки зависимости плотностей смеси от давления при каждом составе и температуре полиномом третьей степени с

последующим дифференцированием. Полученные значения α_T описаны уравнением

$$Y = \sum_{n=0}^{n=3} A_n P^n, \quad (2)$$

где $Y = \alpha_T$, и результаты представлены в табл. 1. Выбор степени уравнения (2) обусловлен оптимальным значением коэффициента регрессии. Сравнение наших результатов с литературными данными приведено в табл. 2.

Коэффициенты термического объемного расширения α

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,x} = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (3)$$

также рассчитаны через процедуру описания зависимости плотностей смеси от температуры полиномом третьей степени. Далее производные найдены по аналогичной методике, что и при определении величин α_T , полученные значения α также описаны уравнением (2), где $Y = \alpha$, и их результаты приведены в табл. 3. Сравнение рассчитанных результатов с литературными данными приведено в табл. 4.

Коэффициенты давления β находились с использованием выражения

$$\beta = \left(\frac{dP}{dT} \right)_{v,x} = \frac{\alpha}{\alpha_T}, \quad (4)$$

где α – коэффициенты термического объемного расширения, α_T – коэффициенты изотермической сжимаемости при одинаковых параметрах состояния.

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (2) и стандартное отклонение $s(\kappa_T)$ для коэффициента изотермической сжимаемости (МПа^{-1}) в смеси вода–ДМФА при 278–323.15 К и давлениях до 100 МПа (x – мол. доля ДМФА)

x	T, K	$A_0 \times 10^4, \text{МПа}^{-1}$	$-A_1 \times 10^6, \text{МПа}^{-2}$	$A_2 \times 10^9, \text{МПа}^{-3}$	$A_3 \times 10^{11}, \text{МПа}^{-4}$	$s \times 10^8(\text{æ}_T)$
0.00	278.15	4.9125	1.270	0.95215	0.47959	18.0
	288.15	4.6656	1.106	0.18250	0.75603	25.0
	298.15	4.5190	1.102	1.5151	-0.06861	2.4
	308.15	4.4330	1.085	1.7925	-0.1512	2.9
	323.15	4.4081	1.133	2.2074	-0.1366	2.6
0.05	278.15	4.0130	1.011	3.2342	-0.1722	2.6
	288.15	4.0089	0.9411	2.1416	-0.07868	2.9
	298.15	4.0482	0.9790	2.2014	-0.1142	2.9
	308.15	4.1242	1.047	2.3233	-0.06176	2.6
	323.15	4.2730	1.082	1.5754	-0.1043	2.5
0.10	278.15	3.7400	0.9800	2.8265	-0.1665	2.6
	288.15	3.7580	0.7776	0.60070	-0.07507	3.6
	298.15	3.8871	0.8832	0.91198	-0.04048	2.2
	308.15	4.0429	1.011	1.2864	0.15039	3.3
	323.15	4.3063	1.209	2.2080	-0.1858	2.5
0.15	278.15	3.6598	0.9603	2.5281	-0.1652	2.3
	288.15	3.7570	0.9358	1.5566	0.020665	2.3
	298.15	3.9180	0.9714	1.1467	-0.1213	2.7
	308.15	4.0989	1.052	0.26805	0.66274	3.3
	323.15	4.4404	1.395	2.9804	-0.1967	2.6
0.20	278.15	3.6870	1.071	3.1453	-0.1270	2.5
	288.15	3.8675	1.382	7.3035	-2.205	15.8
	298.15	4.0543	1.276	4.7342	-1.804	2.4
	308.15	4.2819	1.599	7.0089	-1.874	3.3
	323.15	4.6467	1.847	8.6179	-2.492	3.7
0.30	278.15	3.8672	1.247	3.6074	-0.1821	1.8
	288.15	4.1312	1.706	9.6595	-2.934	21.2
	298.15	4.3620	1.734	8.4048	-2.594	2.8
	308.15	4.7056	2.495	16.370	-4.993	2.7
	323.15	5.0493	2.192	7.6805	-0.4302	3.4
0.40	278.15	4.1715	1.678	6.4994	-0.4996	11.9
	288.15	4.4133	1.714	5.3398	0.015003	19.8
	298.15	4.7205	2.269	12.710	-3.580	3.0
	308.15	5.0577	2.769	16.577	-4.555	3.4
	323.15	5.5045	2.721	9.9725	-0.6435	3.7
0.50	278.15	4.4638	1.940	7.4406	-0.4325	3.4
	288.15	4.7483	2.068	6.3600	0.53952	9.4
	298.15	5.0555	2.420	9.4685	-0.5970	2.2
	308.15	5.3607	2.568	8.8399	-0.4349	2.9
	323.15	5.9261	3.232	13.091	-0.8757	4.4
0.70	278.15	5.0743	2.545	9.1184	0.51967	17.4
	288.15	5.3313	2.660	10.352	-0.5641	4.4
	298.15	5.6706	2.709	7.6043	0.24281	4.8
	308.15	6.0428	2.966	5.7597	2.0692	3.1
	323.15	6.6565	3.839	14.885	-1.152	3.1

Таблица 1. Окончание

x	T, K	$A_0 \times 10^4, \text{МПа}^{-1}$	$-A_1 \times 10^6, \text{МПа}^{-2}$	$A_2 \times 10^9, \text{МПа}^{-3}$	$A_3 \times 10^{11}, \text{МПа}^{-4}$	$s \times 10^8 (\alpha_r)$
0.90	278.15	5.6302	3.259	14.720	-0.9550	3.7
	288.15	5.8570	3.142	12.531	-0.8335	2.7
	298.15	6.2544	3.392	11.948	-0.8852	3.1
	308.15	6.6995	4.012	15.355	-1.267	5.0
	323.15	7.3444	4.720	20.217	-1.606	3.2
0.95	278.15	5.7243	3.288	14.558	-0.9199	3.1
	288.15	6.0040	3.332	13.597	-0.9222	4.9
	298.15	6.3925	3.580	12.845	-0.9331	2.0
	308.15	6.8329	4.203	16.798	-1.310	4.1
	323.15	7.4967	4.917	21.144	-1.738	6.0
1.00	278.15	5.8103	3.306	14.475	-0.9676	2.7
	288.15	6.1522	3.523	14.657	-1.038	4.9
	298.15	6.5247	3.751	13.592	-1.052	1.4
	308.15	6.9581	4.380	18.306	-1.466	3.5
	323.15	7.6426	5.095	21.783	-1.830	5.8

Вода и N,N-диметилформамид – две жидкости, имеющие собственные структуры: H₂O характеризуется наличием развитой пространственной сетки водородных связей и тетраэдрической упорядоченностью [15, 16]; ДМФА, являясь гетерофункциональным соединением, имеет в своем составе и гидрофильную группу, способную образовывать собственные водородные связи, и две гидрофобные CH₃-группы. Ранее [12–14, 17–22] вывод о наличии собственной структуры смеси вода–ДМФА был сделан на основе наличия экстремумов на различных зависимостях свойство–состав, предполагалось образование в водном растворе ДМФА комплексов переменного состава.

Из данных табл. 1 следует, что зависимости коэффициентов изотермической сжимаемости смеси вода–ДМФА от состава в интервале изученных температур проходят через минимум при $x \sim 0.15$ – 0.2 . При увеличении давления минимум смещается в область больших концентраций ДМФА. При увеличении температуры этот экстремум смещается в сторону меньших концентраций амида и становится менее выраженным. Рост концентрации ДМФА в смеси при $x > 0.2$ приводит к постепенному разрушению малосжимаемой структуры смеси. Зависимости $\alpha_r = f(x)$ при различных температурах (рис. 1) и постоянном давлении проходят через точку инверсии при концентрации амида ~ 0.03 – 0.04 мол. долей ДМФА; положение точки инверсии практически не смещается при изменении давления до 100 МПа.

Как видно из рис. 2, величины α резко возрастают в области концентраций от $0 < x < 0.4$, далее при $x > 0.4$ изменяются незначительно – зависимо-

сти $\alpha = f(x)$ при различных температурах практически симбатны. В разбавленных растворах величина α увеличивается с ростом давления, а в более концентрированных растворах – уменьшается, т.е. зависимости $\alpha = f(x)$ проходят через точку инверсии, где α не зависят от давления. С увеличением температуры точка инверсии смещается в область с меньшим содержанием ДМФА, и при температуре 323 К она располагается при $x \sim 0$. Увеличение концентрации неэлектролита и температуры влияет на величину α в одном направлении.

Таблица 2. Коэффициенты изотермической сжимаемости ($\text{Па}^{-1} \times 10^4$) смеси вода–ДМФА (x – мол. доля ДМФА) при 298.15 К по нашим (I) и литературным (II) данным

x	0.10 МПа		100 МПа	
	I	II	I	II
0	4.518	4.507 [14] 4.525 [15]	3.562	3.574 [14] 3.568 [15]
0.05	4.047	4.069 [14]	3.278	3.257 [14]
0.1	3.886	3.887 [14]	3.091	3.137 [14]
0.15	3.917	3.927 [14]	3.049	3.082 [14]
0.2	4.043	4.126 [14]	3.071	3.071 [14]
0.3	4.36	4.431 [14]	3.209	3.205 [14]
0.4	4.718	4.712 [14]	3.364	3.364 [14]
1.0	6.521	6.511 [14] 6.27 [16]	4.028	4.029 [14] 4.07 [16]
	6.149*	6.34* [16]	3.991*	3.88* [16]

Примечание. Звездочкой отмечены значения при 288.15 К.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (2) и стандартное отклонение $s(\alpha)$ для коэффициента термического объемного расширения (K^{-1}) в смеси вода–ДМФА при 278–323.15 К и давлениях до 100 МПа (x – мол. доля ДМФА)

T, K	$A_0 \times 10^4, K^{-1}$	$-A_1 \times 10^6, K^{-1} MPa^{-1}$	$A_2 \times 10^8, K^{-1} MPa^{-2}$	$A_3 \times 10^{10}, K^{-1} MPa^{-3}$	$s \times 10^7(\alpha)$
$x = 0.00$					
278.15	0.22101	-2.9360	-0.8608	0.12140	3.4
288.15	1.4869	-1.9908	-0.5504	0.070095	3.7
298.15	2.5665	-1.1794	-0.2122	-0.02392	3.5
308.15	3.4688	-0.54180	-0.002342	-0.05891	2.3
323.15	4.4800	0.1217	0.18017	-0.03761	2.1
$x = 0.05$					
278.15	2.7867	-0.20957	-0.6822	0.52211	4.5
288.15	3.5877	0.2321	-0.02882	0.11348	2.6
298.15	4.3090	0.6096	0.39607	-0.1258	2.1
308.15	4.9511	0.8436	0.39009	-0.06714	1.7
323.15	5.7720	1.017	-0.2653	0.49120	2.6
$x = 0.10$					
278.15	4.8531	-0.028577	-0.9241	0.43499	3.4
288.15	5.3626	0.9917	0.19781	0.011497	2.7
298.15	5.8573	1.570	0.72752	-0.1662	4.3
308.15	6.3288	1.725	0.76724	-0.1730	3.4
323.15	6.9961	0.9899	-0.5575	0.44435	5.3
$x = 0.15$					
278.15	6.2907	0.7300	0.39408	-0.2937	2.1
288.15	6.6824	1.393	0.61863	-0.2375	2.6
298.15	7.0428	1.801	0.68705	-0.1777	1.5
308.15	7.3932	2.031	0.66154	-0.1053	2.5
323.15	7.8947	2.129	0.68109	-0.1323	7.8
$x = 0.20$					
278.15	7.2476	1.237	0.97665	-0.7228	15.7
288.15	7.5818	1.790	0.88666	-0.4087	2.8
298.15	7.8967	2.186	0.86648	-0.2425	5.4
308.15	8.1939	2.461	1.0432	-0.3235	3.1
323.15	8.5861	2.440	1.2500	-0.6636	18.6
$x = 0.30$					
278.15	8.3767	1.078	-2.602	1.9278	6.1
288.15	8.6760	2.503	1.0614	-0.3123	4.1
298.15	8.9547	3.207	2.6362	-1.252	3.3
308.15	9.2038	3.149	2.1168	-0.9218	3.2
323.15	9.5220	1.523	-3.050	2.3200	3.3
$x = 0.40$					
278.15	8.7780	1.558	-2.198	1.8900	6.3
288.15	9.1314	2.704	1.2481	-0.4179	3.2
298.15	9.4299	3.329	2.7498	-1.373	5.1
308.15	9.6708	3.386	2.1782	-0.8957	3.4
323.15	9.9341	2.725	-1.350	1.5816	23.0

Таблица 3. Окончание

T, K	$A_0 \times 10^4, K^{-1}$	$-A_1 \times 10^6, K^{-1} MPa^{-1}$	$A_2 \times 10^8, K^{-1} MPa^{-2}$	$A_3 \times 10^{10}, K^{-1} MPa^{-3}$	$s \times 10^7(\alpha)$
$x = 0.50$					
278.15	9.0296	2.513	0.18678	0.31672	17.8
288.15	9.3418	3.027	1.4025	-0.4062	2.1
298.15	9.6146	3.072	1.2315	-0.2727	4.0
308.15	9.8344	3.289	1.3445	-0.3011	2.7
323.15	10.090	3.378	0.57506	0.21696	16.4
$x = 0.70$					
278.15	9.4235	0.0510	-4.683	3.0618	46.4
288.15	9.6531	2.551	-0.08874	0.58524	17.1
298.15	9.8416	3.836	1.9561	-0.5186	6.9
308.15	10.030	4.270	2.5620	-0.8600	4.8
323.15	10.240	3.083	0.71405	-0.1600	6.9
$x = 0.90$					
278.15	9.6938	1.628	-1.945	1.6665	17.9
288.15	9.8970	3.436	1.1879	-0.02638	4.2
298.15	10.057	4.393	2.7785	-0.9341	11.2
308.15	10.194	4.559	2.8638	-1.063	8.0
323.15	10.312	3.032	-0.3279	0.50025	14.4
$x = 0.95$					
278.15	9.8247	1.971	-1.569	1.5412	35.7
288.15	9.9664	3.245	0.89009	0.086525	11.3
298.15	10.088	4.632	3.4148	-1.387	3.8
308.15	10.214	5.020	3.9052	-1.693	9.6
323.15	10.350	3.269	-0.06472	0.41519	17.4
$x = 1.00$					
278.15	9.8468	2.699	-0.4985	1.0356	36.3
288.15	9.9966	3.650	1.5793	-0.2529	3.6
298.15	10.140	4.263	2.8792	-1.125	9.6
308.15	10.258	4.500	2.9125	-1.126	4.7
323.15	10.382	3.912	0.89714	-0.04555	31.2

Коэффициент давления $(\partial p/\partial T)_{v,p}$, характеризующий изменение давления внутри системы (при постоянном объеме и составе) при увеличении температуры, отражает соотношение коэффициентов изотермической сжимаемости и коэффициента термического объемного расширения. Теоретически при некоторых допущениях величина $(\partial p/\partial T)_{v,p}$ может быть постоянной, например при равном градиенте величин κ_T и α . Или коэффициент давления β может быть симбатен коэффициенту термического объемного расширения α в случае неизменности α_T . Малая величина $(\partial p/\partial T)_{v,p}$ воды и смесей с малыми концентрациями ДМФА свидетельствует, что увеличению давления внутри этих систем при нагревании “препятствуют” какие-то внутренние процессы, влияние которых с

ростом температуры и концентрации ДМФА в смеси уменьшается. Величины $(\partial p/\partial T)_{v,p}$ достигают максимума при $x \sim 0.2-0.3$, положение экстремума смещается в область больших концентраций ДМФА при увеличении температуры и не меняется при изменении давления, хотя высота экстремума снижается с ростом температуры и уменьшением давления (рис. 3). Изобары зависимости $(\partial p/\partial T)_{v,p}$ проходят через точку инверсии: при $x \sim 0.15$ величины $(\partial p/\partial T)_{v,p}$ не зависят от температуры.

Приведенные термические характеристики смеси вода-ДМФА свидетельствуют, что причиной такого их изменения являются процессы разрушения сетки водородных связей жидкой воды, с частично “размещенными” в пустотах структуры воды свободными молекулами H_2O или их ча-

Таблица 4. Коэффициенты термического объемного расширения ($K^{-1} \times 10^3$) смеси вода–ДМФА (x – мол. доля ДМФА) по нашим (I) и литературным (II) данным

x	288.15 К		298.15 К		308.15 К	
	I	II	I	II	I	II
0	0.149	0.151 [17] 0.1509 [15]	0.257	0.257 [17] 0.2572 [15]	0.349	0.346 [17] 0.3457 [15]
	0.300*	0.3000* [15]	0.351*	0.3490* [15]	0.395*	0.3939* [15]
0.1	0.536	0.522 [17]	0.586	0.580 [17]	0.633	0.637 [17]
0.2	0.758	0.722 [17]	0.789	0.763 [17]	0.819	0.803 [17]
0.3	0.876	0.826 [17]	0.895	0.861 [17]	0.920	0.895 [17]
0.4	0.913	0.979 [17]	0.943	0.913 [17]	0.967	0.945 [17]
0.5	0.934	0.905 [17]	0.961	0.939 [17]	0.983	0.972 [17]
0.7	0.963	0.925 [17]	0.983	0.958 [17]	1.003	0.985 [17]
0.9	0.989	0.943 [17]	1.004	0.968 [17]	1.018	0.993 [17]
1.0	0.999	0.956 [17] 0.968 [16]	1.013	0.975 [17] 0.990 [16]	1.025	0.993 [17]
	0.767*	0.792* [16]	0.762*	0.748* [16]		

Примечание. Звездочкой отмечены значения при 100 МПа.

стями [16, 23]. После плавления льда Ih жидкая вода плотнее по сравнению с ним почти на 10%, т.е. число ближайших соседей вокруг каждой молекулы воды в каркасе в этом состоянии увеличивается с 4 до 4.4, что является следствием размещения в пустотах структуры воды свободных несвязанных молекул H_2O . Соответственно, появление в воде молекул ДМФА будет приводить к “вытеснению” из пустот несвязанных в каркас молекул H_2O (это приводит к увеличению величин α и β) и “размещению” в освободившихся пустотах CH_3 -групп молекул ДМФА, что делает систему H_2O –

ДМФА более упругой (приводит к уменьшению величины α_r).

Эти процессы сопровождаются усилением межмолекулярного взаимодействия в смеси; вязкость смеси состава $x \sim 0.2$ относительно вязкости воды увеличивается в 3 раза [24, 25]. При этом, с одной стороны, из-за внедрения гидрофобной CH_3 -группы ДМФА в пустоты и вытеснения из них молекул H_2O происходит разрушение структуры воды, и такие процессы приводят к стабилизации измененной ее структуры во всем объеме. С другой сторо-

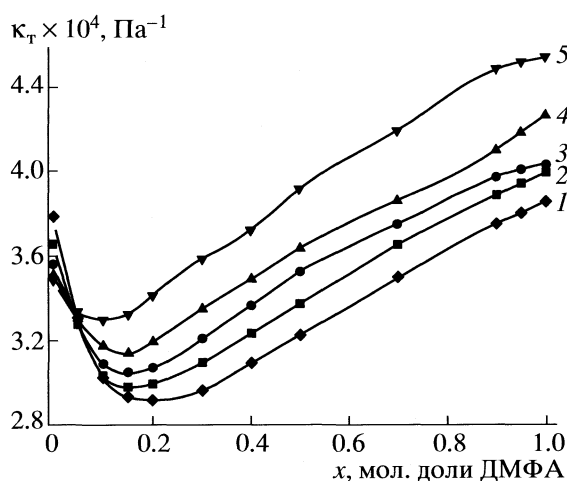


Рис. 1. Зависимости коэффициентов изотермической сжимаемости смеси H_2O –ДМФА от состава при 100 МПа и при различных температурах: 1 – 278.15, 2 – 288.15, 3 – 298.15, 4 – 308.15, 5 – 323.15 К.

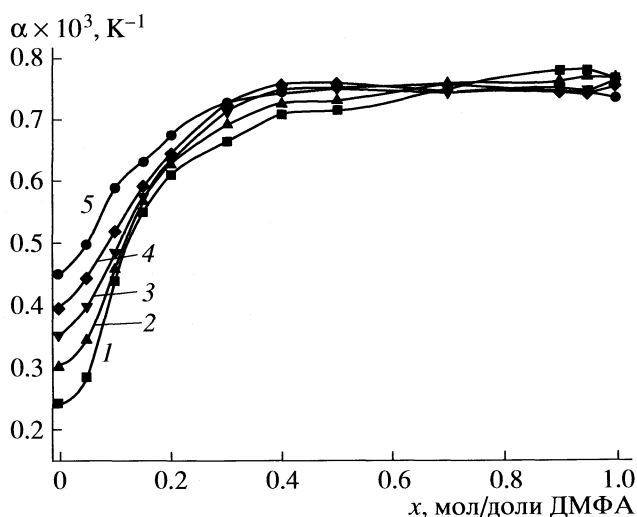


Рис. 2. Зависимости коэффициентов термического объемного расширения смеси H_2O –ДМФА от состава при 100 МПа и при различных температурах. Обозначения см. на рис. 1.

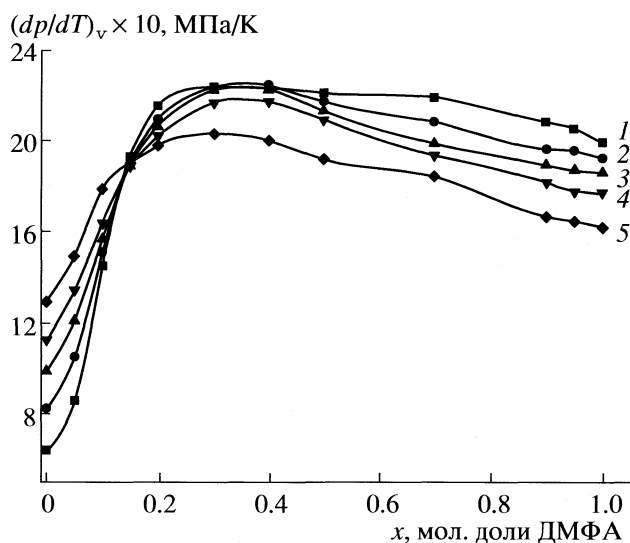


Рис. 3. Зависимости коэффициентов давления в смеси H_2O –ДМФА от состава при 100 МПа и различных температурах. Обозначения см. на рис. 1.

ны, при малых концентрациях неэлектролита молекулы ДМФА гидратируются, и в гидратной оболочке локально идут процессы усиления взаимодействия вода–вода, приводящие к “восстановлению” там структуры воды, соответствующей ее структуре при максимальной плотности. Оба этих процесса действуют на объем смеси в одном направлении – в сторону увеличения ее компактности, но из двух перечисленных процессов преобладающим является первый, так как именно этот процесс приводит к образованию малосжимаемой системы, у которой коэффициент изотермической сжимаемости меньше, чем у воды.

Увеличение внешнего давления в воде и смесях с малыми концентрациями ДМФА приводит к размещению большего числа молекул H_2O в имеющихся пустотах, что до некоторой степени компенсирует рост давления в изохорных условиях. С увеличением температуры возросшие колебательные движения молекул воды в каркасной сетке водородных связей не позволяют больше размещать свободные молекулы H_2O в пустотах, т.е. происходит их “выдавливание”, хотя пустоты могут быть “свободными”. С ростом концентрации ДМФА общее количество молекул H_2O в пустотах воды, по-видимому, резко падает, это приводит к тому, что при 278.15 К величина $(dp/dT)_v$ при концентрациях $x > 0.2$ уже больше, чем при 323.15 К этого же состава.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96322a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank H.S., Evans M.W. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 507.
2. Frank H.S., Wen W.Y. // Disc. Faraday. Soc. 1957. V. 24. P. 133.
3. Glew D.N., Moelwin-Hugnes E.A. // Disc. Faraday Soc. 1953. V. 15. P. 150.
4. Glew D.N. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 605.
5. Ben-Naim A. Water and Aqueous Solutions. N.Y.: Plenum Press, 1974.
6. Kauzmann W. // Adv. Protein Chem. 1959. V. 14. P. 1.
7. Столыпин В.Ф., Кесслер Ю.М. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 7. С. 1642.
8. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
9. Sawamura S., Nagaoka K., Machikawa T. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 2429.
10. Kharakoz D.P. // Biochemistry. 1997. V. 36. P. 10276.
11. Тихонов Д.А., Киселёв О.Е., Саркисов Г.Н. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1397.
12. Егоров Г.И., Сырбу А.А., Колкер А.М. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. Вып. 7. С. 1135.
13. Егоров Г.И., Сырбу А.А., Колкер А.М. // Там же. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 744.
14. Егоров Г.И., Макаров Д.М., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 4. С. 620.
15. Зацепина Н.Г. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1987. 171 с.
16. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
17. Зайчиков А.М., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 389.
18. Saphon S., Bittrich H.-J. // Z. Phys. Chem. Leipzig. 1973. V. 252. S. 113.
19. Scharlin P., Steinby K., Domanska U. // J. Chem. Thermodynamics. 2002. V. 34. P. 927.
20. Uosaki Y., Iwata F., Morioishi T. // Ibid. 1992. V. 24. P. 797.
21. Шахпаронов М.И., Райхе Б., Ланишина Л.В. Физика и физико-химия жидкостей / Под ред. М.И. Шахпаронова. М.: Изд-во МГУ, 1973. Вып. 2. С. 89.
22. Афанасьев В.Н., Мерщикова Е.Ю., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. Вып. 8. С. 2067.
23. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд. АН СССР, 1957. 182 с.
24. Кесслер Ю.М., Груба В.Д., Братишко Р.Х. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. № 11. С. 1368.
25. Арутюнян Р.С., Григорян В.В., Егоян Р.В., Казарян Г.А. // Арм. хим. журн. 1988. Т. 41. № 6. С. 323.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 532.783:548.3

МЕЗОМОРФНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
n-n-ГЕКСИЛОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА –
n-n-ГЕПТИЛОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА

© 2008 г. Л. А. Носикова*, З. А. Кудряшова*, Л. Д. Исхакова** С. А. Сырбу***

*Московская академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

**Российская академия наук, Научный центр волоконной оптики, Москва

***Ивановский государственный университет

E-mail: zoy1940018@mail.ru

Поступила в редакцию 19.07.2007 г.

Методами термического, рентгенофазового анализов и диэлькометрии исследована система *n-n*-гексилоксибензойная (I) – *n-n*-гептилоксибензойная (II) кислота. Показано, что в низкотемпературной области системы существуют три типа твердых растворов: на основе I (до 15 мол. % II); на основе соединения с эквимолярным соотношением компонентов (γ), а также на основе II (>55 мол. % II). Установлено, что область существования двухфазного равновесия (N + I) составляет 2–4°; в системе образуется непрерывный нематический раствор (N). Охарактеризована зависимость $\Delta\epsilon$ от температуры и состава. Установлено, что γ показывает отрицательную диэлектрическую анизотропию $\Delta\epsilon = -1.4$, постоянную во всем температурном интервале существования нематической фазы.

В последние десятилетия расширились исследование и применение супрамолекулярных мезогенных материалов, образующихся на основе межмолекулярных взаимодействий с образованием водородных связей. Достаточно часто в качестве одного из компонентов, входящих в такой материал используют *n-n*-алкилоксибензойные кислоты [1–3]. В формировании структуры данных соединений определяющую роль играет водородная связь. Доказано, что именно благодаря межмолекулярной водородной связи паразамещенные кислоты образуют мезофазу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе представлены результаты исследования системы *n-n*-гексилоксибензойная (I) – *n-n*-гептилоксибензойная (II) кислота с помощью методов политермической поляризационной микроскопии (ППМ), дифференциального термического анализа (ДТА), диэлькометрии и рентгенофазового анализа (РФА).

Исходные соединения марки “ч.д.а.” были дополнительно очищены методом перекристаллизации из этилацетата. Суммарное содержание примесей контролировалось по термограммам, полученным методом ДТА [4]. Исследуемые образцы гомогенизировали при температуре выше температуры просветления и далее медленно охлаждали в течение 8–10 ч.

В качестве основного термического метода для исследования жидкокристаллических соединений (ЖК) использовали ДТА [5]. По результатам серии опытов воспроизводимость составляла 0.3–0.5°С при скорости нагрева 0.5–1 К/мин.

ППМ образцов проводили с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 в режимах нагревания (0.2 К/мин) вблизи точек фазового перехода для образцов массой 0.05 г. Воспроизводимость результатов составила $\pm 0.2^\circ\text{C}$ (K–S, K–N), ± 0.3 – 0.4°C (S–N, N–I).

Рентгенографическое исследование выполнено на автоматическом дифрактометре ДРОН-4-13 на CuK_α -излучении. Обработка полученных данных и фазовый анализ проводился с помощью комплекса программ RAPID (Н.Н. Невский).

Измерение диэлектрической проницаемости исследуемого вещества проводили мостовым методом (измеритель иммитанса Е7-15) на частоте 1 кГц. Ориентацию ЖК осуществляли постоянным магнитным полем напряженностью 5000 Гс. Ячейка для измерения диэлектрической проницаемости, представляющая собой плоский конденсатор площадью 0.44 см² и толщиной 0.25 мм, термостатировалась с точностью 0.1 К. Диэлектрическую постоянную определяли при напряжении на ячейку 1.2 В. Калибровку ячейки проводили по толуолу, четыреххлористому углероду и бензолу квалификации “х.ч. для спектроскопии”. Погрешность определения не превышала 0.7%.

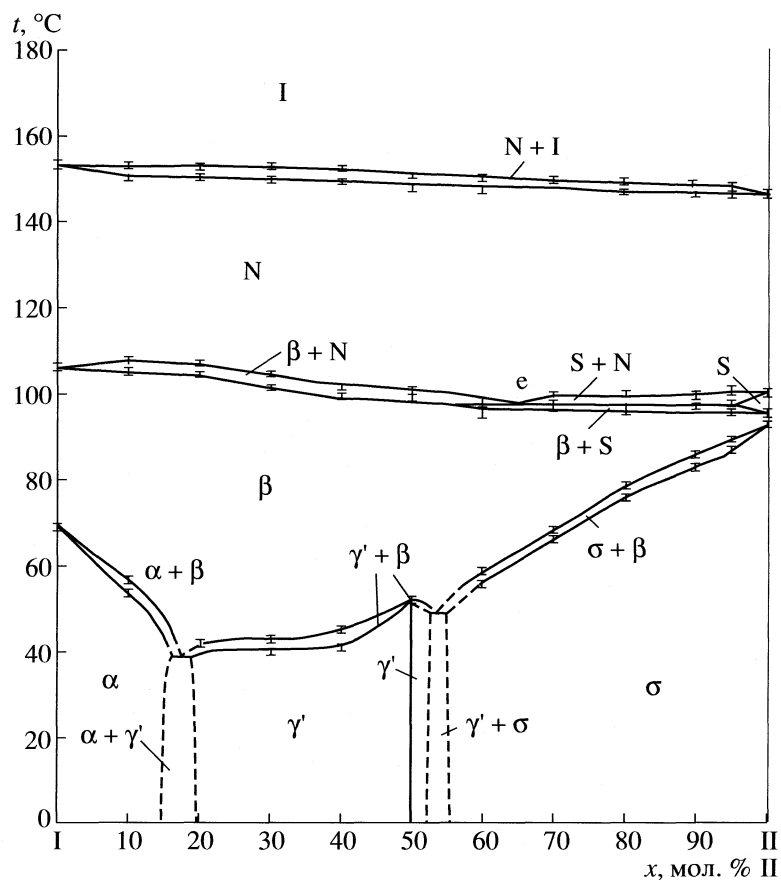


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы I-II.

Исходные соединения имеют следующие температуры фазовых переходов, °С:

I: 69 (K'-K), 105.9 (K-N), 153.1 (N-I)

II: 92.5 (K'-K), 95.0 (K-S_c), 100.0 (S_c-N), 146.2 (N-I),

где K', K – полиморфные кристаллические модификации кислот, S_c – смектическая С-фаза, N – нематическая фаза, I – изотропная фаза

Диаграмма состояния (I)–(II) представлена на рис. 1. Область существования двухфазного равновесия (N + I) в системе составляет 2–4 градуса. Термический анализ показал, что в системе образуется непрерывный нематический раствор. Установлено, что нематический раствор, содержащий 65.5 мол. % II, образуется по эвтектической реакции при взаимодействии твердого и смектического растворов при температуре $95.9 \pm 0.3^\circ\text{C}$. Смектическая фаза существует в узкой области (до состава 6 мол. % I – 94 мол. % II).

РФА образцов системы выявил следующее: в низкотемпературной области системы существуют три типа твердых растворов (рис. 2). Образцы с содержанием II до 15 мол. % представляют собой твердые растворы на основе высокотемпературной полиморфной модификации I, получен-

ной ранее [6]. Твердые растворы на основе низкотемпературной модификации I не наблюдались. При эквимолярном соотношении I:II получен, по-видимому, димер смешанного типа, который проявляет себя как индивидуальное соединение γ (таблица). На основе этого соединения также образуются твердые растворы γ' в области концентраций II от 18 до 52 мол. %.

Твердые растворы на основе II обнаружены в области концентраций II свыше 55 мол. % II. Характерной особенностью рентгенограмм всех

Рентгеновские данные для соединения γ

I/II_0	$d, \text{Å}$	$2\theta, \text{град}$	I/II_0	$d, \text{Å}$	$2\theta, \text{град}$
8.6	6.901	12.817	8.0	3.661	24.294
2.1	5.682	15.581	2.6	3.416	26.063
2.3	5.431	16.309	4.8	3.366	26.454
100.0	4.540	19.538	12.0	3.132	28.471
2.3	4.143	21.431	7.4	2.858	31.266
40.2	3.750	23.707			

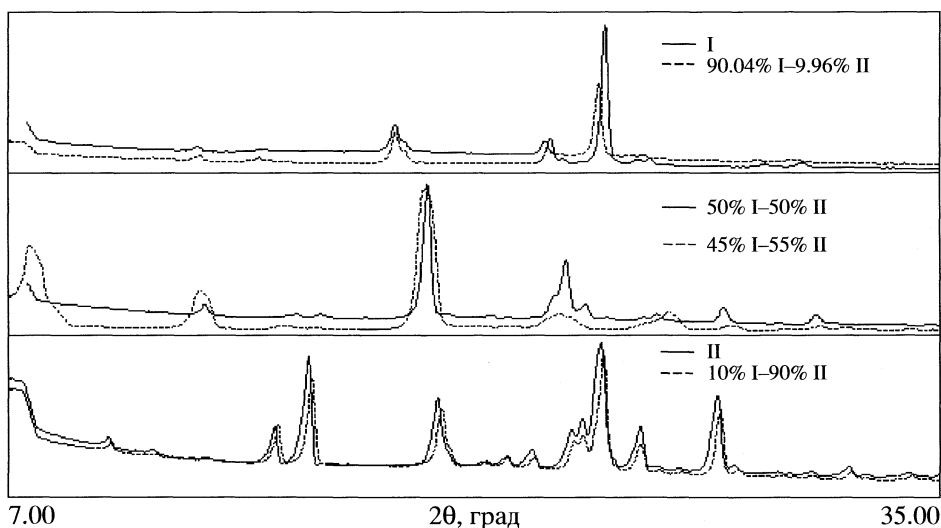


Рис. 2. Рентгенограммы образцов системы.

трех типов твердых растворов являлось уширение рефлексов с увеличением отклонения состава образца от состава той фазы, на основе которой образуется твердый раствор. Так как различия в энтальпии фазовых переходов очень малы, проведенный нами термический анализ не смог зафиксировать границы существования различных твердых растворов в низкотемпературной области.

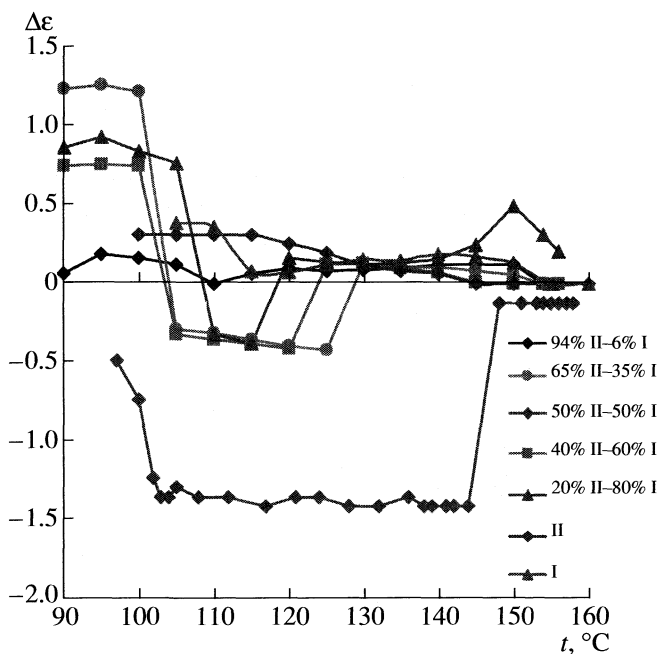


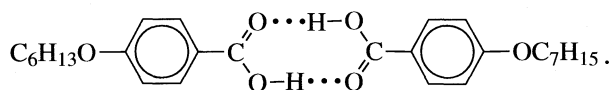
Рис. 3. Зависимости диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ в системе I–II от температуры в нематической фазе.

Результаты измерений диэлектрической проницаемости в нематической фазе для выбранных составов системы приведены на рис. 3. Из литературных [7, 8] и полученных экспериментальных данных видно, что обе кислоты в нематической фазе имеют небольшую положительную диэлектрическую анизотропию ($\Delta\epsilon$ (I) \leq 0.15, $\Delta\epsilon$ (II) \leq 0.30), величина которой с ростом температуры убывает. Подобная зависимость $\Delta\epsilon$ от температуры наблюдается для смеси с 94 мол. % II. Для смесей, содержащих 93–55 и 45–20 мол. % II кривая зависимости $\Delta\epsilon = f(T)$ носит синусоидальный характер: при плавлении в мезофазу величина $\Delta\epsilon$ меняет знак с положительного на отрицательный, а при дальнейшем нагревании нематической фазы происходит еще одна смена знака диэлектрической анизотропии, не связанная с переходом в изотропную фазу. Амплитуда такого изменения достигает 0.6, что является достаточно большой величиной для смеси соединений, у которых диэлектрическая анизотропия практически отсутствует.

Величина $\Delta\epsilon$ эквимольной смеси (соединения γ) отрицательна, ее значение составляет -1.4 и постоянно во всем температурном интервале существования нематической фазы. На рис. 4 приведена зависимость диэлектрической анизотропии от состава при одинаковых приведенных температурах, что соответствует одинаковой степени нематического порядка в образцах. Четко видно, что состав, отвечающий эквимольному соотношению компонентов, показывает аномальную для таких соединений величину диэлектрической анизотропии. Таким образом, структурные изменения, происходящие в твердофазной области и связанные с образованием соединения, накладывают отпечаток на поведение системы в мезофазе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диэлькометрия данной системы показала, что значения диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ для различных смесей двух кислот больше, чем $\Delta\epsilon$ индивидуальных компонентов. Очевидно, что в системе присутствуют как однотипные димеры I–I, II–II, так и димеры смешанного типа I–II:



В таких димерах дипольный момент левой части не полностью компенсируется дипольным моментом правой, что приводит к увеличению дипольного момента всей системы. Наблюдаемое в системе для ряда составов явление смены знака, происходящее в мезофазе при определенной температуре, не может быть объяснено дисперсией составляющих диэлектрической проницаемости ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} , так как все измерения проводились на одной частоте. По полученным нами данным для величин ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} смена знака $\Delta\epsilon$ с отрицательного на положительный происходит за счет скачкообразного увеличения ϵ_{\parallel} при незначительном изменении ϵ_{\perp} . По-видимому, изменение $\Delta\epsilon$ связано с резким уменьшением степени упорядочения, так как при этом увеличивается возможность вращения димеров вокруг их короткой оси. Такие структурные изменения в нематической фазе *n*-алкилоксибензойных кислот отмечены в работах [9, 10]. Исследования эквимольной смеси не выявили такой закономерности, более того, диэлектрическая анизотропия для данного состава по величине намного больше, чем $\Delta\epsilon$ остальных составов системы. Аналогичную особенность в поведении $\Delta\epsilon$ в бинарной системе наблюдали в работе [8], авторы которой связали данный факт с образованием нового соединения. Такое предположение согласуется с выводами об образовании соединения γ .

В области составов до 15 мол. % II образуются твердые растворы на основе высокотемпературной полиморфной модификации I с большим объемом элементарной ячейки, приходящимся на одну молекулу ($V/z = 311.02 \text{ \AA}^3$ [11]), по сравнению с низкотемпературной модификацией ($V/z = 303.34 \text{ \AA}^3$ [12]). Область существования твердых растворов на основе II с более “рыхлой” кристаллической решеткой ($V/z = 330.75 \text{ \AA}^3$ [13]) шире, чем для твердых растворов на основе I. В кристаллическую ячейку нового соединения γ легче встраивается I, нежели II, что видно из интервала существования твердых растворов γ на рис. 1.

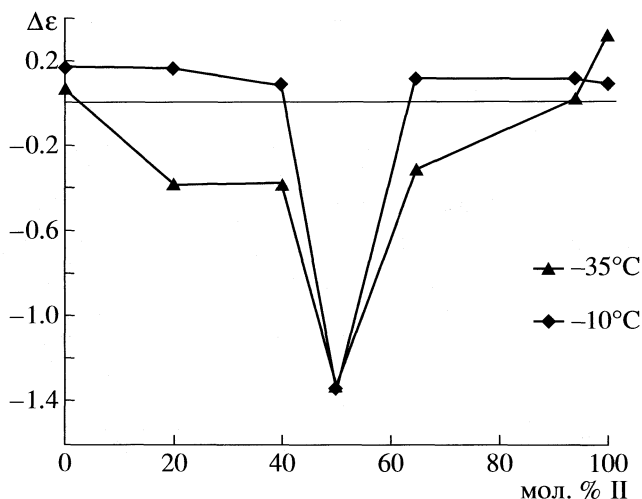


Рис. 4 Зависимости диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ от состава смеси в системе I–II при приведенных температурах $T_{\text{пр}} = T - T_{N-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pisupati Smathi // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 365. P. 523.
2. Jayaraman A., Balasubramaniam V., Valiyaveetil S. // J. Molecular Structure. 2005. 748. P. 1.
3. Song X.Z., Li J.X., Liu G., et al. // Liquid Crystals. 2002. 29(12). P. 1533.
4. Черная З.А., Молочко В.А., Орлова Т.Н., Лидин Р.А. О чистоте жидких кристаллов. М: МИТХТ, 1985. 7 с. / Деп. ОНИИТЭХим. № 224-хп-86.
5. Tchernaiia Z.A., Molotcko V.A., Smarina E.I., Lidin R.A. // J. Therm. Anal. 1981. V. 21. № 2. P. 263
6. Носикова Л.А., Кудряшова З.А., Исхакова Л.Д., Цивадзе А.Ю. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 8. С. 1432.
7. Kresse H., Lücke K.H., Schmidt P., Demus D. // Z. phys. Chemie. 1977. 258(4). S. 785.
8. Valisko M., Liszi J., Szalai I. // J. Molecular Liquids. 2004. V. 109 (1) P. 39.
9. Barbero G., Komitov L., Petrov M., Strigazzi A. // Int. J. of Modern Physics. 1991. V. 5 (13). P. 2229.
10. Sparavigna A., Mello A., Montrucchio B. // Phase Transition. 2006. V. 79 (4–5). P. 293.
11. Кочетов А.Н., Кузьмина Л.Г., Чураков А.В. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 1. С. 59.
12. Bryan R.F., Hartley P., Miller R.W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 62. P. 311.
13. Bryan R.F., Hartley P., Miller R.W. // Ibid. 1980. V. 62. P. 281.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ
DL- α -АЛАНИЛ-DL- α -ВАЛИНА ОТ СОСТАВА БИНАРНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЕЙ ВОДА–СПИРТЫ ПРИ 298.15 К

© 2008 г. В. И. Смирнов, В. Г. Баделин

Российская академия наук. Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vis@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 02.08.2007 г.

Методом калориметрии измерены интегральные энтальпии растворения DL- α -аланил-DL- α -валина в смесях вода–этанол, вода–*n*-пропанол и вода–*изо*-пропанол при концентрации спирта $x_2 = 0\text{--}0.4$ мол. доли. Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ$) и переноса пептида ($\Delta_{\text{tr}}H^\circ$) из воды в смешанный растворитель. Рассмотрено влияние строения и свойств пептида, а также состава смеси на его энтальпийные характеристики. Рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy}) DL- α -аланил-DL- α -валина с молекулами спиртов. Установлено, что они имеют положительные значения и увеличиваются в ряду этанол, *n*-пропанол, *изо*-пропанол. Проведен анализ и установлены общие закономерности изменения термодинамических характеристик растворения пептидов DL- α -аланинового ряда, содержащих в своей молекуле различные аминокислотные остатки в водно-спиртовых смесях.

Настоящая работа является продолжением изучения межмолекулярных взаимодействий аминокислот и пептидов с компонентами водноорганических смесей [1–6]. Ранее нами было показано, что факторами, существенно влияющими на термодинамические характеристики растворения, переноса и сольватации аминокислот являются: а) энергетика взаимодействий между компонентами смеси [1] (чем сильнее взаимодействие, тем эндотермичнее процесс растворения аминокислоты в такой смеси); в) усиление гидрофобных свойств как самих аминокислот (глицин < DL- α -аланин < DL- α -аминобутановая кислота < DL- α -валин), так и растворителя (EtOH < *n*-PrOH < *i*-PrOH) также усиливают эндотермичность растворения [2]; с) структурированность органического компонента смеси (например, EtOH, формаמיד) в совокупности с другими ее свойствами могут как препятствовать прямым взаимодействиям аминокислота–органический растворитель, так и способствовать [3, 4]. Переход от аминокислот к простым пептидам (DL- α -аланилглицину [5], DL- α -аланил-DL- α -аланину [6]) сопровождается более интенсивным изменением $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ в одинаковых водно-органических смесях при тех же концентрациях органического компонента. Полученные новые экспериментальные результаты по $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ DL- α -аланил-DL- α -валина в смесях H₂O–спирт позволяют проанализировать влияние природы аминокислотного остатка (глицинового, аланинового, валинового), введенного в молекулу пептида на термодинамические параметры растворения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Энтальпии растворения DL- α -аланил-DL- α -валина (DL- α -Ala-DL- α -Val) в смешанных растворителях измерены в калориметре ампульного типа с изотермической оболочкой при 298.15 К. Объем реакционного стакана $V = 60$ см³. Система двойного термостатирования обеспечивала точность поддержания температуры: 5×10^{-4} К. Термометрическая и энергетическая чувствительности калориметра составляют соответственно 10^{-4} К/мм и 1×10^{-3} Дж/мм шкалы регистрирующего прибора. Компенсацию теплового эффекта проводили электрическим током. Точность результатов оценивали по энтальпиям растворения KCl в H₂O при 298.15 К. По результатам 10 независимых измерений энтальпий растворения, а также энтальпий разведения [7] получено значение $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = 17.23 \pm \pm 0.06$ кДж/моль, которое хорошо согласуется с общепринятым (17.22 ± 0.33 кДж/моль).

Концентрацию DL- α -Ala-DL- α -Val изменяли в интервале 0.005–0.015 моль/кг. Навеску анализируемого вещества в водно-органической смеси взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 5×10^{-4} г DL- α -Ala-DL- α -Val, фирмы REANAL (Венгрия), перед экспериментом подвергали перекристаллизации из смеси вода–этанол, сушили под вакуумом при 60°C в течение 48 ч. Воду деионизировали и дистиллировали (удельная электропроводность 10^{-5} Ом⁻¹ см⁻¹). Органические растворители очищали по методикам, описанным в [8, 9]. Контроль содержания воды в органических растворителях проводили титрованием реактивом Фише-

Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ (кДж/моль) DL- α -Ala-DL- α -Val в смешанном растворителе вода–спирт при 298.15 К

H ₂ O–EtOH		H ₂ O– <i>n</i> -PrOH		H ₂ O– <i>i</i> -PrOH	
m_p^*	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	m_p^*	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	m_p^*	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$
1.521	-1.95 ± 0.04	1.191	-2.09 ± 0.04	1.161	-1.11 ± 0.04
3.345	2.74 ± 0.04	2.640	1.65 ± 0.03	2.554	4.16 ± 0.03
5.576	7.63 ± 0.03	4.389	5.45 ± 0.03	4.256	8.81 ± 0.02
8.370	11.58 ± 0.02	6.585	9.13 ± 0.02	6.380	13.54 ± 0.02
11.956	14.35 ± 0.02	9.398	10.09 ± 0.02	9.115	15.19 ± 0.02
16.730	16.09 ± 0.02	13.162	10.46 ± 0.02	12.739	15.85 ± 0.02
23.424	17.13 ± 0.01	18.416	10.23 ± 0.02	17.841	14.93 ± 0.02
33.461	13.70 ± 0.02	26.299	9.12 ± 0.02	25.471	13.74 ± 0.02

Обозначения: m_p^* – моляльная концентрация спирта (моль/кг).

ра [10]. Оно не превышало (мас. %) в этаноле (EtOH) – 0.05, *n*-пропаноле (*n*-PrOH) – 0.03, *изо*-пропаноле (*i*-PrOH) – 0.04. Смеси готовили гравиметрическим методом. Зависимости величин $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = f(m)$ от концентрации L- α -Ala-L- α -Val в исследованных смешанных растворителях не установлено. Поэтому, стандартные значения энтальпий растворения рассчитаны как среднее из шести–восьми независимых измерений $\Delta_{\text{sol}}H^m$, для каждого состава смешанного растворителя. Погрешность расчетов указана как стандартное отклонение от $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$.

Экспериментальные данные по $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ для DL- α -Ala-DL- α -Val в смешанных растворителях H₂O – спирт представлены в табл. 1. На рисунке изображены зависимости $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = f(x_2)$ изученных пептидов (а также DL- α -Ala, DL- α -Ala-DL- α -Ala и DL- α -Ala-Gly [2, 5]) от концентрации спирта в смешанном растворителе H₂O–спирт, выраженной в мольных долях (x_2).

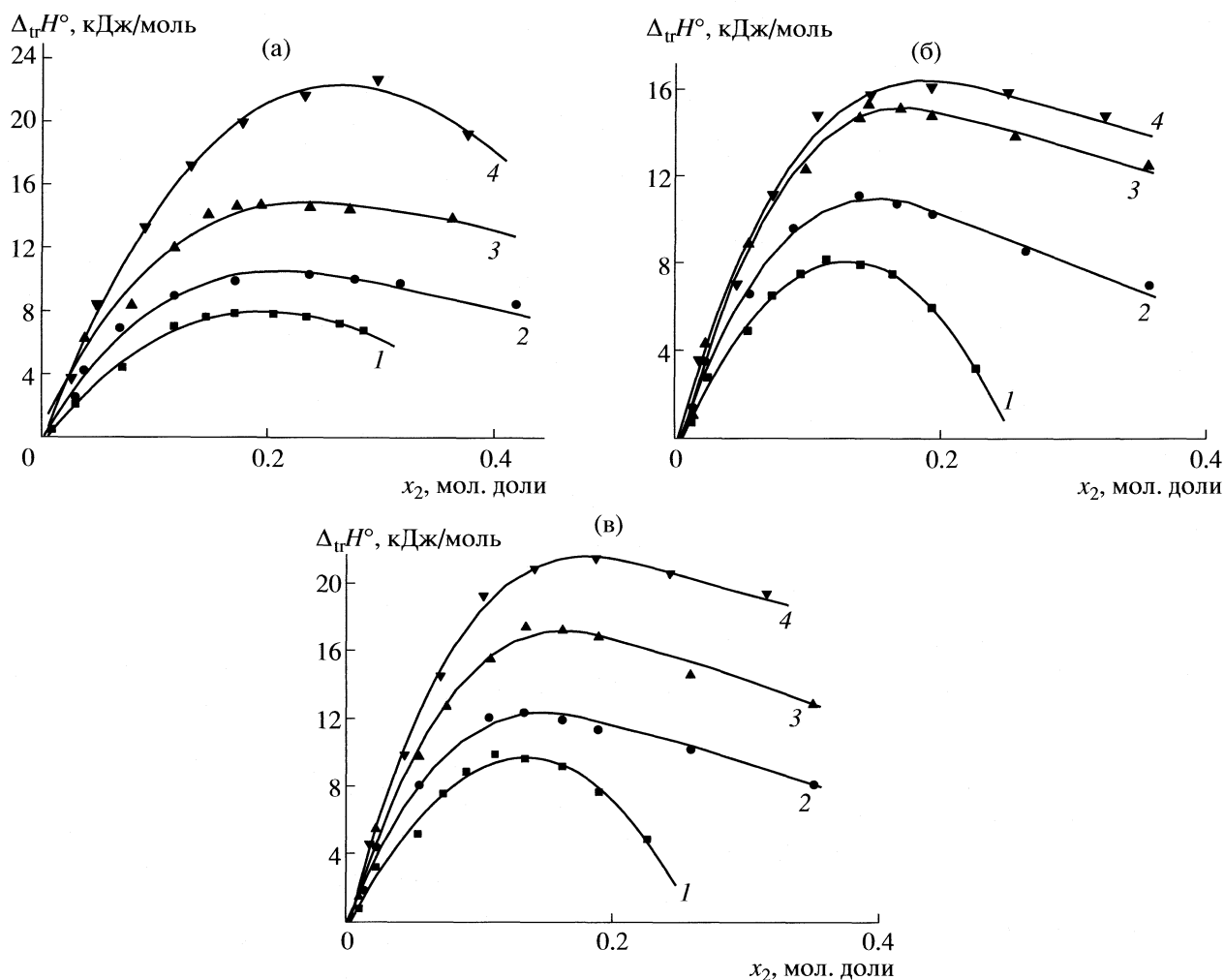
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных табл. 1 и рисунка следует, что увеличение концентрации спирта до $x_2 = 0.15$ – 0.2 в смешанном растворителе вызывает увеличение эндотермичности процессов растворения ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ$) и переноса ($\Delta_{\text{tr}}H^\circ$) DL- α -Ala-DL- α -Val. Это характерно как для аминокислот [2, 3], так и для других пептидов [3, 5, 6, 11] и определяется энергетикой межмолекулярных взаимодействий H₂O–спирт (или другим органическим растворителем [12]). Достаточно сравнить зависимости энтальпий смешения $\Delta_{\text{mix}}H^\circ = f(x_2)$ H₂O–спирт [13] и $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = f(x_2)$ пептида. Экстремумы на обеих зависимостях наблюдаются практически при одинаковой концентрации соразтворителя (спирта), но с противоположных сторон от оси абсцисс. Интенсивность изме-

нения $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ DL- α -Ala-DL- α -Val зависит от структуры спирта и усиливается в ряду EtOH < *n*-PrOH < *i*-PrOH. Она обусловлена разрушением структуры H₂O и смешанного растворителя при размещении в нем крупной молекулы пептида и дегидратацией молекул спирта.

Увеличение концентрации спирта $x_2 > 0.2$ изменяет ход зависимости $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = f(x_2)$ DL- α -Ala-DL- α -Val на противоположный. Эндотермичность переноса DL- α -Ala-DL- α -Val уменьшается, что связано с увеличением экзотермического вклада от прямых межмолекулярных взаимодействий пептид–спирт. Увеличение концентрации спирта $x_2 > 0.2$ меняет динамику изменения $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ DL- α -Ala-DL- α -Val в различных смесях. Если в смесях H₂O–*n*-PrOH и H₂O–*i*-PrOH ход зависимостей $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = f(x_2)$ практически одинаков (небольшое смещение $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ в смеси H₂O–*i*-PrOH в область малых добавок спирта и большая эндотермичность), то в смеси H₂O–EtOH величина $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = f(x_2)$ изменяется плавно, а значение эндоэффекта больше, чем в вышеуказанных смесях. Это, видимо, связано с продолжающимся разрушением самоассоциатов EtOH.

В области концентрации спирта $x_2 < 0.1$ межчастичные взаимодействия между молекулами DL- α -Ala-DL- α -Val и спирта могут быть выражены в рамках теории Макмиллана–Майера [14] через энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy}). Они позволяют оценить влияние различных физико-химических свойств компонентов, в частности природы аминокислотного остатка в молекуле пептида DL- α -алининового ряда, на энергетику взаимодействия пептида с молекулами спир-



Зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{tr}H^\circ$) DL- α -Ala (1), DL- α -AlaGly (2), DL- α -Ala-DL- α -Ala (3), DL- α -Ala-DL- α -Val (4) из H_2O в ее смеси с EtOH (а), *n*-PrOH (б) и *i*-PrOH (в), от концентрации спирта (x_2) при 298.15 К.

та. Для этого зависимости $\Delta_{sol}H^\circ = f(m)$ DL- α -Ala-DL- α -Val в смесях H_2O – спирты аппроксимированы полиномом третьей степени:

$$\Delta_{sol}H^\circ = a_0 + a_1m_p + a_2m_p^2 + a_3m_p^3, \quad (1)$$

где m_p – моляльная концентрация спирта, a_0, a_1, a_2, a_3 – коэффициенты аппроксимации, рассчитанные методом наименьших квадратов.

Таблица 2. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{xy} (Дж кг/моль²) аминокислот и пептидов со спиртами в водных растворах при 298.15 К

Вещество	EtOH	<i>n</i> -PrOH	<i>i</i> -PrOH
DL- α -Ala [2]	571 ± 112	923 ± 53	1071 ± 80
DL- α -AlaGly[5]	1045 ± 112	1322 ± 112	1610 ± 112
DL- α -Ala-DL- α -Ala[5]	1166 ± 74	1628 ± 268	1886 ± 293
DL- α -Ala-DL- α -Val	1442 ± 110	1712 ± 187	2262 ± 135

В результате получены уравнения для EtOH, *n*-PrOH и *i*-PrOH соответственно.

$$\Delta_{sol}H^\circ = (-5.68 \pm 0.79) + (2.88 \pm 0.22)m_p - \dots, \quad (2)$$

$$R = 0.995, \quad SD = 0.651, \quad N = 8;$$

$$\Delta_{sol}H^\circ = (-5.69 \pm 1.02) + (3.42 \pm 0.37)m_p - \dots, \quad (3)$$

$$R = 0.989, \quad SD = 0.662, \quad N = 8;$$

$$\Delta_{sol}H^\circ = (-5.69 \pm 0.72) + (4.52 \pm 0.27)m_p - \dots, \quad (4)$$

$$R = 0.994, \quad SD = 0.595, \quad N = 8.$$

Значения свободных членов уравнений соответствуют стандартной энтальпии растворения DL- α -Ala-DL- α -Val в чистой H_2O ($\Delta_{sol}H^\circ = (-5.68 \pm 0.04)$ кДж/моль).

Для расчета h_{xy} использован коэффициент a_1 , который связан с коэффициентом парных взаимодействий соотношением $h_{xy} = a_1/2$ и размерностью (Дж кг/моль²) [15]. Рассчитанные значения

h_{xy} и стандартные отклонения представлены в табл. 2. Величины h_{xy} положительны и растут как в ряду спиртов $\text{EtOH} < n\text{-PrOH} < i\text{-PrOH}$, так и в ряду пептидов $\text{DL-}\alpha\text{-Ala-Gly} < \text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Ala} < \text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Val}$. Наиболее эндотермичное значение h_{xy} для $\text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Val}$ свидетельствует о том, что он гидратирован сильнее, чем все представленные пептиды. Энергетика межмолекулярных взаимодействий гидратированных молекул $\text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Val}$ с гидратированными молекулами спиртов не перекрывает энергетические затраты на их дегидратацию.

Анализ данных табл. 2 показывает, что h_{xy} пептидов аланинового ряда изменяется аналогично в одинаковых водно-спиртовых смесях. По сравнению с аминокислотами, $\text{DL-}\alpha\text{-Ala-Gly}$, $\text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Ala}$, $\text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Val}$ гидратированы сильнее, что можно объяснить наличием в их молекулах гидрофильных пептидных групп O=C-N-H . Замена в молекуле пептида глицинового остатка на аланиновый и, далее, на валиновый увеличивает эндотермичность h_{xy} пептидов в том же ряду. Это связано, прежде всего, с усилением гидрофобных свойств пептидов. Межмолекулярные взаимодействия $\text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Val}$ с молекулами спирта включают в себя как неспецифические взаимодействия (Ван-дер-Ваальса, ион-дипольные, диполь-дипольные и индукционные), так и специфические (образование Н-связей) между ОН-группами спирта и O=C-N-H , COOH группами $\text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Val}$.

Неспецифические взаимодействия (в частности, электростатические) и их влияние на h_{xy} можно оценить путем расчета заряда, распределенного в молекуле пептида. Как уже отмечалось нами ранее в [16], имеет место взаимосвязь энтальпии гидратации аминокислот и пептидов и отрицательным зарядом (q^-), распределенным в их молекулах. Для такой оценки использовали полуэмпирический квантово-химический метод AM1, который позволяет корректно рассчитывать структурные и энергетические параметры систем со слабыми химическими связями [17]. В результате получены линейные зависимости $h_{xy} = A_0 + A_1(q^-)$ для ряда $\text{DL-}\alpha\text{-Ala}$, $\text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Gly}$, $\text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Ala}$, $\text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Val}$ в бинарных растворителях $\text{H}_2\text{O-EtOH}$, $\text{H}_2\text{O-}n\text{-PrOH}$, $\text{H}_2\text{O-}i\text{-PrOH}$, с коэффициентом корреляции $R = 0.97\text{--}0.99$. С увеличением отрицательного заряда (q^-), распределенного в молекулах пептида ($\text{DL-}\alpha\text{-Ala} < \text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Gly} < \text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Ala} < \text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Val}$), значение h_{xy} возрастает в каждой из смесей, что свидетельствует об ослаблении парных взаимодействий пептид-спирт. Это связано с усилением гидратации их молекул в том же ряду [16], что препятствует прямым взаимодействиям.

Аналогичное изменение h_{xy} происходит при увеличении числа атомов углерода (n_c). Как от-

мечалось в работах [18, 19], увеличение числа атомов углерода в молекулах аминокислот и пептидов усиливает гидрофобную гидратацию их молекул. Это приводит к увеличению энергетических затрат на дегидратацию молекулы пептида при его парных взаимодействиях с молекулами спирта. Отсутствие термодимических данных по $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ для $\text{DL-}\alpha$ -валина в соответствующих смесях не позволяют количественно оценить энергетику специфических взаимодействий молекул спирта с “пептидной” группой $\text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Val}$.

В работе [5] нами было обнаружено, что введение аланинового остатка в молекулу пептида ($\text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Ala}$) ослабляет гидратацию (сольватацию) его центрального фрагмента примерно вдвое, по сравнению с глициновым ($\text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Gly}$) для одинаковых составов (x_2) смесей вода-спирт. Можно предположить, что вклад от специфической сольватации O=C-N-H группы в случае $\text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Val}$ уменьшится еще существенней. Это может быть связано с стерическими препятствиями, которые создают две CH_3 -группы, расположенные по сторонам “пептидного” фрагмента при специфическом взаимодействии с ним молекул спирта. Наиболее эндотермичное значение h_{xy} для $\text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Val}$ в ряду представленных пептидов в одинаковых смешанных растворителях свидетельствует в пользу такого предположения.

Анализ полученных данных показывает, что зависимости $\Delta_r H^\circ = f(x_2)$ пептидов $\text{DL-}\alpha$ -аланинового ряда имеют сходный характер в одинаковых смешанных растворителях $\text{H}_2\text{O-спирт}$. Введение в молекулу $\text{DL-}\alpha\text{-Ala}$ аминокислотных остатков (Gly , Ala , Val) вызывает возрастание затрат на структурную перестройку как H_2O , так и смешанного растворителя. Это приводит к увеличению эндотермичности растворения пептидов. Увеличение числа гидрофобных CH_3 -групп в молекуле пептида осложняет образование Н-связей с молекулами спиртов за счет экранирования ими гидрофильных центров молекулы ($\text{DL-}\alpha\text{-Ala-Gly} < \text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Ala} < \text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Val}$). Усиление гидрофобных свойств и спирта, и пептида ослабляет энергетику его взаимодействия с молекулами спиртов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00369).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 803.
2. Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Там же. 2004. Т. 78. № 2. С. 280.
3. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Там же. 2005. Т. 79. № 4. С. 684.
4. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Там же. 2006. Т. 80. № 3. С. 436.

5. Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Там же. 2007. Т. 81. № 5. С. 843.
6. Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Там же. 2007. Т. 81. № 8. С. 1414.
7. Parker V. Thermal Properties of Aqueous Univalent Electrolytes. W.: Department of Comers National Bureau of Standarts. 1965. P. 342.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 243 с.
9. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
10. Климова В.А. Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. 208 с.
11. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Биофизика. 2004. Т. 49. № 3. С. 395.
12. Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 780.
13. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.
14. McMillan W.G., Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
15. Piekarski H., Tkaczyk M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 3661.
16. Баделин В.Г., Смирнов В.И., Межевой И.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1305.
17. Stewart J.J.P // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 209.
18. Castronuovo G., Elia V., Postiglione C. // J. Sol. Chemistry. 1996. V. 25. № 10, P. 51.
19. Castronuovo G., Elia V., Postiglione C. // Thermochemical Acta .1999. V. 339. P. 11.

ОБРАЗОВАНИЕ ПРОТОНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)
С 8-ОКСИХИНОЛИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2008 г. Л. М. Раменская

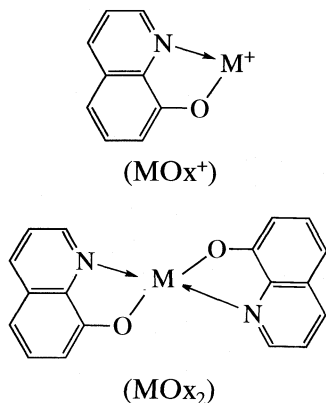
Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: LMR@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 15.08.2007 г.

Методом рН-метрического титрования совместно с математическим моделированием определены константы образования комплексов меди с 8-оксихинолином в водном растворе ($\lg \beta$): CuNOx^{2+} (14.39 ± 0.20), CuNOx_2^+ (25.25 ± 0.16), CuOx^+ (10.07 ± 0.21) и CuOx_2 (20.92 ± 0.29) (293 К, $I = 0.01$). Методом УФ-спектрофотометрии показано, что в протонированных комплексах атом металла связан с лигандом, по-видимому, через атом кислорода.

С момента своего открытия и по настоящее время 8-оксихинолин (НОх) широко используется для определения и микроконцентрирования ионов металлов в виде устойчивых малорастворимых внутрикомплексных соединений [1–3]. Для катионов двухвалентных металлов M^{2+} известны комплексы состава MOx^+ и MOx_2 , устойчивость которых обусловлена замыканием соответственно одного и двух хелатных циклов [4]:



Константы устойчивости хорошо растворимых однозарядных монокомплексов MOx^+ определяют в водных и водно-органических средах, константы устойчивости нейтральных бис-комплексов MOx_2 из-за малой растворимости определяют, главным образом, в присутствии органических добавок. Для иона меди ступенчатые константы образования $\lg \beta_1$ (13.03) и $\lg \beta_2$ (12.35) определяли при 25°C в 50%-ном диоксане при ионной силе $I = 0.3$ (NaClO_4) [5].

Комплексообразование ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} с 8-оксихинолином в водном и 0.01 М растворе додецилсульфата натрия (NaDS) изучалось нами ранее [6–8]. Значения констант устойчивости окси-

хинолятов меди ($\lg \beta_1 = 13.48$ и $\lg \beta_2 = 26.45$; 288 К, $I = 0$), рассчитанные по методу Бьеррума, впоследствии уточнили методом математического моделирования ($\lg \beta_1 = 12.68 \pm 0.18$ и 12.87 ± 0.28 , $\lg \beta_2 = 25.40 \pm 0.20$ и 24.78 ± 0.80 ; $I = 0$, $T = 288$ и 293 К). Сравнение полученных данных показывает, что в водной среде константы устойчивости комплексов с ионами меди на несколько порядков больше констант устойчивости комплексов с ионами цинка ($\lg \beta_1 = 8.14$ и $\lg \beta_2 = 18.50$; 293 К, $I = 0$) и кадмия ($\lg \beta_1 = 6.17$ и $\lg \beta_2 = 14.60$; 293 К, $I = 0.01$). Математическая симуляция взаимодействий в системе $\text{NOx} - \text{HCl} - \text{NaDS} - \text{M}$, ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Cd^{2+}) показала, что в растворе мицеллярного поверхностно-активного вещества (ПАВ) стабилизируются комплексы состава $\{[\text{MNOx}(\text{DS})_n]^{(2-n)}\}$, но в водной среде частицы MNOx^{2+} не образуются. Константы устойчивости CuOx^+ и CuOx_2 были рассчитаны нами без учета CuNOx^{2+} . Известно, что протонированные комплексы характерны для азотсодержащих лигандов [9], а сам 8-оксихинолин образует соединения состава $\text{MOx}_n \cdot \text{NOx}$ [4]. Можно предположить, что более склонный к комплексообразованию в кислой среде катион Cu^{2+} наряду с нормальными образует протонированные оксихиноляты.

Цель настоящей работы – методом математического моделирования данных потенциометрических измерений выявить возможность образования протонированных комплексов меди с 8-оксихинолином в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

8-Оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ марки “ч.д.а.” очищали двойной перекристаллизацией из спирта [10]. Сульфат меди $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки “ч.д.а.” пере-

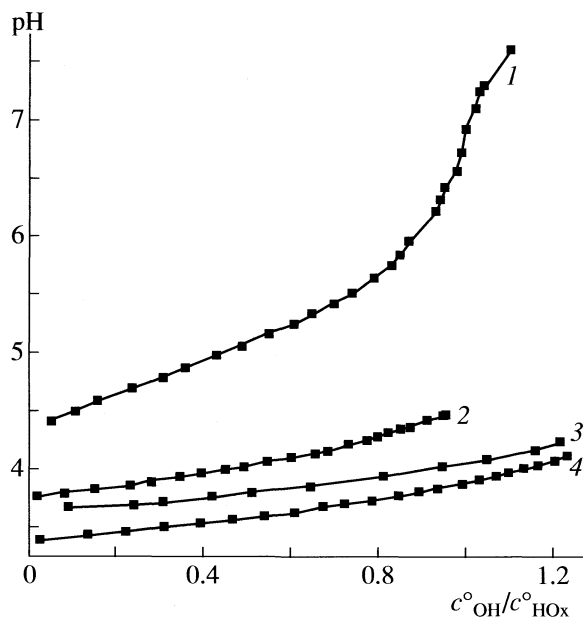


Рис. 1. Кривые титрования растворов HOx (1) и $\text{HOx}-\text{Cu}^{2+}$ (2–4) щелочью, $c_{\text{HOx}} = 0.3$ (1–3), 0.5 мМ (4); $c_{\text{Cu}} = 0.9$ (2), 1.8 мМ (3, 4).

кристаллизовывали из водного раствора, гидроксид натрия NaOH марки “ч.д.а.” и концентрированную соляную кислоту HCl марки “х.ч.” использовали без предварительной очистки. Исходные растворы HOx (0.05 М), HCl (3.24 М), NaOH (10.75 М) готовили как в [6–8], рабочие растворы – точным разбавлением исходных растворов. Титрант содержал HOx (0.5, 0.3 мМ), CuSO_4 в соотношении $c_{\text{Cu}^{2+}} : c_{\text{HOx}}$ (8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 3:1). Титрование проводили раствором NaOH до начала образования осадка ($\text{pH} \sim 5.3$), объем титранта измеряли микробюреткой. Для предупреждения высаливания CuOx_2 титрование проводили без “фоновых” электролита. Ионная сила раствора (~ 0.01) не изменялась более чем на 0.002 единицы. Измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ.1. Потенциал стеклянного электрода контролировали рН-метром ОР-211/1. Electrodes калибровали по стандартным буферным растворам. Точность измерения потенциала составляла ± 1 мВ. Температуру 293 К поддерживали с точностью ± 0.2 К. Спектры растворов снимали на спектрофотометре СФ-46, длина кюветы – 1 см, раствор сравнения – вода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

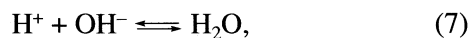
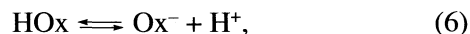
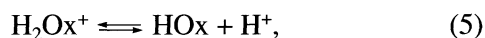
На рис. 1 приведены изменения pH в системах $\text{HOx}-\text{HCl}$ и $\text{HOx}-\text{HCl}-\text{Cu}^{2+}$ при различных исходных концентрациях и соотношениях металл : лиганд в зависимости от числа молей щелочи, добавленной на моль HOx (c – концентрация, рас-

считанная с учетом разбавления). Смещение кривых титрования в присутствии меди (кривые 2–4) относительно исходной кривой (кривая 1) в кислую область происходит за счет выделения протонов по уравнениям:



Степень протекания реакций и доля образующихся комплексов зависит от концентрации реагирующих веществ, соотношения металл : лиганд и количества добавленного титранта. В ходе титрования было замечено следующее: когда в растворе соотношение $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{H}_2\text{Ox}^+} \geq 6$, образования осадка CuOx_2 не происходило даже в избытке щелочи при $c_{\text{OH}^-}^0/c_{\text{H}_2\text{Ox}^+}^0 \geq 1.2$ (кривые 3 и 4); когда соотношение $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{H}_2\text{Ox}^+} = 3$, то малорастворимый комплекс CuOx_2 осаждался при $c_{\text{OH}^-}^0/c_{\text{H}_2\text{Ox}^+}^0 \leq 1$ (кривая 2); если соотношение $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{H}_2\text{Ox}^+} = 1$, помутнение раствора наблюдали уже при добавлении первых капель титранта. Как видно из рис. 1, в условиях эксперимента растворимые формы оксидинолятов образуются при $\text{pH} < 4.5$. При таком значении pH 8-оксидинолин в отсутствие меди находится в основном в протонированной форме H_2Ox^+ [7].

Результаты pH -метрических титрований обрабатывали по программе РНМЕТР [11]. Задачей математического моделирования являлось достоверное и наиболее полное описание потенциометрических кривых посредством адекватной эксперименту стехиометрической модели равновесий и определение констант образования предполагаемых комплексов. Известно, что в изучаемой системе протекают следующие процессы [6–8]:



При расчете уравнения (3)–(8) закладывались в базовую модель, в которую последовательно вводили уравнения образования предполагаемых в кислой области комплексов или их комбинации:

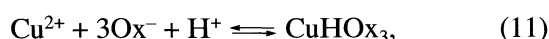
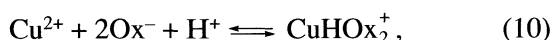
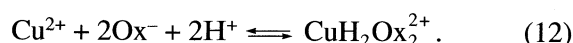


Таблица 1. Значения констант устойчивости комплексов ($\lg\beta \pm s$) и критериальных параметров при моделировании равновесий в системе $\text{HOx} : \text{Cu}^{2+} = 1 : 6$ ($c_{\text{HOx}} = 0.5$ мМ)

Модель	CuHOx^{2+}	CuOx^+	CuHOx_2^+	CuOx_2	$ k $	$F_{\min} \times 10^3$
I	–	9.92	–	19.26	–	118.61
II	14.79 ± 0.31	10.63 ± 0.12	–	20.16 ± 15.0	0.7931 0.9608 0.9297	3.1056
III	–	9.07	25.33	19.07	–	0.7858
IV	14.69 ± 0.22	10.50 ± 0.22	26.63 ± 0.13	–	0.9976 0.4177 0.3634	1.6787
V	14.50 ± 0.22	–	25.96 ± 0.19	21.59 ± 0.36	0.9992 0.9784 0.9817	1.4339
VI	14.63	10.52	–	–	–	4.6430
VII	15.37	11.13	–	–	–	7.0895
VIII	14.63 ± 0.09	10.52 ± 0.07	–	–	0.9886	4.8122
IX	–	–	25.38 ± 0.02	19.91 ± 0.06	0.6533	0.64075
X	12.31	–	25.5	–	–	3.332
XI	–	9.12 ± 0.06	25.34 ± 0.05	–	0.8097	0.7756
XII	17.13 ± 7.3	–	–	26.63 ± 15.0	1.000	6.6112
XIII	14.75 ± 0.89	10.50 ± 5.8	25.74 ± 9.4	21.02 ± 32.0	0.9976 0.9986 0.9998 0.9513 0.9988 0.9546	1.9480

Примечание. Значение $\lg\beta = 27.96$ для $\text{CuH}_2\text{Ox}_2^{2+}$ в модели VI, $\lg\beta = 27.06$ для CuHOx_3 в модели VII, минимумы не найдены, погрешности не рассчитывались, как и для CuHOx^{2+} в модели X и для CuOx_2 в моделях I и III.



Критерием адекватности предлагаемой модели является минимум функции F , который находится путем варьирования в каждой итерации искомого значений $\lg\beta$. Функция имеет вид:

$$F = \sum_{i=1}^n (\lg[\text{H}^+]_{\text{эксп}} - \lg[\text{H}^+]_{\text{расч}})_i^2, \quad (13)$$

где $\lg[\text{H}^+]_{\text{эксп}}$ и $\lg[\text{H}^+]_{\text{расч}}$ – логарифмы равновесных концентрации H^+ , измеренные экспериментально и рассчитанные с учетом заданной модели и значений $\lg\beta$, n – число измерений. Весовые множители не учитывались, так как все измерения считали равноточными. При выборе наиболее вероятных констант принимали во внимание также дисперсии адекватности (s) и коэффициенты парной корреляции (k) искомого параметров. Проверочные расчеты с других начальных приближений определяемых значений $\lg\beta$ показали отсутствие локальных минимумов функции F .

В табл. 1 для примера приведены результаты расчета титрования системы $c_{\text{Cu}^{2+}} : c_{\text{HOx}} = 6:1$ ($c_{\text{HOx}} = 0.5$ мМ) в области рН от 3.57 до 4.13. Из табл. 1 следует, что экспериментальные данные не могут быть аппроксимированы базовой моделью I, которая рассматривает образование в растворе только нормальных комплексов и, как показали расчеты, дает удовлетворительные результаты в узком интервале рН (3.43–3.64). Введение в расчет уравнений (9)–(12) снижает значение функции F практически на два порядка, но константы образования $\text{CuH}_2\text{Ox}_2^{2+}$ и CuHOx_3 не определяются (модели VI и VII). Модели IV–VI, учитывающие образование в растворе монопротонированных комплексов, наиболее адекватно описывают изменение рН при титровании в широкой области значений концентраций водородных ионов. Изменения долей определяемых комплексов (5–20%) достаточно для надежного определения констант. Средние значения $\lg\beta$, полученные из 8–10 независимых определений, составили

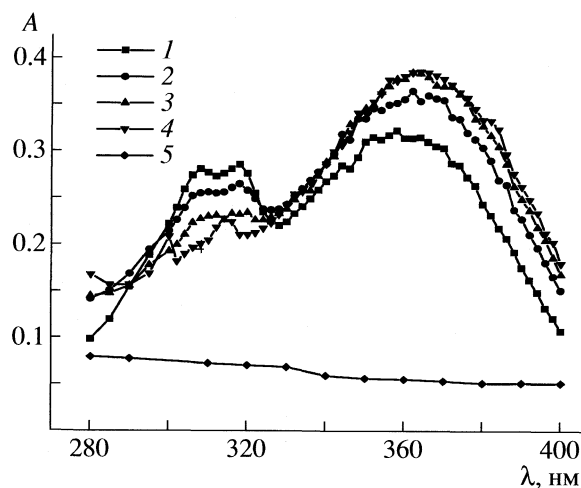


Рис. 2. Спектры поглощения растворов HOx-Cu^{2+} (1–4) и Cu^{2+} (5), $c_{\text{HOx}} = 0.2 \text{ mM}$, $c_{\text{Cu}} = 1.2$ (1–4), 1.0 mM (5); pH 2.4 (1), 2.7 (2), 2.9 (3) и 3.4 (4).

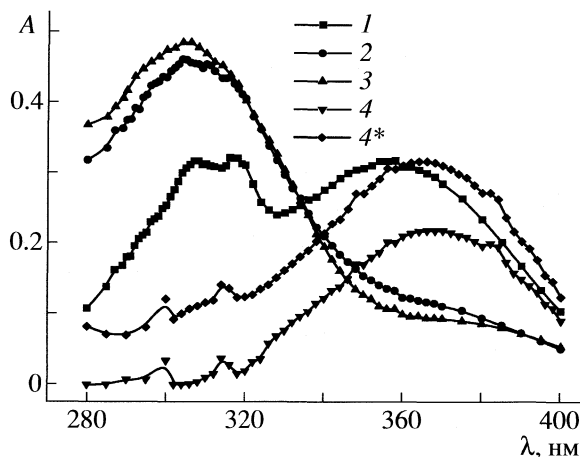


Рис. 3. Спектры поглощения растворов HOx (1–3) и его комплексов с Cu^{2+} (4, 4*), $c_{\text{HOx}} = 0.2 \text{ mM}$, $c_{\text{Cu}} = 1.2 \text{ mM}$; pH 3.3 (1), 5.0 (2), 8.4 (3) и 3.4 (4, 4*).

$14.39 \pm 0.20(\text{CuHOx}^{2+})$ и $25.25 \pm 0.16(\text{CuHOx}_2^+)$,

$10.07 \pm 0.21 (\text{CuOx}^+)$ и $20.92 \pm 0.29 (\text{CuOx}_2)$.

Погрешности даны как среднеквадратичные отклонения с учетом коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 95%.

Связь иона меди с 8-оксихинолином в CuHOx^{2+} осуществляется, по-видимому, за счет более устойчивой по сравнению с донорно-акцепторной ($\text{N} \rightarrow \text{M}$) и ковалентной ($\text{C}-\text{O}-\text{M}$) связями. Появление $\text{C}-\text{O}-\text{M}$ ($\sim 1113 \text{ cm}^{-1}$) вместо OH -группы лиганда ($\sim 3416 \text{ cm}^{-1}$) было доказано, например, методом ИК-спектроскопии для некоторых оксинатов [12, 13]. Для выяснения природы связи в протонированных комплексах проведены измерения в УФ-области спектра.

На рис. 2 и 3 приведены спектры поглощения растворов 8-оксихинолина при различных значениях pH в присутствии и в отсутствие катионов меди. Равновесный состав этих растворов рассчитан с учетом полученных констант и приведен в табл. 2. Как видно из рис. 2, комплексообразова-

ние в системе приводит к изменениям в спектре 8-оксихинолина (батохромное смещение длинноволнового максимума 358 нм и гипохромное смещение коротковолнового дуплета 308 и 318 нм). Данные табл. 2 показывают, что поглощение при этом обусловлено основными компонентами раствора – комплексами, не связанными H_2Ox^+ и HOx , а также ионами Cu^{2+} ($\sim 1.1 \text{ mM}$).

На рис. 3 представлен суммарный спектр поглощения комплексов меди (кривая 4), полученный с учетом аддитивности поглощения:

$$A_k = A - A_{\text{Cu}} - \sum \alpha_i A_i, \quad (14)$$

где A_k , A и A_i – оптическая плотность растворов комплексов, 8-оксихинолина в присутствии Cu^{2+} (pH 3.4) и растворов лиганда в форме H_2Ox^+ и HOx при данной длине волны соответственно, α_i – доли несвязанных частиц H_2Ox^+ и HOx . В водном растворе 8-оксихинолин находится в форме H_2Ox^+ и HOx при pH 3.3 (кривая 1) и форме HOx при 8.4 (кривая 3) [7]. Следует отметить, что при pH 5.0 в растворе лиганда имеется избыток ($\sim 4\%$) прото-

Таблица 2. Равновесные доли основных компонентов в системах $\text{HOx} - \text{Cu}^{2+}$ при различных значениях pH раствора ($c_{\text{HOx}} = 0.2 \text{ mM}$, $c_{\text{Cu}} = 1.2 \text{ mM}$)

pH	HOx	H_2Ox	CuHOx^{2+}	CuOx^+	CuHOx_2^+	CuOx_2
2.4	0.001	0.863	0.084	0.001	0	0
2.7	0.004	0.794	0.196	0.005	0.002	0
2.9	0.004	0.776	0.212	0.006	0.003	0
3.4	0.009	0.377	0.468	0.066	0.071	0.010
	0.001*	0.051*	–	0.625*	–	0.323*

* Рассчитаны без учета CuHOx^{2+} и CuHOx_2^+ .

нированной формы H_2Ox^+ , но его спектр (кривая 2) повторяет спектр более сильного хромофора молекулярного HOx (кривая 3). Известно, что в молекуле HOx существует внутримолекулярная водородная связь $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$, которая, как и координационная $\text{O}-\text{M} \leftarrow \text{N}$ -связь в комплексах, замыкает пятичленный хелатный цикл [4]. Как видно из рис. 3, спектр поглощения комплексов (кривая 4) подобен спектру поглощения H_2Ox^+ (кривая 1), но не HOx (кривая 3). Очевидно, в данных условиях в системе $\text{H}_2\text{Ox}^+ - \text{Cu}^{2+}$ доминирует комплекс, в котором, как и в H_2Ox^+ , протон локализован у атома азота, поэтому взаимодействие металла с лигандом осуществляется, по-видимому, через атом кислорода.

Кривая 4* построена и рассчитана по (14) и данным табл. 2 (при $\lg\beta_1 = 12.87$ и $\lg\beta_2 = 24.78$) без учета образования протонированных комплексов и показывает суммарное поглощение CuOx^+ (63%) и CuOx_2 (32%). Структура нормальных комплексов подобна структуре HOx , и следовало бы ожидать гипсохромное смещение длинноволнового максимума. Гипсохромный сдвиг мы наблюдали, например, в спектрах поглощения комплексов цинка и кадмия с 1,2,3,4-тетрагидро-8-оксихинолином, не образующих протонированных форм. Подобие кривых 4 и 4* также косвенно подтверждает присутствие в растворе CuHOx^{2+} или CuHOx_2^+ .

Таким образом, спектрофотометрическим методом и математическим моделированием дан-

ных потенциометрического титрования показано, что 8-оксихинолин в кислой среде и в избытке ионов меди может образовывать устойчивые протонированные комплексы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берг Р. Применение *o*-оксихинолина в аналитической химии. М.: Хим. лит., 1937. С. 107.
2. Gurnani V., Singh A.K., Venkataramani B. // *Anal. Chim. Acta.* 2003. V. 485. № 2. P. 221.
3. Cai Y., Jiang G., Liu J. // *Talanta.* 2002. V. 57. № 6. P. 1173.
4. Виноградов А.В., Елинсон С.В. Оксихинолин. М.: Наука, 1979. С. 328.
5. Irving H.M., Rossotti H.S. // *J. Chem. Soc.* 1954. V. 8. P. 2910.
6. Раменская Л.М., Алексеева А.Н., Гришина Е.П. // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 10. С. 1802.
7. Раменская Л.М., Краева О.В. // Там же. 2006. Т. 80. № 1. С. 100.
8. Раменская Л.М., Владимирова Т.В. // Там же. 2006. Т. 80. № 6. С. 1034.
9. Smith R.M., Martell A.E. *Critical Stability Constants.* V. 2. L.: Plenum Press, 1976.
10. Mattola N.A., Friesser N. // *Talanta.* 1966. V. 13. P. 55.
11. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
12. Шевченко Л.Л., Бидуля Л.П. // *Укр. хим. журн.* 1967. Т. 33. № 12. С. 1229.
13. Rane A.T., Ravi V.V. // *Spectrochim. Acta.* 1982. V. A. № 8. P. 937.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 539.19+539.2

**ЗАВИСИМОСТЬ АТОМНОГО РАДИУСА И ПОТЕНЦИАЛА
ИОНИЗАЦИИ ОТ АТОМНОГО НОМЕРА, СОГЛАСНО ТЕОРИИ
“МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА”**

© 2008 г. А. М. Долгоносков

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

E-mail: amdolgo@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.2006 г.

Рассмотрено приложение теории многокомпонентного электронного газа к описанию таких химически значимых свойств атома, как атомный радиус и потенциал ионизации. Описана зависимость этих характеристик от атомного номера.

Существующие неэмпирические методы самосогласованного поля – широко применяемый метод Хартри–Фока или набирающий популярность метод функционала плотности [1], в попытках решения многоэлектронных задач наталкиваются на непреодолимые вычислительные трудности. Поэтому на их основе создаются полумпирические подходы, использующие различные приближения, базис которых, содержащий набор постулатов и других эмпирических наблюдений (в том числе количественных), оптимизирован для некоторого круга объектов [2]. Отдельное направление для слабых полей развивается в рамках теории возмущений [3]. При описании реальных химически детерминированных систем эта теория также не может обойтись без привлечения эмпирических данных.

Определение потенциала поля атомных электронов возможно с помощью развиваемой нами теории многокомпонентного электронного газа [4–6]. В отличие от метода Томаса–Ферми, где рассматривается газ вырожденных электронов, новый подход является двухчастичным приближением квантово-статистической теории неоднородного электронного газа [6]. Показано, что газ содержит четыре компонента, характеризующиеся различными парными электронными состояниями, и найдены веса компонентов в линейных соотношениях для плотности и энергии. Ввиду избыточности ранга четырехрядной матрицы плотности по отношению к матрице плотности электрона [7], плотности компонентов газа связаны двумя соотношениями. Стыковка полученных уравнений с выражениями подходов Томаса–Ферми и Мотта [1] приводит к связи плотностей компонентов с электрическим потенциалом. Уравнение Пуассона, записанное для каждого компонента, описывает его самосогласованное поле, а взвешенная сумма

частных решений описывает поле всего электронного газа.

В рамках теории многокомпонентного электронного газа [4–6] выведены уравнения поля атомных электронов, которые сводятся к безразмерному уравнению для потенциала компонента:

$$x^{b-1} \frac{d^2 \kappa(x)}{dx^2} = [\kappa(x)]^b$$

с граничными условиями

$$\kappa(0) = 1, \quad \kappa(\infty) = 0,$$

частным случаем которого при $b = 3/2$ является уравнение Томаса–Ферми [1, 7]; получена аналитическая аппроксимация в безразмерных переменных:

$$\kappa(x) = \exp\left[-\frac{2}{b(3-b)} x^3\right],$$

или в размерных переменных для потенциала нейтрального атома:

$$\varphi(r, Z) = \frac{eZ}{r} \sum_i \gamma_i \exp\left[-\frac{2^{7/4} Z^{1-g_i}}{(3\pi)^{1/2} b_i g_i} \left(\frac{r}{a_0}\right)^{g_i}\right], \quad (1)$$

где $r = x/B$ – радиальная координата, отсчитываемая от ядра, $B = a_0^{-1} \left(\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\right)^{\frac{1}{3-b}} Z^{\frac{b-1}{3-b}}$ – масштабный

фактор, eZ – заряд ядра, $a_0 = \hbar^2/me^2$ – радиус Бора, \hbar – постоянная Планка, e – элементарный заряд, m – масса электрона, индекс $i = 0, 1, 2, 3$ – нумерует компоненты электронного газа, характеризующиеся массами $\gamma_i = \frac{\sqrt{2}-1}{3} 2^{(5-i)/2} - \delta_{2i}$ и показате-

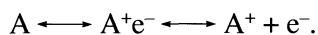
лями $b_i \equiv b(i) = \frac{9-i}{6}$, $g_i \equiv g(i) = \frac{9+i}{12}$.

Предлагаемая работа посвящена рассмотрению одной из нерешенных задач квантовой химии – описанию зависимости размеров и энергии первичной ионизации атомов от атомного номера с помощью результата (1) теории многокомпонентного электронного газа.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Под атомным радиусом часто понимают эмпирические величины разной природы: ковалентные, кристаллографические, ван-дер-ваальсовские радиусы и др. [8–11]. Из теоретических соображений атомный радиус r_a удобно определить как максимальный радиус стационарной орбиты для электрона изолированного атома. Это вполне естественное определение и будет нами использовано.

По определению, энергия первичной ионизации E_I равна минимальной работе по удалению электрона из изолированного атома на бесконечность. Прохождение разных участков пространства сопровождается действием на него различных сил. Так, изначально электрон помещен во внутриатомное поле с потенциалом $\phi(r, Z)$ вида (1), а вдали от границы атома остается только кулоновское взаимодействие между удаляемым электроном и остающимся ионом, $-e^2/r$. Следовательно, ионизацию атома A можно представить двумя последовательными квазихимическими реакциями:



В левом процессе работа производится против внутриатомных сил, а в правом – против кулоновских.

Используя теорему вириала для указанных сил электростатической природы и принимая во внимание их раздельное действие, выразим энергию первичной ионизации:

$$E_I = [\phi(r_a, Z) + e/r_a]e/2, \quad (2)$$

где r_a – атомный радиус, r_{ae} – граница иона. Последняя величина не зависит от того, какой электрон был удален при получении иона. За минимальность работы по ионизации отвечает первый член: выбирая электрон с максимально удаленной стационарной орбитой, мы максимально снижаем абсолютную величину его потенциальной энергии.

Из теоремы Гаусса следует, что электронная плотность атомного остатка в точках $r \geq r_{ae}$, где справедлив закон Кулона, обращается в нуль. Иначе говоря, начиная с границы иона, электронная плотность атома пространственно разделяется на две части: плотность удаляемого электрона и плотность атомного остатка. С другой стороны, на расстоянии от ядра, соответствующем атомному радиусу, электронная плотность благодаря обменным эффектам превышает плотность, обусловленную внешним электроном. Отсюда следу-

ет, во-первых, неравенство $r_{ae} > r_a$, а во-вторых, соизмеримость величины $r_{ae} - r_a$ и масштаба затухания атомного поля на границе атома:

$$B(r_{ae} - r_a) \approx 1.$$

Выражение для плотности компонента электронного газа в нейтральном атоме

$$n_i(r) \propto [\phi_i(r)]^{b_i}$$

характеризуется разным масштабом затухания для разных компонентов. Наиболее протяженным компонентом является компонент с индексом 3. Его фактор затухания является константой, не зависящей от атомного номера:

$$B_3 = a_0^{-1} (8\sqrt{2}/3\pi)^{1/2}.$$

Объединяя сделанные оценки, получим

$$r_{ae} = r_a + \eta a_0, \quad (3)$$

где $\eta \approx 0.91$. Численный коэффициент в (3) можно уточнить с помощью характеристик атома водорода. В удобных для этого случая атомных единицах (а.е.: $\hbar = e = m = 1$) известно, что $E_I = 1/2$, $r_a = 1$, а согласно (1) найдем: $\phi(1, 1) = 0.3745$; применяя (2) и (3), получим

$$\eta = 0.60.$$

Этого значения мы и будем придерживаться в дальнейшем.

Расчет атомного радиуса. Импульс p_{\min} атомного электрона, достигающего границы атома, минимален в том смысле, что кинетическая энергия электрона не должна превышать абсолютной величины его потенциальной энергии, минимальной на границе атома, $T \leq e\phi(r_a)$. Заметим, что об импульсе электрона в неподвижном атоме можно говорить только как о среднеквадратичной величине, так как средняя величина равна нулю. То же справедливо и для радиус-вектора электрона в системе координат, централизованной на ядре. Радиальная компонента импульса p_r связана с радиусом атома соотношением Вейля ([7], с. 67) для среднеквадратичных флуктуаций компоненты импульса и одноименной координаты $\delta p_x \delta x \geq \hbar/2$ (можно показать, что декартов характер системы координат здесь не обязателен); это неравенство ввиду минимальности величины импульса запишем в предельном виде:

$$p_{r,0} r_a = \hbar/2.$$

На одну из трех равноправных степеней свободы электрона приходится треть кинетической энергии, поэтому в отсутствие выделенных движений получим (далее используем а.е.):

$$T_{\min,0} = \frac{3p_{r,0}^2}{2} = \frac{3}{8r_a^2} \leq \phi(r_a).$$

В общем случае, если движение пограничного электрона характеризуется орбитальным моментом и колебаниями (смысл которых будет рассмотрен ниже) с квантовыми числами соответственно l и ν (целыми, неотрицательными), для его неэлектростатической энергии запишем

$$T_{\min}(l, \nu) = \frac{C}{2r_a^2} + \frac{l(l+1)}{2r_a^2} + \omega_0(\nu + 1/2) = \frac{1}{2r_a^2}[3/4 + 2\nu + l(l+1)], \quad (4)$$

где C – константа, ω_0 – угловая частота колебаний. Значение $C = 1/2$ (а вместе с ним и последнее равенство) получено при условии $T_{\min}(0, 0) = T_{\min, 0}$ и в согласии с выражением для энергии нулевых колебаний: $\omega_0/2 = p_{r,0}^2/2$. Отметим, что энергия $T_{\min}(l, \nu)$ отличается от средней кинетической энергии электрона на величину средней потенциальной энергии его колебаний.

Условие близости к нулю полной энергии электрона внешней оболочки в предельном случае пограничного электрона переходит в условие равенства нулю полной энергии $\lim_{r \rightarrow r_a} [T_{\min}(l, \nu) - \phi(r)] = 0$, откуда

$$r_a^2 \phi(r_a) = \frac{3}{8} + \nu + \frac{1}{2}l(l+1). \quad (5)$$

Уравнение (5) записано для одного пограничного электрона в заданном поле. Для получения максимального значения r_a должно быть $\nu = 0, l = 0$. Однако в многоэлектронной системе следует учитывать взаимозависимость движения (корреляцию) электронов, что приводит к определенному усреднению квантовых чисел между ними. Величины для пограничных электронов включают, главным образом, только вклады электронов внешней оболочки, слабо взаимодействующих с электронами внутренних оболочек.

В одноэлектронном приближении теории атома электроны с одинаковыми параметрами (включая проекции спинов) характеризуются одинаковой энергией. Однако на малых расстояниях два таких электрона испытывают сильное взаимное отталкивание, характерное для триплетного состояния. С другой стороны, на них действует концентрирующее поле ядра, что из-за сферичности системы может быть интерпретировано как сила притяжения между рассматриваемыми двумя электронами на больших расстояниях. Указанные два фактора определяют характер относительного движения атомных электронов в триплетном состоянии – взаимное колебание. В основном состоянии электронного газа различия в энергиях электронов минимальны, так что разность энергий пары “одинаковых” электронов принимает

минимальное значение равно одному кванту колебаний, т.е. $\nu = 1$.

Рассмотрим изменение средней величины $\nu = \bar{\nu}$ (черточку, обозначающую среднее, далее опустим) с ростом атомного номера в интервале $Z_{n-1} < Z \leq Z_n$ (n – главное квантовое число, Z_n – атомный номер соответствующего инертного газа). Статистический характер и верхнее ограничение величины $\nu \leq 1$ позволяет интерпретировать ее как вероятность.

Определим вероятность ν осуществления триплетного состояния для пары, содержащей пограничный электрон (с проекцией спина, обозначенной индексом “1”), в группе из N электронов. Эта задача аналогична задаче нахождения доли N -значных записанных в двоичной системе чисел, содержащих хотя бы одну пару соседних единиц; например, при $N = 5$ числа 10000 или 10010 не дают вклада в величину ν , а число 01111 при подсчете положительных вариантов учитывается однократно. Разумеется, такая аналогия предполагает цепочную, т.е. одномерную, конфигурацию электронов внешней оболочки, например, построенную по схеме, принятой в атомной физике. Возможность цепочной схемы связана со свойством сферической симметрии атомной электронной системы и правилами, устанавливающими последовательность заполнения уровней, отличающихся радиальной координатой.

Величина ν зависит от числа рассматриваемых электронов; очевидно, что $\nu(1) = 0$. В общем случае имеем

$$\nu(N) = 1 - 2^{-N} F_{N+2}, \quad (6)$$

где $F_n = \frac{1}{2^n \sqrt{5}} [(1 + \sqrt{5})^n - (1 - \sqrt{5})^n]$ – числа Фибоначчи (хорошо известна последовательность этих чисел: 1, 1, 2, 3, 5, 8, ..., – получающаяся по правилу: каждый член ряда, начиная с третьего, равен сумме двух предыдущих).

Доказательство формулы (6). Найдем число x_N вариантов, не дающих вклада в искомую вероятность. Рассматривая такие варианты, заметим, что те последовательности нулей и единиц, которые имеют на концах хотя бы один нуль, сводятся к вариантам для более коротких цепочек, полученных при удалении с концов нулей. Для того, чтобы получить полный набор вариантов цепочек длиной N , у которых нет ни одной пары соседних единиц, к концам таких цепочек длиной $N - 1$ требуется добавить 0 или 1, причем единицу – лишь с той стороны, где был 0. Таким образом, надо рассмотреть два случая:

1) добавляется 0, число таких вариантов равно x_{N-1} ;

2) добавляется 1, число таких вариантов равно x_{N-2} .

Отсюда следует, что $x_N = x_{N-1} + x_{N-2}$, а это – правило построения чисел Фибоначчи (F_n). Ввиду условия $v(1) = 0$ найдем: $x_N = F_{N+2}$. Полное число вариантов с расстановкой нулей и единиц общим числом N равно 2^N , поэтому искомая вероятность определяется выражением (6), что и требовалось доказать.

При интерпретации N как числа электронов на внешней оболочке следует учесть то обстоятельство, что последние три из шести p -электронов внешней оболочки не дают вклада в величину v , так как они (согласно правилам Хунда и Паули) должны строго соответствовать нулям в рассмотренной выше двоичной схеме.

Таким образом, аргумент выражения (6) имеет вид кусочно-линейной функции атомного номера (рис. 1):

$$N = \begin{cases} Z - Z_{n-1}, & Z_{n-1} < Z \leq Z_{n-1} + 2 \\ 2, & Z_{n-1} + 2 < Z \leq Z_n - 6 \\ Z - Z_n + 8, & Z_n - 6 < Z \leq Z_n - 3 \\ 5, & Z_n - 3 < Z \leq Z_n. \end{cases} \quad (7)$$

В частности, для практически важных случаев согласно (6) найдем: $v(1) = 0$, $v(2) = 1/4$, $v(3) = 3/8$, $v(4) = 1/2$, $v(5) = 19/32$.

Рассмотрим изменение средней величины $l = \bar{l}$ с ростом атомного номера в интервале $Z_{n-1} < Z \leq Z_n$. Вклад s -электронов в эту величину нулевой, а p -электронов – единичный. Пренебрегая вкладами электронов внутренних оболочек, запишем:

$$l = \begin{cases} 0, & Z_{n-1} < Z \leq Z_n - 6 \\ \frac{Z - Z_n + 6}{Z - Z_n + 8}, & Z_n - 6 < Z \leq Z_n. \end{cases} \quad (8)$$

Однако если существует d -электронная вакансия на незаполненном уровне $(n-1)$ -й оболочки, то для нового электрона (относящегося к внешней оболочке) существует вероятность занять вакансию наравне с шестью p -электронами $(n-1)$ -й оболочки (s -электроны не могут приобрести сразу две единицы орбитального момента, поэтому они не заполняют вакансии d -уровня); вероятность перехода p -электрона с внешней оболочки на вакансию d -уровня соседней оболочки пропорциональна числу вакансий (включая заполняемую в рассматриваемом атоме) и обратно пропорциональна числу “претендентов” (7):

$$w(Z, n) = \begin{cases} 1, & Z_{n-1} + 2 < Z \leq Z_n - 12 \\ \frac{Z_n - 5 - Z}{7}, & Z_n - 12 < Z \leq Z_n - 6. \end{cases} \quad (9)$$

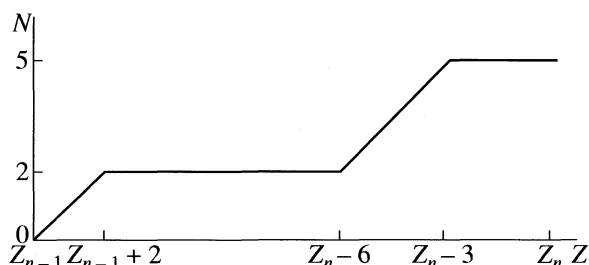


Рис. 1. Зависимость аргумента выражения (6) от атомного номера на протяжении одного периода системы химических элементов Менделеева.

В том случае, когда в нижнем выражении (9) числитель больше знаменателя, функция $w(Z, n)$ (являющаяся вероятностью) равна 1, что отражает верхнее выражение.

Вклад d -электронов в орбитальное число, усредненное по электронам своей оболочки (число которых на 8 больше числа d -электронов), равен

$$l_d = \frac{2(Z - Z_n + 16)}{Z - Z_n + 24}. \quad (10)$$

Орбитальное число пограничного электрона найдем, умножив полученную из (10) величину на вероятность $w(Z, n)$ (9). Этот результат объединим с (8):

$$l = \begin{cases} 0, & Z_{n-1} < Z \leq Z_{n-1} + 2 \\ \frac{2(Z - Z_n + 16)}{Z - Z_n + 24}, & Z_{n-1} + 2 < Z \leq Z_n - 12 \\ \frac{2(Z - Z_n + 16)(Z_n - Z - 5)}{7(Z - Z_n + 24)}, & Z_n - 12 < Z \leq Z_n - 6 \\ \frac{Z - Z_n + 6}{Z - Z_n + 8}, & Z_n - 6 < Z \leq Z_n. \end{cases} \quad (11)$$

Для f -электронов подобный вклад в орбитальный момент пограничного электрона невозможен, так как при заполнении вакансий орбитальное число расположенных на внешней оболочке s - и p -электронов должно измениться скачком более чем на 1, что лишено смысла.

Расчет энергии ионизации. Энергию первичной ионизации атомов (потенциал ионизации) можно оценить по формулам (2) и (3)

$$E_I = \frac{e}{2} \left[\Phi(r_a, Z) + \frac{e}{r_a + \eta a_0} \right] \quad (12)$$

при подстановке корня уравнения (5) и $\eta = 0.60$.

Заметим, что в случае элемента, замыкающего внешнюю оболочку (т.е. инертного газа), кулоновский член следует брать в 1.5 раза больше. Дело в том, что парный удаляемому электрону преимуще-

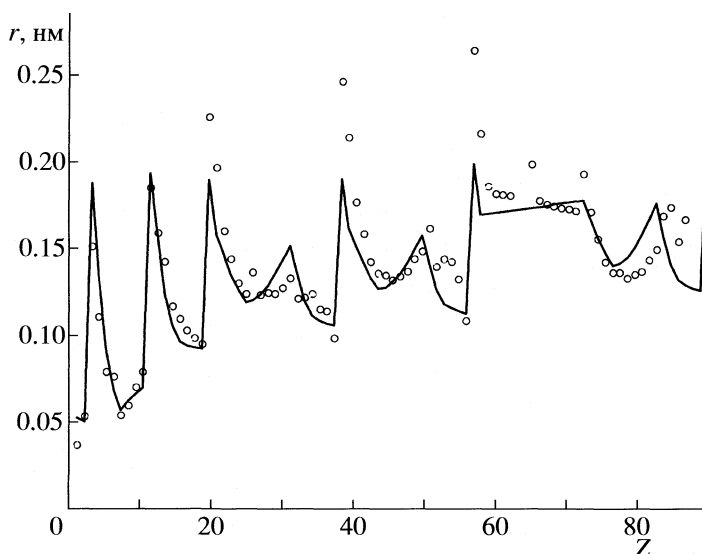


Рис. 2. Теоретическая зависимость атомного радиуса от атомного номера (сплошные линии). Кружками обозначены экспериментальные данные [8].

ственно находится в диаметрально противоположном положении и экранирует ядро вдвое слабее, чем среднестатистический электрон:

$$E_{I,n} = \frac{e}{2} \left[\varphi(r_a, Z_n) + \frac{2e}{r_{ac}} - \frac{e}{2r_{ac}} \right]. \quad (13)$$

Отклонение от усредненного экранирования зарядов, подобное (13), имеет место и в локальных максимумах энергии ионизации для элементов, замыкающих не только p -оболочки, но и s - и d -оболочки (т.е. для элементов с атомным номером $Z_n + 2$, $n \geq 1$, $Z_n - 6$, $n > 3$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Решение уравнения (5) с подстановкой потенциала (1) и средних значений из (6) и (11) представлено в виде кривых зависимости $r_a(Z)$ на рис. 2. На поле рис. 2 нанесены также экспериментальные значения атомных радиусов [8].

Радиусы и потенциалы ионизации водорода и инертных газов, рассчитанные по (1), (2) и (5)–(13), в сравнении с данными [8, 9]

Элемент	r_a , нм		E_I , эВ	
	Теория	Опыт	Теория	Опыт
Водород	0.0532	0.037	13.5	13.6
Гелий	0.0506	0.054	22.4	24.6
Неон	0.0705	0.080	23.0	21.6
Аргон	0.0928	0.096	15.8	15.8
Криптон	0.1062	0.099	13.3	14.0
Ксенон	0.1133	0.109	12.2	12.1
Радон	0.1264	–	10.7	10.7

Для всех элементов получаем по два решения, которые представляют собой нижнюю и верхнюю границы электронного облака. Нас интересует решение, соответствующее верхней границе электронного облака. Исключением являются атомы первого периода (с малым числом электронов), для которых будем рассматривать меньший корень как малую полуось “эллиптической орбиты”, т.е. как искомый размер; для атома водорода получим с хорошей точностью $r_a = 1$ (справочная величина, нанесенная на график рис. 2, очевидно, относится к ковалентному радиусу), больший корень равен 0.11 нм; для атома гелия получим меньший корень 0.051 нм, что близко к одной из противоречивых справочных величин (0.054 нм [8]), и больший корень 0.076 нм (0.09 нм [9,10]).

Результаты расчетов радиусов и энергии первичной ионизации для элементов таблицы Менделеева продемонстрированы на рис. 2, 3 и в таблице на примере водорода и инертных газов. Для других химических элементов расчет потенциала ионизации менее точен, однако на качественном уровне характер зависимости на рис. 3 передан правильно. Об этом свидетельствуют данные, представленные на рис. 4.

Сравнение теоретических и эмпирических величин позволяет сделать следующие выводы:

- потенциал (1) недостаточно точен для больших расстояний от ядра (при описании элементов первых групп); этот недостаток в определенной мере может быть устранен путем численного решения уравнения поля;

- в целом, результаты расчета размеров атомов удовлетворительно согласуются с экспериментом (если учесть, что существует серьезная путаница в интерпретации опытных данных в ви-

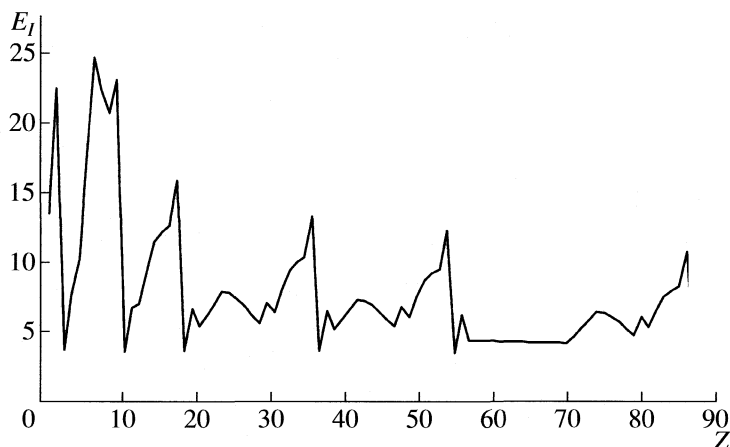


Рис. 3. Теоретическая зависимость энергии первичной ионизации (эВ) от атомного номера.

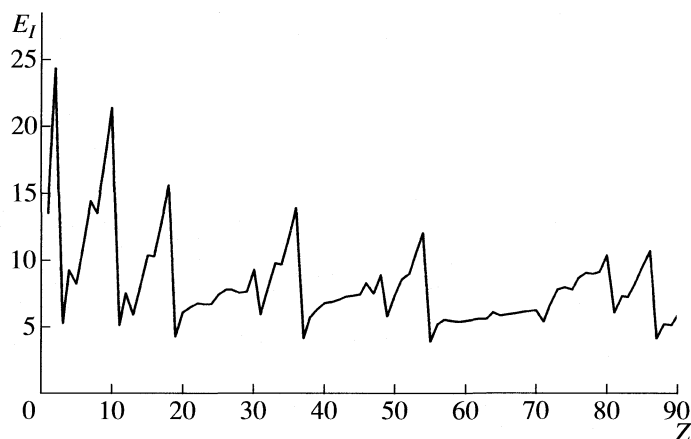


Рис. 4. Экспериментальная зависимость энергии первичной ионизации (эВ) от атомного номера [9].

де ковалентных, ван-дер-ваальсовских, кристаллографических или атомных радиусов);

– возможно предсказание значений атомных радиусов для некоторых малоизученных элементов: например, для ^{86}Rn теория предсказывает $r_a = 0.126$ нм;

– теоретическое описание зависимости энергии ионизации от атомного номера отражает ее основные черты; расчет инертных газов показывает хорошую точность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теория неоднородного электронного газа/Под ред. С.С. Лундквиста, Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
2. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001. 519 с.
3. Бараин Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.
4. Долгоносов А.М. // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. № 6. С. 997.
5. Dolgonosov A.M. // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 2. P. S324.
6. Долгоносов А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. М.: ЛИБРОКОМ/URSS, 2008.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика. М.: Наука, 1974. 752 с.
8. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 72nd ed/Ed. by D.R. Lide. N.Y.: Chemical Rubber Co. Press, 1991.
9. Дж. Эмсли. Элементы/Пер. с англ. Е.А. Краснушкиной. М.: Мир, 1993. 256 с.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика/Пер. с англ. Е.Л. Розенберга, С.И. Коппель. М., Мир, 1976. 541 с.
11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. СПб.: Химия, 1994. 432 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.19:535.34:541.62

ЛОКАЛЬНАЯ ДИНАМИКА ПОЛИЭФИРИМИДОВ:
КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЗОНДЫ, ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРЫ,
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

© 2008 г. Д. И. Камалова*, И. М. Колядко**, А. Б. Ремизов**,
Д. З. Галимуллин*, М. Х. Салахов*

*Казанский государственный университет

**Казанский государственный технологический университет

E-mail: dina.kamalova@ksu.ru

Поступила в редакцию 25.07.2007 г.

Методом конформационных зондов по ИК-фурье-спектрам поглощения изучена вращательная подвижность фрагментов макромолекул (локальная динамика) ряда стеклообразных полиэфиримидов. Определены температуры замораживания конформационных равновесий зондов. Исследованы ИК-спектры дифенилового эфира, 2,2-дифенилпропана, фталимида и N-фенилфталимида, которые рассматриваются как модели фрагментов мономерных звеньев полиэфиримидов. Проведены квантово-химические расчеты энергий и колебательных спектров этих молекул методом B3LYP с использованием базисного набора 6-31G(d,p). Оценена вращательная подвижность бензольных колец в основной цепи макромолекул полиэфиримидов и установлена природа вторичных релаксационных переходов. Интерпретированы ИК-спектры полиэфиримидов. Вращательная подвижность групп CH_3 и CF_3 полиэфиримидов оценена по температурной зависимости контуров полос поглощения этих групп.

Распределение свободного объема и подвижность полимерных цепей и их фрагментов определяют диффузию газов в полимере и его сорбционные свойства. Локальная динамика макромолекул позволяет элементам свободного объема перемещаться и тем самым способствует диффузии малых молекул в полимерной матрице. Вторичные релаксационные переходы связаны с замораживанием определенных типов локальной динамики макромолекул. Для изучения этих вопросов предложен метод конформационных зондов [1–3]. Ранее этим методом нами исследовались преимущественно полимеры с боковыми фрагментами полимерной цепи, которые могут иметь различные конформации.

В настоящей работе изучена локальная динамика и свободный объем стеклообразных полиэфиримидов (рис. 1), в которых локальная динамика обусловлена подвижностью фрагментов основной полимерной цепи: поворотами бензольных и фталимидных колец (БК и ФИК), а также групп CH_3 и CF_3 . Использовался метод конформационных зондов. Определены температуры замораживания конформационных равновесий зондов в полимерах T_f . Проведен анализ подвижности БК и ФИК на основе квантово-химических расчетов энергий и колебательных спектров модельных соединений, в качестве которых в экспериментах и расчетах использовали фталимид (ФИ), N-фенилфталимид (ФФИ), дифениловый эфир (ДФЭФ) и 2,2-дифенилпропан (ДФП). Интерпретированы

ИК-спектры поглощения полиэфиримидов. Оценена вращательная подвижность групп CH_3 и CF_3 по температурной зависимости контуров полос поглощения. Температуры замораживания конформационных равновесий зондов в ПЭИ-1 и ПЭИ-3 определены в [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры регистрировали в области 400–4000 cm^{-1} на ИК-фурье-спектрометре Spectrum 100 (Перкин-Элмер). В качестве зондов использовали 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), 1,1,2,2-тетрабромэтан (ТБЭ) и 1,2-дифенилэтан (ДФЭ). Методики приготовления полимерных пленок, определения их толщины, введения в них зондов и оценки концентрации зондов аналогичны описанным в [1–3]. Для определения констант конформационных равновесий зондов в полимерах использовали полосы поглощения *транс*- и *гош*-конформаций (приводятся в [1]). Изученные полиэфиримиды синтезированы по методике, приведенной в [4]. Использовали коммерческие ФИ (Sigma-Aldrich), ФФИ (Sigma-Aldrich), ДФЭФ (Acros Organics) и ДФП (Fluka) без дополнительной очистки. Регистрировали ИК-спектры кристаллов, жидкостей и растворов. Низкотемпературные измерения проводили с помощью криостата фирмы Spescas, охлаждаемого жидким азотом. Температуру измеряли с точностью ± 0.5 К. Средняя скорость охлаждения составляла 0.07 К/с.

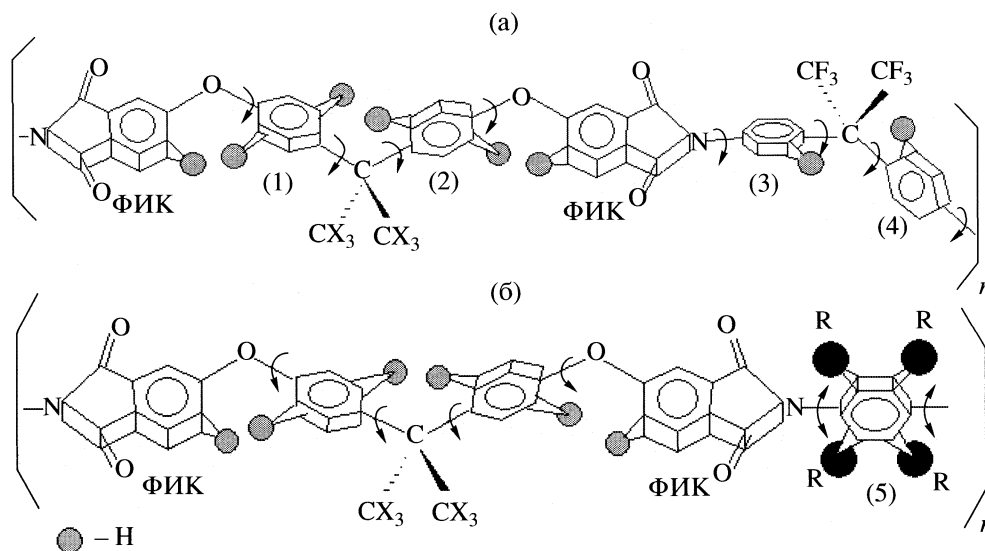


Рис. 1. Мономерные звенья полиэфиримидов: а – ПЭИ-1 ($X = H$), 6F-1 ($X = F$); б – ПЭИ-3 ($X = H$, $R = CH_3$), ПЭИ-5 ($X = H$, $R = H$), 6F-3 ($X = F$, $R = CH_3$).

Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности (метод B3LYP) с использованием базисного набора 6-31G(*d,p*) с оптимизацией геометрии и расчетом частот колебаний [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование конформационного равновесия использованных нами зондов в ПЭИ-1, ПЭИ-3, ПЭИ-5, 6F-1 и 6F-3 показало, что в области температур ниже температур стеклования полимерной матрицы (T_g) происходит замораживание конформационного равновесия (при температурах T_f) (табл. 1). Величины T_f сопоставлены с активационными объемами зондов V_p^\ddagger . Они близки к температурам вторичных релаксационных переходов в соответствующих полимерах [1–3].

Полимерные цепи макромолекул полиэфиримидов можно представить в виде “ожерелья”, на нить которого нанизаны как “бусинки” фрагменты макромолекул: фталиимидные (ФИК) и бензольные кольца (БК) ((1)–(5), рис. 1). Повороты ФИК возможны лишь на небольшие углы, поскольку для поворотов ФИК вокруг связей C–N

или C–O требуется значительная подвижка полимерной цепи, что затруднено в стеклообразных полимерах. Повороты БК(1)–(5) вокруг осей, показанных на рис. 1, не смещают основную цепь макромолекулы.

Анализ локальной динамики начнем с рассмотрения поворотов БК(1) и (2) (рис. 1). Каждое из них с одной стороны присоединено к группе ФИК–O–, с другой стороны – к группе $-C(CH_3)_2-$ БК(2) или (1). Фрагмент ФИК–O–БК(1) или (2) не может быть плоским, поскольку этому препятствуют стерические отталкивания атомов водорода БК(1) или (2) и ФИК. Аналогичные внутримолекулярные взаимодействия имеются в ДФЭФ, который рассматривается как одно из модельных соединений. Были проведены квантово-химические расчеты энергий различных конформаций и колебательного спектра равновесной конфигурации ДФЭФ, дополнившие имеющиеся расчеты ДФЭФ [6–8]. В наиболее энергетически выгодном (равновесном) конформере бензольные кольца лежат в плоскостях, составляющих угол 40° с плоскостью, в которой находится группа C–O–C. При этом один из указанных выше атомов H находится над плоскостью C–O–C, а другой – под плоскостью.

Таблица 1. Температуры замораживания (T_f , K) конформационных переходов зондов в полиэфиримидах

Зонд	$V_p^\ddagger, \text{Å}^3$	ПЭИ-1	ПЭИ-3	ПЭИ-5	6F-1	6F-3
ДХЭ	24	140 ± 10	215 ± 20	160 ± 10	170 ± 20	235 ± 20
ТБЭ	57	195 ± 10	215 ± 15	185 ± 15	240 ± 20	185 ± 15
ДФЭ	86	260 ± 20	210 ± 20	220 ± 15	240 ± 20	210 ± 25

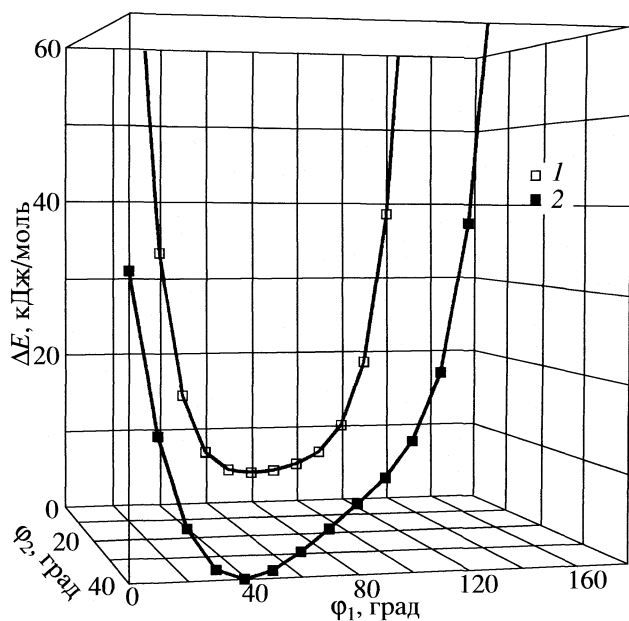


Рис. 2. Сечения поверхности потенциальной энергии ДФЭФ по углам внутреннего вращения ϕ_1 и ϕ_2 ; 1 и 2 – $\phi_2 = 0$ и 40 град соответственно.

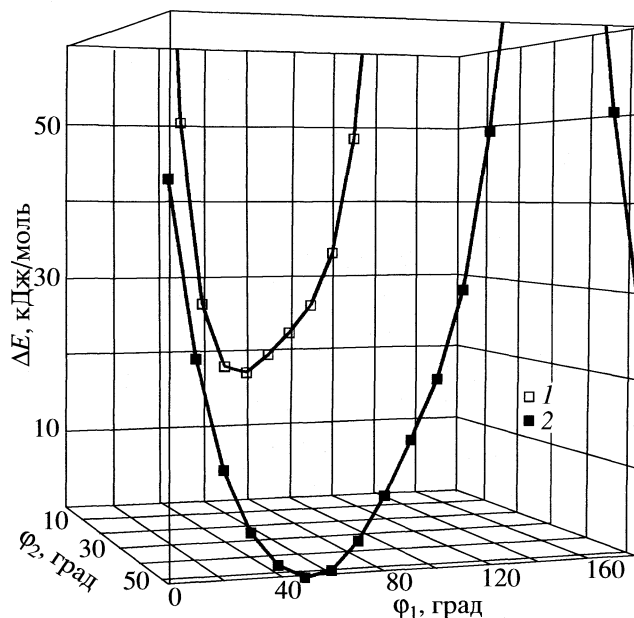


Рис. 3. Сечения поверхности потенциальной энергии ДФП по углам внутреннего вращения ϕ_1 и ϕ_2 ; 1 и 2 – $\phi_2 = 0$ и 52 град соответственно.

Равновесная конфигурация ФИК и БК(1) или (2) близка к подобной конфигурации бензольных колец в ДФЭФ. Повороты двух БК в молекуле ДФЭФ характеризуются углами ϕ_1 и ϕ_2 . Положительные значения углов соответствуют вращениям по часовой стрелке при взгляде со стороны атома $C(sp^2)$. Представим энергию внутреннего вращения в системе координат X, Y и Z . По осям X и Y отложим значения углов ϕ_1 и ϕ_2 , а по оси Z – значение энергии. Совокупность возможных значений энергии имеет вид трехмерной поверхности. На рис. 2 приводятся два сечения этой поверхности, полученные нами в результате квантово-химических расчетов. При построении сечений значения углов ϕ_2 между плоскостью $C-O-C$ и плоскостью соответствующего БК не менялись и составляли 0° и 40° . Варьировалось значение угла ϕ_1 . Углы $\phi_1 = \phi_2 = 0^\circ$ соответствуют неравновесной конфигурации, в которой БК расположены в плоскости $C-O-C$. Равновесной конфигурации ДФЭФ соответствуют $\phi_1 = 40^\circ$ и $\phi_2 = 40^\circ$. С приближением угла ϕ_1 к 0 и 180° (при $\phi_2 = 0^\circ$) происходит деформация молекулы ДФЭФ и потенциальная энергия значительно возрастает. На рис. 2 энергия в этих областях не приводится. Рентгено-структурный анализ кристаллического полифениленоксида дает для группы $-BK-O-BK-$ равновесную конфигурацию с углами $\phi_1 = 40$ и $\phi_2 = 40^\circ$ [9].

Повороты БК (1) и (2) определяются также характером внутримолекулярных взаимодействий БК и фрагмента $-C(CH_3)_2-BK$ (рис. 1). В качестве модели фрагмента $BK-C(CH_3)_2-BK$ мономерного звена в ПЭИ-1 и ПЭИ-3 рассмотрен 2,2-дифенил-

пропан (ДФП). Проведены квантово-химические расчеты энергий различных конформаций и колебательного спектра равновесной конфигурации ДФП. Повороты двух БК характеризуются углами ϕ_1 и ϕ_2 внутреннего вращения вокруг связей $C(sp^3)-C(sp^2)$. Углы задавались аналогично ДФЭФ. Как и в случае ДФЭФ, фрагмент $BK-C-BK$ неплоский. Равновесная конфигурация ДФП близка к аналогичной конфигурации ДФЭФ, и для нее $\phi_1 = \phi_2 = 52^\circ$ (рис. 3). Разница лишь в том, что фиксированная величина угла поворота ϕ_2 одного из БК принята равной 52° . Построены сечения потенциальной энергии внутреннего вращения. Вид сечений на рис. 2 и 3 близок. Однако в случае ДФП потенциальная яма, соответствующая равновесным конфигурациям, более узкая. Результаты расчетов позволяют заключить, что БК(1) и (2) колеблются с большой амплитудой относительно равновесной конфигурации. При этом углы ϕ_1 и ϕ_2 изменяются в пределах от ~ 20 до $\sim 90^\circ$.

Характер поворотов БК(3) и (4) определяется внутримолекулярными взаимодействиями БК с ФИК и с группой $-C(CF_3)_2-BK(4)$ или (3). Для анализа вращения вокруг связи $C-N$ проведены квантово-химические расчеты энергий различных конформаций и колебательного спектра равновесной конфигурации ФФИ. Вычисленная потенциальная энергия внутреннего вращения приведена на рис. 4, где ϕ – угол вращения вокруг связи $C-N$, причем значение $\phi = 0$ соответствует расположению ФИК и БК в одной плоскости. Судя по поведению конформационных зондов [1–3], в стеклообразных полимерах возможны конфор-

мационные превращения с преодолением барьеров внутреннего вращения, показанных на рис. 4.

Таким образом, можно полагать, что взаимодействия БК и ФИК существенно не влияют на повороты БК, а повороты БК(3) и (4) определяются лишь их взаимодействиями с группой $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{БК}(4)$ или (3). Замена атомов Н на F в метильных группах не влияет существенно на характер внутреннего вращения [10], поэтому при анализе взаимодействий БК с группой $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{БК}$ можно использовать приведенные выше результаты по взаимодействию БК с группой $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{БК}$ вДФП (рис. 3). Следовательно, БК(3) и (4) поворачиваются с большой амплитудой относительно равновесной конфигурации. Углы φ_1 и φ_2 изменяются в пределах от 20 до 90° (рис. 3).

Повороты БК(5) (рис. 1) определяются взаимодействиями с ФИК. Замещение атомов Н в бензольном кольце группами CH_3 несколько изменит вид потенциальной энергии внутреннего вращения, а именно, барьеры вращения увеличатся, равновесные значения углов сохранятся. Поэтому в случае БК(5) при $R = \text{CH}_3$ возможны лишь колебания БК(5) с небольшими отклонениями угла внутреннего вращения от равновесного значения.

Перейдем к анализу температур стеклования и природы вторичных релаксационных переходов полиэфиримидов на основании проведенных квантово-химических расчетов. Полиэфиримид ПЭИ-3 по сравнению с полиэфиримидами ПЭИ-1 и ПЭИ-5 имеет более высокую температуру стеклования ($T_g = 548, 478$ и 493 К) и большую долю свободного объема ($V_f = 0.15, 0.10$ и 0.10 соответственно). Это связано с большей жесткостью полимерных цепей ПЭИ-3, поскольку в них имеются стерически нагруженные фрагменты ФИК- $\text{C}_6(\text{CH}_3)_4$ -ФИК. В полимерных цепях ПЭИ-1 и ПЭИ-5 таких фрагментов нет. Они более гибкие и поэтому их величины T_g и V_f меньше.

Наблюдаемые температуры замораживания конформационных превращений зондов в стеклообразных полимерных матрицах (табл. 1) близки к температурам вторичных релаксационных переходов [1–3]. Мы полагаем [2, 3], что при рассмотрении природы вторичных релаксационных переходов следует использовать модель эластичной матрицы и рассматривать две составляющие свободного объема в стеклообразном полимере. При температурах $T < T_g$ свободный объем V_f является суммой свободного объема V_T , связанного с тепловой подвижностью фрагментов полимерных цепей, и свободного объема V_N , связанного с неравновесной структурой стеклообразной полимерной матрицы. Величина V_T формируется из подвижных дырок, а величина V_N – из неподвижных. Размер неподвижной дырки меняется (пульсирует), так как он складывается из неизменной

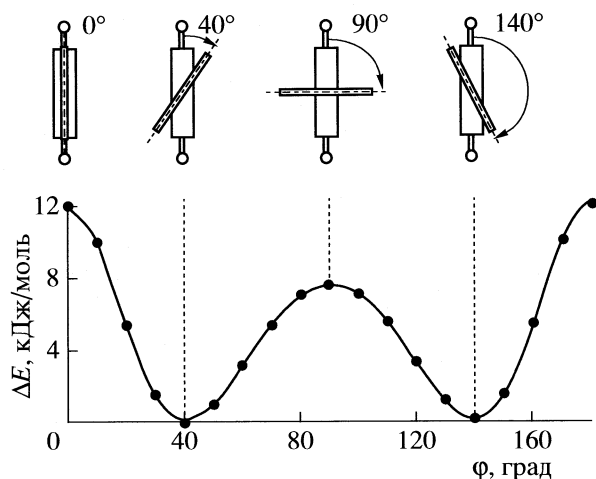


Рис. 4. Потенциальная кривая внутреннего вращения ФФИ.

части, обусловленной неравновесностью структуры, и переменной части. В процессе движения подвижные дырки соединяются и разъединяются с неподвижными. Формирование подвижных дырок обусловлено тепловыми движениями атомов полимерных цепей и в том числе внутренним вращением и поворотами различных фрагментов полимерных цепей. В зависимости от углов поворота фрагментов цепей происходит возникновение и исчезновение дырок и их перемещение по объему полимера. Размеры подвижных дырок определяются как размерами поворачивающихся фрагментов полимерных цепей, так и углами поворотов.

Квантово-химические расчеты позволяют полагать, что в стеклообразных полиэфиримидах подвижные дырки и свободный объем V_T возникают преимущественно при поворотах БК(1)–(4). Повороты ФИК возможны лишь на небольшие углы. Вклад поворотов БК(5) в формирование V_T невелик, поскольку их доля невелика. Подвижности БК лимитируются в основном парными взаимодействиями атомов водорода БК и ФИК, которые ограничивают углы поворотов БК. Они показаны как “заштрихованные окружности” на рис. 1. Наибольшими углами поворотов обладают БК(3) и (4), поскольку каждый из них имеет один такой атом водорода. Углы поворотов БК(1) и (2) меньше, поскольку каждый из них имеет по два таких атома водорода, причем один из них взаимодействует с атомом водорода малоподвижного ФИК (рис. 1). Размеры как подвижных дырок, так и пульсации неподвижных определяются углами поворотов БК(1)–(4).

Конформационная подвижностьДФЭ во всех полиэфирах замораживается при температурах 210–260 К (табл. 1). Учитывая большой размер зонда, можно полагать, что при этих температу-

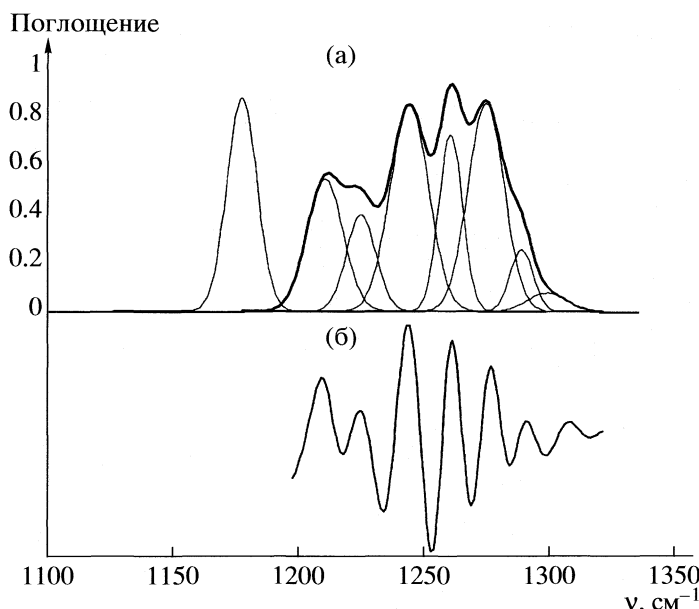


Рис. 5. Спектр ПЭИ-1, его аппроксимация МНК (а) и вторая производная, полученная методом вейвлет-анализа (б).

рах происходит замораживание поворотов ФИК. Углы поворотов невелики, но ФИК имеют самые большие размеры среди всех фрагментов макромолекул полиэфиримидов, которые обеспечивают пульсации размеров дырок.

Дальнейшее понижение температуры приводит к замораживанию поворотов БК(1) и (2) при температурах 185–240 К. Повороты БК(3) и (4) замораживаются при температурах 140–235 К.

Разумеется, температуры вторичных релаксационных переходов зависят и от ряда других факторов (межмолекулярные контакты, надмолекулярная структура, присутствие CF_3 -групп и т.д.). Поэтому температуры различных вторичных релаксационных переходов могут перекрываться, а их значения находятся в весьма широких температурных интервалах [11].

В настоящей работе проведена интерпретация ИК-фурье-спектров полиэфиримидов. Это позволило, в частности, исследовать локальную подвижность (ориентационную диффузию) групп CF_3 и CH_3 , которая способствует образованию подвижных элементов свободного объема в полимере и диффузии разделяемых газов. Частоты ИК-полос поглощения пленок ПЭИ-1, ПЭИ-3, ПЭИ-5 и модельных соединений в жидкой фазе и растворах приведены в табл. 2. При интерпретации колебаний использована классификация колебаний различных замещенных бензола по Вильсону [12]. Эти колебания отмечены звездочкой. В модельных соединениях имеются группы C_6H_5 (ФФИ, ДФЭФ, ДФП) и орто- C_6H_4 (ФИ, ФФИ). В полиэфиримидах им соответствуют группы пара- C_6H_4 и 1,2,4- C_6H_3 . Колебания этих

замещенных бензола одинаково обозначаются по Вильсону и имеют близкие частоты [12]. При интерпретации спектров ФИ использовались данные, полученные в [13]. В спектрах полиэфиримидов вклады в некоторые колебания от пара-замещенных и 1,2,3-замещенных бензольных колец отличаются. Так, в колебание $8a^*$ с частотой 1621 см^{-1} большой вклад вносит колебание ФИК, а в колебание $8b^*$ с частотой 1603 см^{-1} – колебание пара-замещенного БК (табл. 2).

ИК-спектры ПЭИ-1 и ПЭИ-3 в области 1100 – 1550 см^{-1} имеют сложные контуры полос поглощения. Методами производной спектрометрии и вейвлет-производной спектрометрии [14] для ПЭИ-1 показано, что исследуемый сложный контур в области 1100 – 1300 см^{-1} состоит из полос 1176 , 1209 , 1224 , 1243 , 1260 , 1276 , 1290 см^{-1} (рис. 5). Вид второй производной хорошо согласуется с числом аналитических контуров. В области 1330 – 1400 см^{-1} находятся различные колебания ФИ, ФФИ, ДФП и ДФЭФ, а также валентные и деформационные колебания CH_3 -группы, присоединенной к основной полимерной цепи. Плечо 1290 см^{-1} в полимерах в большей степени определяется колебаниями БК. Сильные полосы в ПЭИ-1 1260 и 1243 см^{-1} относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям CF_3 -группы, а полосы 969 и 930 см^{-1} – к деформационным колебаниям этой группы. Полоса 1230 см^{-1} в ПЭИ-3 и 1224 см^{-1} в ПЭИ-1 относится к валентным колебаниям связей С–С и С–О. Полосы $1172/1176$, 1080 , 1013 , $717/719$, $644/650 \text{ см}^{-1}$ характеризуют колебания, в которых участвуют БК и ФИК. Полоса $847/846 \text{ см}^{-1}$ относится к валентному колеба-

Таблица 2. ИК-спектры поглощения полиэфиримидов и модельных соединений

Полиэфиримиды				Модельные соединения			Интерпретация
ПЭИ-1	ПЭИ-3	ПЭИ-5	ФИ	ФФИ	ДФП	ДФЭФ	
1777 с	1781 с	1776 с	1774 с	1780 с			$\nu_s(\text{C}=\text{O})$
1732 ос	1723 ос	1724 ос	1752 ос	1738 } 1717 } ос			$\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$
1621 с	1621 с	1619с	1604 сл	1608 сл	1599 с	1588 с	8a *
1603 с	1603 с	1600 с		1590 ср	1594 с	1582 с	8b *
1518 с		1516 с					БК(3) и (4)
1504 с	1504 с	1505 с	1506 осл	1508 ср	1494 с		19a*
1478 с	1478 с	1479 с	1469 сл	1467 ср	1471 ср	1486 ос	$-\text{C}_6\text{H}_4-$, $\delta(\text{CH}_3)$
1444 сл	1444 сл	1445 ср			1444 с	1456 ср	19b*, $\delta(\text{CH}_3)$
	1420 сл						$\delta(\text{CH}_3)$ в БК(5)
			1388 ос	1386 ос	1382 с		
1372 ос		1360 ос	1376 пл				ФИ и $\delta(\text{CH}_3)$
	1357 ос		1356 пл		1363 с		
1330 пл	1335 пл					1334 ср	
1290 пл	1289 пл	1288 пл	1287 осл	1284 с	1290 сл	1290 с	3*
1276 ос	1273 ос	1275 с					
1260 ос							$\nu_{as}(\text{CF}_3)$
	1249 пл						
1243 ос		1239 с					$\nu_s(\text{CF}_3)$
1224 ср	1230 ос				1231 с	1239 ос	$\text{C}(sp^3)-\text{C}(sp^2)$, C–O
1209 пл	1207 пл	1218 пл	1212 осл				$\nu(\text{C}-\text{N})$
1176 ос	1172 с	1173 ср	1186 сл	1175 с	1189 сл	1178 сл	9a*, $\nu(\text{C}-\text{N})$
1137 сл	1142 осл	1156 сл	1140 сл				
	1107 с	1119 сл					$\delta(\text{CH}_3)$ в БК(5)
1080 с	1080 с	1080 ср	1070 сл	1083 ср	1064 ср	1072 с	18b*
1013 сл	1013 сл	1014 сл		1019 осл	1005 ср	1004 осл	18a*
969 сл			965 осл	965 ср	966 сл	963 осл	$\delta(\text{CF}_3)$, 17a*
950 сл	954 сл	951 сл					$\nu(\text{C}-\text{C})$
940 осл	939 сл	938 осл			937 ср		
930 сл		938 осл			929 ср		$\delta(\text{CF}_3)$
846 ср	847 ср	848 ср		848 ср			$\nu(\text{C}-\text{N})$
832 ср		830 ср					
804 осл	798 осл	796 осл	804 осл	793 ср	791 с	801 ср	
798 осл	784 осл	782 осл	795 ср		772 с	748/753 с	
747 ср	745 ср	743 ср	750 ср		754 ос		
719 сл	717 сл	713 осл	715 ос	717 с			
	703 сл	694 ср	669 ср	704 с			} 4 *
650 ср	644 сл		648 с	628 ср		657 сл	6b*

Обозначения: * – обозначения Вильсона для колебаний бензольного кольца, ν – валентные колебания, δ – деформационные колебания, частоты колебаний в см^{-1} , ос – очень сильная, с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, осл – очень слабая, пл – плечо.

нию C–N. Следует отметить, что в области ниже 600 см⁻¹ находится область нехарактеристических колебаний, интерпретация которых затруднительна.

Полоса 1518 см⁻¹ есть только у ПЭИ-1, поэтому мы отнесли ее к колебаниям БК(3) и (4). В колебании 19a* с частотой 1504 см⁻¹ в большей степени участвуют БК по сравнению с ФИК. Полоса 1478 см⁻¹ обусловлена колебаниями как БК и ФИК, так и деформационными колебаниями СН₃-группы и C–O-валентными колебаниями. Полоса 1444 см⁻¹ относится к колебаниям БК и деформационным колебаниям групп >C(CH₃)₂. По аналогии с ДФП возможно отнести полосу 1444 см⁻¹ к асимметричным деформационным колебаниям алифатических СН₃-групп, принадлежащих фрагменту –БК–C(CH₃)₂–БК–. Полосы 1420 и 1107 см⁻¹ есть только в ПЭИ-3, и они относятся к асимметричным деформационным колебаниям СН₃-групп БК(5).

Для выяснения локальной динамики групп СХ₃ (ориентационная диффузия вокруг локальной оси симметрии) были исследованы температурные зависимости полуширины полос σ асимметричных колебаний этих групп в интервале температур 100–240 К. Параметры ориентационной диффузии определены по модифицированному методу Ракова [15]. При понижении температуры полуширина полосы 1260 см⁻¹ монотонно уменьшается от 8.7 до 7.1 см⁻¹. Следовательно, замораживания локальной подвижности CF₃-групп в исследуемом температурном диапазоне не происходит. Полуширина может быть описана следующим выражением [15]

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{kT}{\pi hc} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right),$$

где σ_0 – остаточная полуширина, а ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger – энтальпия и энтропия активации вращения группы CF₃. Мы оценили энтальпию и энтропию активации ориентационной диффузии CF₃-группы и получили для верхних границ значения: $\Delta H^\ddagger \approx 3\text{--}4$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger \approx -50$ Дж/(моль К).

Исследовано температурное поведение контуров полос 1420 и 1445 см⁻¹, относящихся к асимметричным колебаниям СН₃-групп бензольного кольца и основной цепи соответственно. В области температур 100–270 К зависимости $\sigma = f(T)$ имеют одинаковый наклон к оси температур. Это позволяет заключить, что характер ориентационной диффузии этих групп одинаков и не меняется в этом температурном интервале. Активационные параметры ориентационной диффузии близки к указанным выше.

Авторы благодарны профессору М. Бруме за предоставление образцов полиэфиримидов. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-33010). Квантово-химические расчеты выполнялись в суперкомпьютерном центре коллективного пользования Казанского научного центра РАН (СЦКП КНЦ РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamalova D.I., Remizov A.B. // J. Mol. Struct. 2006. V. 798. P. 49.
2. Ремизов А.Б., Камалова Д.И. // Высокомолекуляр. соединения. (А). 2007. Т. 49. С. 779.
3. Remizov A.B., Kamalova D.I., Stolov A.A. // Russian J. Phys. Chem. 2005. V.79, Suppl. 1. P. S76.
4. Bruma M., Hamciuc E., Yampolskii Yu.P. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2004. V. 418. P. 739.
5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann Jr. R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng M.A., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe C., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., and Pople J.A. Gaussian 98 // Gaussian Inc. Pittsburgh PA, 1998.
6. Uno B., Iwamoto T., Okumura N. // J. Org. Chem. 1998. V. 63. P. 9794.
7. Amini K., Fujiwara T., Ando S. // J. Mol. Struct. 2002. V. 602. P. 405.
8. Paiva A.C.S., Kistemaker P.G., Weeding T.L. // Int. J. Mass Spectrosc. 2002. V. 221. P. 107.
9. Зубков В.А., Бирштейн Т.М., Милевская И.С. // Высокомолекуляр. соединения. (А). 1974. Т. 16. № 11. С. 2438.
10. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. 510 с.
11. Иржак В.И. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 10. С. 1025.
12. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.
13. Krishnakumar V., Balachandran V., Chithambarathani T. // Spectrochim. Acta (A). 2005. V. 62. P. 918.
14. Галимуллин Д.З., Камалова Д.И., Колядко И.М., Ремизов А.Б., Салахов М.Х. // Ученые записки КГУ. Сер. физ.-мат. науки. 2006. Т. 148. С. 99.
15. Stolov A.A., Khafizov F.T., Kamalova D.I. et al. // Spectrochim. Acta (A). 1993. V. 49. P. 1651.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547. 279:541. 49:547. 636. 3:530.145

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ТИОЛОВ К ОЛЕФИНАМ. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2008 г. Ю. А. Борисов*, А. К. Дюсенгалиев**, К. И. Дюсенгалиев*, Т. П. Сериков**

*Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

**Атырауский институт нефти и газа, Республика Казахстан, Атырау

E-mail: aing-atr@nursat.kz, yuaborisov@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 31.07.2007 г.

Гибридным методом функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31G* изучено геометрическое и электронное строение олефинов $H_2C = CHR$ ($R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}$), их карбкатионов при присоединении протона к олефинам, алифатических тиолов $R'-S-H$ ($R'=H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$), продуктов присоединения тиолов к карбкатионам и конечных продуктов реакции электрофильного присоединения тиолов к олефинам. Рассчитано протонное сродство изученных олефинов и продуктов присоединения тиолов к олефинам. На основе проведенных расчетов сделано заключение, что для нерадикальных реакций присоединения тиолов к олефинам при катализе кислотами лимитирующей стадией реакции является перенос протона от протонированного продукта реакции к олефину. Проведено сравнение полученных теоретических результатов с экспериментальными исследованиями реакции электрофильного присоединения пропилмеркаптана к гептену-1. Отмечено, что результаты расчетов находятся в соответствии с экспериментальными данными.

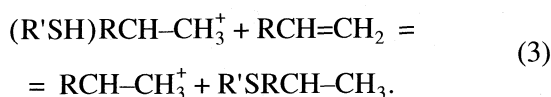
Одним из направлений рационального использования меркаптанов углеводородного сырья является усовершенствование процесса демеркаптаннизации газоконденсата и нефти в целях использования низших меркаптанов как самостоятельного нового химического сырья для нужд различных областей народного хозяйства. Из литературы известно [1, 2], что при низких температурах в кислой среде реакция присоединения тиолов к олефинам может протекать по нерадикальному механизму с образованием на первой стадии карбкатионов при присоединении протона к олефинам.



На второй стадии происходит присоединение тиолов к карбкатионам с образованием соответствующих положительно заряженных сероорганических ионов



На третьей стадии происходит перенос протона от сераорганического иона к молекуле олефина с образованием конечного продукта – диалкилсульфида



В данной работе проведены теоретические исследования отдельных стадий этих реакций, результаты которых сопоставлены с полученными

в данной работе экспериментальными исследованиями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческий *n* – пропилмеркаптан 99%-ной чистоты, который не подвергали дополнительной очистке, а α -олефин гептен-1 перегоняли непосредственно перед реакцией. Смесь 1.5 моля меркаптана и 1 моля олефина (без растворителя) поместили в колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, перемешивали в течение 2 ч при температуре $\sim 20^\circ C$ (цвет реакционной смеси не изменился даже при нагревании до $90^\circ C$). На следующий день при постоянном перемешивании в реакционную смесь ввели по каплям H_2SO_4 (конц.). Наблюдалось разогревание реакционной смеси до температуры $34-36^\circ C$. Далее смесь перемешивали в течение 2 ч, после чего она приобретала оранжево-желтый цвет. По окончании реакции (2 ч, контроль методом ТСХ) избыток меркаптана и не прореагировавший олефин отгоняют. Остаток экстрагировали бензолом, растворяя его в бензоле (3×50 мл), после отгонки бензола экстракт промывали водой и сушили над $MgSO_4$. Обычной перегонкой выделен соответствующий сульфид. Выделение продуктов реакции проводили обычной перегонкой, а их чистоту контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюирующая смесь – гексан–эфир, 3 : 4. ИК-спектры записаны на спектрофотометре UR-20 в области $400-3700\text{ см}^{-1}$ в неразборной кювете с толщиной

Таблица 1. Вычисленные характеристики изученных систем. В скобках приведены имеющиеся в литературе экспериментальные значения протонного сродства олефинов [6–8]

Вещество	$-E$, а.е.	ZPC , а.е.	$-E'$, а.е.	S , кал/(моль К)	PA , ккал/моль
O1	78.5875	0.0512	78.5362	53.7	166.0 (162.6)
K1	78.8601	0.0610	78.7991	54.8	–
O2	117.9076	0.0801	117.8275	63.2	185.5 (181.3)
K2	118.2118	0.0887	118.1231	67.4	–
O3	157.2211	0.1090	157.1121	70.9	189.1
K3	157.5324	0.1191	157.4133	74.3	–
O4	196.5344	0.1374	196.3971	76.8	190.6
K4	196.8484	0.1480	196.7004	82.9	–
O5	235.8467	0.1665	235.6802	86.4	192.4
K5	236.1635	0.1766	235.9868	90.1	–
O6	275.1585	0.1953	274.9632	93.0	193.1
K6	275.4766	0.2057	275.2709	96.3	–

Обозначения: E – полная энергия, ZPC – поправка на нулевые колебания, E' – полная энергия с учетом нулевых колебаний, S – энтропия, PA – протонное сродство.

слоя 0.05 мм и окнами из КВг, без применения растворителя.

Выделенный сульфид имеет следующие физико-химические характеристики: температура кипения 78–80°C, $n_D^{20} = 1.4530$. Выход 62 мас. %. Элементный анализ $C_{10}H_{22}S$: (найденно/вычислено: C–68.56/68.97; H – 12.24/12.64; S – 17.48/18.39; ИК-спектр, cm^{-1} : 1420, 1290, 1230, 630 (–CS–).

РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Все расчеты выполнены гибридным методом функционала плотности B3LYP [3] при использовании DZ атомных базисов [4] с полной оптимизацией геометрии и расчетом частот нормальных

колебаний. Отдельные точки по геометрии рассчитаны с использованием базисов 6-31G*. В расчетах использована программа GAUSSIAN-98 [5] на двухпроцессорном мини-суперкомпьютере SC-760-D (ИНЭОС РАН).

В табл. 1 приведены вычисленные значения полных энергий (E), энергий нулевых колебаний (ZPC) изученных олефинов $H_2C = CHR$ с $R = H$ (O1), CH_3 (O2), C_2H_5 (O3), C_3H_7 (O4), C_4H_9 (O5), C_5H_{11} (O6) и образующихся при присоединении протона карбкатионов K1–K6. В этой же табл. приведены значения энергий протонного сродства изученных олефинов в ккал/моль.

В [9] методом теории возмущения Меллера–Плессе рассчитано протонное сродство этилена. Значение протонного сродства оказалось равным 175.2 ккал/моль, что превышало экспериментальное значение 162.6 ккал/моль более чем на 10 ккал. Полученное в этой работе протонное сродство этилена составляет 166.0 ккал/моль, что существенно ближе к экспериментальному значению. Из этого можно заключить, что метод функционала плотности дает более близкие к эксперименту значения этой величины. Для пропилена вычисленное значение протонного сродства составляет 185.5 ккал/моль, что также хорошо согласуется с экспериментальным значением 181.0 ккал/моль. При переходе от этилена (O1) к 1-гептену (O6) протонное сродство монотонно возрастает, достигая значения 193.1 ккал/моль. На рис. 1 приведена зависимость протонного сродства изученных олефинов O1–O6 от длины углеродной цепи.

Наши расчеты показывают, что протонированный этилен (K1) имеет структуру с мостико-

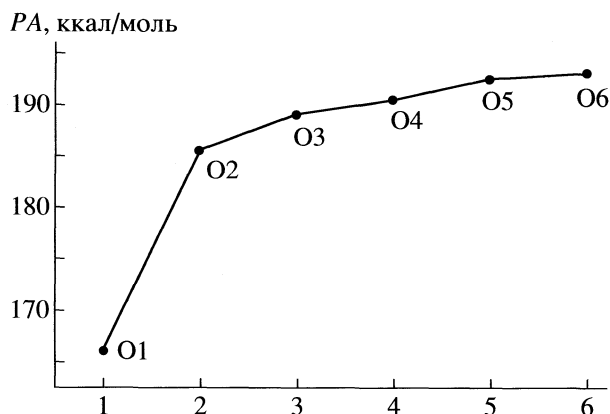


Рис. 1. Зависимость вычисленного сродства к протону олефинов O1–O6 в зависимости от длины углеродной цепи.

вым атомом водорода (протоном), который расположен на одинаковом расстоянии от обоих атомов углерода и лежит на перпендикуляре к плоскости этилена, проходящего через центр СС связи. На рис. 2 показано строение К1 с указанием основных геометрических параметров. Полученное методом функционала плотности строение К1 согласуется с полученным ранее строением в работе [9] методом теории возмущения Меллера–Плессе.

Протонированная молекула пропилена (К2) имеет принципиально отличное от К1 строение (рис. 3). Для К2 характерно симметричное строение. Протонированные формы более тяжелых олефинов имеют сходное строение с присоединением протона к концевому атому углерода олефиновой связи. Для примера на рис. 4 приведено рассчитанное в данной работе строение гептена-1 (К6).

Для протонированных молекул олефинов с длиной углеродной цепи больше трех характерно то, что связь С(3)–С(4) оказывается длиннее остальных С–С-связей.

Анализ распределения электронной плотности в карбокатионах К1–К6 показывает, что все атомы углерода кроме С(2) имеют отрицательные эффективные заряды, так что присоединение тиолов (реакция (2)) возможно только по атому С(2) карбокатиона.

В табл. 2 приведены результаты расчетов тиолов и их протонированных форм. Изучены следующие тиолы : Н–S–Н (Т1), СН₃–S–Н (Т2), С₂Н₅–S–Н (Т3), С₃Н₇–S–Н (Т4) и их протонированные формы, П1–П4 соответственно.

Расчеты показывают хорошее согласие вычисленных и экспериментальных значений протонного сродства тиолов Т1 и Т2. Для остальных изученных тиолов (Т3 и Т4) мы не нашли экспериментальных значений протонного сродства. При увеличении длины углеродной цепи в R⁺ тиолов R⁺–S–Н протонное сродство возрастает. При сопоставлении данных табл. 1 и 2 следует отметить, что для олефинов с длиной углеродной цепи больше трех их протонное сродство оказывается больше, чем протонное сродство всех рассмотренных нами тиолов. Анализ распределения электронной плотности тиолов показывает, что эффективный заряд на атоме серы от Т1 до Т4 является отрицательным.

Анализ фрагментов потенциальной поверхности взаимодействия карбенов с тиолами показывает, что происходит безактивационное взаимодействие их с образованием положительно заряженных частиц (2). Обозначим в дальнейшем изложении такие частица как К_i + Т_j. В табл. 3 приведены энергетические характеристики этих образований. Здесь же приведены характеристики конечных продуктов, образующихся в резуль-

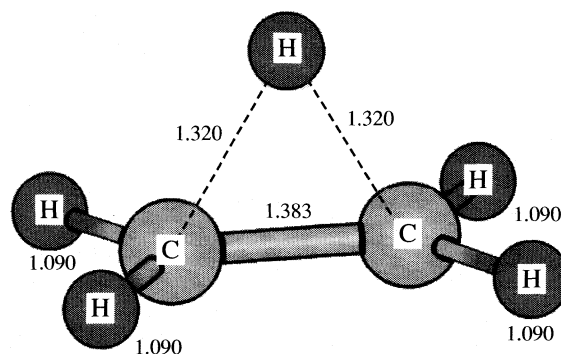


Рис. 2. Строение протонированной молекулы этилена (К1).

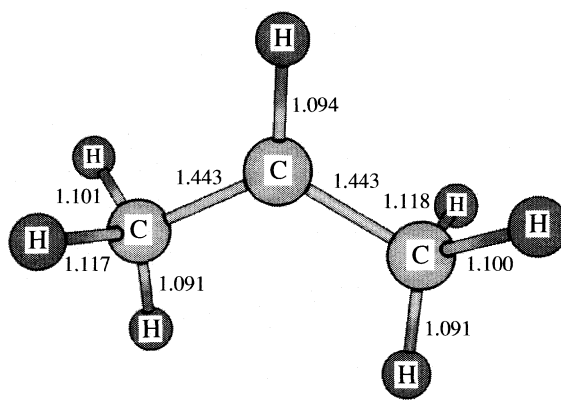


Рис. 3. Строение протонированной молекулы пропилена (К2).

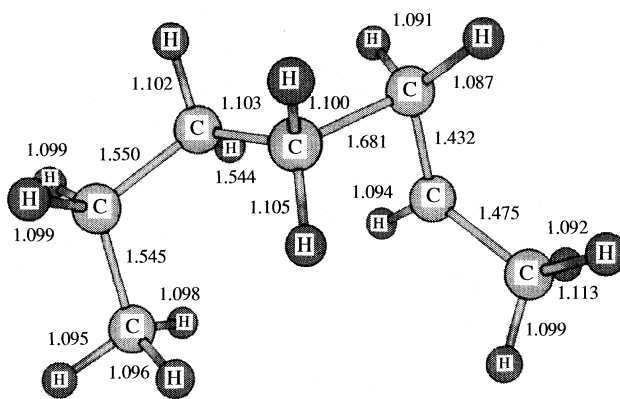


Рис. 4. Строение протонированной молекулы гептена-1 (К6).

тате реакции (3) – отрыве протона от К_i + Т_j с образованием нейтральных молекул диалкилсульфидов (обозначим их как К_i + Т_j–H⁺).

В табл. 4 приведены рассчитанные величины термодинамических характеристик для реакции (2). Эта реакция происходит без энергии активации. Для примера на рис. 2 приведена зависимость

Таблица 2. Вычисленные характеристики изученных тиолов. В скобках приведены имеющиеся в литературе экспериментальные значения протонного сродства тиолов [6–8]

Вещество	$-E$, а.е.	ZPC , а.е.	$-E'$, а.е.	S , кал/(моль К)	PA , ккал/моль
T1	399.3854	0.0152	399.3703	49.2	166.2 (168.7)
П1	399.6616	0.0265	399.6351	52.1	–
T2	438.6983	0.0464	438.6519	60.5	182.6 (183.6)
П2	439.0001	0.0572	438.9429	61.4	–
T3	478.0129	0.0753	477.9376	68.5	187.6
П3	478.3219	0.0859	478.2360	69.3	–
T4	517.3251	0.1034	517.2217	76.8	188.6
П4	517.6353	0.1131	517.5222	78.0	–

Обозначения см. табл. 1.

Таблица 3. Вычисленные характеристики продуктов электрофильного присоединения тиолов к олефинам

Вещество	$-E$, а.е.	ZPC , а.е.	$-E'$, а.е.	S , кал/(моль К)	PA , ккал/моль
K1 + T1	478.3226	0.0858	478.2368	69.0	–
K1 + T1–H ⁺	478.0138	0.0754	477.9383	67.8	187.3
K2 + T1	517.6432	0.1138	517.5294	76.4	–
K2 + T1–H ⁺	517.3286	0.103645	517.2250	74.8	191.0
K3 + T1	556.9555	0.1407	556.8148	85.3	–
K3 + T1–H ⁺	556.6397	0.1316	556.5081	82.8	192.5
K4 + T1	596.2703	0.1691	596.1012	93.3	–
K4 + T1–H ⁺	595.9533	0.1602	595.7931	90.7	193.3
K5 + T1	635.5838	0.1981	635.3857	99.8	–
K5 + T1–H ⁺	635.2657	0.1890	635.07670	98.3	193.9
K6 + T1	674.8978	0.226495	674.6713	108.0	–
K6 + T1–H ⁺	674.5792	0.217657	674.3616	104.7	194.5
K1 + T2	517.6559	0.115653	517.5403	77.7	–
K1 + T2–H ⁺	517.3280	0.105198	517.2228	76.7	199.2
K2 + T2	556.9758	0.143763	556.8320	84.5	–
K2 + T2–H ⁺	556.6405	0.133268	556.5072	84.6	203.8
K3 + T2	596.2901	0.172412	596.1177	92.5	–
K3 + T2–H ⁺	595.9551	0.162583	595.7925	84.4	204.1
K4 + T2	635.6014	0.200038	635.4014	102.1	–
K4 + T2–H ⁺	635.2665	0.190466	635.0761	99.6	204.1
K5 + T2	674.9138	0.228809	674.6850	108.2	–
K5 + T2–H ⁺	674.5775	0.219319	674.3582	106.2	205.0
K6 + T2	714.2272	0.257571	713.9696	114.2	–
K6 + T2–H ⁺	713.8911	0.247792	713.6433	114.3	204.8
K6 + T4	792.8626	0.314820	792.5478	129.4	–
K6 + T4–H ⁺	792.5192	0.305383	792.2139	128.9	209.5

полной энергии от расстояния S–C(2) при сближении карбкатиона K3 и тиола T2.

Как видно из рис. 5, присоединение тиола к карбкатиону происходит без энергии активации и

сопровождается выигрышем в полной энергии. Характеризуя термодинамические характеристики реакции (2) на основе табл. 5, можно отметить следующее. Для всех рассмотренных пар карбкати-

Таблица 4. Вычисленные термодинамические характеристики реакции присоединения тиолов (Т₁) к карбокатионам (К₁)

Реакция	-ΔH, ккал/моль	-ΔS, кал/(моль К)	-ΔG(298 К), ккал/моль
K1 + T1 = K1-T1	42.30	34.98	24.56
K2 + T1 = K2-T1	22.59	40.17	10.62
K3 + T1 = K3-T1	19.60	38.17	8.23
K4 + T1 = K4-T1	19.12	38.80	7.56
K5 + T1 = K5-T1	17.96	39.41	6.22
K6 + T1 = K6-T1	18.96	37.51	7.78
K1 + T2 = K1-T2	56.02	37.58	44.82
K2 + T2 = K2-T2	35.76	43.39	22.83
K3 + T2 = K3-T2	32.88	42.28	20.28
K4 + T2 = K4-T2	30.75	41.34	18.43
K5 + T2 = K5-T2	28.99	42.41	16.35
K6 + T2 = K6-T2	29.40	42.67	16.68
K6 + T4 = K6-T4	34.66	43.71	21.63

Таблица 5. Вычисленные термодинамические характеристики реакции (3) – переноса протона от протонированного продукта Ti-Kj к соответствующему олефину

Реакция (3)	x, ккал/моль	y, ккал/моль	ΔH(3), ккал/моль
K1-T1	165.95	187.27	18.53
K2-T1	185.53	191.01	19.08
K3-T1	189.05	192.49	3.44
K4-T1	190.55	193.32	2.77
K5-T1	192.40	193.91	1.51
K6-T1	193.05	194.50	1.45
K1-T2	165.95	199.20	33.25
K2-T2	185.53	203.84	18.31
K3-T2	189.05	204.05	15.00
K4-T2	190.55	204.13	13.58
K5-T2	192.40	205.07	12.67
K6-T2	193.05	204.76	11.71
K6-T4	193.05	209.52	16.47

Обозначения: x и y – сродство к протону олефина и продукта соответственно, ΔH – изменение энтальпии реакции (3).

тион-тиол реакции являются экзотермическими. Имеют отрицательные значения не только изменения энтальпии процессов, но и изменения свободных энергий Гиббса. Для фиксированного тиола увеличение длины углеродной цепи карбокатиона приводит к уменьшению по абсолютной величине изменений энтальпий процессов и свободных энергий Гиббса. Так, например, пара K1 + T1 приводит к ΔH = -42.3 ккал/моль, а пара K6 + T1 к ΔH = -18.96 ккал/моль. Противоположная картина наблюдается для фиксированного карбокатиона с увеличением длины тиола. Например, для пары K6 + T1 величина ΔH = -18.96 ккал/моль, для пары K6 + T2 значение ΔH = -29.40 ккал/моль и для пары K6 + T4 – ΔH = -34.66 ккал/моль.

Третья стадия реакции присоединения тиолов к олефинам состоит в переносе протона от сераорганического иона, соответствующего протонированному конечному продукту, к молекуле олефина. Рассмотрим термодинамические характеристики этого процесса на системах, которые мы рассчитали в данной работе. В табл. 5 приведены результаты этих расчетов.

Из данных табл. 5 следует, что стадия (3) реакции присоединения меркаптанов к олефинам является эндотермической и, по-видимому, определяющей кинетику этого процесса. С увеличением размеров олефинов величина изменения энтальпии стадии (3) существенно уменьшается.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитано протонное сродство изученных олефинов, тиолов и продуктов присоединения тиолов к олефинам. Определены термодинамические характеристики трех предполагаемых стадий реакции: присоединение протона к олефинам, взаимодействие тиолов с карбокатионами и перенос протона от протонированного продукта реакции к олефину. На основе проведенных рас-

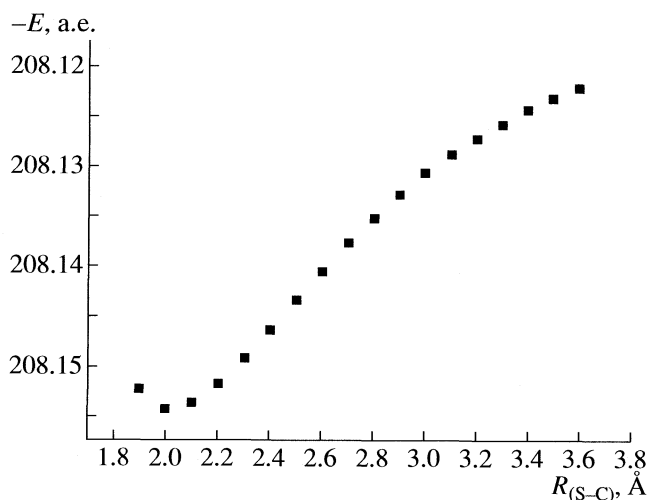


Рис. 5. Зависимость полной энергии B3LYP/LanL2DZ от расстояния между атомом серы и углерода. Значение полной энергии при R → ∞ составляет -208.1042 a.e.

четов сделано заключение, что для нерадикальных реакций присоединения тиолов к олефинам при катализе кислотами лимитирующей стадией реакции является перенос протона от протонированного продукта реакции к олефину. Проведено сравнение полученных теоретических результатов с нашими экспериментальными исследованиями реакции электрофильного присоединения пропилмеркаптана к гептену-1. Результаты расчетов находятся в соответствии с экспериментальными данными. В наших расчетах методом ВЗЛУР для системы К6 + Т4 характеристическими частотами оказываются: 1435, 1285, 1225 и 602 см⁻¹. Эти значения близки к полученным экспериментально: 1420, 1290, 1230, 630 см⁻¹.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прилежаева Е.Н., Шостаковский М.Ф. // Успехи химии. 1963. Т. 32. № 8. С. 897.
2. Коваль И.В. // Там же. 1993. Т. 62. № 8. С. 813.
3. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
4. Dunning R.T.H., Hay P.J. // Modern Theoretical Chemistry / Ed. by H.F. Schaefer, N.Y.: III Plenum, 1976. P. 1.
5. Gaussian 98, Revision A.5, Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Zakrzewski, V.G., Montgomery, Jr., J.A., Stratmann, R.E., Burant, J.C., Dapprich, S., Millam, J.M., Daniels, A.D., Kudin, K.N., Strain, M.C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G.A., Ayala, P.Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Cioslowski, J., Ortiz, J.V., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Andres, J.L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E.S., and Pople, J.A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
6. Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
7. Szulejko J.E., McMahon T.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 17. P. 7839.
8. Smith B.J., Radon L. // J. Amer. Chem. Soc., 1993. V. 115. № 11. P. 4885.
9. Борисов Ю.А. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 5. С. 803.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.344.016.2:543.573

К ТЕОРИИ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ: ЭНЕРГИЯ КЛАСТЕРА

© 2008 г. И. С. Альтман^{*,**}, И. Е. Аграновский^{*,***}, М. Чой^{**}, В. А. Загайнов^{***}

^{*}Университет Гриффитс, Брисбен, Австралия

^{**}Сеульский национальной университет, Сеул, Корея

^{***}ГНЦ ФГУП “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

E-mail: i.agranovski@griffith.edu.au

Поступила в редакцию 06.08.2007 г.

Предпринята попытка критического анализа современного состояния теории гомогенной нуклеации в части ее возможности с высокой точностью описывать эксперимент. На основании анализа экспериментальных данных сделан вывод, что зависимость скорости нуклеации от пересыщения так же, как и от T , не описывается теорией, приводя к заниженному (по сравнению с величиной, получаемой с помощью уравнения Гиббса–Томсона (ГТ)) размеру критического кластера. Поставлена под сомнение возможность применения теории функционала плотности (одно из последних достижений в теории гомогенной нуклеации), в рамках которой уравнение ГТ остается справедливым даже вне классического капиллярного приближения. Для согласования теории и эксперимента предложено пересмотреть некоторые основополагающие положения теории нуклеации. Показано, что учет дополнительного вклада в энергию Гиббса кластера, обусловленного зависимостью удельной теплоемкости кластера от размера, приводит к уменьшению размера критического кластера по сравнению со значением, рассчитанным с помощью уравнения ГТ. Получено согласие вычисленной зависимости скорости нуклеации от пересыщения с экспериментальными результатами.

Нуклеация является фундаментальным процессом, контролирующим образование новых фаз в разнообразных системах. В частности, гомогенная нуклеация играет заметную роль в различных процессах – от образования атмосферного аэрозоля до промышленной генерации наночастиц в газовой фазе. В своей основе классическая теория, описывающая скорость нуклеации, была сформулирована в 30-х годах XX века [1]. Экспериментальная техника в то время позволяла определять не фактическую скорость нуклеации, а только критическое перенасыщение [2]. Результаты в целом качественно согласовывались с теорией. Разработка и совершенствование экспериментальных методик [3–6] в 80-е годы XX века позволили измерить фактическую скорость нуклеации, что обеспечило возможность прямого сравнения теории и эксперимента. Общепринято считать, что, хотя классическая теория нуклеации описывает изменение скорости нуклеации в зависимости от пересыщения, она не может предсказать зависимость процесса от температуры. Это стимулировало появление новых теоретических разработок в области гомогенной нуклеации. В частности, последовательное описание энергии кластера необходимо для корректировки теории.

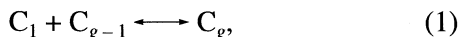
Как было показано [7], классическая теория нуклеации в ее первоначальной форме некорректно учитывала энергию мономера. Соответствующая поправка была предложена в работе [7], но теория все еще предсказывала скорости

нуклеации на порядки величины выше экспериментальных значений, причем разногласие между теорией и экспериментом в значительной степени зависело от температуры процесса. Чтобы добиться согласия с экспериментальными результатами, были предприняты попытки выйти за рамки капиллярного приближения, составляющего основу классической теории нуклеации. Феноменологическая зависимость поверхностного натяжения от размера кластера была введена Диллманом и Мейером (ДМ) [8]. Энергия зародыша рассчитывалась методами Монте-Карло и молекулярной динамики [9–12]. Позиционная энтропия зародыша учитывалась в статистическом подходе [13]. Отсутствие резкой границы между жидкостью и газом рассматривалось в теории функционала плотности (ТФП) [14]. Тем не менее, расхождение между теоретическими и экспериментальными результатами все еще остается проблемой. Все приведенные выше поправки теории гомогенной нуклеации были направлены на описание зависимости скорости нуклеации от температуры. В то же время принято считать, что зависимость скорости от пересыщения удовлетворительно согласуется с теорией. Отметим, что экспериментальные данные по нуклеации воды [15] позволяют довольно точно определять зависимость скорости нуклеации от насыщения при неизменной температуре камеры, но, насколько нам известно, соответствующая зависимость подробно не анализировалась.

Необходимо отметить, что на основе первой нуклеационной теоремы [16] экспериментальная зависимость скорости нуклеации от пересыщения при неизменной температуре может быть использована для определения количества молекул в критическом кластере. Тогда расхождение между предсказываемой теорией и экспериментально наблюдаемой зависимостью скорости нуклеации от пересыщения определяет различие между теоретически предсказываемым размером критического кластера и величиной, полученной из эксперимента на основе первой нуклеационной теоремы. По нашему мнению, это различие, хотя оно может показаться незначительным, представляет собой ключ к внутренним проблемам теории нуклеации.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ

Рассмотрим систему, состоящую из пересыщенного пара в газовом носителе. В такой системе существует переход первого рода пар–жидкость с соответствующим образованием зародышей жидкой фазы. Данные зародыши могут образовываться на посторонних ядрах или на стенках системы. Прежде всего рассмотрим хорошо известные положения теории гомогенной нуклеации [17]. Эволюция кластера в нуклеирующей системе идет по схеме Сцилларда–Фаркаша [18]:



где C_g представляет собой g -мер (кластер, содержащий g молекул). При данной температуре камеры T и пересыщении пара S скорость нуклеации можно выразить как:

$$J(T, S) = J_0 \exp[-W(T, S, g^*)/k_B T], \quad (2)$$

где кинетический множитель J_0 пропорционален пересыщению, $W(T, S, g)$ – энергия Гиббса образования g -мера и k_B – постоянная Больцмана. Критический размер g^* является корнем уравнения

$$(\partial W/\partial g)_{T, S}|_{g=g^*} = 0, \quad (3)$$

энергию Гиббса можно записать как

$$W(T, S, g) = F(T, g) - k_B T g \ln S. \quad (4)$$

Затем, принимая во внимание, что $J_0 \sim S$, из (2)–(4) мы можем получить

$$(\partial \ln J/\partial \ln S)_T = g^* + 1. \quad (5)$$

Уравнение (5) известно как первая нуклеационная теорема [16].

С точки зрения феноменологии, критический размер соответствует размеру кластера, при котором скорость реакции в левой части уравнения (1) (конденсация) равна скорости распада кластера в правой части (1) (испарение). В феноменоло-

гических моделях количество молекул в критическом кластере зависит от выбора энергии Гиббса, т.е. от функции $F(T, g)$ в (4). Различные модели использовались для выражения первого члена в правой части (4). В рамках классического капиллярного приближения он записывался в виде

$$F(T, g)/k_B T = \Theta g^{2/3} \quad (6)$$

с безразмерной поверхностной энергией

$$\Theta = \sigma s_1/k_B T, \quad (7)$$

где σ – поверхностное натяжение. Площадь поверхности мономера s_1 вычисляется как

$$s_1 = 4\pi(3m_1/4\pi\rho)^{2/3}, \quad (8)$$

где m_1 – масса мономера, ρ – плотность конденсированной фазы, т.е. площадь поверхности мономера определяется через молекулярный объем $v_0 = m_1/\rho$. Используя (6), критический размер, заданный уравнением (3), можно переписать как

$$g^* = \left(\frac{2}{3} \frac{\Theta}{\ln S}\right)^3. \quad (9)$$

Выражение (9) известно как уравнение Гиббса–Томсона (ГТ). Теория ДМ вводит зависимость величины поверхностного натяжения от размера кластера и рассматривает некоторые конфигурационные эффекты. В случае нуклеации воды подстановка энергии Гиббса по ДМ в (3) дает критический размер, превышающий соответствующее значение, полученное при помощи (9). Однако, в соответствии с [19], некоторые предположения теории ДМ являются противоречивыми с точки зрения термодинамики, тогда как последовательная феноменологическая трактовка все еще приводит к критическому размеру, соответствующему уравнению ГТ. Теория функционала плотности рассматривает кластер как неоднородную каплю. Как показано в [20], в соответствии со свойствами масштабирования, уравнение ГТ (9) остается истинным в рамках теории функционала плотности и за пределами феноменологического подхода. Еще одним следствием масштабирования является то, что отклонение экспериментальной величины скорости нуклеации от соответствующего классического значения зависит только от температуры и может быть выражено как

$$J_{\text{exp}}(T, S)/J_{\text{cl}}(T, S) = D(T), \quad (10)$$

где $D(T)$ – функция температуры, J_{exp} – скорость нуклеации, измеренная в эксперименте, и J_{cl} – классическое теоретическое значение. Необходимо подчеркнуть, что последовательное рассмотрение уравнения масштабирования (10) требует подстановки скорости нуклеации в виде, предложенном Гиршиком и Чиу (ГЧ) [7] (но не в первоначальном виде, предложенном в [1], кото-

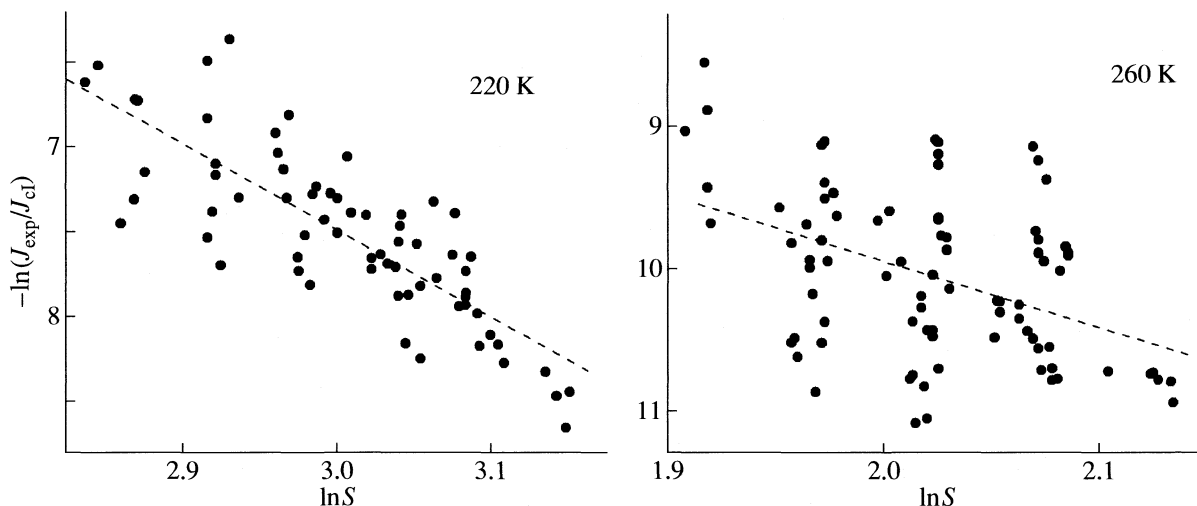


Рис. 1. Отношение экспериментальной скорости нуклеации к классическому значению (по формуле ГЧ) в зависимости от пересыщения при двух различных температурах. Пунктирная линия соответствует линейной интерполяции экспериментальных данных.

рый не согласуется с законом действующих масс). Эта скорость выражается как [7]

$$J_{cl}(T, S) = J_{ГЧ}(T, S) = \frac{n_1 \beta s_1 \left(\frac{\Theta}{\pi}\right)^{1/2}}{3} \exp\left[\frac{4}{27} \frac{\Theta^3}{(\ln S)^2}\right] \frac{\exp \Theta}{S}. \quad (11)$$

Здесь поток и концентрация мономера задаются соответственно уравнениями

$$\beta = (k_B T / 2\pi m_1)^{1/2} n_1, \quad (12)$$

$$n_1 = p / k_B T, \quad (13)$$

где p – давление конденсирующегося пара.

СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ И ЭКСПЕРИМЕНТА

Проверим, соответствуют ли рассмотренные выше теоретические положения экспериментальным данным, представленным в [15]. Как обнаружили авторы [15], скорость нуклеации, предсказанная классической теорией, отличалась от экспериментальной. Для уточнения мы должны отметить, что они сравнивали с экспериментом раннюю теорию [1], а не откорректированную [7]. На основе свойств масштабирования ТФП в [21] для поправки была введена функция температуры. Однако мы считаем, что эксперимент, по меньшей мере, не позволяет обосновать такую поправку. Действительно, в соответствии с масштабированием МЛ, отношение экспериментальной скорости нуклеации к скорости, заданной классической теорией, является только функцией температуры и не должно зависеть от пересыщения (см. (10)).

На рис. 1 приводятся зависимости отношения скоростей нуклеации от пересыщения при различных температурах эксперимента. Несмотря на значительный разброс данных, видно, что построенная зависимость зависит от пересыщения. Необходимо отметить, что, в соответствии с первой нуклеационной теоремой, уменьшение отношения скоростей с ростом пересыщения приводит к уменьшению размера критического кластера по сравнению с размером, определяемым уравнением ГТ. Таким образом, зависимость отношения скоростей от перенасыщения на рис. 1 противоречит предсказанию масштабирования МЛ (см. выше), которое, следовательно, нарушается в рассматриваемой системе. Использованием первой нуклеационной теоремы в [21] был получен характерный критический размер при скорости нуклеации $10^7 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ для различных температур эксперимента. Авторы обнаружили, что соответствующие величины меньше определяемых уравнением ГТ, но полагали, что различие находилось в пределах погрешности эксперимента. Очевидно, это отклонение экспериментальных значений от теоретических – следствие уменьшения отношения скоростей на рис. 1.

Так как приведенный выше результат по критическому размеру противоречит прогнозу теории нуклеации, необходимо проанализировать зависимость размера критического кластера от пересыщения, чтобы установить, является ли расхождение значимым или оно находится в пределах точности измерений. На рис. 2 представлены зависимости скорости нуклеации от пересыщения, заданного формулой ГЧ (11). Отметим, что ДМ-теория предсказывает такую же зависимость. Для прямого сравнения с экспериментальными данными,

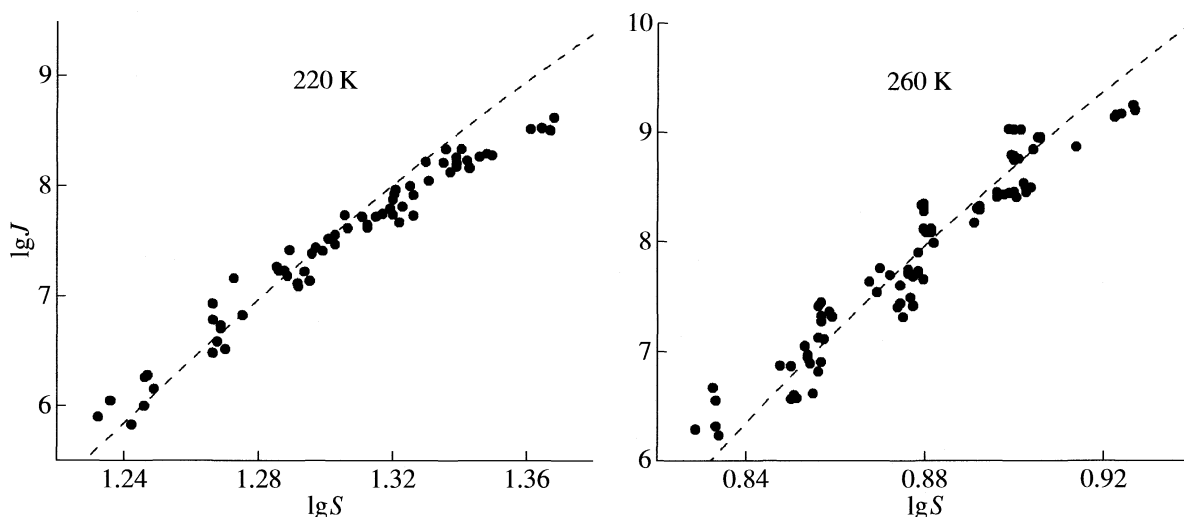


Рис. 2. Измеренная скорость [15] при двух различных температурах; пунктирная линия – скорость, рассчитанная с помощью выражения ГЧ, умноженная на постоянную.

скорости, даваемые уравнением ГЧ, умножались на одну и ту же постоянную, что позволяло смещать кривую ГЧ параллельно оси Y . Такая процедура не влияет на наклон кривой. Экспериментальные точки также нанесены на рис. 2.

Наклон зависимости, даваемой уравнением ГЧ, в двойном логарифмическом масштабе соответствует критическому размеру по ГТ. Как можно видеть, кривая ГЧ круче экспериментальной во всем исследуемом диапазоне пересыщений, т.е. экспериментальный критический размер меньше определяемого уравнением ГТ и различие между ними – не погрешность измерения, как и предполагалось. Обработывая экспериментальные данные, для определения размера критического кластера в [15] использовали линейную интерполяцию данных в логарифмическом масштабе. Понятно, что такая интерполяция заведомо не предполагает зависимости критического размера от пересыщения. Для получения искомой зависимости критического размера от пересыщения необходимо применить интерполяцию более высокого порядка с последующим дифференцированием интерполяционной зависимости. Предположив, что зависимость скорости нуклеации от пересыщения является аналитической функцией, и ограничиваясь членами второго порядка в ряде Тейлора, мы можем применить квадратичную интерполяцию к данным [15] в пределах измеренных скоростей нуклеации и пересыщений. Результаты, рассчитанные при различных температурах эксперимента, представлены на рис. 3. Для сравнения приводится зависимость, соответствующая уравнению ГТ. В середине области насыщения (т.е. в точке, где в [15] вывели критический размер путем линейной корреляции), полученные нами абсолютные значения

критического размера те же, что и определенные в [15].

Очевидно, полученная зависимость критического размера от пересыщения определяется выбором интерполяционной функции. Однако, как мы уже обсуждали, относительное положение кривых, представляющих теоретический (заданный уравнением ГТ) и экспериментальный размер критического кластера, является характерным и не зависит от типа функции, используемой для интерполяции. Как отмечалось, теория гомогенной нуклеации (в ее современной форме) не может объяснить расположения кривых, представляющих экспериментальный и заданный уравнением ГТ размеры критического кластера, показанные на рис. 3. Мы качественно объясняем такое расположение, оставляя открытой оценку абсолютных расстояний между кривыми, что позволяет более не анализировать точность интерполяционной процедуры, примененной к результатам эксперимента.

ЭНЕРГИЯ КЛАСТЕРА

Энергия Гиббса образования кластера обычно определяется в предположении, что химический потенциал, характеризующий молекулы кластера, такой же, как и у однородного вещества. Это предполагает, что внутренняя энергия молекул кластера совпадает с внутренней энергией однородного вещества. Понятно, что это возможно, только если удельная теплоемкость кластера равна удельной теплоемкости однородного вещества. Однако в общем случае данное равенство не может быть правильным. Действительно, например, в соответствии с моделью Дебая теплоемкость твердой фазы может оцениваться как инте-

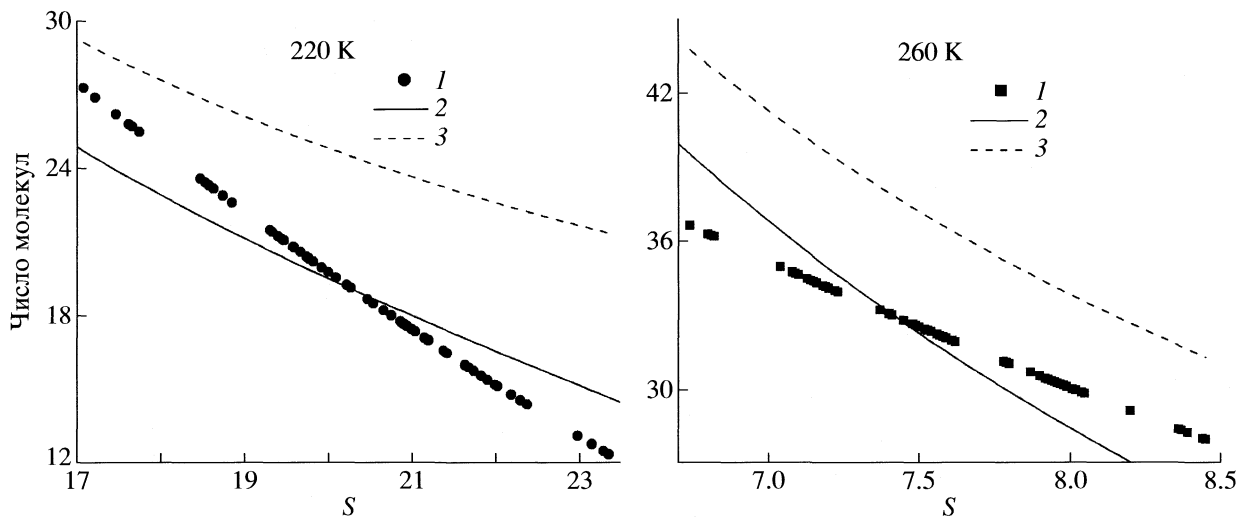


Рис. 3. Количество молекул в критическом кластере, полученное из эксперимента (1) и рассчитанное с помощью предложенной модели (2), при двух различных температурах; 3 – по уравнению ГТ.

грал по всем коллективным степеням свободы [22]. В случае ограниченного размера тела (длина волны больше размера) длинноволновая часть интеграла исчезает, что приводит к уменьшению удельной теплоемкости. Чем меньше рассматриваемое тело, тем большее уменьшение удельной теплоемкости будет получено. Очевидно, модель Дебая напрямую не применима к теплоемкости воды, где основной вклад вносят колебания молекул. В то же время, эти колебания являются также коллективными возбуждениями, чей длинноволновый вклад также должен исчезать в ограниченном теле. Тогда уменьшение удельной теплоемкости с уменьшением размера кластера должно иметь место для воды. В поддержку данного вывода отметим, что удельная теплоемкость, полученная путем молекулярно-динамического моделирования для октамера воды, составляет ~11 Дж/(моль К) [23], тогда как удельная теплоемкость воды ~75 Дж/(моль К).

Введем теплоемкость в классическую капиллярную модель. Отметим, что в случае воды расчеты по ТФП не демонстрируют большого отличия от результатов, полученных с помощью этой модели [24]. Это позволяет использовать классическую поверхностную энергию для описания эксперимента. Пусть удельная теплоемкость g -мера будет c_g , и удельная теплоемкость вещества будет c_∞ . Тогда теплоемкость g -мера

$$C_g = gm_1c_g, \quad (14)$$

теплоемкость такого же количества однородного вещества составляет

$$C_g^\infty = gm_1c_\infty. \quad (15)$$

Различие между внутренней энергией g -мера и энергией той же массы однородного вещества можно записать как

$$\Delta U(T, g) = -(C_g^\infty - C_g)T. \quad (16)$$

Тогда, кроме известного поверхностного вклада, работа по образованию кластера из однородного вещества включает дополнительную энергию, выраженную уравнением (16).

Таким образом, энергия Гиббса для образования g -мера может быть выражена как

$$W(T, g, S)/k_B T = \Theta g^{2/3} - g \ln S - gAf(g), \quad (17)$$

где A – безразмерная постоянная

$$A = c_\infty m_1 / k_B, \quad (18)$$

$f(g)$ – безразмерная функция

$$f(g) = 1 - c_g / c_\infty. \quad (19)$$

Именно третий член в (17) (появляющийся благодаря различию в удельной теплоемкости) приводит к уменьшению размера критического кластера. Принимая во внимание указанное соотношение, можно сделать вывод, что этот член не является поправкой к поверхностному натяжению. Он отражает различие между химическими потенциалами, характеризующими молекулу ограниченного кластера и молекулу однородного вещества. Даже если рассмотреть поправку Толмана [25], то в соответствии с последовательным термодинамическим рассмотрением [19], первый член (поверхностное натяжение) в (17) остается тем же. Тогда объяснение отличия экспериментального критического размера от определяемого уравнением ГТ, основанное на концепции “длины Тол-

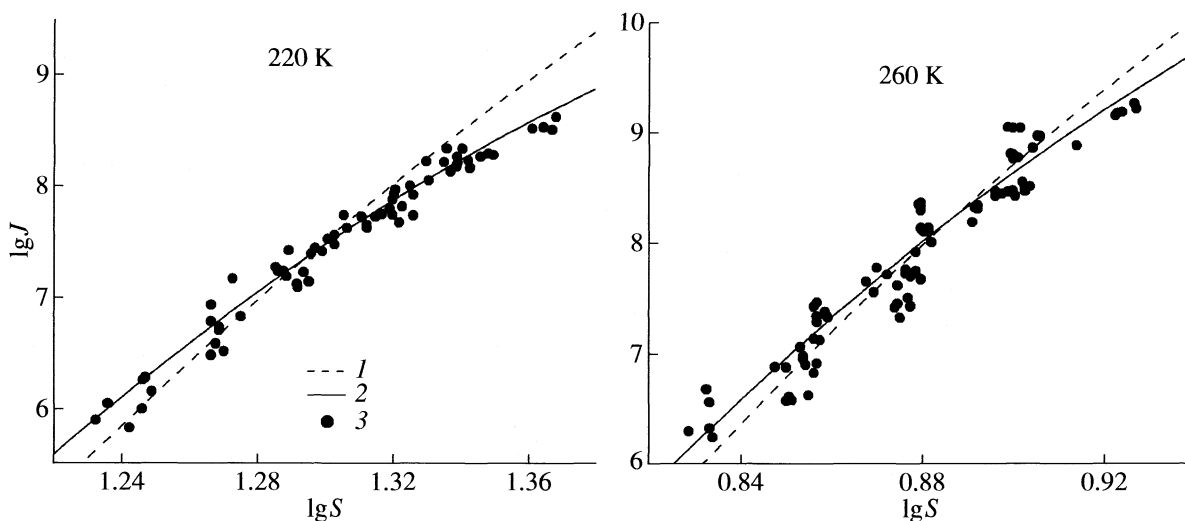


Рис. 4. Скорость нуклеации в зависимости от перенасыщения при двух различных температурах. Предэкспоненциальные множители как в классической (1), так и в нашей (2) моделях были выбраны для обеспечения лучшего согласия абсолютных значений с экспериментом (3).

мана”, предложенное недавно в работе [25], выглядит некорректным.

Для количественной оценки соответствующего эффекта необходимо знать явную форму функции $f(g)$. Однако даже без тщательного моделирования мы можем получить некоторые результаты. Введенная функция должна стремиться к единице при $g = 1$ и к нулю при $g \rightarrow \infty$. Тогда для качественных оценок с целью иллюстрирования эффекта мы можем выбрать простую однопараметрическую функцию, удовлетворяющую этим требованиям:

$$f_0(g) = 1 - \exp(-g_0/g). \quad (20)$$

Отметим, что при большом g функция $f_0(g)$ становится обратно пропорциональной g . Такую же зависимость $f_0(g)$ от g можно получить в рамках модели Дебая, если нижний предел интегрирования по частоте не является нулем (неограниченное тело), а представляет собой минимальную возможную частоту коллективных колебаний, соответствующих телу конечного размера. Чтобы найти критический размер в рамках предлагаемой модели, мы численно решили уравнение (3) с энергией Гиббса, заданной выражением (17). При расчетах использовали поверхностное натяжение воды, и, основываясь на величине удельной теплоемкости воды, принимали значение $A = 9$. Зависимость критического размера от перенасыщения при $g_0 = 5$ также построена на рис. 3 вместе с ранее обсужденными экспериментальными данными по скорости нуклеации и результатами, полученными с использованием уравнения ГТ. Значение $g_0 = 5$ было выбрано для лучшего соответствия критическому размеру в середине экспериментальной области перенасыщения, где

данные можно считать надежными. Хотя некоторые отклонения расчетной зависимости от экспериментальных данных и существуют, предлагаемая модель удовлетворительно описывает эксперимент, в частности касательно относительного расположения кривых. В то же время экспериментальный критический размер кластера, полученный путем дифференцирования, зависит от выбора интерполяционной функции. Тогда с экспериментальными данными необходимо сравнивать не критический размер, а зависимость скорости нуклеации от перенасыщения, предсказанную с помощью нашей модели.

Подставив энергию Гиббса в форму, заданную уравнением (17), и критический размер, полученный с помощью нашей модели, в уравнение (2), мы можем найти зависимость скорости нуклеации от перенасыщения. Скорости нуклеации, рассчитанная таким образом, показана на рис. 4 вместе с экспериментальными данными. Предэкспоненциальный множитель в (2) не влияет на наклон кривой и может только смещать ее вдоль оси Y . Этот множитель был выбран для обеспечения лучшего согласия абсолютного значения скоростей, что облегчает сравнение смоделированной скорости с экспериментальными данными. Зависимость скорости нуклеации от перенасыщения, заданная классической теорией (или теорией ТФП, которая предсказывает абсолютно такую же зависимость), также показана на рис. 4. Предэкспоненциальный множитель был выбран тем же способом, что и для нашей модели. Как можно заключить из рис. 4, наша модель может описать изменение скорости нуклеации в зависимости от перенасыщения, тогда как классическая модель и ТФП не могут этого сделать.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Becker R., Döring W.* // *Ann. Phys.* 1935. V. 24. P. 719.
2. *Oxtoby D.W.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 1992. V. 4. P. 7627.
3. *Katz J.L.* // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 52. P. 4733.
4. *Hung C.-H., Krasnopoler M.J., Katz J.L.* // *Ibid.* 1989. V. 90, P. 1856.
5. *Schmitt J.L., Adams G.W., Zalabsky R.A.* // *Ibid.* 1982. V. 77. P. 2089.
6. *Wagner P.E., Strey R.* // *Ibid.* 1984. V. 80. P. 5266.
7. *Girshick S.L., Chiu C.-P.* // *Ibid.* 1990. V. 93. P. 1273.
8. *Dillmann A., Meier G.E.* // *Ibid.* 1991. V. 94. P. 3872.
9. *Merikanto J., Vehkamäki H., Zapadinsky E.* // *Ibid.* 2004. V. 121. P. 914.
10. *Chen B., Siepmann I.J., Klein M.L.* // *J. Phys. Chem.* 2005. P. 1137.
11. *Vehkamäki H., Ford I.J.* // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 4193.
12. *Yasuoka K., Matsumoto M.* // *Ibid.* 1998. V. 109, P. 8463.
13. *Reiss H., Kegel W.K., Katz J.L.* // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 4506.
14. *Oxtoby D.W.* // *Ann. Rev. Mater. Res.* 2002. V. 32. P. 39.
15. *Wölk J., Strey R.* // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105, P. 11683.
16. *Kashchiev D.* // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76. P. 5098.
17. *Kashchiev D.* *Nucleation: Basic Theory with Applications.* Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.
18. *Lushnikov A.A., Kulmala M.* // *Phys. Rev. E* 1998. V. 58. P. 3157.
19. *Laaksonen A., McGraw R.* // *Europhys. Lett.* 1996. V. 35. P. 367.
20. *McGraw R., Laaksonen A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 76. P. 2754.
21. *Wölk J., Strey R., Heath C.H., Wyslouzil B.E.* // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. P. 4954.
22. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* *Statistical Physics.* Oxford: Pergamon. 1977.
23. *Shin S., Son W.-J., Jang S.J.* // *Molec. Struct.: THEOCHEM.* 2004. V. 673. P. 109.
24. *Nyquist R.M., Talanquer V., Oxtoby D.W.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 1175.
25. *Holten V., Labetski D.G., van Dongen M.E.H.* // *Ibid.* 2005. V. 123. P. 104505.

УДК 530.145:541.27

РОЛЬ АМИНО- И КАРБОКСИГРУПП ПРИ ФОРМИРОВАНИИ
ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
ФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОФOSFАЗЕНОВ

© 2008 г. М. Ф. Бобров, В. Г. Цирельсон

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

E-mail: mikel@muctr.edu.ru, tsirel@muctr.edu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2007 г.

С помощью квантово-топологического анализа электронной плотности, рассчитанной методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d,p), установлены и количественно охарактеризованы четыре типа нековалентных взаимодействий в моно- и дизамещенных 4-аминофенокси- и 4-карбоксифеноксициклотрифосфазенах $P_3N_3Cl_5OC_6H_4NH_2$, $P_3N_3Cl_4(OC_6H_4NH_2)_2$, $P_3N_3Cl_5OC_6H_4COOH$ и $P_3N_3Cl_4(OC_6H_4COOH)_2$: водородные связи C–H...N между атомом азота фосфазенового цикла и атомом водорода бензольного кольца; взаимодействия типа C–H...C между атомом углерода одной фенокси группы и атомом водорода другой (взаимодействие типа C–H...π), а также взаимодействия между атомами азота и водорода N–H...N в соседних аминогруппах, и между атомами кислорода C–O...O карбоксигрупп. Установлено, что эта система нековалентных связывающих взаимодействий определяет взаимную ориентацию оксифенильных фрагментов. Показано, что суммарная энергия межатомных контактов, оцененная по значениям локальной потенциальной энергии электронов в соответствующих критических точках связей, для аминогруппы больше, чем для карбоксигруппы. Сделан вывод, что в изученных системах наибольшим влиянием, определяющим взаимную ориентацию оксифенильных фрагментов, обладает аминогруппа и меньшим – карбоксигруппа.

Использование в различных областях химии производных циклотрифосфазена (ЦТФ) связано, в частности, с возможностью получения на их основе органическо-неорганических гибридов и супрамолекулярных комплексов [1–4]. Присоединение к фосфазеновому циклу различных полипептидов осуществляется через промежуточную (так называемую спейсерную) группу [5–8]. Для построения моделей супрамолекулярных систем на основе ЦТФ необходимо установить строение систем ЦТФ–промежуточная группа, а также выявить слабые межатомные взаимодействия, которые формируют трехмерную архитектуру этих систем.

Приступив в предыдущем исследовании [9] к решению этой задачи, мы использовали в качестве промежуточной группы оксифенильный фрагмент и рассчитали неэмпирическими методами Хартри–Фока (ХФ) и функционала плотности геометрические и электронные характеристики конформеров монофеноксизамещенного ЦТФ $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$ (2-фенокси-2,4,4,6,6-пентахлорциклотрифосфазена), а также негеминально замещенного *цис*- (цис-2,4-фенокси-2,4,6,6-тетрахлорциклотрифосфазена), негеминально замещенного *транс*- (транс-2,4-фенокси-2,4,6,6-тетрахлорциклотрифосфазена) и геминально замещенного *транс*-дифенокси ЦТФ $P_3N_3Cl_4(OC_6H_5)_2$ (2,2-фенокси-4,4,6,6-тетрахлорциклотрифосфа-

зена). Установлено, что монофеноксизамещенные ЦТФ имеют три конформера, два из которых получаются отражением в плоскости, перпендикулярной плоскости цикла.

В негеминально замещенном *цис*-динофенокси-ЦТФ с помощью квантово-топологического анализа электронной плотности (ЭП) [10] выявлены слабые связывающие взаимодействия типа замкнутых оболочек между атомами C и H, входящими в соседние фенокси группы при фосфазеновом цикле, и показано, что они локально стабилизируют молекулярную структуру.

Для получения полипептидных производных феноксизамещенные ЦТФ должны содержать активную функциональную группу, способную взаимодействовать с активными концевыми группами полипептидов. Такими группами могут служить amino- и карбоксигруппы, которые обычно вводят в положение 4 бензольного кольца фенокси группы, связанной с фосфазеновым циклом [3]. Настоящая работа посвящена выявлению природы влияния amino- и карбоксигрупп в положении 4 бензольного кольца фенокси группы при атоме фосфора в циклотрифосфазенах на 3D-архитектуру и электронное строение моно- и дифеноксизамещенных циклотрифосфазенов с помощью квантово-топологической теории молекулярной структуры и химической связи Бейдера [10]. В связи с возможностью вращения бензольного кольца фе-

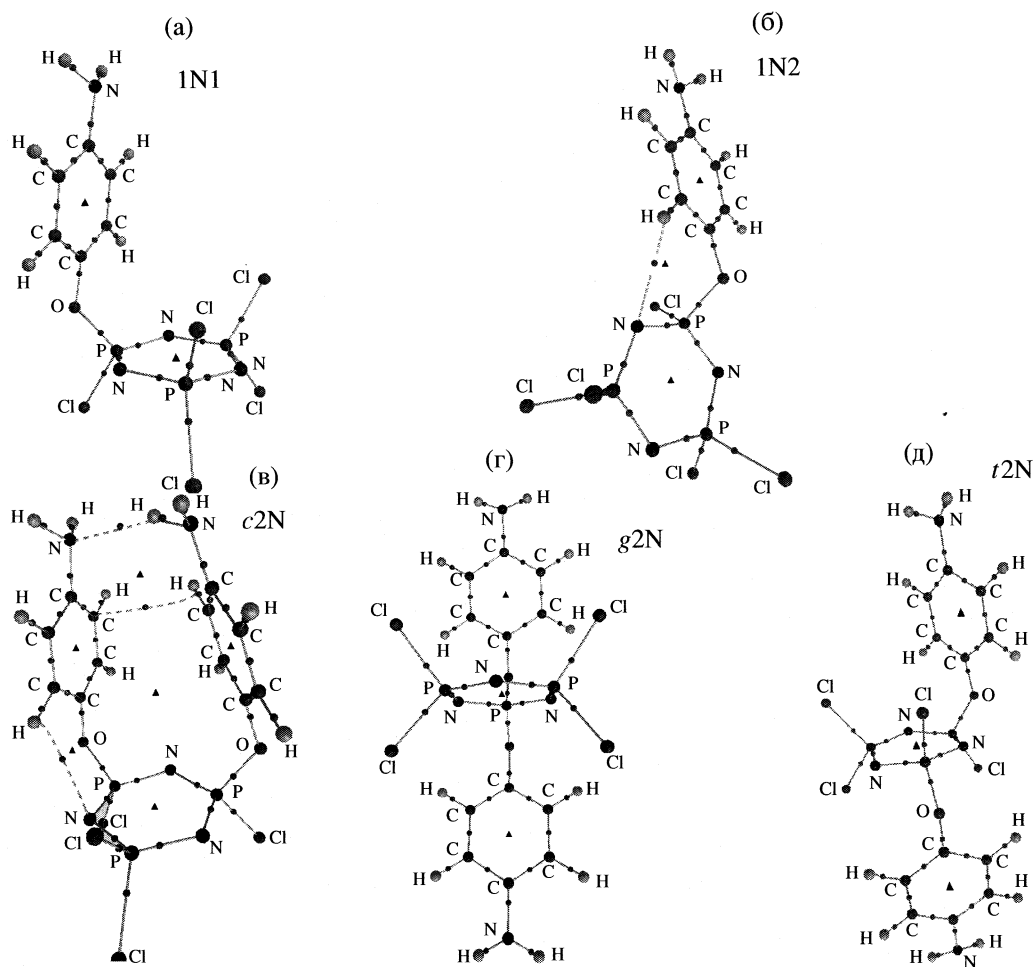


Рис. 1. Молекулярные графы $P_3N_3Cl_5OC_6H_4NH_2$: а) конформера 1, б) конформера 2; $P_3N_3Cl_4(OC_6H_4NH_2)_2$: в) негеминально замещенного *цис*-, г) геминально замещенного *транс*-, д) негеминально замещенного *транс*-конформера. Здесь и далее: критические точки на линиях связи обозначены кружками, кольцевые критические точки обозначены треугольниками. Штриховыми линиями отображены слабые межзатомные взаимодействия.

ноксигруппы относительно связей P–O и O–C можно ожидать изменений взаимной ориентации фенокси групп при введении в них заместителей. Это может привести к разрыву связей между атомами соседних фенокси групп и образованию новых связей. Поэтому поиск структурообразующих взаимодействий в системе ЦТФ–промежуточная группа и их количественное описание также являются задачей настоящего исследования.

Анализ характера атомных взаимодействий в квантово-топологической теории Бейдера [10] основан на поиске мостиков ЭП, отождествляемых с линиями связи, которые наблюдаются между некоторыми парами ядер. Линии связи проходят через седловые критические точки (КТ) ЭП второго порядка. В каждой такой критической точке связи две главные компоненты кривизны ЭП (собственные значения гессиана ЭП) перпендикулярно линии связи отрицательны, а компонента вдоль линии связи положительна. Локальные характеристики КТ связи, такие как элек-

тронная плотность ρ_b , лапласиан ЭП ($\nabla^2\rho_b$), а также плотности кинетической (g_b) и потенциальной (v_b) энергий количественно отражают характер межзатомных взаимодействий. Мы использовали эти характеристики для описания особенностей взаимодействий в изучаемых системах.

Исследованы следующие молекулы: $P_3N_3Cl_5OC_6H_4NH_2$, $P_3N_3Cl_4(OC_6H_4NH_2)_2$, $P_3N_3Cl_5OC_6H_4COOH$ и $P_3N_3Cl_4(OC_6H_4COOH)_2$. Для удобства изложения дальнейших результатов мы будем использовать следующие сокращения. Буквой N обозначим 4-аминофенокси группу $OC_6H_4NH_2$, сочетанием букв Ac – 4-карбоксифенокси группу OC_6H_4COOH ; цифра перед ними указывает количество заместителей (не атомов хлора). Конформеры 1 и 2 молекулы $P_3N_3Cl_5OC_6H_4NH_2$ обозначим как 1N1 и 1N2 соответственно (рис. 1а, б), а конформеры 1 и 2 молекулы $P_3N_3Cl_5OC_6H_4COOH$ – как 1Ac1 и 1Ac2 (рис. 2а, б).

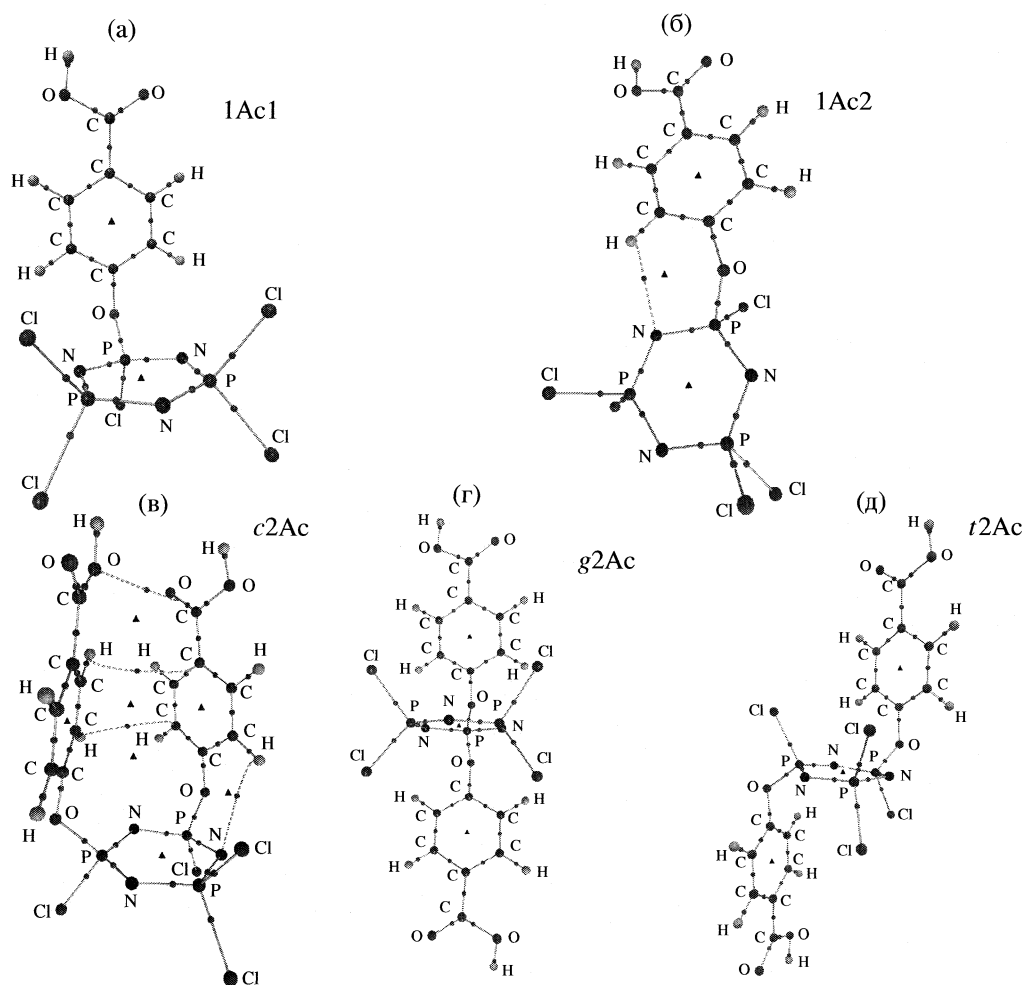


Рис. 2. Молекулярные графы $P_3N_3Cl_5OC_6H_4COOH$: а) конформера 1, б) конформера 2; $P_3N_3Cl_4(OC_6H_4COOH)_2$: в) негеминально замещенного *цис*-, г) геминально замещенного *транс*-, д) негеминально замещенного *транс*-конформера.

Когда два (в нашем случае одинаковых) заместителя находятся при одном атоме фосфора, говорят о геминальном замещении, при этом заместители могут располагаться только по разные стороны плоскости фосфазенового цикла. Мы используем для геминально замещенных *транс*-конфигураций $P_3N_3Cl_4(OC_6H_4NH_2)_2$ и $P_3N_3Cl_4(OC_6H_4COOH)_2$ сокращения $g2N$ и $g2Ac$ соответственно (рис. 1г, 2г). Если заместители находятся у разных атомов фосфора, они могут быть либо с одной стороны цикла (*цис*-конфигурация негеминального замещения), либо с разных сторон (*транс*-конфигурация негеминального замещения). Соответствующие сокращения $c2N$ и $t2N$ введены для изомеров $P_3N_3Cl_4(OC_6H_4NH_2)_2$ (рис. 1в, д), $c2Ac$ и $t2Ac$ – для изомеров $P_3N_3Cl_4(OC_6H_4COOH)_2$ (рис. 2в, д).

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В качестве начального приближения для исследованных систем с amino- и карбоксигруппа-

ми использовались полученные нами ранее методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP (DFT- B3LYP/6-31G(*d,p*)) геометрические параметры моно- и дифеноксизамещенных циклотрифосфазенов [9]. Оптимизация геометрии всех молекул проводилась тем же методом с использованием программы PC GAMESS [11, 12]. Полученные структуры анализировались на отсутствие мнимых частот, чтобы исключить лабильные системы, находящиеся в седловых точках поверхности потенциальной энергии. Волновые функции, полученные для всех оптимизированных структур, использованы далее для расчета локальных характеристик КТ электронной плотности, для чего использовался пакет программ AIMPACK [13], адаптированный для PC [14].

Полученные геометрические и энергетические параметры 1N1, 1N2, 1Ac1 и 1Ac2 представлены в табл. 1. Относительные энергии наиболее устойчивых конформеров ($P_3N_3Cl_5OC_6H_5^*$, 1N1 и

Таблица 1. Геометрические параметры и относительные энергии молекул $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$, $P_3N_3Cl_5OC_6H_4NH_2$ и $P_3N_3Cl_5OC_6H_4COOH$

Молекула	$R(P-N)$	$R(P-Cl)$	$\alpha(N-P-N)$	$\alpha(P-N-P)$	$\alpha(Cl-P-X)$	$R(P-O)$	$R(C-O)$	ϕ_1	ϕ_2	$-E$
$P_3N_3Cl_5OC_6H_5^*$	1.608	2.032	116.5	122.4	98.0	1.608	1.414	64.9	91.7	0
	1.597	2.041	118.5	122.3	101.9					
	1.603	2.041	118.6	120.9	101.9					
$P_3N_3Cl_5OC_6H_5^{**}$	1.609	2.049	117.2	121.8	103.6	1.601	1.409	-63.7	-118.7	0.448
	1.597	2.039	118.7	121.9	101.8					(0.445)
	1.602	2.042	118.5	121.1	102.0					
1N1	1.609	2.036	116.4	122.2	98.1	1.604	1.418	65.2	91.7	0
	1.596	2.041	118.7	122.2	101.8					
	1.603	2.043	118.7	120.7	101.8					
1N2	1.610	2.051	117.1	121.9	104.0	1.599	1.413	-62.2	-113.9	0.561
	1.602	2.040	118.6	121.9	101.7					(0.643)
	1.595		118.8	120.9	101.9					
1Ac1	1.607	2.032	116.7	122.0	97.8	1.609	1.407	65.2	92.7	0
	1.599	2.039	118.5	122.0	102.0					
	1.603	2.041	118.5	121.1	102.0					
1Ac2	1.608	2.047	117.4	121.8	103.2	1.605	1.402	-63.0	-126.3	0.397
	1.598	2.039	118.5	121.9	102.1					(0.476)
	1.601		118.4	121.2	101.9					

Обозначения: R – длина связи, Å; α , ϕ – валентный и торсионный углы; E – относительная энергия, ккал/моль, в скобках указана энергия с учетом нулевых колебаний, $E(P_3N_3Cl_5OC_6H_5^*) = -3796.3226001$ а.е., $E(1N1) = -3851.6815122$ а.е., $E(1Ac1) = -3984.8984007$ а.е.; $\phi_1 = \phi(N-P-O-C)$; $\phi_2 = \phi(P-O-C-C)$; в $\alpha(Cl-P-X)$ X, = Cl, Ph; * – конформер 1, ** – конформер 2.

1Ac1) приняты равными нулю. Там же даны относительные энергии с учетом нулевых колебаний, полученные из расчета частот нормальных колебаний. Для сравнения приведены характеристики конформеров $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$ из работы [9]. Аналогичные наборы параметров для $c2N$, $g2N$, $t2N$ и $c2Ac$, $g2Ac$, $t2Ac$ даны в табл. 2.

Ориентация заместителей относительно фосфазенового цикла описывается торсионным углом $\phi(N-P-O-C)$ (ϕ_1), который определяет вращение вокруг связи P–O. Вращение плоскости бензольного кольца вокруг связи O–C описывает торсионный угол $\phi(P-O-C-C)$ (ϕ_2). Мы приводим значения этих углов в табл. 1 и 2, чтобы сравнить взаимное расположение заместителей при фосфазеновом цикле.

Для соединений $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$, 1N2 и 1Ac2, имеющих конформацию 2, локальные характеристики свойств в КТ водородных связей C–H...N, такие как ЭП, лапласиан ЭП, а также плотности кинетической и потенциальной энергии, представлены в табл. 3. Там же приведены характеристики обнаруженных слабых внутримолекулярных взаимодействий C–H...N, C–H...C, N–H...N и

C–O...O в молекулах негеминальных *цис*- $P_3N_3Cl_4(OC_6H_5)_2$, $c2N$ и $c2Ac$.

Молекулярные графы и критические точки ЭП всех исследованных молекул (1N1, 1N2, $c2N$, $g2N$, $t2N$; 1Ac1, 1Ac2, $c2Ac$, $g2Ac$ и $t2Ac$) изображены на рис. 1 и 2. Они получены с помощью программы AIM2000 [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Монофеноксизамещенные циклотрифосфазены с амино- и карбоксигруппами. Для каждой из молекул $P_3N_3Cl_5OC_6H_4NH_2$ и $P_3N_3Cl_5OC_6H_4COOH$ оптимизация структуры привела к трем конформерам, как и ранее в случае молекулы $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$ [9]. Конформер 3 является зеркальным отражением конформера 2 относительно плоскости, проходящей через атомы N–P–O, которая перпендикулярна плоскости фосфазенового цикла и проходит через его центр. Для молекул $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$, $P_3N_3Cl_5OC_6H_5NH_2$ и $P_3N_3Cl_5OC_6H_4COOH$ энергии конформеров 1 оказались ниже энергий конформеров 2 как с учетом нулевых колебаний, так и без него (табл. 1).

Таблица 2. Геометрические параметры и относительные энергии молекул $P_3N_3Cl_4(OC_6H_4NH_2)_2$ и $P_3N_3Cl_4(OC_6H_4COOH)_2$

Молекула	$R(P-N)$	$R(P-Cl)$	$\alpha(N-P-N)$	$\alpha(P-N-P)$	$\alpha(X-P-Y)$	$R(P-O)$	$R(C-O)$	$R(C-N)$ ($C-C^{**}$)	ϕ_1	ϕ_2	$-E$
c2N	1.601	2.043	116.7	122.6	97.2	1.609	1.410	1.391	72.1	116.9	0
	1.612	2.049	116.5	120.8	97.9	1.607	1.419		62.1	88.8	
	1.599		119.2	121.7	101.2						
g2N	1.615	2.048	115.1	123.4	95.8	1.603	1.409	1.394	64.6	91.3	1.630
	1.589		119.1	123.4	101.1				64.9	92.4	(1.0486)
	1.604		119.1	119.9	101.1						
t2N	1.603	2.041	116.9	123.2	97.5	1.608	1.416	1.394	65.8	91.1	0.904
	1.611	2.049	116.9	121.3	97.5				65.8	91.5	(0.282)
	1.597		119.1	121.3	101.2						
c2Ac	1.605	2.034	116.8	122.0	97.7	1.612	1.406	1.487**	57.9	93.0	0.043
	1.608	2.043	116.7	121.7	97.4		1.215*		58.9	73.2	(0.139)
	1.598		118.7	121.2	101.7		1.357*				
g2Ac	1.611	2.043	115.7	123.2	95.1	1.607	1.400	1.488**	64.3	92.0	7×10^{-5}
	1.594		118.8	123.2	101.5		1.214*		94.4	90.8	(0.097)
	1.603		118.7	120.5	101.6		1.356*				
t2Ac	1.604	2.035	117.0	122.8	97.5	1.613	1.406	1.488**	63.8	89.9	0
	1.608	2.042	117.0	121.5	97.4		1.214*		64.8	91.6	
	1.600		118.5	121.4	101.8		1.356*				

Обозначения: R – длина связи, Å; α , ϕ – угол, град; E – относительные энергии молекул, ккал/моль, в скобках указана энергия с учетом нулевых колебаний; $E(c2N) = -3753.7301378$ а.е., $E(t2Ac) = -4020.1629762$ а.е.; в $\alpha(X-P-Y)$ $X, Y = Cl, Ph$; $\phi_1 = \phi(N-P-O-C)$; $\phi_2 = \phi(P-O-C-C)$; * – $R(C-O)$ в $COOH$ -группе; ** – $R(C-C^{**})$ для связи $C-COON$.

Таблица 3. Локальные характеристики свойств в критических точках (3, -1), отвечающих слабым взаимодействиям в конформерах 2 молекул $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$, $P_3N_3Cl_5OC_6H_4NH_2$, $P_3N_3Cl_5OC_6H_4COOH$ и негеминальных цис- $P_3N_3Cl_4(OC_6H_5)_2$, $P_3N_3Cl_4(OC_6H_4NH_2)_2$, $P_3N_3Cl_4(OC_6H_4COOH)_2$

Молекула	Тип взаимодействия	$R(H \cdots X)$, Å	$\alpha(C-H \cdots X)$, град	ρ_b , а.е.	$\nabla^2 \rho_b$, а.е.	g_b , ккал/моль	$-v_b$, ккал/моль
$P_3N_3Cl_5OC_6H_5$	C-H...N	2.69	116.4	0.0081	0.0266	3.514	2.824
1N2	C-H...N	2.76	112.6	0.0072	0.0243	3.138	2.510
1Ac2	C-H...N	2.59	120.4	0.0094	0.0306	4.142	3.451
$P_3N_3Cl_4(OC_6H_5)_2$	C-H...C	3.27	140.6	0.0027	0.0080	0.941	0.690
	C-H...C	3.05	127.7	0.0039	0.0116	1.381	1.004
c2N	C-H...N	2.72	115.9	0.0080	0.0263	3.451	2.824
	C-H...C	3.05	108.8	0.0049	0.0149	1.820	1.38
	N-H...N	2.43	154.6	0.0129	0.0323	5.146	5.146
c2Ac	C-H...N	2.79	112.7	0.0072	0.0242	3.138	2.447
	C-H...C	3.33	113.9	0.0026	0.0081	0.941	0.690
	C-H...C	3.32	107.6	0.0031	0.0095	1.130	0.816
	C-O...O	3.60	79.5	0.0020	0.0101	1.130	0.690

Молекулярные графы 1N1, 1N2, 1Ac1 и 1Ac2 изображены на рис. 1а, б и 2а, б соответственно. Расстояния $R(P-N)$, $R(P-Cl)$ и углы $\alpha(N-P-N)$, $\alpha(P-N-P)$, $\alpha(Cl-P-X)$ в табл. 1 и 2 приведены по мере удаления от атома фосфора с фенокси группой. Замещение атомов хлора на группы OC_6H_5 , $OC_6H_4NH_2$ и OC_6H_4COOH приводит к изменениям расстояний $P-N$ и углов при атомах азота и фосфора в цикле.

Если в исходной молекуле ЦТФ все расстояния $P-N$ одинаковы [16–20], то для всех молекул, представленных в табл. 1, наибольшие расстояния $P-N$ наблюдаются для связей $P-N$ у атома фосфора с фенокси группой. Расстояния $R(P-Cl)$ при атоме фосфора с оксифенильной группой меньше, чем расстояния $R(P-Cl)$ в случае двух атомов хлора при атоме фосфора. Расстояния $R(P-O)$ и $R(C-O)$ при переходе от конформеров 1 к конформерам 2 для всех рассмотренных соединений уменьшаются на 0.005–0.007 Å. Наименьший угол $\alpha(N-P-N)$ наблюдается при атоме фосфора с заместителем, а наименьший угол $\alpha(P-N-P)$ – у атома азота, расположенного напротив замещенного атома фосфора. Для конформеров 1 разность между наименьшим и наибольшим углами $\alpha(P-N-P)$ больше, чем для конформеров 2.

Для молекул 1N1 и 1Ac1 углы при атоме фосфора между атомом кислорода фенокси группы и атомом хлора на 3.7–3.9 град меньше углов при атоме фосфора с двумя атомами хлора. Для конформеров 2 этот угол, наоборот, наибольший. При переходе от конформера 1 к конформеру 2 угол при атоме фосфора в фосфазеновом цикле незначительно увеличивается, а при атоме азота уменьшается. Существенная разница наблюдается в торсионном угле $\phi(P-O-C-C)$, определяющем вращение бензольного кольца вокруг связи $C-O$: наибольшее его значение наблюдается у 1Ac2; для 1N2 этот угол меньше, чем для $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$.

Квантово-топологический анализ ЭП позволил оценить влияние заместителя в положении 4 оксифенильной группы на прочность водородной связи $C-H\cdots N$, образующейся в изученных соединениях (табл. 3) между атомами азота фосфазенового цикла и водородом бензольного кольца в конформации 2 (рис. 1б, 2б). Наименьшее расстояние $N\cdots H$ и наибольший угол $\alpha(C-H\cdots N)$ наблюдается у соединения с $COOH$ -группой, наибольшее расстояние – у соединения с NH_2 -группой. Введение $COOH$ -группы упрочняет эту связь, о чем свидетельствует большее значением ЭП в КТ-связи, тогда как NH_2 -группа ослабляет эту связь. Структурный регион, в котором эта связь существует, довольно велик. Для исходной молекулы $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$ топологический анализ ЭП (расчет ХФ/6-31G, сканирование с шагом 10 град) показал наличие критической точки водородной

связи $C-H\cdots N$ в пределах $-10 + 80$ град при вращении вокруг связи $P-O$.

Таким образом, мы обнаружили водородную связь $C-H\cdots N$ между атомом азота фосфазенового цикла и атомом водорода бензольного кольца в конформации 2 в молекулах монофенокси замещенных циклотрифосфазенов 1N2 и 1Ac2. В молекуле 1Ac2 эта связь прочнее, чем в $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$, тогда как в молекуле 1N2 она слабее. Это может быть связано с перераспределением электронной плотности в ароматической системе благодаря введению донорной NH_2 -группы и акцепторной группы $COOH$.

Дифенокси замещенные циклотрифосфазены с amino- и карбокси группами. Расчет показывает, что из трех исследованных молекул $c2N$, $g2N$, $t2N$ с различной взаимной ориентацией заместителей при фосфазеновом цикле наименьшей энергией обладает негеминальная *цис*-конфигурация $c2N$. Затем следует негеминальная *транс*-конфигурация $t2N$, и наименее энергетически выгодна геминальная *транс*-конфигурация $g2N$. Энергии же молекул $c2Ac$, $g2Ac$ и $t2Ac$ практически равны.

Как и в случае монофенокси замещенных ЦТФ, учет энергии нулевых колебаний не изменил последовательность конформеров и изомеров в энергетической шкале. Изучаемые системы состоят из двух фрагментов: фосфазенового цикла и промежуточной (промежуточных) фенокси-, аминофенокси- и карбокси фенокси групп. При конформационных переходах и изомеризации радикальной перестройки системы ковалентных химических связей не происходит, изменяется лишь взаимное расположение фрагментов. При этом образуются структуры, незначительно отличающиеся по энергиям и частотам колебаний.

В случае молекулы $P_3N_3Cl_4(OC_6H_5)_2$ наиболее предпочтительной по энергии оказалась негеминальная *транс*-конфигурация, а наименее выгодной – негеминальная *цис*-конфигурация, хотя разница в энергиях невелика [9]. Таким образом, введение $COOH$ - и NH_2 -групп в бензольное кольцо фенокси группы при фосфазеновом цикле изменяет соотношение энергий различных изомеров дизамещенных ЦТФ. Это можно связать с тем, что в данных системах NH_2 -группы являются донорами электронов, а $COOH$ -группа обладает акцепторными свойствами.

Как в молекулах 1N1, 1N2, 1Ac1, 1Ac2, так и в молекулах $c2N$, $g2N$, $t2N$ и $c2Ac$, $g2Ac$, $t2Ac$ фосфазеновый цикл несколько искажен. Наименьшие расстояния $R(P-N)$ в негеминальных *цис*- и *транс*-конфигурациях обеих молекул удалены от заместителей, при геминальном замещении в *транс*-конфигурации наименьшее расстояние – через одну $P-N$ -связь от заместителей (в середине цикла) (табл. 2), так же как и для производных ЦТФ с одним заместителем (табл. 1).

Наименьшие углы $\alpha(\text{N}-\text{P}-\text{N})$ в цикле отмечены при атомах фосфора с $\text{OC}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ и $\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ группами для всех соединений (табл. 2), как и для соединений с OC_6H_5 -группой [9]. Углы $\alpha(\text{P}-\text{N}-\text{P})$ максимальны при атомах азота между оксифенильными заместителями, в случаях негеминальных *цис*- и *транс*-конфигураций, и рядом с атомом фосфора с оксифенильными заместителями, в случаях геминального замещения. В молекулах $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ и $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$, как и в молекуле $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, наименьший угол $\alpha(\text{X}-\text{P}-\text{Y})$ (где X, Y = Cl, Ph) наблюдается при наличии двух оксифенильных заместителей при атоме фосфора, т.е. при геминальном замещении (*t2N*, *t2Ac*). Эти углы практически равны для одинаковых конфигураций вне зависимости от наличия NH_2 и COOH групп в положении 4 бензольного кольца оксифенильного заместителя. Расстояния $R(\text{P}-\text{O})$ несколько меньше для геминальной *транс*-конфигурации, чем для остальных.

В дизамещенных ЦТФ углы ϕ_1 и ϕ_2 , определяющие ориентацию оксифенильной группы относительно фосфазенового цикла, для геминальной и негеминальной *транс*-конфигураций, близки к соответствующим значениям углов ϕ_1 и ϕ_2 монозамещенных ЦТФ (случай 1). Для негеминальных *цис*-конфигураций молекул *c2N*, *c2Ac* и $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ эти углы существенно различаются (случай 2). Очевидно, размещение двух оксифенильных заместителей в *цис*-положении относительно фосфазенового цикла не позволяет реализоваться углам ϕ_1 и ϕ_2 , наблюдаемым в случае единственного оксифенильного заместителя. Ранее мы нашли, что в молекулах негеминального *цис*- $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ эти углы меньше, чем в случае 1 [9]; в молекуле *c2N* для одной $\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ -группы эти углы больше, а для другой меньше, чем в случае 1 (табл. 2); в *c2Ac* для одной группы угол ϕ_1 меньше, а ϕ_2 больше, для другой оба угла меньше, чем в случае 1.

Квантово-топологический анализ ЭП был далее применен для установления влияния NH_2 и COOH заместителей в положении 4 оксифенильных групп (в *цис*-положении по отношению к фосфазеновому циклу) на распределение ЭП и характер атомных взаимодействий между соседними заместителями.

Молекула *c2N* характеризуется одной внутримолекулярной связью $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$ между атомами водорода одной феноксигруппы и атомами углерода другой группы. В молекуле негеминального соединения *цис*- $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, исследованного ранее [9], обнаружены две линии связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$ и принадлежащие им критические точки связи между атомами соседних феноксигрупп. Поскольку значения плотностей потенциальной энергии в этих КТ отрицательны, а лапласиан ЭП положителен (табл. 3), указанные нековалентные взаимодействия между атомами C и H можно охарактери-

зовать как *связывающие* взаимодействия типа замкнутых оболочек. Пространственный ход линий связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$ указывает на то, что имеет место взаимодействие между атомами водорода одной феноксигруппы и π -системой другой феноксигруппы (взаимодействие типа $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$) [21–25].

В молекуле *c2N* обнаружена также водородная связь $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ между атомами водорода феноксигруппы и атомом азота цикла ЦТФ (рис. 1в), отсутствующая в молекуле негеминальной *цис*- $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)$. Подобное нековалентное взаимодействие наблюдается в случае конформеров 2 в исследованных монофеноксизамещенных ЦТФ, как с функциональными группами NH_2 (рис. 2) и COOH (рис. 1в, 2в), так и без них (табл. 3). Образованию этой водородной связи способствует поворот бензольного кольца вокруг связей $\text{P}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ (углы ϕ_1 и ϕ_2 табл. 2).

Третье слабое взаимодействие в молекуле *c2N* – это связь $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ между атомами водорода одной функциональной концевой группы NH_2 и атомами азота другой группы. Это взаимодействие характеризуется наибольшим значением ЭП в КТ связи; следовательно, оно прочнее слабых связей $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$ между атомами соседних феноксигрупп и связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ между атомами азота фосфазенового цикла и водородом бензольного кольца и в этой молекуле.

На молекулярном графе *c2Ac* видны две линии связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$ (как в молекуле $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$) и одна линия связи $\text{C}-\text{O}\cdots\text{O}$ между неэквивалентными атомами кислорода COOH -групп (при соседних феноксигруппах) (рис. 2с). Связывающие взаимодействия $\text{O}\cdots\text{O}$ по типу закрытых оболочек ранее описаны в литературе [26–28]. В нашем случае эти связи слабы, так как атомы кислорода принадлежат карбоксигруппам, входящим в соседние заместители при фосфазеновом цикле.

Во всех исследованных негеминальных *цис*-дифеноксизамещенных молекулах $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ и $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ имеются связывающие взаимодействия типа закрытых оболочек между атомом углерода одной феноксигруппы и атомом водорода другой. Эти взаимодействия характеризуются низкими значениями электронной плотности в критических точках и малыми отрицательными значениями потенциальной энергии и, следовательно, могут быть отнесены к связывающим нековалентным взаимодействиям $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -типа. Количество и характеристики этих взаимодействий зависят от наличия функциональной группы (в данной работе это NH_2 и COOH -группы) при оксифенильном фрагменте.

Наблюдаемые взаимодействия $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ между атомами водорода феноксигруппы и атомом азота фосфазенового цикла, взаимодействия $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$ между атомами соседних феноксигрупп, а также взаимодействия $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ и $\text{C}-\text{O}\cdots\text{O}$ образуют “до-

полнительную” к ковалентным связям систему связывающих нековалентных взаимодействий.

Для негеминальных *цис*-дифеноксизамещенных ЦТФ введение групп NH₂ и COOH в положение 4 бензольного кольца изменяет взаимную ориентацию заместителей при фосфазеновом цикле. Это приводит к образованию линий связи, отражающих изменение системы нековалентных взаимодействий. В соседних аминогруппах они проявляются в виде линий связи между атомами азота и водорода N–H…N, а в карбоксигруппах – между атомами кислорода C–O…O.

Используемая в данной работе квантово-топологическая теория молекулярной структуры не позволяет непосредственно оценить энергии парных атомных взаимодействий. Однако в случае слабых нековалентных взаимодействий это можно сделать с помощью эмпирической модели, связывающей значение локальной плотности потенциальной энергии v_b в КТ-связи и энергию межатомного контакта: $E_{\text{конт}}(\text{ккал/моль}) = 313.754v(r)(\text{а.е.})$ [29]. Судя по суммарному значению v_b в КТ, отвечающих слабым нековалентным взаимодействиям, аминогруппа обладает большим стабилизирующим действием ($\sum v_b = -0.0149$ а.е., $E_{\text{конт}} = -4.675$ ккал/моль), чем карбоксигруппа ($\sum v_b = -0.0074$ а.е. $E_{\text{конт}} = -2.322$ ккал/моль). В молекуле же P₃N₃Cl₄(OC₆H₅)₂ значение $\sum v_b = -0.0027$ а.е. и $E_{\text{конт}} = 0.847$ ккал/моль меньше, чем для обеих молекул с функциональными заместителями.

Как отмечено выше, *цис*-P₃N₃Cl₄(OC₆H₄NH₂)₂ имеет меньшую по сравнению с *гем*- и *транс*-изомерами энергию, энергии изомеров P₃N₃Cl₄(OC₆H₄COOH)₂ приблизительно равны, а *цис*-P₃N₃Cl₄(OC₆H₅)₂ наименее выгоден. Это согласуется с суммарной энергией межатомных контактов. Можно предположить, что увеличение энергии нековалентных связывающих взаимодействий приводит к наиболее выгодной *цис*-P₃N₃Cl₄(OC₆H₄NH₂)₂ конфигурации, обеспечивая изменение порядка размещения изомеров по энергиям в исследованных системах. Интересно в будущем проверить, наблюдается ли указанная корреляция в других молекулярных объектах.

Основные выводы из проведенной работы состоят в следующем. В изученных системах, состоящих из плоского неорганического фосфазенового цикла и оксифенильных заместителей при нем, которые играют роль промежуточных групп в супрамолекулярном синтезе на основе ЦТФ, имеют место четыре типа связывающих нековалентных взаимодействий. Это водородные связи C–H…N между атомом азота фосфазенового цикла и атомом водорода бензольного кольца; взаимодействия C–H…C между атомом углерода одной феноксигруппы и атомом водорода другой, а также

взаимодействия между атомами азота и водорода N–H…N в соседних аминогруппах и между атомами кислорода C–O…O карбоксигрупп. Чем больше таких взаимодействий и выше значения электронной плотности в соответствующих критических точках, тем сильнее их локально стабилизирующее влияние на структуру. Таким образом найденные нековалентные взаимодействия играют важную структурообразующую роль в молекулярных и супрамолекулярных системах на основе феноксизамещенных ЦТФ. Среди изученных систем наибольшим влиянием, определяющим взаимную ориентацию оксифенильных фрагментов, обладает аминогруппа и меньшим – карбоксигруппа.

Авторы выражают благодарность Г.В. Поповой, М.В. Венеру и И.И. Ткачу за ценные замечания и советы.

Работа выполнена при поддержке Федерального Агентства по образованию РФ (Программа “Развитие научного потенциала высшей школы 2006–2008 годы”, грант РНП 2.1.1.5051).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. Пер. с англ. М: Мир, 1976.
2. Allcock H.R., Ngo D.C., Parvez M. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 2628.
3. Chandrasekhar V., Nagenran S. // Chem. Soc. Rev. 2001. V. 30. P. 193.
4. Allcock H.R., Austin P.E., Rakowsky T.F. // Macromolecules. 1981. V. 14. P. 1622.
5. Alekperov D., Shirotsaki T., Sakurai T. et al. // Polymer J. 2003. V. 35. № 5. P. 417.
6. Alekperov D., Shirotsaki T., Sakurai T. et al. // Polymer Prepn. Jpn. 2002. V. 51. № 14. P. 3611.
7. Popova G., Kireev V., Spitsyn A. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2003. V. 390. P. 91.
8. Ванцян М.А., Бобров М.Ф., Попова Г.В. и др. // Высокомолек. соед., сер. А, 2007. Т. 49. № 3. С. 533.
9. Бобров М.Ф., Попова Г.В., Цирельсон В.Г. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1458.
10. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 532 с.
11. Granovsky A. A. // <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
13. Biegler-Konig F.W., Bader R.F.W., Tang T.-H. // Ibid. 1982. V. 3. P. 317.
14. Бобров М.Ф., Яковлев М.В. // Успехи в химии и хим. технологии. Вып. XIV: Ч. 3. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. С. 61.
15. <http://www.aim2000.de>
16. Sabzyan H., Kalantar Z. // J. Molec. Structure: Theochem. 2003. V. 663. P.149.
17. Breza M. // Ibid. 2000. V. 505. P. 169.

18. *Pendas A.M., Costales A., Luana V.J.* // *Phys. Chem.* 1998. В 102. P. 6937.
19. *Luana V., Pendas A.M., Costales A., et al.* // *J. Phys. Chem.* 2001. V. 105. P. 5280.
20. *Бобров М.Ф., Попова Г.В., Цирельсон В.Г.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 2. С. 682.
21. *Steiner T.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995. P. 95.
22. *Desiraju G.R.* // *Acc. Chem. Res.* 1996. V. 29. P. 441.
23. *Novoa, J.J., Mota F.* // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 318. № 4–5. P. 345.
24. *Steiner T.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. B. 41. S. 76.
25. *DuPre D.B.* // *J. Phys. Chem. A* 2005. V. 109. № 4. P. 622.
26. *Zhurova E.A., Tsirelson V.G., Stash A.I., Pinkerton A.A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 4574.
27. *Pakiari A.H., Eskandari K.* // *J. Molec. Structure: Theochem.* 2007. V. 806. P. 1.
28. *Klapötke T.M., Mayer P., Schulz A., Weigand J.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 7. P. 2032.
29. *Espinosa E., Alkorta I., Rozas I. et al.* // *Chem. Phys. Letts,* 2001. V. 336. № 5–6. P. 457.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.41:544.344

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАКРИЛАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

© 2008 г. Т. И. Изаак, О. В. Бабкина, Г. В. Лямина, В. А. Светличный

Томский государственный университет

E-mail: taina@mail.tomsknet.ru

Поступила в редакцию 19.11.2007 г.

Исследованы процессы формирования пористых никель-полиакрилатных наноконкомпозитов, заключающиеся в сорбции ионов никеля полиакрилатной матрицей с их последующим восстановлением диоксидом тиомочевинны. Изучена кинетика сорбции ионов никеля, методом движущейся границы определен коэффициент диффузии. С помощью просвечивающей электронной микроскопии определен размер и исследовано распределение наночастиц никеля в пористой матрице в зависимости от условий синтеза. Показано, что локализация наночастиц исключительно внутри пор полимера определяется снижением величины активационного барьера нуклеации вследствие гетерогенного механизма зародышеобразования. Сделан вывод, что наночастицы никеля, стабилизированные полиакрилатами, могут использоваться для ограничения интенсивности мощного лазерного излучения.

Наночастицы металлов имеют широкие перспективы применения в нелинейной оптике [1], катализе [2] и других областях науки и техники. При практическом использовании их, как правило, возникает проблема иммобилизации нестабильных и неравновесных частиц в матрицах, обеспечивающих высокую удельную поверхность, доступность для реагентов и отвод продуктов реакции, т.е. в структурированных системах, содержащих открытые взаимосвязанные поры различного размера. Синтез наночастиц металлов в нанопористых средах проводится *in situ* (в присутствии матрицы-носителя) [3]. Но поры малого размера замедляют диффузию реактантов, поэтому для практического применения зачастую требуются носители с большим размером пор.

Получение блочных макропористых композиций, наполненных наночастицами металлов, осуществляется, в частности, путем восстановления из ионов, введенных в поры полимерных или неорганических матриц [4–6]. При этом макропоры играют роль своеобразного реактора, природа поверхности и структура которого оказывают влияние на локализацию и размер формируемых частиц. Однако, несмотря на полученные практические результаты, механизм формирования и стабилизации наночастиц металлов в матрицах, содержащих поры размером от нескольких десятков до сотен нанометров, до сих пор подробно не исследован.

Данная работа посвящена изучению процессов, приводящих к формированию и стабилизации наночастиц никеля внутри макропор блочной полимерной матрицы. В качестве матрицы использовались полиакрилаты, содержащие карбоксильные

группы, способные координировать ионы металлов. В качестве восстановителя использован диоксид тиомочевинны, на основе которого можно приготовить никельсодержащие растворы, стабильные при комнатной температуре в течение длительного времени, достаточного для введения раствора в поры полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Блочная пористая полимерная матрица была получена сополимеризацией метилметакрилата (ММА) с метакрилатом калия (МАК) в присутствии порообразователя – полиэтиленгликоля (ПЭГ-200) с использованием в качестве инициатора пероксида бензоила при температуре 70°C [4]. Структура полимера формировалась после экстракции порообразователя в аппарате Соклета. Мольное соотношение компонентов полимеризуемой смеси [ММА]:[ПЭГ]:[МАК] составляло 1:0.4:0.2. Толщина блочных полимерных образцов составляла 3 мм. Концентрация карбоксильных групп в полимере определялась при 20°C с помощью потенциометрического титрования. Степень набухания полимера определялась волюмометрическим методом. Рентгенограммы малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) полимерной матрицы в сухом виде получались на дифрактометре фирмы SIEMENS. Морфология поверхности полимера исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), Philips SEM 515. Изучение кинетики сорбции ионов никеля проводилось при концентрации $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, равной 0.24 моль/л, в интервале 20–70°C. Прово-

дилось три параллельных эксперимента. Коэффициент диффузии ионов никеля в полимерной матрице рассчитывался с использованием метода движущейся границы по уравнению

$$c(x, t) = c_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erf} Z, \quad Z = x/2(Dt)^{1/2}, \quad (1)$$

где $c(x, t)$, c_0 – соответственно концентрации ионов никеля в матрице и в растворе, $\operatorname{erf} Z$ – интеграл ошибок, t – время сорбции, x – диффузионный путь, D – коэффициент диффузии [7, 8]. Для определения величины диффузионного пути поверхность блочных образцов, за исключением одной грани, изолировалась от внешней среды, затем образцы помещались в водный раствор хлорида никеля. Диффузионный путь измерялся с помощью оптического микроскопа. Содержание никеля в полимере устанавливалось после термического разложения композитов и перевода сухого остатка в раствор фотометрическим определением по стандартной методике [9] на фотометре КФК-3.

Восстановление ионов никеля в объеме пористого полимера проводилось при температурах 20 и 80°C после сорбции реагентов полимерной матрицей в водном растворе, содержащем 0.24 моль/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.24 моль/л диоксида тиомочевинны $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ (ДОТМ) при 0°C в течение 4 ч. ИК-спектры полимерных образцов записывались на спектрометре Nicolet 5700. Размер и распределение наночастиц никеля в полимере изучались посредством просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-100CXII (JEOL), 80 кэВ.

Кинетика восстановления ионов никеля ДОТМ в присутствии метакрилата и полиметакрилата калия (ПМАК) исследовалась в водном растворе при температуре 20°C методом циклической вольтамперометрии. Концентрации компонентов в растворе составляли: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.006 моль/л, ПМАК – 0.012 моль/л, ДОТМ – 0.1 моль/л. ДОТМ добавлялся через 10 мин после введения в раствор хлорида никеля и ПМАК. Для остановки реакции и высвобождения ионов никеля к раствору добавлялся 1 мл 0.1 М HClO_4 . Использовался полярограф ПУ-1 с двухэлектродной ячейкой. Электрод сравнения – хлорсеребряный, индикаторный электрод представлял собой серебряную проволочку, на торец которой подвешена ртутная капля. Капля ртути постоянного диаметра получалась электролитически из насыщенного раствора нитрата ртути. Вольтамперные зависимости регистрировались в дифференциальном режиме изменения потенциала со скоростью 30 мВ/с. Диапазон исследуемых потенциалов от –1.2 до +0.1 В.

Спектры поглощения растворов исследовались на спектрофотометре СМ 2203 (Беларусь). Пропускание водных растворов хлорида никеля, тиомочевинны, ПМАК и дисперсии, содержащей наночастицы никеля, исследовалось при облучении сфокусированным лазерным излучением (вторая гармоника Nd:YAG-лазера, $\lambda = 532$ нм, $t_{\text{имп}} = 12$ нс, $W = 150$ МВт/см²). Методика исследования подробно описана в [1].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формирование пористой структуры полимерной матрицы происходит в результате микрофазового расслоения в процессе полимеризации; оно подробно описано в [4, 5]. На СЭМ-фото поверхности набухшей полимерной матрицы видны поры размером 100–400 нм. Исследование высушенной полимерной матрицы методом МУРР показало [5], что внутренняя структура сополимера представляет собой совокупность распределенных неоднородностей (по электронной плотности) размером от 2 до 50 нм. В распределении по размерам можно отметить преобладание очень малых неоднородностей и очень больших с умеренной долей промежуточных. Неоднородности малого размера представляют собой ассоциаты ионных (карбоксильных) групп сополимера. Сферические макропоры, появляющиеся после экстракции полиэтиленгликоля, представляют собой неоднородности большого размера. На поверхности пор имеются карбоксильные группы, придающие полимеру способность связывать ионы металлов. Карбоксильные группы, присутствующие в гель-фазе, обеспечивают набухание полимера и его проницаемость во влажном виде. При сушке происходят усадка образца и уменьшение размера пор. Подобные полиэлектролитные гели, содержащие сферические поры, свойства которых исследованы в [10], получили название “швейцарского сыра”.

Концентрация доступных карбоксильных групп в полимере, полученная потенциометрическим титрованием, составила 0.57 ммоль/г. Коэффициент диффузии ионов Ni^{2+} в объеме полиакрилатной матрицы, рассчитанный по уравнению (1), равен 3×10^{-7} см²/с. Столь низкая величина коэффициента диффузии (более чем в 20 раз меньше коэффициента диффузии Ni^{2+} в водном растворе) свидетельствует об отсутствии в гель-фазе сплошных каналов. Поэтому поры можно условно считать закрытыми.

Ступенчатый характер кинетических зависимостей сорбции ионов никеля полимерной матрицей (рис. 1) позволяет предположить, что на начальном этапе сорбции происходит связывание ионов никеля карбоксильными группами сополимера, затем – их необменное поглощение макропорами. Измеренное при 20°C количество ионов ни-

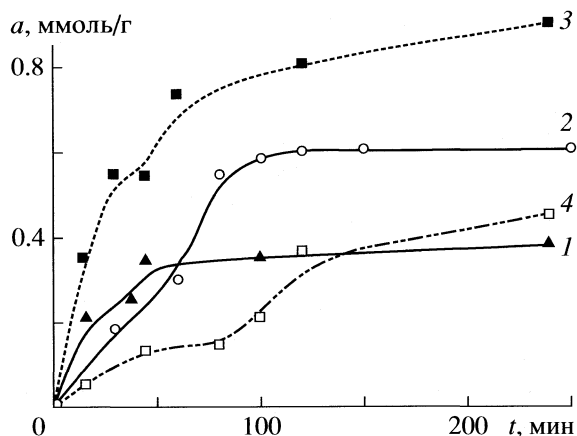


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов никеля полиакрилатной матрицей при различных температурах: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 50, 4 – 70°C; a – сорбционная емкость.

келя, которое может координироваться доступными функциональными группами полимера, (ранее определенная их концентрация 0.57 ммоль/г), составляет ~0.25 ммоль/г полимера. Видимо, ион двухвалентного никеля координируется двумя карбоксильными группами, замещающими либо хлорид-ионы, либо молекулы воды, входящие во внутреннюю координационную сферу комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.

Изучение сорбции ионов никеля из растворов, термостатированных при различной температуре, показало, что увеличение температуры до 50°C приводит к росту количества сорбированного никеля. Вероятно, это объясняется увеличением количества доступных карбоксильных групп. При этом перегиб на кинетических кривых сдвигается в область больших концентраций ионов никеля. Также увеличивается время достижения равновесной концентрации в системе полимер/раствор. При повышении температуры сорбции до 70°C количество сорбированных ионов никеля резко уменьшается, перегиб на кривой появляется при меньшей их концентрации. Скорость процесса сорбции также резко уменьшается.

Сопоставление полученных данных с величиной степени набухания полимерного образца, измеренной после достижения равновесной концентрации ионов никеля (таблица), позволяет предположить, что ионы Ni^{2+} способны эффективно сшивать полимерный гель. При увеличении плотности сетки геля его набухание уменьшается, диффузия ионов существенно замедляется. При температуре выше 50°C происходит коллапс геля, что приводит к резкому снижению сорбционной емкости. Подобный эффект наблюдается для термочувствительных гидрогелей на основе полиакрилатов и объясняется усилением взаимодействий гидрофобных цепей полимеров [11]. Ко-

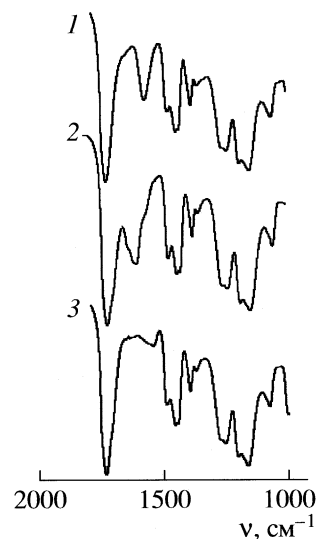


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров исходной полимерной матрицы (1), матрицы после сорбции никеля из раствора $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2), после восстановления ионов никеля ДДОМ (3).

личество ионов никеля, связанных карбоксильными группами полимера, определено исходя из положения перегиба на кривых и приведено в таблице. Полученные данные свидетельствуют о том, что оно ненамного превышает количество необменно поглощенных ионов.

На ИК-спектре полимерной матрицы пик валентных асимметричных колебаний свободной CO_2^- -группы проявляется в области 1574 cm^{-1} (рис. 2, спектр 1), что свидетельствует о присутствии ионных ассоциатов [12]. Это подтверждается данными МУРР. После сорбции ионов никеля пик в области 1574 cm^{-1} уменьшается. В то же время появляется пик, принадлежащий координированной CO_2^- -группе в области 1612 cm^{-1} (рис. 2, спектр 2). Полоса симметричных колебаний свободной карбоксильной группы находится в области

Сорбционные характеристики полиакрилатной матрицы

$T, ^\circ\text{C}$	a_{max}	N	τ	θ
20	0.35	65	100	365
30	0.60	55	110	355
50	0.90	65	280	280
70	0.50	35	320	150

Обозначения: a_{max} – максимальная сорбционная емкость по Ni^{2+} , ммоль/г; N – количество обменно поглощенных ионов Ni^{2+} , %; τ – время установления равновесия, мин; θ – степень набухания, %.

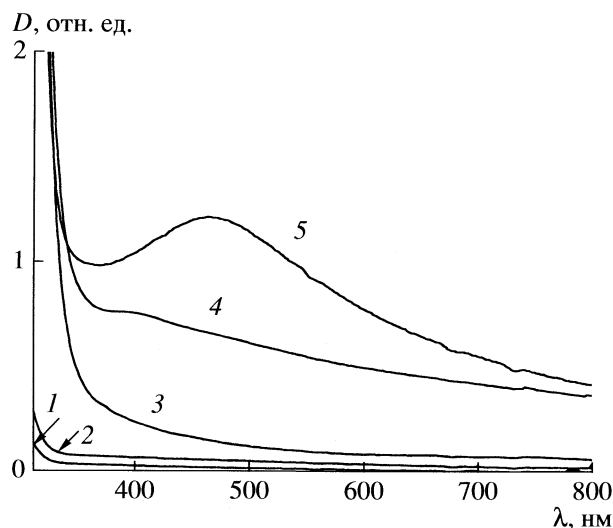


Рис. 3. Спектры растворов, содержащих 0.006 М хлорида никеля (1), 0.012 М полиметакрилата калия (2), смесь Ni^{2+} и ПМАК в аналогичных концентрациях (3), этого же раствора через 5 мин (4) и 125 мин (5) после добавления ДОТМ.

1482 см^{-1} и сдвигается в область 1484 см^{-1} после координации ионов никеля. Большая величина разности частот асимметричных и симметричных колебаний карбоксильной группы $\Delta = [\nu_a(\text{CO}_2^-) - \nu_s(\text{CO}_2^-)]$, равная 128 см^{-1} , указывает на мостиковую координацию ионов никеля [13, 14].

Второй стадией синтеза металл-полимерных нанокомпозитов является процесс восстановления сорбированных полимером ионов никеля. Восстановление ионов никеля серосодержащим восстановителем – диоксидом тиомочевины – в растворах подробно исследовано в [15–17]. Энергия активации реакции восстановления $E_a = 149 \text{ кДж/моль}$, т.е. скорость реакции восстановления сильно зависит от температуры. Это позволяет получать стабильные при пониженной температуре растворы ДОТМ–Ni(II) и проводить одновременную сорбцию хлорида никеля и восстановителя полимерной матрицей. При повышении температуры до 40°C скорость реакции восстановления резко возрастает, за 1 ч осаждается 60% хлорида никеля в виде порошка с размерами частиц $0.3\text{--}0.5 \text{ мкм}$ и содержанием никеля 99.9% [16]. Таким образом, ДОТМ является подходящим восстановителем для синтеза блочных композитов с равномерным распределением частиц никеля в объеме.

При внесении блочного образца полимера в стабильный раствор, содержащий хлорид никеля и ДОТМ в указанных выше концентрациях, было обнаружено, что по мере диффузии компонентов в матрицу начинается реакция восстановления ионов никеля в объеме полимера – происходит потемнение образца. Раствор в то же время остается

стабильным. При уменьшении температуры сорбции до 0°C восстановления ионов никеля в объеме образца не наблюдалось, поэтому в дальнейшем сорбция проводилась при данной температуре. По окончании сорбции образцы помещались в додекан, и осуществлялся нагрев до 20 и 80°C .

Согласно данным ПЭМ частицы, образовавшиеся в матрице после восстановления ионов никеля, собраны в агломераты, равномерно распределенные в полимере. Размер агломератов, образовавшихся при нагревании образца до 20 и 80°C , составляет $40\text{--}60 \text{ нм}$, что соответствует размеру пор в высушенном образце. Данный факт позволяет предположить, что процесс восстановления локализован внутри или на поверхности пор полимера, несмотря на то, что ионы никеля присутствуют также и в геле-фазе. Локализация процесса восстановления на поверхности пор может быть вызвана снижением работы образования кластера критического размера на поверхности $\Delta G_{\text{гет}} = GK(\alpha)$, где $K(\alpha) = (1/4)(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2$, θ – контактный угол между образующимся кластером и поверхностью поры, α – плотность свободной поверхностной энергии образования кластера [3]. Количество частиц, сформировавшихся при 80°C , в агломерате больше, их средний размер, определенный по измерению 30 объектов, равен $17 \pm 5.7 \text{ нм}$. Размер частиц, сформировавшихся при 20°C , равен $13 \pm 3.4 \text{ нм}$.

В ИК-спектре никель/полиакрилатного нанокомпозита (рис. 2, спектр 3), полученного при 80°C , полоса валентных асимметричных колебаний карбоксильной группы смещается в область 1540 см^{-1} , и ее интенсивность значительно снижается, что, вероятно, вызвано частичным декарбоксилированием, наблюдавшимся также в работе [5]. Разность частоты симметричных и асимметричных колебаний составляет 57 см^{-1} , что характерно для хелатной бидентатной координации. Координироваться могут ионы никеля, оставшиеся невосстановленными. Адсорбция полимера через карбоксильные группы на поверхности частиц никеля, предотвращающая их агрегацию и способствующая стабилизации, также может иметь место. Ограниченный запас ионов никеля внутри поры приводит к существованию предельного размера частицы r_{max} , начиная с которого энергетически невыгоден ее дальнейший рост [3].

Исследование процессов восстановления ионов никеля в полимере затруднено невозможностью быстрого извлечения реагентов из блочного образца для проведения анализа. Поэтому исследования проводились в водном растворе, содержащем помимо ионов никеля МАК и ПМАК, синтезированные по стандартной методике [18]. Для выявления порядка реакции по ионам никеля восстановитель вводился в избыточной концентрации

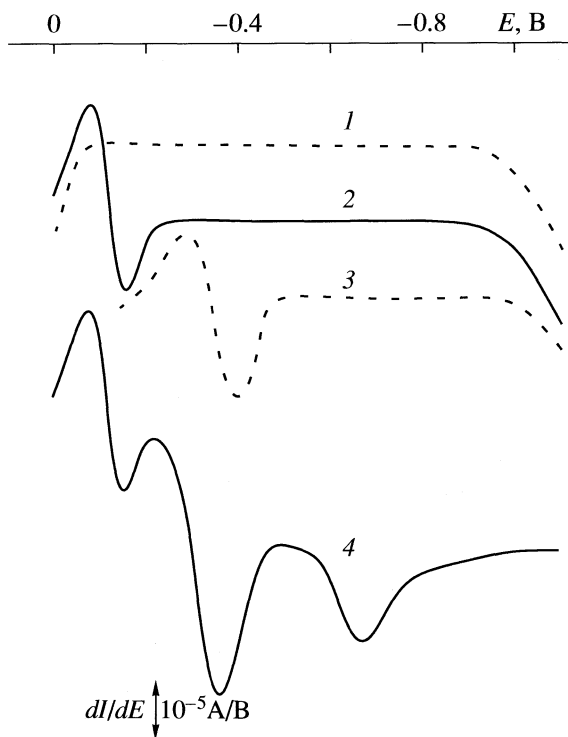


Рис. 4. Анодные ветви вольтамперограмм фонового электролита (1), ионов Ni^{2+} (2), ионов никеля в присутствии ПМАК (3), раствора содержащего Ni^{2+} , ПМАК и ДОТМ (4).

При введении ПМАК в раствор, содержащий ионы никеля, появляется светорассеяние в коротковолновой области спектра (рис. 3, кривая 3), являющееся признаком наличия неоднородностей в растворе. Ионы никеля вступают во многоцентровые взаимодействия с полимерными цепями, что приводит к снижению растворимости последних и образованию дисперсии полимера в растворе. Введение ДОТМ в дисперсию Ni/ПМАК приводит к появлению в спектре пика плазмонного поглощения наночастиц никеля (рис. 3, кривая 4) с максимумом 395 нм, который со временем смещается к 464 нм (кривая 5), вероятно, вследствие роста и частичной агрегации частиц никеля. Введение ДОТМ в раствор, содержащий ионы никеля и МАК, не приводит к восстановлению ионов никеля в указанном диапазоне концентраций. Следует отметить, что молекулы МАК также способны координировать ионы никеля, но образования дисперсии в этом случае не происходит. Таким образом, процесс восстановления ионов никеля ДОТМ в данном диапазоне концентраций обусловлен возникновением границы раздела (частиц в растворе, пор в полимере).

Изучение кинетики восстановления ионов никеля в растворе, содержащем ПМАК и ДОТМ, проведено с помощью циклической вольтамперометрии. ДОТМ и ПМАК электрохимически неак-

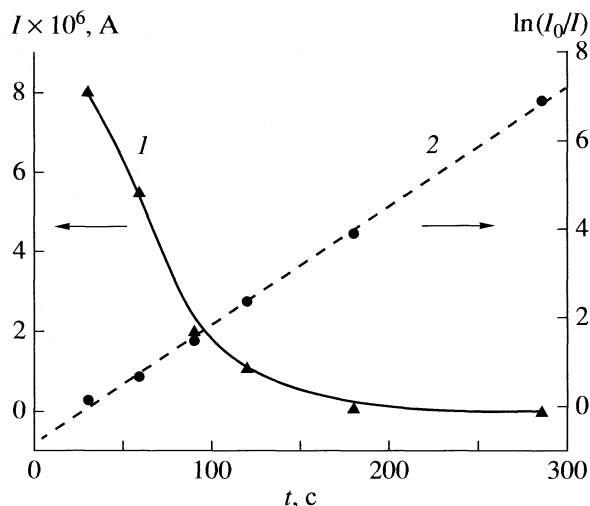


Рис. 5. Зависимость тока окисления никеля при -0.12 В от времени после добавления ДОТМ (1) и ее линеаризация (2).

тивны в исследуемой области потенциалов. На катодных зависимостях сигналы различных фаз никеля не разрешаются. В анодной области вольтамперограммы электролита, содержащего ионы никеля, появляется пик при -0.12 В (рис. 4, кривая 2), относящийся к окислению никеля, электрохимически восстановленного из гидратированных ионов. Пик при -0.4 В (рис. 4, кривая 3) появляется при добавлении к раствору ПМАК и относится к окислению никеля, электрохимически восстановленного из ионов, координированных молекулами полимера. При введении в раствор ДОТМ (рис. 4, кривая 4) появляется дополнительный сигнал в области -0.67 В, относящийся к окислению частиц $\text{Ni}(0)$, адсорбированных из раствора на поверхности электрода. Зависимость величины последних двух сигналов от времени проходит через максимум, что, вероятно, связано с изменением эффективного заряда полимерной цепи, координирующей частицы и ионы металлов, а также осаждением полимера с частицами никеля.

Таким образом, эти сигналы нельзя использовать для изучения кинетики восстановления ионов никеля. Для измерения концентрации ионов никеля был выбран сигнал при -0.12 В. Высвобождение ионов Ni^{2+} , связанных с полимером, происходило путем перевода последнего в кислую форму при добавлении к раствору HClO_4 в фиксированный момент времени. Выбор хлорной кислоты обусловлен тем, что она не образует комплексы с ионами никеля и в разбавленном виде не окисляет элементный никель. Предварительные исследо-

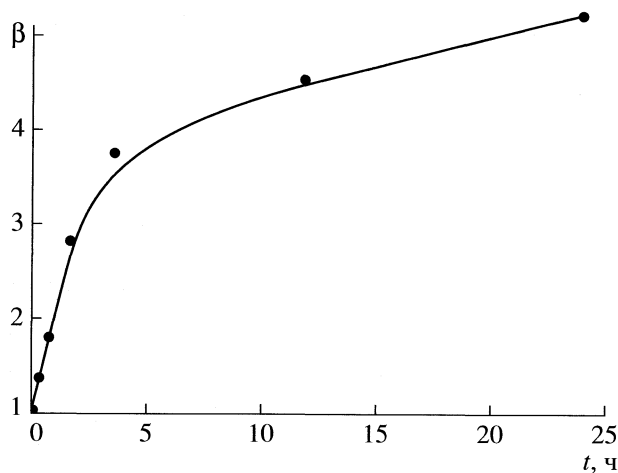


Рис. 6. Коэффициент ослабления (β) лазерного излучения ($W = 150 \text{ МВт/см}^2$) раствором Ni^{2+} /ПМАК в момент времени t после добавления ДОТМ.

вания показали, что, помимо высвобождения ионов никеля, добавление хлорной кислоты приводит к исчезновению светорассеяния в растворе и остановке реакции восстановления.

Результаты кинетических исследований реакции восстановления ионов никеля ДОТМ представлены на рис. 5. Вольтамперометрический сигнал ионов никеля, пропорциональный их концентрации, уменьшается со временем. Полученная зависимость в диапазоне от 30 до 300 с хорошо линейаризуется в координатах $\ln(I_0/I) - t$, что свидетельствует о первом порядке реакции по ионам никеля, соответствующем порядку реакции в водном растворе [16]. Константа скорости реакции равна 0.03 с^{-1} . Зародыши частиц никеля, сформировавшиеся в течение первых 30 с реакции, являются термодинамически нестабильными (точки на рисунке не приведены), поэтому вольтамперометрические сигналы, полученные в этом диапазоне времен, плохо воспроизводятся, а 30 с можно считать периодом индукции реакции восстановления ионов никеля ДОТМ.

Дисперсии, содержащие наночастицы никеля, могут использоваться для ограничения интенсивности мощного лазерного излучения в целях предохранения приборов и органов зрения от его поражающего действия. Исходные компоненты (хлорид никеля, ПМАК и ДОТМ) не обладают нелинейно-оптическими свойствами. По мере восстановления ионов и формирования наночастиц никеля начинает проявляться нелинейное уменьшение пропускания раствором интенсивного лазерного излучения (рис. 6). Через 24 ч после добавления восстановителя в систему, содержащую хлорид никеля и ПМАК, достигнуто ослабление интенсивности лазерного излучения в 5 раз при $W = 150 \text{ МВт/см}^2$, что сравнимо с коэффициентом ослабления, полученным для наночастиц

благородных металлов [19]. В дальнейшем планируется исследовать нелинейное пропускание наночастиц никеля в полиакрилатной матрице.

Таким образом, в исследованном диапазоне концентраций восстановление ионов никеля ДОТМ в порах акрилового полимера и в растворе, содержащем водорастворимый полиакрилат, локализовано на границе раздела, что может быть связано со снижением величины активационного барьера нуклеации вследствие гетерогенного механизма зародышеобразования. Частицы, закрепленные на поверхности пор, не подвержены агрегации. Имеет место лишь их частичная агломерация при высыхании полимера и уменьшении размера пор. Это позволяет синтезировать полимерные композиты с частицами никеля, находящимися в порах и имеющими нанометровый размер. Данные композиты, содержащие $\sim 3\%$ металла, устойчивы к хранению, во влажном виде проницаемы для реагентов и могут использоваться для ограничения интенсивности мощного лазерного излучения.

Работа частично поддержана грантами РФФИ № 07-02-00155а, Министерства образования РФ и CRDF в BRNE (проект № 016-02).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Светличный В.А., Изаак Т.И., Копылова Т.Н., Майер Г.В. // Оптика атмосферы и океана. 2006. Т. 19. № 2–3. С. 134.
2. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167.
3. Суздаев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
4. Изаак Т.И., Бабкина О.В., Дребуцак Т.Н., Мокрусов Г.М. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 11. С. 1853.
5. Изаак Т.И., Бабкина О.В., Боронин А.И., и др. // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 6. С. 788.
6. Изаак Т.И., Бабкина О.В., Лапин И.Н. и др. // Нанотехника. 2006. № 4. С. 34.
7. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1972. 735 с.
8. Николаев Н.И. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 9. № 4. С. 870.
9. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 501 с.
10. Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // Macromolecular Theory and Simulations. 2002. V. 11. P. 623.
11. Бектуров Е.А., Сулейманов И.Э. Полимерные гидрогели. Алматы, 1998. 240 с.

12. *Andreeva E.D., Nikitin V.N., Boyartchuk Y.M.* // *Macromolecule*. 1976. V. 9. P. 238.
13. *Rufino E.S., Monteiro E.E.C.* // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 7189.
14. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 111 с.
15. *Буданов В.В., Макаров С.В.* Химия серосодержащих восстановителей. М.: Химия, 1994. 144 с.
16. *Ермолина С.В., Макаров С.В., Терская И.Н., Буданов В.В.* // *Журн. неорганической химии*. 1995. Т. 40. № 9. С. 1466.
17. *Абдуразаков Х.Х., Макаров С.В., Акбаров Д.Н., Буданов В.В.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1990. Т. 33. № 1. С. 67.
18. *Григорьев А.П., Федотова О.Я.* Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Ч. 1. Полимеризационные пластические массы. М.: Высшая школа, 1977. 248 с.
19. *Sun Y.-P., Riggs J.E., Henbest K.B., Martin R.B.* // *J. Nonlinear Optical Physics & Materials*. 2000. V. 9. № 4. P. 481.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 539, 544

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИССОЦИАТИВНОЙ
ХЕМОСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБАХ

© 2008 г. А. А. Кузубов^{*,**,**}, М. Н. Попов^{**}, А. С. Федоров^{*,**,**}, Т. А. Кожевникова^{*}

^{*}Институт естественных и гуманитарных наук Сибирского федерального университета, Красноярск

^{**}Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск

^{***}Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

^{****}Институт железнодорожного транспорта, Красноярск

E-mail: tax.n.porov@gmail.com

Поступила в редакцию 06.12.2007 г.

Получены потенциальные профили хемодесорбции водорода на углеродных нанотрубках (n,n) и ($n,0$). Определены энергетические барьеры и константы скорости сорбции – десорбции молекул водорода на различных нанотрубках. Константы скорости использованы для определения констант равновесия. Установлено, что на внешних поверхностях нанотрубок адсорбция энергетически более выгодна, чем на внутренних поверхностях.

Для того чтобы заменить углеводородное топливо водородом, требуется преодолеть множество нерешенных проблем. Хранение водорода – одна из них. Применение обратимой сорбции на твердых сорбентах является наиболее перспективным подходом к решению этой задачи, потому как наиболее полно удовлетворяет таким требованиям, как безопасность и компактность. Одними из самых многообещающих сорбентов являются углеродные нанотрубки (УНТ). Однако следует отметить, что результаты экспериментальных исследований [1–5] сорбционной емкости УНТ по отношению к водороду сильно разнятся. В связи с этим особенно остро встает вопрос о механизме процесса сорбции водорода на УНТ.

Помимо экспериментальных работ также ведутся и разносторонние теоретические исследования. Так, в работе [6] проведено моделирование процесса физисорбции молекул водорода, основанного на ван-дер-ваальсовой силе притяжения. В [7] оценены энергетические барьеры реакции диссоциативной хемосорбции водорода, т.е. процесса диссоциации молекулы H_2 с одновременным образованием связей C–H. Однако в данной работе не учтено наличие в углеродных трубках неэквивалентных связей C–C, для которых должны отличаться барьеры процесса сорбции. Более подробное описание современного положения дел касательно экспериментальных и некоторых теоретических работ по сорбции водорода можно найти в обзорной работе [8].

Цель данной работы – исследование энергетических и кинетических характеристик процесса

диссоциативной хемосорбции водорода на однослойных углеродных нанотрубках в температурном интервале от 0 до 600 К.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все расчеты проводились в рамках формализма функционала плотности (DFT) [9, 10] с градиентными поправками (PBE) с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [11–13]. Данная программа для проведения *ab initio* расчетов использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций по базису плоских волн. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов в программе для всех атомов использовались псевдопотенциалы Вандербильта (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential) [14].

Для исследования взаимодействия выбирались трубы с индексами хиральности (8,0), (5,5), (8,8) и (16,0). Данные структуры обладают различными диаметрами и являются представителями семейств труб с различной ориентацией связей относительно оси трубы. С топологической точки зрения, в каждой из труб можно выделить две неэквивалентно расположенные связи C–C (рис. 1). В трубах (8,0) и (16,0) (семейство труб ($n, 0$) – зигзаг) одна из связей направлена вдоль оси трубы, т.е. аксиальная – (ax), а вторая под углом 60° к оси, т.е. неаксиальная (nax). В трубе (5,5) и (8,8) (семейство (n, n) – кресло) одна из связей направлена перпендикулярно к оси трубы (pax), вторая под углом 30° (прах). Кроме топологических от-

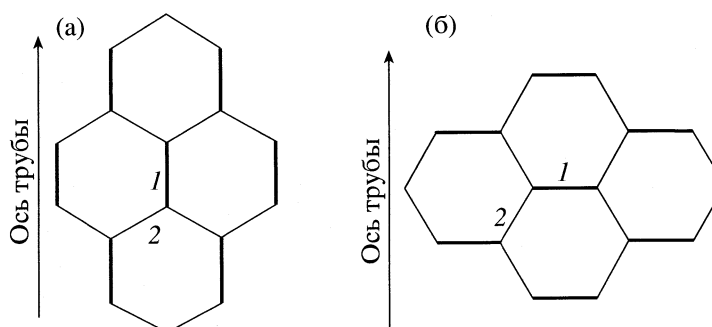


Рис. 1. Положение неэквивалентных связей С–С в углеродных нанотрубках: а – труба $(n, 0)$: 1 – аксиальная связь (ах), 2 – неаксиальная связь (пах); б – труба (n, n) : 1 – связь, перпендикулярная аксиальному направлению (рах), 2 – связь, неперпендикулярная аксиальному направлению (прах).

личий, данные связи отличаются и со структурной точки зрения.

Вследствие того, что в трубках углеродная поверхность изогнута, образующие ее шестиугольники искажены. Результатом является напряженность одной из неэквивалентных связей. В трубе типа зигзаг – это связь (пах), а в трубе типа кресло – (рах). Параметры суперячейки выбирались таким образом, чтобы исключить взаимодействие между молекулами из различных суперячеек: в плоскости перпендикулярной к оси трубки 14.5–17 Å на 14.5–17 Å (в зависимости от типа трубы), а вдоль оси трубы 7–8 Å. Таким образом, суперячейка содержит сегмент нанотрубки и два атома водорода (для примера, на рис. 2 приведена структура переходного комплекса УНТ–2Н). В исходном состоянии атомы водорода находились в виде молекулы водорода.

Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при сорбировании водорода на УНТ применен метод упругой ленты (nudged elastic band) [15]. Для проверки правильности нахождения структуры реагентов, продуктов и переходного комплекса, а также для учета влияния температуры рассчитывали их частоты колебаний ν_i .

Константы скорости сорбции-десорбции водорода вычисляли с помощью теории переходного состояния и с учетом энергии колебаний атомов по формуле:

$$k = A e^{-E_a/kT},$$

где A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Предэкспоненциальный множитель и энергия активации рассчитывались следующим образом.

Сорбция:

$$A_{\text{сорб}} = \frac{kT}{h} \left[\prod_{i=1}^{3N-7} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right) / \prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right) \right] \frac{1}{Q_{\text{п}} Q_{\text{в}}},$$

где h – постоянная Планка.

Поступательная сумма по состояниям для водорода:

$$Q_{\text{п}} = \left(\frac{2\pi m_{\text{H}_2} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V,$$

где V – кинетический объем молекулы водорода.

Вращательная сумма по состояниям для водорода:

$$Q_{\text{в}} = \left(\frac{4\pi^2 I_{\text{H}_2} kT}{h^2} \right).$$

Энергия активации:

$$E_a^{\text{сорб}} = E_e^{\text{TS}} + E_0^{\text{TS}} - E_e^{\text{сорб}} - E_0^{\text{сорб}},$$

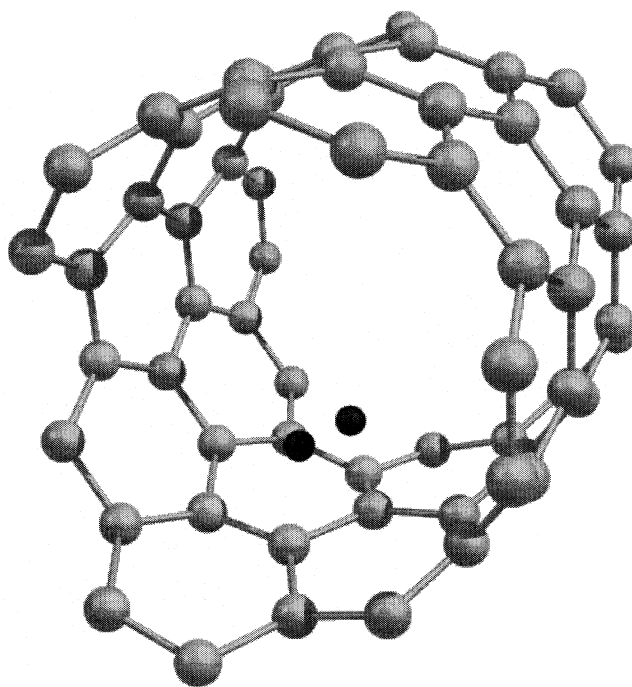


Рис. 2. Структура переходного комплекса УНТ–2Н.

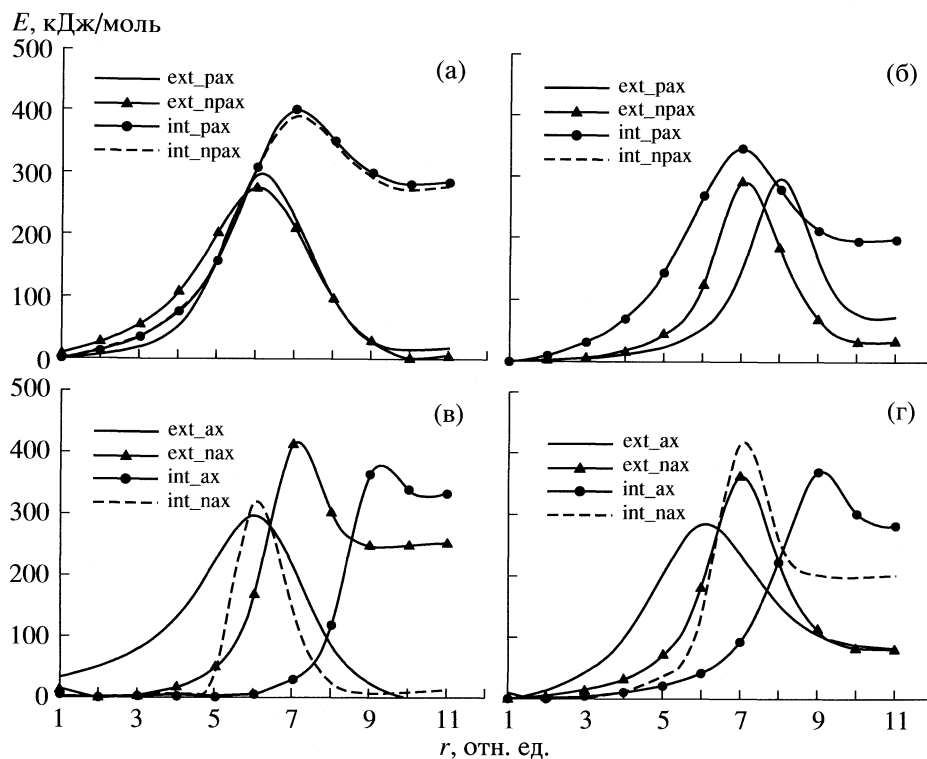


Рис. 3. Потенциальные профили диссоциативной хемосорбции молекулы водорода на углеродных нанотрубках: а – (5,5); б – (8,8) (кривые int_pax и int_nrax практически неразличимы); в – (8,0); г – (16,0); положение водорода относительно трубы см. выше.

где E_e^{sorb} и E_e^{TS} – электронные энергии основного состояния системы УНТ + H₂ и переходного комплекса, а E_0^{sorb} и E_0^{TS} – их колебательные энергии.

Энергия колебаний системы УНТ + H₂:

$$E_0^{\text{sorb}} = \sum_n \sum_{i=1}^{3N-6} \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_i \sim \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\nu_i}{2}.$$

Здесь и далее оправданием такого приближения служит тот факт, что даже при температуре 600 К заселенность возбужденных колебательных уровней не превышает 3%. Энергия колебания переходного комплекса:

$$E_0^{TS} = \sum_n \sum_{i=1}^{3N-7} \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_i \sim \sum_{i=1}^{3N-7} \frac{h\nu_i}{2}.$$

Десорбция:

$$A_{\text{desorb}} = \frac{kT}{h} \left[\prod_{i=1}^{3N-7} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right) \right] / \left[\prod_{i=1}^{3N} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right) \right].$$

Энергия активации:

$$E_a^{\text{desorb}} = E_e^{TS} + E_0^{TS} - E_e^{\text{sorb}} - E_0^{\text{sorb}},$$

где E_e^{desorb} и E_e^{TS} – электронные энергии основного состояния системы УНТ–H₂ и переходного комплекса, а E_0^{desorb} и E_0^{TS} – их колебательные энергии.

Энергия колебаний системы УНТ–H₂:

$$E_0^{\text{desorb}} = \sum_n \sum_{i=1}^{3N} \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_i \sim \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные потенциальные профили представлены на рис. 3 (по оси абсцисс отложена обобщенная координата реакции). Энергетические барьеры и константы сорбции–десорбции молекулы водорода на различных нанотрубках приведены в табл. 1. Исходя из полученных констант для сорбции и десорбции рассчитаны константы равновесия для процесса сорбции–десорбции, которые представлены в табл. 2.

Из рис. 3, табл. 1, 2 следует, что:

- 1) потенциальные барьеры сорбции для исследованных типов нанотрубок очень высоки;
- 2) сорбция на внешней стороне более выгодна по сравнению с внутренней. Это обусловлено тем, что при сорбировании водорода на поверхности нанотрубки происходит искажение последней в

Таблица 1. Энергетические барьеры и константы скоростей сорбции–десорбции молекулы водорода на различных нанотрубках (*i* – индекс хиральности)

<i>i</i>	Положение относительно трубы	Тип связывания	E_a , кДж/моль		k , с ⁻¹			
					Сорбция		Десорбция	
			Сорбция	Десорбция	298 К	600 К	298 К	600 К
(5,5)	ext	рах	290.0	241.9	2.07×10^{-39}	7.00×10^{-14}	8.37×10^{-30}	6.82×10^{-8}
		прах	277.7	235.3	3.72×10^{-37}	1.02×10^{-12}	1.52×10^{-28}	3.28×10^{-7}
(8,8)	int	рах	417.9	83.3	5.38×10^{-62}	2.17×10^{-25}	2.87×10^{-2}	1.75×10^6
		прах	408.7	81.0	2.40×10^{-60}	1.75×10^{-24}	7.88×10^{-2}	3.20×10^6
	ext	рах	292.8	192.5	4.16×10^{-40}	2.22×10^{-14}	2.28×10^{-21}	7.13×10^{-4}
		прах	286.4	225.1	5.09×10^{-39}	7.31×10^{-14}	4.18×10^{-27}	9.89×10^{-7}
(8,0)	int	рах	356.6	148.4	3.08×10^{-51}	5.72×10^{-20}	9.46×10^{-14}	1.62
		прах	361.2	126.7	4.73×10^{-52}	2.24×10^{-20}	8.06×10^{-10}	3.45×10^2
	ext	ах	277.9	264.9	1.72×10^{-37}	3.31×10^{-13}	4.97×10^{-34}	2.93×10^{-10}
		пах	311.4	267.2	4.26×10^{-43}	1.11×10^{-15}	3.49×10^{-34}	4.86×10^{-10}
(16,0)	int	ах	381.8	9.3	1.04×10^{-55}	2.54×10^{-22}	2.23×10^{-11}	3.00×10^{12}
		пах	426.4	126.2	2.29×10^{-63}	6.56×10^{-26}	1.18×10^{-9}	5.22×10^2
	ext	ах	304.5	185.7	4.27×10^{-42}	2.26×10^{-15}	3.73×10^{-20}	2.52×10^{-3}
		пах	366.3	272.0	8.68×10^{-53}	1.12×10^{-20}	4.01×10^{-35}	9.89×10^{-11}
	int	ах	373.2	74.2	5.01×10^{-54}	2.33×10^{-21}	1.43	1.07×10^7
		пах	426.9	206.5	1.42×10^{-63}	3.36×10^{-26}	7.68×10^{-24}	2.80×10^{-5}

Таблица 2. Константы равновесия сорбции–десорбции молекулы водорода на различных нанотрубках (*i* – индекс хиральности)

<i>i</i>	Положение относительно трубы	Тип связывания	K_p	
			298 К	600 К
(5,5)	ext	рах	2.47×10^{-10}	1.03×10^{-6}
		прах	2.45×10^{-9}	3.11×10^{-6}
	int	рах	1.87×10^{-60}	1.24×10^{-31}
		прах	3.05×10^{-59}	5.47×10^{-31}
(8,8)	ext	рах	1.82×10^{-19}	3.11×10^{-11}
		прах	1.22×10^{-12}	7.39×10^{-8}
	int	рах	3.26×10^{-38}	3.53×10^{-20}
		прах	5.87×10^{-43}	6.49×10^{-23}
(8,0)	ext	ах	3.46×10^{-4}	1.13×10^{-3}
		пах	1.22×10^{-9}	2.28×10^{-6}
	int	ах	4.66×10^{-67}	8.47×10^{-35}
		пах	1.94×10^{-54}	1.26×10^{-28}
(16,0)	ext	ах	1.14×10^{-22}	8.97×10^{-13}
		пах	2.16×10^{-18}	1.13×10^{-10}
	int	ах	3.50×10^{-54}	2.18×10^{-28}
		пах	1.85×10^{-40}	1.20×10^{-21}

месте присоединения, этот процесс сопровождается смещением типа гибридизации в сторону sp^3 , и при присоединении водорода с внешней стороны нанотрубки необходимый тип гибридизации достигается ценой меньших структурных изменений углеродного скелета, нежели в случае присоединения с внутренней стороны;

3) влияние неэквивалентности связей C–C наиболее сильно проявляется для нанотруб типа ($n, 0$);

4) константы равновесия сорбции уменьшаются для внешней и увеличиваются для внутренней стороны нанотрубок при увеличении их диаметра для одного и того же типа (зигзаг, кресло). Это следует из того, что с увеличением диаметра трубки уменьшается кривизна ее поверхности, и, таким образом, энергетические затраты на искажение (обусловленное изменением типа гибридизации в сторону sp^3) углеродного скелета при присоединении водорода с внешней стороны увеличиваются, а с внутренней уменьшаются;

5) даже при температурах ~ 600 К константы равновесия сорбции очень малы, отсюда следует, что эффективная диссоциативная хемосорбция водорода на углеродных нанотрубках в отсутствие дополнительных условий (катализаторы, дефекты трубки и т.д.) затруднена.

Полученные результаты указывают на необходимость дальнейшего изучения процесса сорбции с использованием моделей, учитывающих наличие примесей (в особенности металлических

нанокластеров, наличие которых является необходимым условием Spillover-эффекта), а также дефектов поверхности УНТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dillon A.C., Heben M.J. // Appl. Phys. A. 2001. V. 72. P. 133.
2. Chen Y., Shaw D.T., Bai X.D. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 2128.
3. Zhu H., Cao A., Li X., Xu C., et al. // Appl. Surface Science. 2001. V. 178. P. 50.
4. Anson A., Benham M., Jagiello J. et al. // Nanotechnology. 2001. V. 15. P. 1503.
5. Nikitin A., Ogasawara H., Mann D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 225507.
6. Shiraishi M. Appl. Phys. A. 2004. V. 78. P. 947.
7. Tada K., Furuya S., Watanabe K. Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 155405.
8. Нечаев Ю.С. // Журн. физ. химии. Т. 176. № 6. P. 581.
9. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. 864.
10. Kohn W., Sham L.J. // Ibid. 1965. V. 140. P. 1133.
11. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 558.
12. Kresse G., Hafner J. // Ibid. 1994. V. 49. P. 14251.
13. Kresse G., Furthmüller J. // Ibid. 1996. V. 54. P. 11169.
14. Vanderbilt D. // Ibid. 1990. V. 41. P. 7892.
15. Liu C., Fan Y.Y., Dresselhaus M.S. et al. // Science. 1999. V. 286. P. 1127.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 628.543:543.54

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ИОНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ПРИ СОРБЦИИ КАТИОНОВ МЕДИ СЛАБОУСНОВНЫМ
АНИОНИТОМ АМ-7**

© 2008 г. П. Н. Челнакова, В. А. Колодяжный, Е.С. Волкова

Обнинский государственный технический университет атомной энергетики

E-mail: milinchuk@iate.obninsk.ru

Поступила в редакцию 02.07.2007 г.

Исследована сорбция катионов меди комплексообразующим анионом АМ-7. Показано, что сорбция ионов меди из водных растворов удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра, линейная аппроксимация которого позволяет определить максимальную сорбционную емкость комплексообразующего анионита. Для определения характеристик ионитного комплекса – сорбционной емкости, константы устойчивости и координационного числа – рассмотрены два независимых метода: определение константы устойчивости по коэффициенту распределения и методом разрушения аммиачных комплексов меди при контакте с депротонированной формой ионита. Отмечено, что рассчитанные константы устойчивости ионитных комплексов и значение координационного числа в обоих случаях находятся в удовлетворительном согласовании.

В результате антропогенного воздействия на окружающую среду возрастает риск загрязнения литосферы и гидросферы тяжелыми металлами. Существующие методы очистки промышленных сточных вод, как правило реагентные, нельзя признать отвечающими современным экологическим требованиям [1]. В основном они сводятся к переводу металлов из растворов в твердую фазу. Шламы в дальнейшем практически не перерабатываются, а отправляются на промышленные полигоны. При этом до 90% цветных металлов необратимо теряется и выводится из промышленного оборота [2].

В качестве современного метода регенерации цветных металлов из сточных вод гидрометаллургических и гальванических производств с успехом используется ионный обмен [3–5]. Традиционно катионы металлов извлекают из растворов с помощью катионитов. Однако в присутствии солей природной минерализации обменная емкость катионитов по целевым катионам резко уменьшается, а также затрудняется переработка регенерационных растворов.

Селективное извлечение цветных металлов может быть осуществлено с помощью слабоосновных анионитов [6, 7], обладающих электронодонорными группами, способными сорбировать катионы цветных металлов за счет образования координационных связей. При этом присутствие катионов природной минерализации практически не влияет на сорбционную емкость ионитов [7]. При контакте таких ионитов с молекулами и ионами, имеющими вакантные орбитали, проис-

ходит сорбция в результате донорно-акцепторного взаимодействия.

Эффективность применения комплексообразующих ионитов для сорбции ионов переходных металлов определяется их физико-химическими свойствами, основными из которых являются: сорбционная емкость, селективность по отношению к извлекаемому катионам, константа устойчивости ионитного комплекса и его структура.

Целью настоящей работы является определение характеристик ионитного комплекса катионов меди с анионом АМ-7 с использованием следующих методов:

– определение константы устойчивости по зависимости коэффициента распределения от концентрации свободных координационно-активных групп в фазе ионита;

– определение константы устойчивости при сорбции катионов меди из ее аммиачных комплексов при контакте с анионом АМ-7 в ОН-форме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по определению координационного числа и константы устойчивости ионитного комплекса заключались в следующем. Точная навеска анионита (1г), предварительно переведенного в ОН-форму, заливалась раствором сульфата меди определенной концентрации ($c_{0(\text{Cu}^{2+})} = 100\text{--}2000$ мг/л) и оставлялась на ≈ 5 суток, после чего измерялась остаточная (равновесная) кон-

центрация катионов и рассчитывалась статическая сорбционная емкость анионита:

$$g = V(c_0 - c_p)/(\mathcal{E} m), \quad (1)$$

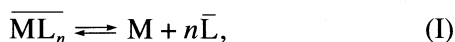
где c_0 – концентрация исходного раствора Cu^{2+} (мг/л), c_p – остаточная (равновесная) концентрация Cu^{2+} (мг/л), V – объем раствора (л), \mathcal{E} – эквивалентная масса Cu^{2+} , равная 31.75 мг/мэкв, m – масса сухого ионита (г), g – сорбционная емкость мэкв/г (экв/кг) сухого ионита.

Концентрацию ионов меди в растворах анализировали спектрофотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца на СФ-56 [8].

Определение константы устойчивости при разрушении аммиачных комплексов меди при контакте с анионитом проводилось следующим образом. В водные растворы сульфата меди ($c_{0(\text{Cu}^{2+})} = 2.55$ мМ) добавляли аммиак, концентрация которого варьировалась в диапазоне 0.164–5.56 М. В 100 мл полученного раствора, содержащего аммиачные комплексы меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, добавляли по 0.5 г воздушно-сухого анионита АМ-7 в ОН-форме. После установления равновесия (5 суток) в растворе определяли равновесную концентрацию аммиачных комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. По разности между начальной $c_{0(\text{Cu}^{2+})}$ и равновесной c_p концентрациями находили количество сорбированной меди и относили ее к 1 кг анионита (в уравнении (1) вместо эквивалентной массы \mathcal{E} берется молярная масса меди – 63.5 г/моль), тем самым находили сорбционную емкость анионита (моль/кг ионита).

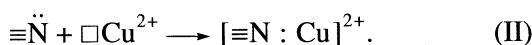
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диссоциация ионитного комплекса при достижении равновесия между анионитом и раствором может быть представлена следующим уравнением:



где $\overline{\text{ML}}_n$ – ионитный комплекс меди в объеме анионита, M – катионы меди в объеме раствора, $\bar{\text{L}}$ – свободные координационно-активные группы в ионите, n – число координационно-активных групп, координируемых катионами меди при сорбции анионитом. Знак заряда катиона меди (M) в реакции (I) для упрощения опущен.

Координационно-активными группами в анионите АМ-7 являются: $\equiv\ddot{\text{N}};$ $\equiv\ddot{\text{N}}\text{H};$ $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$. Сорбция катионов меди обусловлена образованием координационных связей между свободными d -орбиталями катиона металла и электронной парой атома азота в функциональных группах ионита по донорно-акцепторному механизму:



Равновесие, описываемое уравнением (I), количественно может быть охарактеризовано константой устойчивости ионитного комплекса:

$$\overline{K}_{\text{уст}} = [\overline{\text{ML}}_n]/[\text{M}][\bar{\text{L}}]^n. \quad (2)$$

Концентрация комплекса в объеме анионита $[\overline{\text{ML}}_n]$ (моль/кг ионита) равна концентрации сорбированного металла $[\bar{\text{M}}]$, которая, в свою очередь, равна сорбционной емкости ионита g (моль/кг ионита). Отношение концентрации катионов меди в объеме ионита $[\bar{\text{M}}]$ и в равновесном растворе $[\text{M}]$ (моль/л) является коэффициентом распределения λ , с учетом которого уравнение (2) может быть записано в виде:

$$\overline{K}_{\text{уст}} = \frac{[\bar{\text{M}}]}{[\text{M}]} \frac{1}{[\bar{\text{L}}]^n} = \lambda \frac{1}{[\bar{\text{L}}]^n}. \quad (3)$$

Концентрацию свободных координационно-активных групп в объеме ионита $[\bar{\text{L}}]$ (моль/кг ионита) рассчитывали исходя из следующих соображений. Каждый катион меди при сорбции ионитом координирует вокруг себя n лигандов (координационно-активных групп анионита). Если известна максимальная сорбционная емкость ионита g_0 и сорбционная емкость g для данной равновесной концентрации меди в растворе, то концентрацию незанятых (свободных) координационно-активных групп ионита можно рассчитать по разности максимальной и равновесной сорбционной емкости, умноженной на координационное число:

$$[\bar{\text{L}}] = ng_0 - ng = n(g_0 - g). \quad (4)$$

Подставляя данное значение $[\bar{\text{L}}]$ в формулу (2), получаем

$$\overline{K}_{\text{уст}} = \lambda \frac{1}{(n(g_0 - g))^n}. \quad (5)$$

Логарифмируя выражение (5), приводим его к виду

$$\lg \lambda = (\lg \overline{K}_{\text{уст}} + n \lg n) + n \lg(g_0 - g). \quad (6)$$

Полученное уравнение в координатах $\lg \lambda = f(\lg(g_0 - g))$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой дает значение координационного числа n , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, есть сумма $(\lg \overline{K}_{\text{уст}} + n \lg n)$, из которой, зная n , определяем $\overline{K}_{\text{уст}}$.

Для определения максимальной сорбционной емкости экспериментальные результаты по сорбции катионов Cu^{2+} в зависимости от равновесной

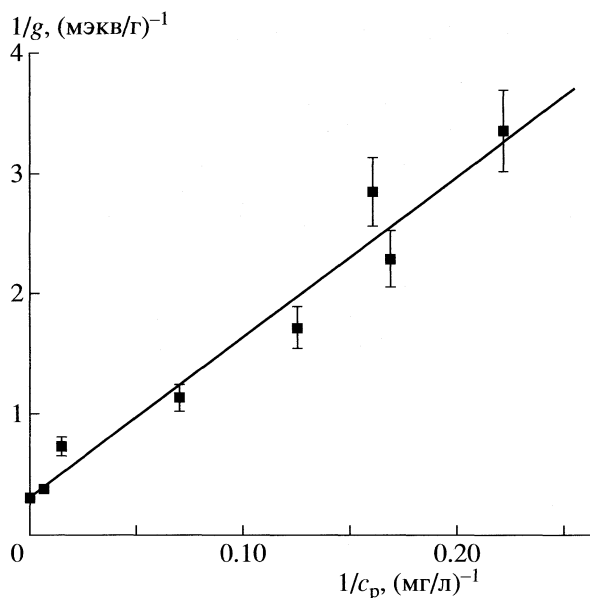


Рис. 1 Сорбция катионов Cu^{2+} анионитом АМ-7 в статических условиях в координатах уравнения Ленгмюра.

концентрации катионов были обработаны в координатах уравнения Ленгмюра [9]

$$g = \alpha c_p / (1 + \beta c_p), \quad (7)$$

где g – сорбционная емкость ионита (мэкв/г ионита); c_p – равновесная концентрация катионов металла в растворе (мг/л); α, β – эмпирические константы.

Если сорбция протекает в соответствии с уравнением (7), то экспериментальные результаты должны представлять прямую в координатах $1/g = f(1/c_p)$:

$$1/g = \alpha/\beta + 1/\alpha c_p. \quad (8)$$

Как следует из экспериментальных данных, представленных на рис. 1, уравнение Ленгмюра с удовлетворительной точностью может быть принято для описания процесса сорбции катионов исследуемого металла.

Рассчитанное из аппроксимации уравнения (8) при $c_p \rightarrow \infty$ значение максимальной сорбционной емкости составило $g_0 = 3.5 \pm 0.3$ мэкв/г. Полученное значение максимальной сорбции удовлетворительно коррелирует с экспериментально полученной величиной – 3.33 ± 0.25 мэкв/г. Сопоставление экспериментального и рассчитанного значения сорбционной емкости показывает возможность применения уравнения Ленгмюра для определения максимальной сорбционной емкости анионита АМ-7 при сорбции катионов Cu^{2+} из водных растворов.

После определения максимальной сорбционной емкости стало возможным обработать экспе-

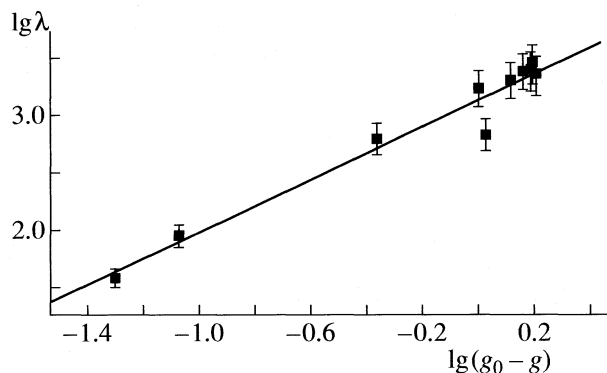


Рис. 2 Зависимость коэффициента распределения от концентрации свободных координационно-активных групп в координатах уравнения (6).

риментальные результаты также в координатах уравнения (6) (рис. 2). Полученная прямая зависимость показывает, что уравнение (6) с удовлетворительной точностью может быть принято для описания сорбции катионов меди анионитом АМ-7.

Рассчитанные параметры линейной зависимости соответственно составили:

$$n = 1.1 \pm 0.1,$$

$$\lg \overline{K_{\text{уст}}} + n \lg n = 3.10 \pm 0.04.$$

Из полученных данных следует, что число координационно-активных групп, координируемых одним катионом меди, можно принять равным 1. Тогда $\lg \overline{K_{\text{уст}}} = 3.10 \pm 0.04$ соответственно $\overline{K_{\text{уст}}} = (1.30 \pm 0.12) \times 10^3$, $K_n = 1/\overline{K_{\text{уст}}} = (7.91 \pm 0.73) \times 10^{-4}$.

Рассмотренный метод отличается от предложенного в [6] более простым проведением эксперимента. Отсутствует необходимость определения концентрации незакомплексованных координационно-активных групп полимера потенциометрическим титрованием. Используя экспериментальные данные, только по статической сорбции можно определить как максимальную сорбционную емкость анионита, так и основные параметры ионитного комплекса – селективность (коэффициент распределения), константу устойчивости, координационное число.

Для подтверждения достоверности полученных результатов характеристики ионитного комплекса меди также определены независимым методом. В [6] описано определение константы равновесия ионитного комплекса методом его разрушения при контакте с более сильным донором электронов, чем лигандные группы анионита. Однако эксперименты по десорбции закомплексованной меди аммиаком не дали воспроизводимых результатов. Это, вероятно, связано с сопо-

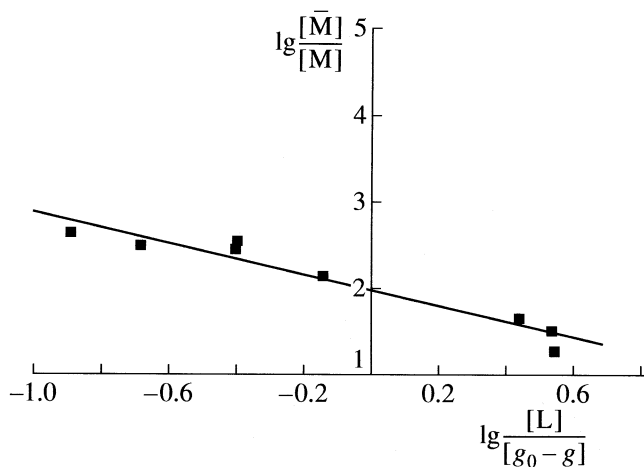


Рис. 3 Сорбция анионитом АМ-7 меди из ее аммиачных комплексов в координатах уравнения (13).

ставимой устойчивостью ионитного и аммиачного комплекса меди. В связи с этим был рассмотрен обратный метод – разрушение растворенного аммиачного комплекса меди при контакте с депротонированным анионитом.

Сорбция ионов переходных металлов из растворов их комплексов происходит вследствие обмена лигандов координационной сферы растворенного комплекса на лигандные группы анионита:



где ML_N – растворенный аммиачный комплекс меди, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $M\bar{L}_nL_{N-n}$ – анионитный комплекс, L , \bar{L} – лиганды растворенного комплекса и анионита соответственно; N , n – координационное число в аммиачном комплексе и в анионите соответственно.

Константа равновесия, описываемого уравнением реакции (III), в концентрационной форме определяется уравнением:

$$\bar{K}_p = \frac{[M\bar{L}_nL_{N-n}][L]^n}{[ML_N][\bar{L}]^n}. \quad (9)$$

Умножив числитель и знаменатель уравнения (9) на $[ML_{N-n}]$, получаем:

$$\bar{K}_p = \frac{[M\bar{L}_nL_{N-n}][ML_{N-n}][L]^n}{[ML_{N-n}][\bar{L}]^n} \frac{[ML_N]}{[ML_N]} = \frac{\bar{K}_{уст}}{K_{устn}}, \quad (10)$$

где $K_{устn}$ – константа устойчивости аммиачного комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ по n -й ступени диссоциации:

$$K_{устn} = K_1 K_2 \dots K_n. \quad (11)$$

В уравнении (9) примем $[M\bar{L}_nL_{N-n}] \equiv [\bar{M}] \equiv g$ – равновесная концентрация катионов меди, закомплексованных в фазе ионита (моль/кг ионита); $[ML_N] \equiv [M]$ – равновесная концентрация аммиачного комплекса меди в растворе (моль/кг р-ра); $[L]$ – концентрация аммиака в растворе, изменение которой при установлении равновесия считаем пренебрежимо малым (моль/кг р-ра); $[\bar{L}]$ – концентрация свободных координационно-активных групп в фазе ионита, рассчитываемая по уравнению (4) (моль/кг ионита); g_0 – рассчитанное ранее значение максимальной обменной емкости анионита (моль/кг ионита). Тогда, логарифмируя уравнение (9), получаем:

$$\lg \bar{K}_p = \lg \frac{[\bar{M}]}{[M]} + \lg \frac{[L]^n}{(n(g_0 - g))^n} \quad (12)$$

или

$$\lg \frac{[\bar{M}]}{[M]} = (\lg \bar{K}_p + n \lg n) - n \lg \frac{[L]}{(g_0 - g)}. \quad (13)$$

Уравнение (13) является уравнением прямой в координатах $\lg \frac{[\bar{M}]}{[M]} = f\left(\lg \frac{[L]}{(g_0 - g)}\right)$, из которой по экспериментальным данным можно рассчитать константу устойчивости $\bar{K}_{уст}$ и состав (n) ионитного комплекса.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 3. Рассчитанные параметры линейной зависимости составили:

$$n = 0.9 \pm 0.1,$$

$$\lg \bar{K}_p + n \lg n = 1.97 \pm 0.06.$$

Принимая $n = 1$, получаем $\bar{K}_p = 93.3 \pm 12.9$, тогда с учетом константы нестойкости аммиачного комплекса по первой ступени $K_{н1}([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 1.07 \times 10^{-2}$ [10] имеем $K_{устn} = 93.5$ и из уравнения (10) получаем:

$$\bar{K}_{уст} = \bar{K}_p K_{устn} = (8.7 \pm 1.2) \times 10^3.$$

Полученные значения константы устойчивости и координационного числа ионитного комплекса ($\bar{K}_{уст} = (8.7 \pm 1.2) \times 10^3$ и $n = 0.9 \pm 0.1$) удовлетворительно согласуются с ранее найденными величинами (соответственно $\bar{K}_{уст} = (1.3 \pm 0.1) \times 10^3$ и $n = 1.1 \pm 0.1$), что подтверждает возможность определения константы устойчивости ионитного комплекса предлагаемым в данной работе методом разрушения комплексных ионов в водных растворах при контакте с анионитом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цыганков А.П., Боглацкий О.Ф., Сенин В.Н.* Технический прогресс – химия – окружающая среда. М.: Химия, 1979. 286 с.
2. *Пилипенко А.Т.* Комплексная переработка минерализованных вод. Киев: Наукова думка, 1984. С. 228.
3. *Цыганков А.П., Лаумянская Г.А., Балацкий О.Ф., Кержаков В.И.* // Хим. пром-ть. 1981. № 1. С. 36.
4. Ионообменный способ очистки сточных вод / Пат. 55-39393 Япония, МКИ⁴ С 02 F 1/42. Имотоо Йо-сио, Окада Суко. Оpubл. 27.08.80.
5. Способы удаления тяжелых металлов из сточных вод / Пат. 55-32796 Япония, МКИ⁴ С 25 F 1/00. Хасимото Ясукино, Накамура Хироси, Яомото Йо-сихиде. Оpubл. 27.08.80.
6. *Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
7. *Челнакова П.Н., Колодяжный В.А.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 1. С. 78.
8. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1971. 375 с.
9. *Даниэльс Р., Олберти Р.* Физическая химия. М.: Мир, 1978. 645 с.
10. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Непряг Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Изд-во АН УССР, 1962. С. 433.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183: 543.544

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ, СТРУКТУРНЫЕ И АДсорбЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА ФТОРИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА
И АДсорбЕНТА НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2008 г. Н. А. Зубарева, Т. М. Рощина, Т. Д. Хохлова, Н. К. Шония

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

E-mail: nina_zubareva@mail.ru

Поступила в редакцию 17.07.2007 г.

С помощью методов ИК-спектроскопии, газовой хроматографии, статической адсорбции паров и красителей из водных растворов исследована химия поверхности, структурные и адсорбционные свойства фторированного углеродного волокна, а также определены количественные характеристики влияния связующего (политетрафторэтилена), использованного при приготовлении гранулированного адсорбента на его основе. Показано, что функциональные свойства адсорбента определяются в основном свойствами исходного фторуглеродного волокна. Установлено, что фторуглероды обладают развитой пористой структурой, высокогидрофобной, химически однородной и неполярной поверхностью по отношению к адсорбции большинства исследованных органических соединений.

Широкий спектр практического применения, прежде всего в производстве высокоэффективных смазочных материалов и энергоёмких химических источников тока, и большие возможности в отношении синтеза и модифицирования стали причиной расширения работ в области химии различных фторированных производных углерода [1–3]. В последние годы наряду с методами ИК-, ЭПР- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования фторуглеродов [1, 3–6] применяются адсорбционно-статические и газохроматографические методы [3, 7–11], которые относятся к наиболее информативным с точки зрения решения задач целенаправленного синтеза и применения новых и усовершенствованных материалов в качестве носителей, покрытий, катализаторов и адсорбентов [12]. Однако, в целом, поверхностно-структурные характеристики фторуглеродных материалов и их адсорбционные свойства остаются малоизученными.

В настоящей работе выполнено исследование химии поверхности, структурных и адсорбционных свойств фторированного углеродного волокна и адсорбента на его основе методами ИК-спектроскопии, газовой хроматографии, статической адсорбции паров и красителей из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фторуглеродные образцы состава $(CF_x)_n$, где $x \approx 1$, получены в НИИ электроугольных изделий. Гранулированный, механически прочный фторуглеродный адсорбент (FCA) приготовлен на основе фторированного углеродного волокна (FCF) с использованием в качестве связующего

политетрафторэтилена (мас. 10%) [13]. В качестве адсорбентов сравнения с наиболее химически однородной, неполярной и гидрофобной поверхностью выбраны графитированные термические сажи (ГТС): марки Sterling FT при исследовании адсорбции красителей из водных растворов и марки Карбопак СНТ при газохроматографическом (ГХ) исследовании с удельной поверхностью 11.5 и 8.5 м²/г соответственно.

Инфракрасные спектры образцов FCF и FCA, спрессованных в таблетки с КВг (отношение масс 1:30) снимали на спектрофотометре UR-20 по методике [14]. Перед прессованием в таблетки образцы прогревали в токе азота в течение 10 ч при 443 К.

Изотермы адсорбции паров бензола, гексана и воды образцами FCF и FCA, а также исходным углеродным волокном при 298 К получали весовым статическим методом (пружинные весы Мак-Бэна–Бакра [14]). Перед измерениями образцы подвергались вакуумной термообработке при 423 К и давлении 10⁻⁵ мм рт. ст. в течение 20 ч. Адсорбцию основного и кислотного красителей – родамина 6G и кислотного оранжевого – из водных растворов на поверхности FCF, FCA и ГТС измеряли при 298 К по методике [15]. Для того чтобы поверхность адсорбентов смачивалась водным раствором, к навескам 20 мг всех трех адсорбентов предварительно добавляли по 50 мл изопропанола, что составило 1% от объема раствора. Концентрацию родамина 6G и кислотного оранжевого определяли по оптической плотности растворов при длинах волн 550 и 480 нм соответственно.

ГХ-исследования образцов выполняли на хроматографах “Хром-5” и “Цвет-100” с пламенно-ионизационными детекторами, гелием или азотом в качестве газа-носителя и стеклянными колонками (длина 0.5–1 м, внутренний диаметр 2–2.5 мм). Перед проведением измерений образцы подвергали термообработке в токе газа-носителя при 453 К в течение 30 ч. Пробы веществ вводили в виде разведенных в 2–30 раз паров в количестве 0.1–0.2 мл. “Мертвое” время определяли по метану [14]. Для проведения ГХ-измерений фторуглеродное волокно FCF размалывали в порошок, прессовали в таблетки, затем дробили и отсеивали фракцию размером 0.25–0.32 мм. Размер частиц гранулированного адсорбента FCA – 0.16–0.25 мм.

В качестве адсорбатов использовали органические соединения разных классов, включая *n*-алканы, ароматические и ненасыщенные углеводороды, спирты и простые эфиры. Для всех исследованных веществ за исключением органических оснований хроматографические пики были симметричны. Удерживаемые объемы (V_a , мл/м²), равные константам Генри адсорбционного равновесия, начальные (область Генри) дифференциальные молярные теплоты адсорбции (q) и индексы удерживания Ковача (I) определяли в соответствии с уравнениями, приведенными в [12, 14], погрешности определения этих величин не превышали 5, 10 и 1% соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектроскопия. В настоящее время ИК-спектры фторуглеродных соединений достаточно хорошо изучены [4, 16–18]. В зависимости от соотношения углерода и фтора в соединениях $(C_xF)_n$ и $(CF)_n$ связь C–F может меняться от ионной и полуионной до ковалентной. В соответствии с этими представлениями, полосы поглощения (п.п.) колебаний C–F в ИК-спектрах относят к связям разного типа. Так, в [17] п.п. 1132 см⁻¹ отнесена к колебаниям полуионной, а 1225 см⁻¹ – ковалентной связи C–F. Кроме этих полос поглощения в спектрах наблюдаются и п.п., обусловленные различными колебаниями групп CF₂ и CF₃ [16–18]. Полосы поглощения в области 1200–1350 см⁻¹ отнесены к валентным симметричным и асимметричным, а 590–670 см⁻¹ – к деформационным колебаниям групп CF₂ [18].

На рис. 1 приведены наиболее характерные спектры образцов фторуглеродного волокна FCF и фторуглеродного адсорбента FCA (кривые 1 и 2 соответственно). Видно, что в спектрах обоих образцов наиболее интенсивна полоса 1210 см⁻¹, которая обусловлена колебаниями связи C–F. Учитывая состав данных образцов и литературные данные, можно эту связь считать ковалентной (углерод в состоянии *sp*³-гибридизации). Полоса поглощения 1325 см⁻¹ колебаний группы CF₂ при-

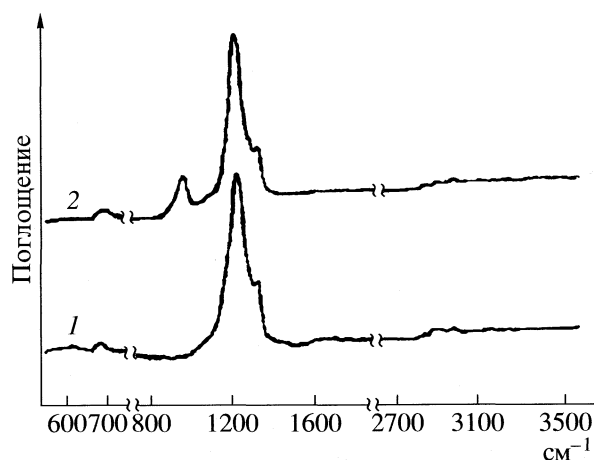


Рис. 1. ИК-спектры фторуглеродного волокна FCF (1) и фторуглеродного адсорбента FCA (2).

существует как в спектре фторуглеродного волокна, так и в спектре фторуглеродного адсорбента. В области деформационных колебаний этой группы (590–670 см⁻¹) также наблюдаются п.п. Однако в спектре FCF интенсивность этих п.п. меньше, чем в спектре FCA.

Отношение оптических плотностей п.п. 1210 и 1325 см⁻¹ для образца FCF составляет 5.26, а для образца FCA – 4.45. Эти величины получены при практически равном разбавлении образцов в процессе приготовления препаратов с KBr, причем, как будет показано ниже, удельная поверхность FCF в ~1.5 раза больше, чем удельная поверхность FCA (табл. 1). Это позволяет предположить, что на поверхности фторуглеродного адсорбента количество CF₂-групп больше, чем на поверхности фторуглеродного волокна. Следует отметить, что в спектре FCA присутствует в виде плеча гораздо менее интенсивная п.п. 1130 см⁻¹, характерная для колебаний полуионной связи C–F. Таким образом, на основании анализа приведенных спектров можно предположить, что поверхность фторуглеродного волокна химически более однородна, чем поверхность фторуглеродного адсорбента.

Важно отметить, что в спектрах обоих образцов отсутствуют п.п. в области валентных колебаний ОН-групп и деформационных колебаний молекул воды. Отсутствуют и п. п. кислородсодержащих (карбонильных, карбоксильных, ангидридных) поверхностных функциональных групп в области 1600–1800 см⁻¹. В спектре FCF присутствуют п.п. 1070, 2862, 2930 и 2965 см⁻¹, интенсивность которых сильно зависит от условий предварительной обработки образца. Наибольшая интенсивность наблюдалась в спектрах образцов, не подвергавшихся термообработке. После прогрева при 373 К в токе азота в течение 10 ч интенсивность этих полос уменьшилась, а после прогрева

Таблица 1. Параметры пористой структуры углеродного волокна, продукта его фторирования FCF и адсорбента FCA

Образец	Адсорбат	\bar{x} , нм	W_0 , см ³ /г	W_Σ , см ³ /г	s_{mi} , м ² /г	$s_{уд}$, м ² /г
Углеродное волокно	N ₂ (адс)	—	—	—	—	1.7
	C ₆ H ₆ (адс)	—	—	0.01	—	—
FCF	N ₂ (адс)	1.2	0.14	—	121	320
	C ₆ H ₆ (адс)	1.3	0.05	0.18	38	242
	C ₆ H ₆ (дес)	1.5	0.10	—	67	263
FCA	N ₂ (адс)	1.1	0.07	—	64	190
	C ₆ H ₆ (адс)	1.5	0.05	0.14	33	157
	C ₆ H ₆ (дес)	1.9	0.10	—	51	195

Обозначения: \bar{x} – полуширина щели, W_0 – объем микропор, W_Σ – общий объем пор, s_{mi} – удельная поверхность микропор, $s_{уд}$ – удельная поверхность. Площадь, занимаемая молекулой адсорбата в плотном монослое, для N₂ равная 0.162 нм² для C₆H₆ – 0.40 нм² [26].

при 443 К они практически исчезли. По-видимому, поверхность фторуглеродного волокна содержит некоторое количество примесных органических соединений, легко удаляемых, например, в процессе подготовки к газохроматографическому или адсорбционному эксперименту. В спектре образца FCA (кривая 2), содержащего в качестве связующего политетрафторэтилен, а возможно, и другие фторопласты, наблюдается п.п. 970 см⁻¹, которая может быть отнесена к деформационным колебаниям связи С–Н в таких соединениях, как, например, (–CH₂–CF₂–)_n [19].

Статическая адсорбция паров. Ранее было показано, что при переходе от углеродного волокна к соответствующему фторированному материалу FCF величина удельной поверхности $s_{уд}$,

определенная из изотерм адсорбции азота, увеличивается почти в ~200 раз [10]. В дальнейшем, при приготовлении адсорбента FCA на основе FCF с 10% политетрафторэтилена (ПТФЭ) в качестве связующего значение $s_{уд}$ существенно уменьшается (табл. 1), однако поверхность остается достаточно развитой, и $s_{уд}$ в ≈100 раз выше, чем для исходного углеродного волокна.

Фторирование углеродного волокна приводит к формированию пористой структуры, для которой, как следует из вида изотерм адсорбции–десорбции бензола с горизонтальной гистерезисной петлей (рис. 2), характерны щелевидные поры [20], что коррелирует с представлениями о кристаллической структуре фторированных углеродных волокон [1].

Тип этих изотерм (в частности, протяженность петли гистерезиса вплоть до самых малых давлений) предполагает наличие как мезо-, так и микропор в структуре фторированного углерода [20]. Для оценки параметров микропористой структуры фторуглеродов из данных по адсорбции азота и бензола было использовано уравнение Дубинина–Радускевича [21] (табл. 1). Размеры микропор фторуглеродных образцов (\bar{x}) позволяют отнести их по классификации Дубинина к супермикропорам [22], которые находятся на границе с размерами мезопор. При этом, как показано в работе [23], возможно и оправданно использование метода БЭТ для расчета удельной поверхности. Результаты расчета $s_{уд}$ фторуглеродов из изотерм адсорбции азота и бензола также приведены в табл. 1.

Сопоставление данных по удельной поверхности фторуглеродов обнаруживает заметно более высокие значения $s_{уд}$, определенные по азоту. Соответствующие изменения наблюдаются и для других параметров пористой структуры адсорбентов (табл. 1). Отмеченная выше особенность изо-

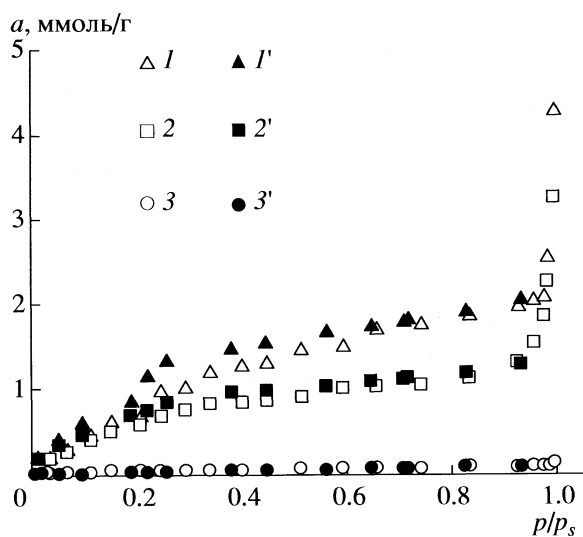


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции бензола на FCF (1, 1'), FCA (2, 2') и исходном углеродном волокне (3, 3') при 298 К; 1–3 – адсорбция, 1'–3' – десорбция.

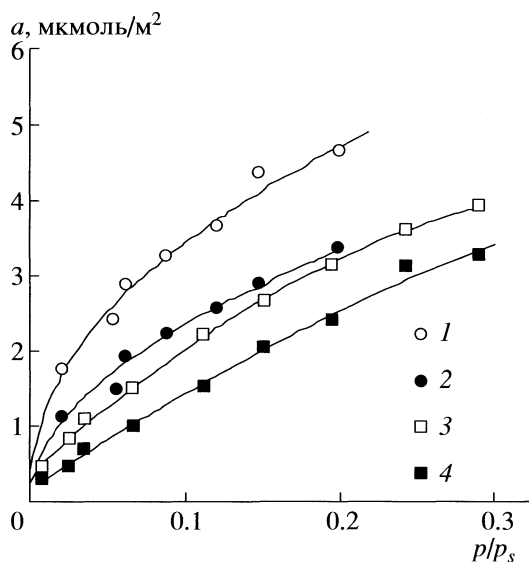


Рис. 3. Начальные участки изотерм адсорбции гексана (1, 2) и бензола (3, 4) на FCA (1, 3) и FCF (2, 4) при 298 К.

терм адсорбции бензола, а именно протяженность петли гистерезиса вплоть до самых малых давлений (явление “набухания” [20]), свидетельствует о наличии в структуре некоторой доли микропор, по-видимому, недоступных для молекул бензола в начальной и средней области заполнения, но доступных для молекул азота – 0.36 и 0.59 нм [24] соответственно). При этом величина $s_{уд}$ по бензолу, полученная из десорбционной ветви изотермы бензола на образце FCA, равна 195 м²/г, что практически совпадает с $s_{уд}$ (по азоту), т.е. в десорбционный процесс может быть вовлечена большая поверхность, чем при адсорбции в начальной области. Параметры пористой структуры образцов фторуглерода, такие как удельная поверхность, объем и полуширина щели микропор, рассчитанные по десорбционным ветвям, несколько выше, чем рассчитанные по адсорбционной ветви, что, по-видимому, связано с деформацией структуры в результате “набухания”.

Приготовление адсорбента FCA на основе FCF сопровождается уменьшением удельной поверхности микропор, а также объема микропор по азоту и увеличением полуширины щели микропор, рассчитанных по бензолу. Вероятно, связующее (ПТФЭ) в первую очередь заполняет микропоры меньших размеров.

Следует отметить, что изменения структуры наблюдаются в первую очередь как следствие адсорбции в области высоких давлений в результате накопления больших количеств адсорбата на поверхности [20]. В ГХ-эксперименте процессы адсорбции протекают при близких к нулевым запол-

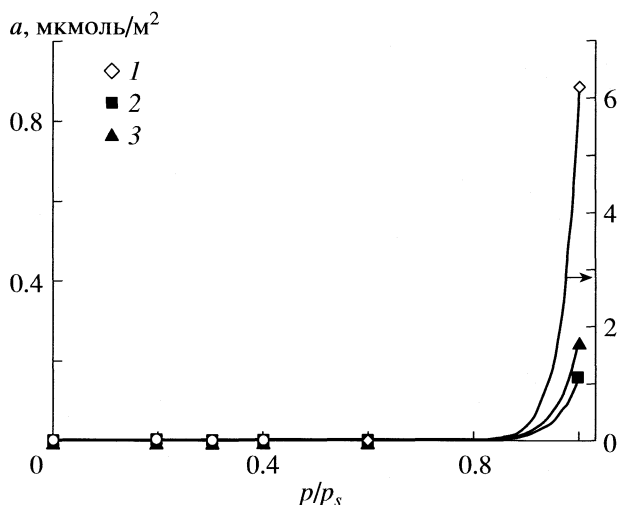


Рис. 4. Изотермы адсорбции воды на углеродном волокне CF (1) и на фторуглеродных образцах FCF (2) и FCA (3) при 298 К.

нениям поверхности, поэтому можно исключить влияние “набухания”. В то же время некоторое количество очень малых микропор, о наличии которых свидетельствует протяженный до $p/p_s \rightarrow 0$ гистерезис, может оказывать влияние на термодинамические характеристики адсорбции при малых заполнениях поверхности, а также на адсорбционную активность фторуглеродов по отношению к молекулам сравнительно больших размеров, в частности, к органическим красителям.

Сравнение адсорбции бензола и гексана, молекул обладающих близкими энергиями дисперсионного взаимодействия при адсорбции, позволяет оценить степень полярности той или иной поверхности [25]. На рис. 3 представлены начальные области изотерм адсорбции бензола и гексана образцами FCF и FCA. Как и на ГТС [26], величины адсорбции гексана превышают адсорбцию бензола, что является довольно убедительным свидетельством неполярности поверхности фторуглеродов по отношению к ароматическим углеводородам, π -электронная система которых способна к достаточно сильным взаимодействиям электростатического характера с активными полярными центрами поверхности адсорбентов. Следует отметить, что адсорбция этих углеводородов при расчете на 1 м² ($s_{уд}$ определена по N₂) на FCA выше, чем на FCF.

Известное свойство фторированных поверхностей – высокая степень гидрофобности [1, 3, 5] – характерно и для исследованных образцов фторированных углеродов. Это следует из изотерм адсорбции воды на FCF и FCA (рис. 4). Адсорбция практически отсутствует на поверхности этих образцов до $p/p_s = 0.6$. При $p/p_s = 1$ отмечается незначительный рост величин адсорбции воды до

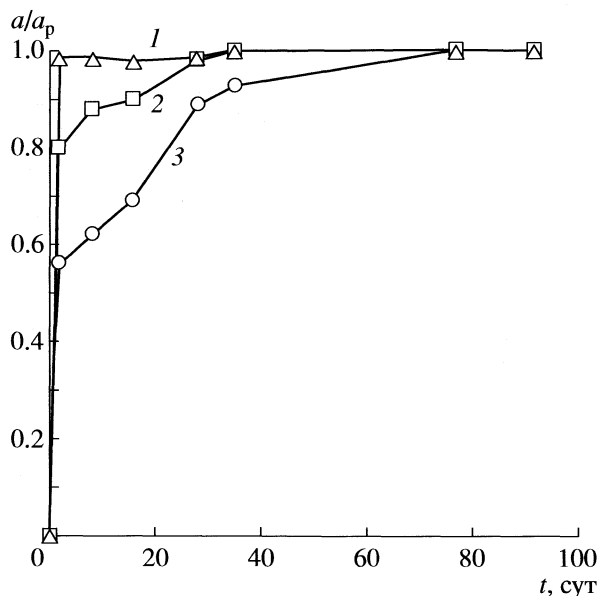


Рис. 5. Кинетика адсорбции кислотного оранжевого из 1%-ного раствора изопропанола в воде на ГТС (1), фторуглеродном волокне (2), фторуглеродном адсорбенте (3). Начальная концентрация красителя 60 мкмоль/л; a/a_p – отношение текущей адсорбции к равновесной (измеренной после 92 суток).

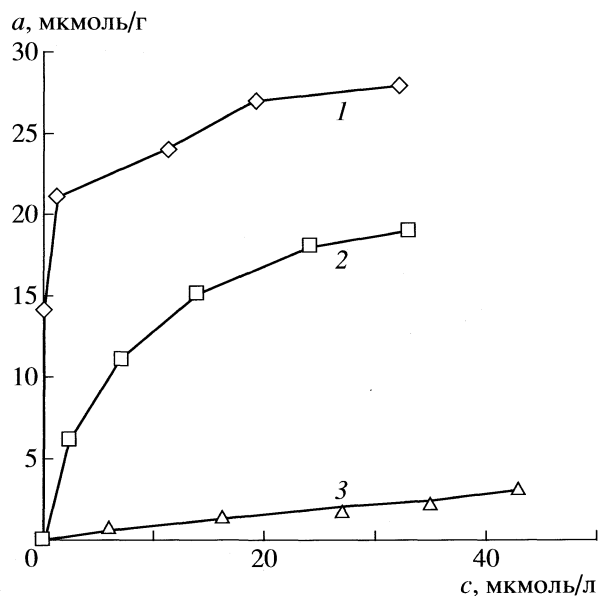


Рис. 6. Изотермы адсорбции кислотного оранжевого из 1%-ного раствора изопропанола в воде на ГТС (1), фторуглеродном волокне (2) и фторуглеродном адсорбенте (3).

0.16 мкмоль/м² на FCF и 0.25 мкмоль/м² на FCA. Добавление связующего несколько уменьшает гидрофобность фторуглеродного волокна, однако значения адсорбции воды остаются в десятки раз меньше емкости условного монослоя воды на углеродных поверхностях (15 мкмоль/м² [27]) и значительно ниже величины адсорбции воды при $p/p_s = 1$ на исходном углеродном материале (6 мкмоль/м²).

Таким образом, из данных статической адсорбции следует, что как фторированное углеродное волокно FCF, так и полученный на его основе адсорбент FCA характеризуются неполярной, высокогидрофобной и химически однородной поверхностью – свойства редкие и необходимые для решения многих задач адсорбционной и хроматографической практики.

Адсорбция красителей из водных растворов. Неполярные углеродные материалы (графиты, сажи, углеродные волокна, фуллерены) известны высокой активностью в отношении адсорбции органических веществ из водных растворов [28–30]. Однако сведения об адсорбции органических красителей на фторированных углеродах в литературе отсутствуют.

Кинетика адсорбции кислотного оранжевого из водных растворов на FCF, FCA и ГТС приведена на рис. 5. Представлено отношение текущей адсорбции к равновесной (измеренной после 92 суток периодического встряхивания) в зависимости от времени. Видно, что время установления адсорбционного равновесия на ГТС (~2 суток) го-

раздо меньше, чем на фторуглеродных волокне и адсорбенте (~60 и 30 суток соответственно). Причиной длительности установления равновесия на фторуглеродных материалах могут быть диффузионные затруднения в довольно узких порах этих адсорбентов.

Изотермы адсорбции кислотного оранжевого, измеренные после установления равновесия в течение 92 суток, приведены на рис. 6. Адсорбция этого красителя на ГТС существенно больше, чем на фторуглеродных материалах. При этом удельная поверхность ГТС, определенная по адсорбции азота, в 28 и 17 раз меньше, чем FCF и FCA соответственно. Так как поверхность неполярной ГТС полностью доступна для адсорбции красителей, то можно оценить площадку кислотного оранжевого в предельном монослое ω_m . Исходя из удельной поверхности ГТС, измеренной по адсорбции азота, получаем для кислотного оранжевого $\omega_m = 0.56$ нм². Используя эту величину ω_m , можно примерно оценить эффективные удельные поверхности фторуглеродных материалов, доступные для адсорбции кислотного оранжевого (s_{KO}).

Выяснилось, что значения s_{KO} для FCF и FCA составляют 9 и 2 м²/г, т.е. соответственно в 35 и 95 раз меньше измеренных по адсорбции азота. Это свидетельствует о низкой адсорбционной активности фторуглеродных материалов в отношении красителя и, вероятно, о недоступности большей части поверхности фторуглеродных материалов для анионов данного красителя.

Форма изотермы адсорбции родамина 6G на ГТС примерно такая же, как и кислотного оранжевого, – это кривая с насыщением, т.е. выпуклая относительно оси абсцисс (рис. 7). В отличие от ГТС на FCF формы изотерм адсорбции кислотного оранжевого и родамина 6G значительно различаются: с увеличением концентрации изотерма основного красителя становится вогнутой (рис. 7). Причина такой формы изотермы адсорбции родамина 6G на FCF, возможно, заключается в набухании фторуглеродного волокна с ростом концентрации красителя в растворе и вследствие этого в некотором увеличении доступности его внутренней поверхности для адсорбции.

При насыщении адсорбция родамина 6G на ГТС меньше, чем кислотного оранжевого. На фторуглеродном волокне FCF, напротив, наблюдается заметный рост адсорбции родамина 6G по сравнению с кислотным оранжевым. Это может быть связано с большей молярной массой родамина 6G и соответственно с большей энергией гидрофобных взаимодействий. Кроме того, возможно, на поверхности волокна есть остаточные адсорбционные центры, сродство которых к органическим катионам выше, чем к анионам.

При сравнении адсорбции двух красителей на фторуглеродном адсорбенте FCA можно заметить те же тенденции, что и для FCF. Родамин 6G адсорбируется больше, чем кислотный оранжевый, формы изотерм адсорбции этих красителей почти такие же, как на FCF. Таким образом, адсорбционные свойства этого композиционного материала в отношении красителей определяются в основном свойствами взятого для его приготовления фторуглеродного волокна.

Газовая хроматография. При исследовании свойств поверхности фторуглеродов методом ГХ в работе использован традиционный прием: сопоставление величин адсорбции *n*-алканов и молекул с близкой молярной массой, поляризуемостью и геометрией, но способных к специфиче-

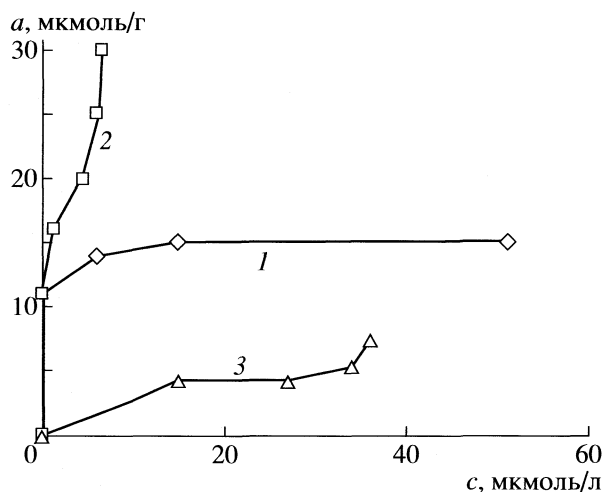


Рис. 7. Изотермы адсорбции родамина 6G из 1%-ного раствора изопропанола в воде на ГТС (1), фторуглеродном волокне (2) и фторуглеродном адсорбенте (3).

ским взаимодействиям [12, 25]. Соответствующие результаты приведены в табл. 2 и 3.

Как и в случае адсорбции в статических условиях на фторволокне, бензол в интервале температур от 373 до 423 К адсорбируется слабее гексана. Однако на FCA величины удерживаемых объемов V_a при 403 К для этих молекул практически одинаковы. В то же время теплота адсорбции бензола на адсорбенте меньше, чем гексана (табл. 2), что позволяет объяснить снижение адсорбции бензола по сравнению с гексаном при переходе к 298 К. Действительно, на FCA уже при 373 К гексан удерживается в 1.11 раз сильнее бензола. Другой член ряда производных бензола – этилбензол – адсорбируется слабее соответствующей молекулы сравнения (октана) на обоих образцах фторуглеродов (табл. 3).

На примере гексана, гексена-1 и гексина-1 рассмотрено, как влияет появление в молекуле двойной и тройной связи на величины V_a на FCF (рис. 8).

Таблица 2. Удерживаемые объемы (V_a , мл/м²) при 403 К и теплоты адсорбции (q , кДж/моль)

Адсорбат	FCF		FCA		ГТС	
	V_a	q	V_a	q	V_a	q
Пентан	0.07	36	0.12	41	0.35	34
Гексан	0.17	43	0.36	49	1.20	38
Бензол	0.15	41	0.36	46	0.85	38
Гексен-1	0.13	41	0.29	47	0.95	35
Гексин-1	0.11	41	–	–	0.71	35
Диэтиловый эфир	0.04	35	0.09	41	0.22	33
Бутанол-1	0.08	38	0.17	46	0.30	35
Пентанол-1	0.22	45	0.49	51	1.05	40 [32]

Таблица 3. Индексы удерживания (I) и их разности ΔI при 423 К

Адсорбат	FCF	FCA	ГТС
Бензол	593	605	568
Толуол	718	735	702
Этилбензол	782	781	762
Гексен-1	579	579	580
Диэтиловый эфир	464	473	456
Дипропиловый эфир	645	649	642
Бутанол-1	519	521	487
Пентанол-1	623	620	587
Фенол	758	762	714
Анилин	792	828	740
Пиридин	677	722	585
ΔI (анилин – фенол)	34	66	26
ΔI (пиридин – бутанол-1)	158	201	98

Полученные данные свидетельствуют о том, что уменьшение числа атомов водорода, а следовательно, и уменьшение полярности молекулы оказывают здесь преобладающее влияние, хотя переход от sp^3 - к sp^2 - и sp -гибридизации может приводить к небольшому усилению взаимодействий с неполярной поверхностью [31]. В связи с этим величины адсорбции падают при переходе от гексана к гексену-1 и далее к гексину-1. Таким образом, поверхность фторуглеродов малочувствительна к наличию π -связей в молекулах.

С целью обнаружения остаточных гидрофильных центров на поверхности FCF и FCA в качестве

тестовых соединений использовали простые эфиры и n -спирты, молекулы которых способны к образованию прочных водородных связей. Показано, что, независимо от образца, наличие свободной электронной пары на атоме кислорода эфиров не влияет на величины адсорбции и эти соединения адсорбируются заметно слабее соответствующих алканов, например, дипропиловый эфир слабее гептана (табл. 3). Подобные закономерности в адсорбции простых эфиров, ароматических и ненасыщенных углеводородов наблюдаются и на неполярной поверхности ГТС (табл. 2, 3). Следовательно, можно сделать вывод о преобладании вклада дисперсионных взаимодействий при адсорбции этих соединений на фторуглеродных поверхностях.

На фторуглеродах и ГТС теплоты адсорбции спиртов немного выше (на 1–5 кДж/моль), чем n -алканов с близкой молярной массой. Однако в отличие от ГТС, на FCF и FCA спирты удерживаются несколько сильнее, чем соответствующие n -алканы, что не позволяет исключить возможность существования на поверхности фторуглеродов остаточных гидрофильных центров. Тем не менее, различия в V_a не достигают 20–35%, а индексов – 19–23 ед., что заметно ниже, чем на известных гидрофобных поверхностях, включая политетрафторэтилен (для бутанола-1 при 403 К значение $I = 637$ ед. [10]) и, тем более, сополимеры стирола с дивинилбензолом (697 ед. для бутанола-1 при 423 К I на Хромсорбе 101 [11]). Учитывая крайне низкую адсорбцию воды на образцах (рис. 4), можно принять, что на поверхности фторуглеродов отсутствуют гидрофильные центры или, точнее, их роль в адсорбционном процессе чрезвычайно мала. Это предположение подтверждают ИК-спектроскопические исследования: в спектрах образцов не обнаружены п.п. кислородсодержащих групп.

Удерживаемые объемы V_a , равные константам Генри, для всех соединений, способны как только к дисперсионным, так и только к специфическим взаимодействиям, на ГТС выше, чем на фторуглеродах (табл. 2). Подобное соотношение между свойствами фторуглеродов и их предшественников отмечено в других работах, обычно его связывают с более низким адсорбционным потенциалом поверхности фторуглеродов по сравнению с углеродными материалами [3, 8]. При этом теплоты адсорбции на фторуглеродах заметно выше, чем на ГТС (табл. 2). Это можно объяснить, учитывая данные о возможности существования в структуре фторированных образцов пор, размеры которых соизмеримы с эффективными размерами исследованных молекул, что, как известно, приводит к росту адсорбционного потенциала.

Сравнение величин удерживаемых объемов ряда соединений показывает, что на FCA значе-

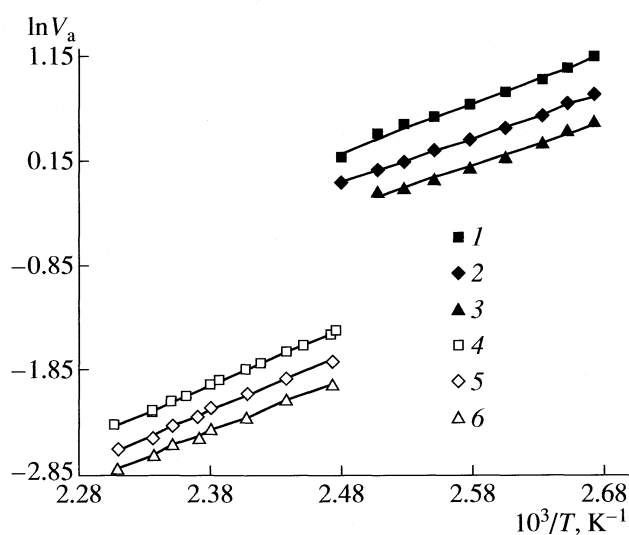


Рис. 8. Зависимости $\ln V_a$ от обратной температуры на ГТС (1–3) и фторуглеродном волокне FCF (4–6); 1, 4 – гексан, 2, 5 – гексен-1, 3, 6 – гексин-1.

ния V_a для всех адсорбатов выше в 1.5 – 2.5 раза, чем на фторуглеродном волокне. Независимо от природы тестового соединения, будь то алкан, бензол или спирт, различия в изменениях теплот составили 5–8 кДж/моль (табл. 2), что позволяет сделать вывод о более высокой поверхностной энергии образца, содержащего связующую добавку. Это коррелирует с результатами, полученными при изучении адсорбции паров углеводородов статическим методом (рис. 3).

Что касается индексов удерживания, то для гексена-1, фенола и спиртов их значения на FCF и FCA очень близки (табл. 3). Для ароматических углеводородов и простых эфиров наблюдаются незначительные различия в величинах I (не превышающие 20 ед.). Следовательно, добавление связующего не оказывает существенного влияния на селективность адсорбента, хотя, как известно [10], ПТФЭ представляет собой много более полярную фазу, чем FCA. Полученные результаты, по нашему мнению, свидетельствуют о том, что основная часть адсорбирующей поверхности фторуглерода FCA свободна от полимера. По-видимому, ПТФЭ, заполняя микропоры, в основном располагается внутри гранул адсорбента, в местах, недоступных для адсорбции изученных молекул, что объясняет малозаметное изменение химии поверхности образца. В то же время вполне вероятно, что увеличение теплот адсорбции и удерживаемых объемов при добавлении связующего обусловлено дополнительными латеральными взаимодействиями адсорбированных молекул с тем небольшим количеством молекул полимера, которые расположены на доступной части поверхности образца. Подобное объяснение роста величин адсорбции при модифицировании ГТС скваланом в количествах, меньших емкости монослоя, приведено в работе [33].

Изучение адсорбции молекул, которые относятся к органическим основаниям (анилин, пиридин), показало, что в этом случае хроматографические пики на фторуглеродах имеют хвосты, а параметры удерживания заметно превышают значения, полученные на ГТС. Это хорошо видно на примере сопоставления значений I анилина и, в еще большей степени, более сильного основания пиридина на FCA и ГТС (табл. 3). Кроме того, на фторсодержащих образцах наблюдается достаточно большой рост параметров удерживания основания (анилина) относительно кислоты (фенола) с близкой молярной массой по сравнению с ГТС. Можно предположить, что причина таких различий заключается в присутствии на поверхности фторуглеродов небольшого числа активных электроноакцепторных центров, например, примесей металлов типа алюминия. Сопоставление параметров удерживания пиридина с основными свойствами и протонодонора бутанола-1 с близкой молярной массой и температурой кипения

подтверждает это предположение, поскольку разность ΔI между ГТС и FCA составляет ~100 ед. (табл. 3). Следует также отметить, что рост полярности при переходе от фторволокна к адсорбенту на его основе в отношении некоторых органических соединений может быть обусловлен изменением состава поверхности, т.е. увеличением числа групп CF_2 и появлением групп CH_2 на поверхности гранулированного адсорбента.

В целом, при всех отмеченных исключениях, по наиболее распространенным в ГХ характеристикам, индексам Ковача, свойства фторуглеродов близки к свойствам ГТС и заметно отличаются от других гидрофобных адсорбентов, в частности, ПТФЭ или сополимеров стирола с дивинилбензолом. Это позволяет отнести фторуглероды к редкой разновидности адсорбентов – I типа по классификации Киселева [25].

Таким образом, комплексное исследование фторуглеродного волокна и адсорбента на его основе с помощью разных физико-химических методов показало, что их адсорбционные и хроматографические свойства близки. Гидрофобность, химическая однородность и неполярность поверхности по отношению к адсорбции большинства исследованных органических соединений свидетельствуют о целесообразности применения фторуглеродных материалов в аналитической практике.

Авторы благодарят А.Е. Колдышева за предоставление образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект пресс, 1997. С. 250–419.
2. Новое в технологии соединений фтора / Под ред. Н.М. Исикава. М.: Мир, 1984. 592 с.
3. Touhara H., Okino F. // Carbon. 2000. V. 38. № 2. P. 241.
4. Sato Y., Shiraishi S., Mazej Z., Hagiwara R., Ito Y. // Ibid. 2003. V. 41. № 10. P. 1971.
5. Nanse G., Papirer E., Fioux P. et al. // Ibid. 1997. V. 35. № 2. P. 175.
6. Panich M., Shames A.I., Nakajima T. // J. Phys. Chem. Solids. 2001. V. 62. № 5. P. 959.
7. Li G., Kaneko K., Ozeki S. et al. // Langmuir. 1995. V. 11. P. 716.
8. Touhara H., Inahara J., Mizuno T. et al. // J. Fluorine Chem. 2002. V. 114. № 2. P. 181.
9. Кузнецов Б.В., Морева А.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1879.
10. Roshchina T.M., Shonia N.K., Glazkova S.V. // Adsorption Sci. Tech. 2005. V 23. № 7. P. 585.
11. Роуцина Т.М., Глазкова С.В., Зубарева Н.А., Хрычева А.Д. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 2. С. 916.

12. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
13. Полякова Н.В., Колдышев А.Е., Пименова Л.М. и др. // Гранулированный адсорбент на основе фторуглерода. Патент РФ RU № 2038594. Изд. 27.06.1995. Бюл. № 18.
14. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. 447 с.
15. Хохлова Т.Д., Ермакова Т.Д., Никитин Ю.С. и др. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 2017.
16. Исикава Н., Кобояси Е. Фтор. Химия и применение, М.: Мир, 1982. 276 с.
17. Nakajima T., Koh M., Gupta V. // *Electrochimica Acta*. 2000. V. 45. P. 1655.
18. Senyavin V.M., Kochikov I.V., Kuramshina G.M. // *J.Molec.Struct.* 1997. № 410–411. P. 463.
19. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М.: Мир, 1992. 300 с.
20. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 312 с.
21. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. 128 с.
22. Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 487.
23. Байкова Т.В., Губкина М.Л., Ларин А.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 9. С. 1544.
24. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
25. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. С. 256.
26. Isirikyan A.A., Kiselev A.V. // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 601.
27. Carrott P. J. M. // *Carbon*. 1992. V. 30. № 2. P. 201.
28. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др. // Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
29. Давыдов В.Я., Хохлова Т.Д. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74, № 7. С. 1292.
30. Власенко Е.В., Годунов И.А., Ланин С.Н. и др. // Вестн МГУ. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46. № 4. С. 231.
31. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
32. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Makogon A.M. et al. // *Chromatographia*. 1975. V. 8. № 8. P. 399.
33. Bruner F., Crescentini G., Mangani F. // *Pure Appl. Chem.* 1989. V. 61. № 11. P. 1997.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ОСОБЕННОСТИ РАВНОВЕСНОЙ АДСОРБЦИИ АРГОНА НА ОДНОРОДНЫХ И НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

© 2008 г. Е. А. Устинов

*Российская академия наук, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Научно-производственная компания “Провита”, Санкт-Петербург*

E-mail: eustinov@mail.wplus.net

Поступила в редакцию 06.08.2007 г.

Рассмотрены сравнительные закономерности равновесной адсорбции аргона при 77 и 87.3 К на поверхности графитированной термической сажи (ГТС) и неоднородных поверхностях неграфитированной сажи и кремнезема. Показано, что вблизи однородной поверхности ГТС аргон приобретает свойства особой фазы, имеющей слоистую структуру, и претерпевает двумерные фазовые переходы с образованием кристаллоподобных слоев даже при температуре, превышающей тройную точку. Однако отмечено, что уже на расстоянии от поверхности в три-четыре молекулярных диаметра адсорбированный аргон ведет себя как объемная фаза в слабом внешнем поле. Установлено, что дефектная поверхность неграфитированной сажи и аморфная структура поверхности кремнезема разрушают дальний порядок в адсорбированном аргоне и снижают температуру его затвердевания. Сделан вывод, что по этой причине аргон, адсорбированный при температуре 77 К, т.е. ниже тройной точки, проявляет свойства переохлажденной жидкости. Показана применимость теории функционала плотности для описания изотерм и теплоты адсорбции аргона на неоднородных поверхностях.

Точное описание изотерм адсорбции паров и газов на поверхностях твердых тел в рамках какой-либо модели является важным условием последующего использования этой модели для анализа структуры различных пористых материалов. Между тем, до настоящего времени нет ни одной модели, включая и молекулярные подходы, которая действительно точно воспроизводит экспериментальные изотермы адсорбции паров на поверхностях непористых тел в диапазоне пять–шесть порядков и при этом правильно предсказывает теплоту адсорбции, свойства объемной фазы (давление насыщенного пара, плотность жидкости на линии равновесия пар – жидкость, теплоту испарения) и поверхностное натяжение. Особенно трудно одновременно удовлетворить все эти требования при изучении наиболее “простых” систем, таких как аргон или азот – графитированная сажа. В данном случае расхождения между теорией и экспериментальными данными, как правило, просто не на что списывать, кроме как на дефектность самой теории.

В этом контексте можно, например, упомянуть теорию Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ) [1], которая, как известно, способна адекватно описать лишь отрезок изотермы в диапазоне относительных давлений примерно от 0.1 до 0.3 (вместо пяти–шести порядков!). Не лучше обстоит дело и с теорией Дубинина–Радужкевича–Каганера (ДРК) [2]. Эта теория не описывает ни область изотермы Генри при малых заполнениях, ни область полимолекулярной адсорбции и огра-

ничивается лишь воспроизведением плато, соответствующего завершению адсорбции в монослое.

В последнее время получили развитие молекулярные подходы, основанные либо на прямом численном эксперименте [3–8], либо на нелокальной теории функционала плотности (НЛТФП) [9–14]. Несмотря на значительно лучшее описание изотерм адсорбции по сравнению с континуальными и эмпирическими подходами, молекулярные подходы не позволяют достигнуть приемлемой точности и приводят к средней ошибке, превышающей 30 %. В одной из первых работ, посвященной применению НЛТФП для описания адсорбции аргона и азота на графитированной саже, авторы [11] назвали это крайне разочаровывающим.

Основная проблема связана с тем, что численные методы и НЛТФП предсказывают резкое возрастание величины сорбции задолго до завершения молекулярного слоя, тогда как на экспериментальных изотермах этого не обнаруживается. В настоящее время это расхождение приписывается поляризации адсорбируемых молекул распределенными на поверхности графитированной сажи квадрупольями [15, 16]. Квадрупольи создают электростатическое поле, напряженность которого быстро убывает с расстоянием до поверхности и поэтому оказывает наибольшее действие на молекулы первого молекулярного слоя. Адсорбируемые молекулы поляризуются, и, поскольку наведенные диполи параллельны и ориентирова-

ны по нормали к поверхности, между молекулами молекулярного слоя, формирующегося вблизи минимума адсорбционного потенциала, возникают силы отталкивания. Это приводит к уменьшению потенциала межмолекулярного взаимодействия по абсолютной величине и, следовательно, к уменьшению величины сорбции. Однако и данной поправки оказывается недостаточно. Расчет приводит к заниженной величине сорбции в монослое, примерно на 12 %. Более высокое экспериментальное значение плотности аргона и азота в монослое указывает на возможное изменение фазового состояния при достаточно высоком давлении в объемной фазе. Можно было бы увеличить удельную поверхность графитированной сажи, которая определяется методом БЭТ, и тем самым снизить величину сорбции в монослое, но тогда значительные расхождения появятся в области полимолекулярной адсорбции. Все это указывает на то, что даже простейшая система аргон – графитированная сажа требует дальнейших усилий для улучшения описания этой и подобных ей систем.

Адсорбция простых газов на поверхности аморфных тел объективно представляет собой еще более сложную задачу, но здесь появляется привлекательная для исследователей возможность введения каких-либо дополнительных настраиваемых параметров или функций, например функции распределения поверхностных активных центров по потенциалам взаимодействия с адсорбируемым газом. Такой “экстенсивный” путь развития теоретических представлений об адсорбции неизбежен, но, позволяя достигнуть высокой точности описания экспериментальных данных, часто снижает надежность получаемой информации о механизме процесса.

В настоящей статье сделана попытка рассмотреть адсорбцию аргона на неграфитированной саже и кремнеземе на основе недавно разработанного обобщения модели Таразоны НЛТФП [9, 10] на случай аморфных твердых тел [17–19]. Недавно опубликован еще один подход к адсорбции газов на поверхностях аморфных тел [20], основанный на теории функционала плотности Розенфельда [21], которая была специально разработана для описания поведения смесей газов или паров. В качестве такой смеси авторы [20] рассматривали систему твердое аморфное тело – адсорбируемый газ. В отличие от обычной смеси, атомы твердого тела полагались неподвижными, но это не меняло основные принципы, положенные в основу подхода Розенфельда.

Одна из популярных версий теории Розенфельда, модель НЛТФП Кирлика [22] и Розенберга [18], была нами проанализирована применительно к адсорбции аргона на неграфитированной саже и кремнеземе, но предсказываемая этой теорией теплота сорбции оказалась сильно завы-

шенной в области малых заполнений. Детальное рассмотрение этой модели будет приведено в одной из последующих публикаций, а в настоящем сообщении анализ адсорбции аргона основан на обобщенной теории Таразоны. Аргон выбран по той причине, что, в отличие от азота, изотермы его адсорбции часто измеряются при двух температурах, соответствующих температуре кипения азота (77.35 К) и аргона (87.29 К). Это позволяет проанализировать зависимость изостерической теплоты адсорбции от заполнения, что обеспечивает дополнительную информацию об исследуемой системе и более жесткую проверку используемой теории. Основное внимание уделено адсорбции аргона на неоднородной поверхности неграфитированной сажи и кремнезема. Адсорбция аргона на ГТС приводится лишь для сравнения без теоретического анализа методом НЛТФП.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Модель

Теория функционала плотности и ее нелокальная версия исчерпывающе описана в литературе, поэтому, чтобы избежать повторений, ограничимся лишь упоминанием ключевых моментов, лежащих в ее основе. Как и некоторые континуальные теории, такие, как, например, популярная теория Брукхоффа и де Бура, теория функционала плотности основана на фундаментальном принципе минимума термодинамического функционала. Для открытой системы таким функционалом является большой термодинамический потенциал Ω . Условие минимума Ω при заданных значениях химического потенциала μ и температуры T соответствует вполне определенному профилю плотности газа или пара, находящегося, в общем случае, во внешнем потенциальном поле, например, создаваемом поверхностью твердого тела.

Энергия Гельмгольца F , входящая в большой термодинамический потенциал, рассматривается как сумма трех составляющих. Это идеально-газовый компонент F_{id} , избыточная энергия Гельмгольца F_{ex} и потенциал межмолекулярного взаимодействия U . Последние две составляющие соотносятся с потенциалом отталкивания и притяжения. Наиболее сложная часть НЛТФП связана с избыточной энергией Гельмгольца. В теории Таразоны удельная величина f_{ex} задана в форме уравнения Карнахана–Старлинга [23] для газа из твердых сфер, при этом f_{ex} является функцией не локальной ρ , а сглаженной плотности $\bar{\rho}$. Сглаженная плотность – это средневзвешенное в окрестности выбранной точки. Формула, выведенная Таразоной [9], воспроизводит прямую корреляционную функцию для газа из твердых сфер и обеспечивает очевидное равенство $\bar{\rho} = \rho$

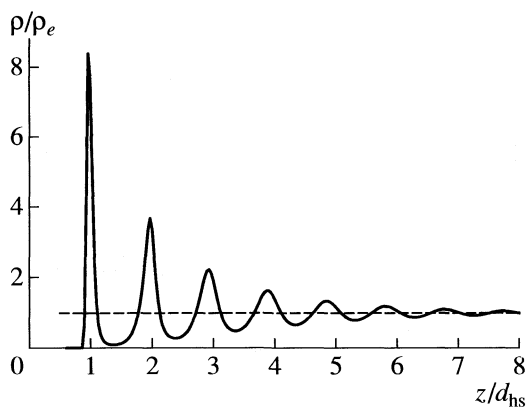


Рис. 1. Распределение плотности Ar вблизи поверхности графитированной сажи при 87.29 К, рассчитанное для $p/p_0 = 1$ по НЛТФП.

для однородного газа. Потенциал притяжения между выбранной молекулой и ее окружением определяется в рамках приближения среднего поля. Это допущение многократно подтверждено сопоставлением с прямыми численными расчетами и оправдано тем, что потенциал притяжения убывает с расстоянием значительно медленнее, чем короткодействующий потенциал отталкивания. Потенциал парного взаимодействия задан в форме уравнения Вика-Чэндлера-Андерсена (ВЧА) [24], выведенного из потенциала Леннарда-Джонса.

Применение НЛТФТ к адсорбции на гладкой поверхности

Примером гладкой энергетически однородной поверхности является поверхность графитированной сажи. Внешний потенциал, создаваемый поверхностью сажи, обычно задается в форме уравнения Стила [25] или, что более точно, в виде суперпозиции отдельных составляющих потенциала, связанных с параллельными слоями графита – графенами, расстояние между которыми $\Delta = 0.335$ нм. Распределение плотности газа или пара, отвечающее минимуму Ω при заданных значениях μ и T , необходимо искать из условия равенства нулю функциональной производной от Ω по плотности. Задача решается методом последовательных приближений. После того, как распределение плотности найдено, величину сорбции можно вычислить интегрированием этой плотности по объему адсорбционной фазы, что дает расчетную точку изотермы адсорбции.

Представление о структуре адсорбционной фазы дает рис. 1, на котором приведено расчетное распределение плотности аргона вблизи поверхности графитированной сажи при давлении насыщенного пара и температуре 87.29 К.

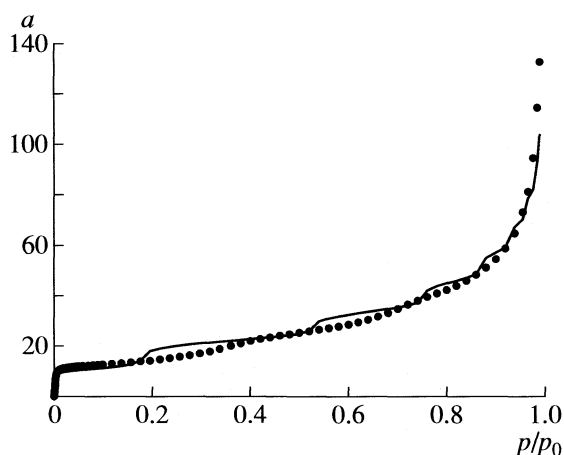


Рис. 2. Изотерма адсорбции аргона на графитированной саже Carborack-F [26] при температуре 87.29 К. Точки – эксперимент, линия – расчет по НЛТФП.

По оси абсцисс отложено расстояние в относительных единицах z/d_{hs} , где z – расстояние до поверхности и d_{hs} – эквивалентный диаметр твердых сфер, равный 0.338 нм. По оси ординат отложена плотность аргона ρ , отнесенная к плотности объемной фазы ρ_l .

Из рис. 1 видно, что вблизи поверхности адсорбционная фаза имеет выраженную слоистую структуру. Причина этого заключается в том, что первый молекулярный слой формируется на расстоянии, где адсорбционный потенциал минимален. В свою очередь, этот молекулярный слой является источником вторичного потенциального поля с минимумом потенциала, находящимся на расстоянии одного молекулярного диаметра. Поэтому второй молекулярный слой формируется на расстоянии, близком к d_{hs} от первого слоя, и т.д. По мере удаления от поверхности амплитуда изменения плотности адсорбированного аргона убывает, и в пределе плотность становится равной плотности жидкого аргона ρ_l (пунктирная линия).

На рис. 2 приведено сопоставление расчетной изотермы адсорбции аргона с экспериментальными данными для системы Ar – графитированная сажа Carborack F при 87.29 К [26]. Согласие расчета и эксперимента приемлемое, хотя на экспериментальной изотерме адсорбции участки формирования молекулярных слоев менее выражены. Во всяком случае, описание изотермы значительно лучше, чем это можно достичь с помощью любых континуальных подходов. Тем не менее, в области очень низких относительных давлений p/p_0 согласие расчетной и экспериментальной изотерм становится хуже. Особенно большие расхождения наблюдаются при описании изостерической теплоты адсорбции аргона на поверхности графитированной сажи. Это свидетельствует о необходимости дальнейших исследований этой и дру-

гих подобных систем, которые кажутся слишком простыми, чтобы на них долго задерживаться.

Расширение НЛТФП на случай адсорбции на поверхностях аморфных тел

Особенностью аморфных тел является энергетическая и геометрическая неоднородность их поверхности. В этом случае применение классической теории функционала плотности (которая первоначально была разработана именно для кристаллических тел) к описанию адсорбции газов и паров невозможно, даже путем подбора эффективного потенциала, создаваемого аморфным телом. Причина этого связана с тем, что классический аппарат НЛТФП всегда приводит к изотерме Генри в области малых относительных давлений, тогда как на экспериментальных изотермах адсорбции линейной области не обнаруживается. Очевидно, что это вызвано энергетической неоднородностью поверхности, присущей всем аморфным телам. Казалось бы, естественный путь преодоления этой трудности – введение дополнительной функции распределения участков поверхности по энергиям. Однако оказалось, что в этом случае можно точно описать область заполнения в первом молекулярном слое, но расхождения в области полимолекулярной адсорбции все равно остаются [17]. Кроме того, для практического использования этот путь слишком трудоемкий, поскольку требует набора решений для множества участков поверхности при каждом значении равновесного давления. В этом отношении удачной альтернативой является недавно разработанный подход [17], в котором аморфный адсорбент рассматривается как часть бинарной системы, а не термодинамически инертный источник внешнего поля.

В стандартной версии НЛТФП сглаженная плотность $\bar{\rho}$ рассчитывается как средневзвешенное значение от локальной плотности молекул адсорбата в окрестности одного (Розенфельд) или двух (Таразона) молекулярных диаметров. Здесь важно отметить, что при использовании подавляющего большинства из существующих уравнений состояния избыточная энергия Гельмгольца возрастает с ростом сглаженной плотности в силу уменьшения удельного свободного объема (excluded volume).

Данная идея восходит еще к Ван-дер-Ваальсу, который ввел поправку на собственный объем молекул для того, чтобы учесть отталкивание молекул на близких расстояниях. С этой точки зрения, логично допустить, что если расстояние до поверхности меньше, соответственно, одного или двух d_{hs} , то наряду с молекулами газа или пара определенный вклад в уменьшение удельного свободного объема должны вносить и атомы твердого тела. Иными словами, при расчете сглаженной

плотности $\bar{\rho}$ вблизи поверхности необходимо использовать не локальную плотность адсорбата ρ , а некоторую эффективную величину, т.е. суперпозицию ρ и плотности твердого тела $\rho^s(z)$, где z – расстояние до поверхности. Нами использовано следующее уравнение для эффективной локальной плотности [19]:

$$\rho_{\text{eff}}(z) = \rho(z) + \rho^s(z)(d_{hs}^s/d_{hs})^3, \quad (1)$$

где d_{hs}^s – эквивалентный диаметр твердых сфер для атома углерода. На большом расстоянии от поверхности $\rho^s(z)$ стремится к нулю, и эффективная плотность равна локальной плотности адсорбата. Вблизи поверхности эффективная плотность ρ_{eff} больше локальной плотности ρ . Это означает, что на близких к поверхности расстояниях избыточная энергия Гельмгольца дополнительно возрастает за счет вклада атомов твердого тела в уменьшение свободного объема. Тем самым учитывается потенциал отталкивания, возникающий между стенкой и молекулами адсорбируемого газа, причем в рамках той же концепции, которая разработана для моделирования потенциала отталкивания между молекулами адсорбата.

Возможность применения единого подхода для системы адсорбент – адсорбат в данном случае оправдана тем, что атомы аморфного твердого тела пространственно неупорядочены, как и молекулы адсорбата. Поскольку потенциал отталкивания, таким образом, уже учтен, остается лишь подобрать сравнительно медленно убывающий потенциал притяжения. Для этого можно использовать аналог двухпараметрического уравнения ВЧА [24], что приводит к вполне приемлемому описанию изотерм адсорбции аргона и азота, например, на кремнеземе [17]. Однако более точный и информативный анализ возможен на основе поиска потенциала притяжения непосредственно из адсорбционных изотерм. Для общности нами была также использована функция ошибок для аппроксимации изменения плотности атомов твердого тела вблизи его поверхности:

$$\rho^s(z) = \rho_0^s \text{erfc}[z/(\sqrt{2}\delta)], \quad (2)$$

где ρ_0^s – плотность атомов внутри твердого тела вдали от поверхности; δ – стандартное отклонение, которое можно рассматривать как меру геометрической неоднородности (шероховатости) поверхности.

Полностью математическая формулировка НЛТФП применительно к адсорбции паров на поверхности аморфных тел, включая вывод уравнений для изостерической теплоты адсорбции, представлена в [17–19]. Молекулярные параметры для аргона определены из справочных данных по давлению насыщенного пара, плотности жид-

кости на линии насыщения и поверхностному насыщению для температуры кипения жидкого аргона. Эти параметры при 87.3 К следующие: $\epsilon_{ff}/k = 116.98$, $\sigma_{ff} = 0.3317$, $d_{hs} = 0.33802$, $\epsilon_{sf}/k = 57.650$, $\sigma_{sf} = 0.33901$.

где ϵ_{ff} , ϵ_{sf} – параметры потенциала парного взаимодействия Ar–Ar и Ar–C соответственно, К; σ_{ff} , σ_{sf} – параметры Леннард-Джонса (диаметр столкновений) Ar–Ar и Ar–C, нм; d_{hs} – эквивалентный диаметр твердых сфер для молекул аргона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ниже мы приведем сравнительный анализ адсорбции аргона на гладкой поверхности графитированной сажи Carborack F [26], дефектной поверхности неграфитированной сажи Cabot BP 280 [26] и поверхности типичного представителя аморфных тел – кремнезема LiChrospher Si–1000 [27, 28]. Во всех случаях изотермы в указанных источниках приведены при двух температурах (77.35 и 87.29 К), что позволяет достаточно точно оценить изостерическую теплоту сорбции с помощью уравнения Клапейрона – Клаузиуса:

$$q_{st} = RT^2 Z \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_a, \quad (3)$$

где Z – сжимаемость газа. Производная берется при постоянной величине сорбции a (в терминах абсолютного содержания). Это уравнение повсеместно используется при $Z = 1$, что справедливо только тогда, когда объемная фаза идеальна. Обобщенная форма уравнения (3), учитывающая неидеальность объемной фазы, является точным эквивалентом следующего уравнения:

$$q = u^g + \frac{p}{\rho^g} - \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T, \quad (4)$$

где u^g , ρ^g – потенциальная энергия моля газа (пара) и его плотность соответственно; U – потенциальная энергия адсорбционной фазы. Строгое обоснование уравнения (4) можно найти в [18, 29]. Уравнение (4) очень удобно для вычисления теплоты сорбции в рамках теории функционала плотности при какой-либо одной заданной температуре.

В небольшом температурном интервале изостерическую теплоту сорбции часто полагают приблизительно постоянной, что позволяет преобразовать правую часть уравнения (3) следующим образом:

$$q_{st} \cong RT_1 T_2 Z \frac{\ln(p_2/p_1)}{(T_2 - T_1)}. \quad (5)$$

Индексы “1” и “2” соответствуют нижнему и верхнему значениям температуры, при которых измерены изотермы. Однако уравнение (5) требу-

ет осторожности. В рассматриваемом случае необходимо учесть ту особенность, что температуры T_1 и T_2 находятся, соответственно, ниже и выше тройной точки аргона 83.78 К. Как известно, зависимость логарифма давления насыщенного пара p_0 от обратной температуры испытывает излом в тройной точке. Тогда нет гарантии, что теплота сорбции постоянна, и можно использовать уравнение (5) для ее расчета. Для того, чтобы обойти эту трудность, можно использовать предположение о постоянстве чистой теплоты адсорбции $q'_{st} = q_{st} - \lambda$, где λ – теплота фазового перехода пар – жидкость или пар – твердое, в зависимости от температуры. В этом, более общем случае следует считать приблизительно постоянной величиной производную по обратной температуре от логарифма относительного давления, а не абсолютного. Тогда для $T = T_2$ после несложных преобразований приближенно будем иметь:

$$\begin{aligned} q'_{st} &\cong RT_1 T_2 Z \frac{\ln(p_2/p_1)}{(T_2 - T_1)} = \\ &= RT_1 T_2 Z [p_0(T_2)] \frac{\ln[p_0(T_2)/p_0(T_1)]}{(T_2 - T_1)}. \end{aligned} \quad (6)$$

При выводе уравнения (6) мы пренебрегли плотностью газовой фазы по сравнению с плотностью равновесной жидкой фазы. Коэффициент сжимаемости Z при данных температурах близок к 1 (минимум $Z = 0.975$ при $p = p_0$), но пренебрегать этим различием нельзя. В зависимости от конкретной ситуации давление насыщенного пара при температуре ниже тройной точки может совпадать с истинным значением или отличаться от него и соответствовать переохлажденной жидкости. Критерием здесь должно служить условие асимптотического стремления чистой теплоты сорбции к нулю при больших заполнениях. Эти ситуации будут рассмотрены ниже.

Равновесие в системе Ar – графитированная сажа

Изотермы адсорбции аргона на графитированной саже Carborack F, измеренные при температурах кипения азота (77.35 К) и аргона (87.29 К) [26], приведены на рис. 3 в логарифмических координатах. Для температуры 87.29 К пунктирная линия является результатом расчета по стандартной теории функционала плотности.

На рис. 4 показана зависимость чистой теплоты сорбции от величины сорбции аргона. Вычисления проводили по уравнению (6) для значений величины сорбции, соответствующим точкам изотермы, измеренной при 87.29 К. Соответствующие значения давления аргона для изотермы, измеренной при 77.35 К, находили интерполяцией. Для давления насыщенного пара при 77.35 К брали реальное

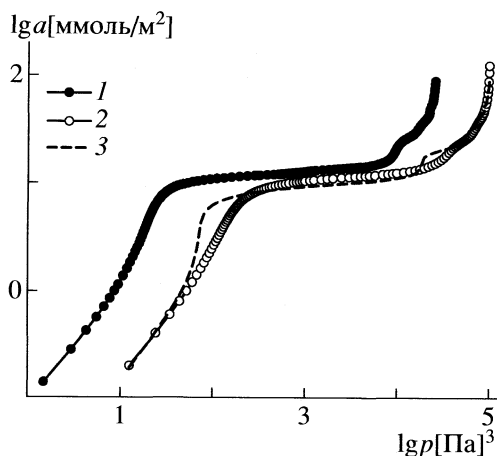


Рис. 3. Изотермы адсорбции аргона на графитированной саже Carborack-F [26]. Температура, К: 1 – 77.35, 2 – 87.296, 3 – расчет по НЛТФП.

давление, измеряемое анализатором Micromeritics ASAP 2010 [26], т.е. давление пара над твердым аргоном. Тот факт, что экспериментальное значение чистой теплоты адсорбции при больших заполнениях близко к нулю, означает, что на расстояниях от поверхности графитированной сажи, превышающих три-четыре молекулярных диаметра, поведение адсорбированного аргона очень близко к поведению объемной фазы. В частности, с большой степенью уверенности можно утверждать, что адсорбированный аргон является жидкой пленкой при температуре, превышающей 83.78 К (тройная точка) и затвердевает при меньшей температуре. Однако в поведении аргона на близких расстояниях к поверхности сажи, особенно в первом молекулярном слое, появляются аномалии, не имеющие аналогов в объемной фазе.

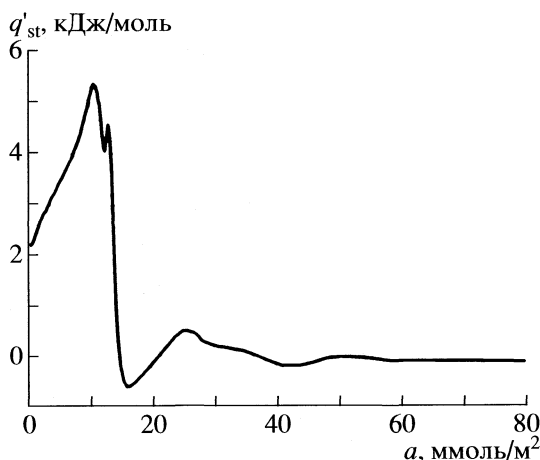


Рис. 4. Изменение чистой теплоты сорбции от величины сорбции аргона на графитированной саже Carborack-F.

Первоначальный рост теплоты сорбции связан с возрастанием взаимодействия молекул друг с другом в первом молекулярном слое по мере роста плотности аргона, но никакого двумерного фазового перехода пар – жидкость не происходит. Резкое уменьшение теплоты сорбции после достижения максимума означает, что емкость первого монослоя почти исчерпана, и адсорбция начинает происходить во втором монослое, где адсорбционный потенциал значительно меньше, чем для ближайшего к поверхности молекулярного слоя. Тем не менее, рост химического потенциала приводит к возрастанию давления в уже сформированном первом молекулярном слое, и при некотором его критическом значении происходит перегруппировка молекул, сопровождающаяся внезапным ростом теплоты сорбции (пик при $a = 13.5$ ммоль/м² на рис. 4). Это явление подтверждается и прямыми калориметрическими измерениями [30], причем, что особенно удивительно, не только для аргона, но и для азота при 77 К. Заметим, что эта температура значительно выше тройной точки азота (63.2 К). Насколько нам известно, единственная удачная попытка качественно описать этот эффект методом численного эксперимента сделана только несколько месяцев назад [31].

Адсорбция аргона на неграфитированной саже

Экспериментальные изотермы аргона на неграфитированной саже BP 280 корпорации Cabot [26] приведены на рис. 5 при температурах жидкого азота и аргона. Из рис. 5 видно, что линейный участок у обеих изотерм отсутствует, по крайней мере, в доступной для измерений области давлений. Это является следствием энергетической неоднородности поверхности. Полученная из экспериментальных изотерм зависимость чистой тепло-

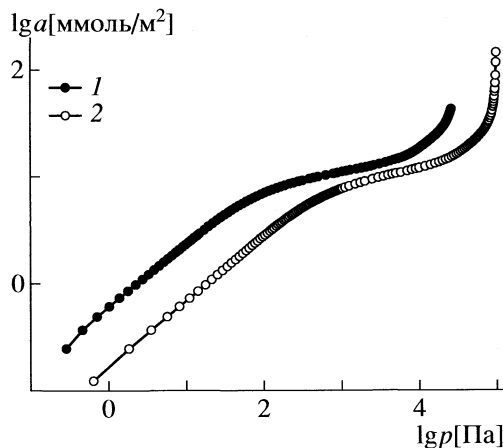


Рис. 5. Изотермы адсорбции аргона на неграфитированной саже BP 280 [26] при температуре 77.35 (1) и 87.29 К (2).

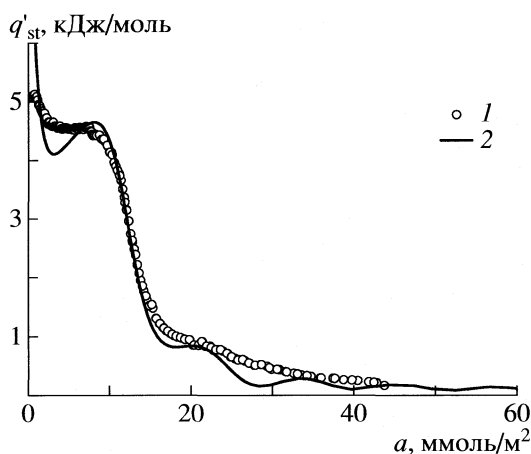


Рис. 6. Чистая теплота сорбции аргона на неграфитированной саже: 1 – эксперимент, 2 – расчет по НЛТ-ФП.

ты адсорбции аргона от величины сорбции показана на рис. 6. В отличие от предыдущего случая адсорбции на графитированной саже, давление насыщенного пара при температуре 77.35 К было принято равным давлению над переохлажденной жидкостью, т.е. 29324 Па вместо 25490 Па для равновесия пар – твердый аргон. В противном случае чистая теплота сорбции оказалась бы заниженной и стремилась бы не к нулю, а к отрицательной величине -0.6 кДж/моль. Это является прямым экспериментальным подтверждением того, что аргон, адсорбированный на шероховатой поверхности, не кристаллизуется при температуре как выше тройной точки, так и ниже ее, по крайней мере, на 6.5 град.

Причиной этой аномалии является то, что поверхностные дефекты повышают энтропию контактного слоя адсорбированного вещества и снижают пространственную упорядоченность молекул, характерную для твердого состояния по сравнению с жидким состоянием. На рис. 6 также видно плато в области заполнения молекулярного слоя. В данном случае это следствие взаимной компенсации последовательного уменьшения потенциала поверхностных центров, на которых происходит адсорбция молекул аргона и роста потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Расчет осуществлен по теории функционала плотности, адаптированной к аморфным поверхностям. Диаметр эквивалентных твердых сфер d_{hs} для атома углерода был принят равным значению параметра Леннард-Джонса $\sigma_{ss} = 0.34$ нм. Стандартное отклонение δ , обеспечивающее наилучшее описание экспериментальной зависимости теплоты сорбции от заполнения, оказалось равным 0.16 нм.

Из рис. 6 видно, что изостерическая теплота сорбции, рассчитанная только из изотермы при

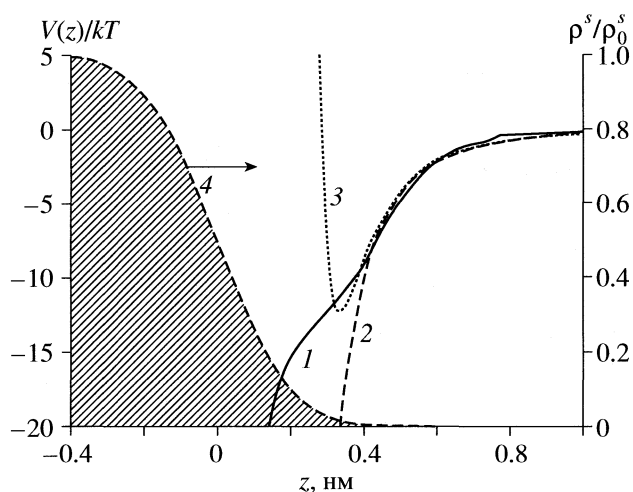


Рис. 7. Адсорбционный потенциал, создаваемый поверхностью неграфитированной сажи ВР 280 (1), найденный из изотермы адсорбции аргона при 87.29 К; 2 – компонента притяжения потенциала 3, создаваемого пластиной графита, 4 – изменение плотности атома углерода вблизи поверхности сажи ($\delta = 0.16$ нм).

87.29 К, вполне адекватно описывает экспериментальную зависимость. Некоторые расхождения наблюдаются в области заполнения монослоя, причем при очень малых заполнениях расчетная теплота сорбции оказывается существенно завышенной. Одной из возможных причин этого расхождения является смена механизма нелокализованной адсорбции (которую воспроизводит теория функционала плотности) на локализованную адсорбцию при сверхмалых заполнениях. Видимо, это требует изменения вида избыточной энергии Гельмгольца. Тем не менее, совпадение расчетной и экспериментальной теплот адсорбции уже на данном этапе является вполне приемлемым и перспективным.

Описание изотермы адсорбции Ag на неграфитированной саже при 87.29 К осуществлено с точностью около 2%. Адсорбционный потенциал (связанный только с силами притяжения) найден методом наименьших квадратов и представлен на рис. 7.

Найденный для неграфитированной сажи адсорбционный потенциал (кривая 1) интересно сопоставить с аналогичным потенциалом притяжения для графитированной сажи (кривая 2). В последнем случае эта составляющая рассчитана из потенциала Леннард-Джонса как сумма вкладов графенов, отстоящих друг от друга на расстоянии 0.335 нм. Для расчета использованы параметры парного взаимодействия аргон – углерод, приведенные выше.

Из рис. 7 видно, что для неграфитированной сажи адсорбционный потенциал в нижней части кривой смещен к ее поверхности и более размыт. Причиной этого является дефектность поверхно-

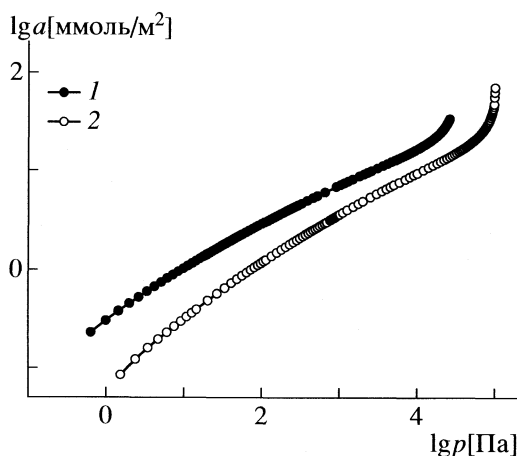


Рис. 8. Изотермы адсорбции аргона на пористом кремнеземе [27, 28] при температуре 77.35 К (1) и 87.29 К (2).

сти и некоторая протяженность пограничной области, где плотность атомов углерода монотонно изменяется. Однако различие в механизме адсорбции на гладкой и дефектной поверхности имеет более глубокую природу и не сводится только к различию в потенциальных кривых. Так, в [18, 19] показано, что эффективный адсорбционный потенциал адсорбент – адсорбат убывает с ростом величины сорбции за счет возрастания сил отталкивания от поверхности по мере роста плотности адсорбированного газа. С физической точки зрения это может быть интерпретировано как последовательное заполнение все менее активных поверхностных центров из-за блокировки более активных центров ранее адсорбированными молекулами. Это означает, что модель НЛТ-ФП, адаптированная к аморфным поверхностям,

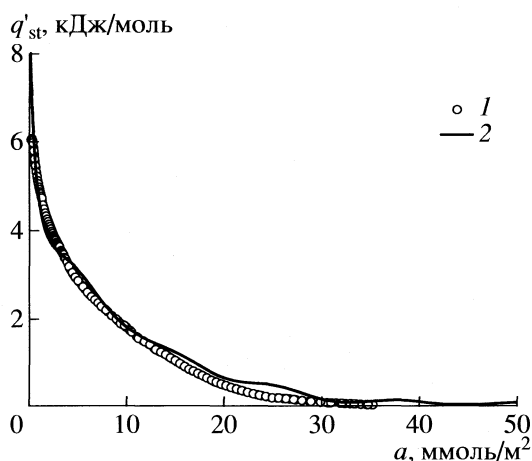


Рис. 9. Зависимости чистой теплоты сорбции от величины сорбции аргона при 87.29 К; 1 – расчет по уравнению (6), 2 – расчет по НЛТФП для $\delta = 0.2$ нм.

учитывает присущую аморфным телам энергетическую неоднородность. В противном случае, количественное описание изотерм адсорбции и, тем более, изостерической теплоты адсорбции было бы невозможным.

Адсорбция аргона на кремнеземе

Кремнезем является типичным представителем аморфных тел. Экспериментальные изотермы аргона на образце LiChrospher Si-1000 [27, 28] приведены на рис. 8. Площадь поверхности образца, определенная по Брунауэру–Эмметту–Теллеру $S_{\text{ВЕТ}} = 19.65$ м²/г.

Из рассмотренной серии непористых адсорбентов кремнезем самый гетерогенный. Это видно из малого наклона изотерм в области низких заполнений и из того факта, что дифференциальная теплота сорбции аргона (рис. 9) резко и монотонно убывает с возрастанием величины сорбции. Наилучшее описание теплоты сорбции с помощью разработанной модели НЛТФП достигнуто при стандартном отклонении $\delta = 0.2$ нм.

Дополнительная информация о механизме адсорбции паров на аморфных поверхностях может быть получена из анализа распределения плотности аргона вблизи поверхности кремнезема при различных относительных давлениях. На рис. 10 представлено развитие процесса, начиная с относительного давления 0.1 вплоть до 0.99. По оси абсцисс отложено расстояние от поверхности в единицах диаметра твердых сфер $d_{\text{hs}} = 0.338$ нм.

Интересной особенностью изучаемой системы является то, что часть молекул аргона (пик плот-

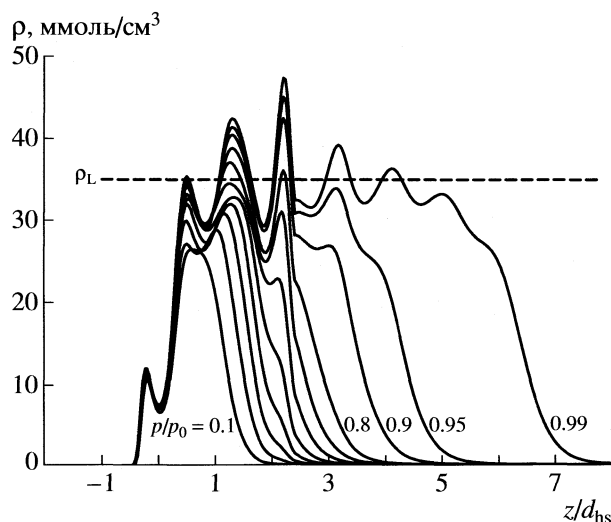


Рис. 10. Распределение плотности Аг на поверхности кремнезема, рассчитанное при различных значениях относительного давления p/p_0 . Слева направо относительное давление изменяется от 0.1 до 0.9 с инкрементом 0.1. Горизонтальная пунктирная прямая соответствует плотности жидкого аргона.

ности слева от $z = 0$) находится непосредственно на поверхности и даже заходит внутрь кремнезема. Естественным объяснением этой особенности служит то, что гетерогенная поверхность имеет выступы и впадины, поэтому можно представить, что часть молекул находится во впадинах между соседними атомами кислорода или кремния. Впадины представляют собой особо активные центры и полностью заполняются при относительном давлении $p/p_0 = 0.1$. Как и в случае адсорбции аргона на графитированной саже, структура аргона, адсорбированного на аморфной поверхности, является слоистой, но амплитуда осцилляций плотности в последнем случае значительно меньше. Строго последовательного механизма заполнения не наблюдается: после заполнения очередного адсорбционного слоя плотность аргона в этом слое продолжает расти с повышением давления.

Таким образом, достигнуто количественное описание адсорбции аргона на поверхности аморфных непористых тел на основе модифицированной нелокальной теории функционала плотности Таразоны. Впервые удалось достичь адекватного расчета дифференциальной теплоты адсорбции исходя из изотерм адсорбции. Разработанная модель учитывает фундаментальное отличие механизма адсорбции аргона на гладкой поверхности (графитированная сажа) и гетерогенной поверхности аморфных тел на примере неграфитированной сажи и кремнезема. В первом случае происходит двумерная кристаллизация аргона в первом молекулярном слое при давлении, превышающем некоторое критическое значение. На расстояниях, превышающих три-четыре молекулярных диаметра, адсорбированный на гладкой поверхности аргон по своим свойствам подобен жидкому аргону и претерпевает фазовый переход жидкость–твердое при температуре близкой к тройной точке объемной фазы. Во втором случае адсорбированный на шероховатой и энергетически неоднородной поверхности аргон ведет себя как переохлажденная жидкость при температуре жидкого азота. Разработанная модель НЛТФП может в дальнейшем быть использована при моделировании адсорбции в микро- и мезопорах и для характеристики нанопористых материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32268-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
2. Kaganer G.M. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 116. С. 603.
3. Lastoskie C., Gubbins K.E., Quirke N. // J. Phys. Chem. 1992. V. 97. P. 4786.
4. Maddox M.W., Olivier J.P., Gubbins K.E. // Langmuir. 1997. V. 13. P. 1737.
5. Gelb L.D. // Mol. Phys. 2002. V. 100. P. 2049.
6. Vishnyakov A., Neimark A.V. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 9755.
7. Coasne B., Pellenq R.J.-M. // Ibid. 2004. V. 120. P. 2913.
8. Maddox M.W., Quirke N., Gubbins K.E. // Mol. Sim. 1997. V. 19. P. 267.
9. Tarazona P. // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 2672.
10. Tarazona P., Marconi U.M.B., Evans R. // Mol. Phys. 1987. V. 60. P. 573.
11. Olivier J.P., Conklin W.B., v. Szombathely M. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 87. P. 81.
12. Olivier J.P. // J. Porous Materials. 1995. V. 2. P. 9.
13. Ravikovitch P.I., Wei D., Chueh W.T. et al. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 3671.
14. Ravikovitch P.I., Neimark A.V. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2001. V. 187–188. P. 11.
15. Do D.D., Do H.D., Kaneko K. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 7623.
16. Do D.D., Do H.D. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2007. V. 300. P. 50.
17. Ustinov E.A., Do D.D., Jaroniec M. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. P. 548.
18. Ustinov E.A., Do D.D., Jaroniec M. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 6238.
19. Ustinov E.A., Do D.D., Fenelonov V.B. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 5610.
20. Ravikovitch P.I., Neimark A.V. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 11171.
21. Rosenfeld Y. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. P. 980.
22. Kierlik E., Rosinberg M.L. // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 3382.
23. Carnahan N.F., Starling K.E. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 635.
24. Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 5237.
25. Steele W.A. // Surface Sci. 1973. V. 36. P. 317.
26. Gardner L., Kruk M., Jaroniec M. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 12516.
27. Kruk M., Jaroniec M. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 222.
28. Kruk M., Jaroniec M. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 4732.
29. Ustinov E.A., Do D.D. // Carbon. 2006. V. 44. P. 2652.
30. Rouquerol J., Partyka S., Rouquerol F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1977. V. 73. P. 306.
31. Birkett G., Do D.D. // J. Phys. Chem. 2007. V. 126. P. 064702.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОДОБИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ КРИВЫХ АДсорбЦИИ ВЕЩЕСТВ НА РАЗЛИЧНЫХ ФОРМАХ ЦЕОЛИТОВ

© 2008 г. В. П. Колганов

Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева, Калужский филиал

E-mail: kfmsxa@kaluga.ru

Поступила в редакцию 22.08.2007 г.

На основе электростатической модели рассчитаны коэффициенты подобия характеристических кривых адсорбции веществ различных по своей электронной структуре на цеолитах NaX, CaA, CaX и H-Шабазите. Рассчитаны начальные теплоты адсорбции веществ на цеолитах NaX, NaY, CaA, CaX, CaY и H-Шабазите в области малых заполнений.

Для расчета изотерм адсорбций на цеолитах многие авторы используют уравнение Дубинина–Астахова, выведенное на основе потенциальной теории Поляни. Важным членом, входящим в это уравнение, является коэффициент подобия. Знание этой величины позволяет рассчитать изотермы адсорбции любого вещества, если известна изотерма адсорбции стандартного вещества. Кроме того, коэффициенты подобия могут быть использованы для определения коэффициентов разделения газовых смесей на цеолитах [1], что важно в технологических расчетах для количественной оценки избирательности, если отсутствуют данные по равновесию адсорбции соответствующей смеси газов.

Для расчета коэффициентов подобия может быть использовано уравнение [2], выведенное на основе термодинамических данных, а также уравнения [3, 4], выведенные на основе электростатической модели адсорбции [4, 5].

Цель работы – дальнейшее развитие предложенной ранее электростатической модели адсорбции и рассмотрение возможности ее применения для расчета коэффициентов подобия веществ на различных формах цеолитов при использовании в качестве стандартных – веществ, различных по своей электронной структуре, как неполярных, так и полярных.

Согласно потенциальной теории Поляни и электростатической модели адсорбции [4] коэффициент подобия β рассчитывался по уравнению

$$\beta = \frac{1.112 \times 10^{-10} Er\alpha_A + Q_{\text{кв}A} + 2\mu_A r}{1.112 \times 10^{-10} Er\alpha_0 + Q_{\text{кв}0} + 2\mu_0 r}, \quad (1)$$

где α_A, α_0 – поляризуемость молекулы адсорбата и стандартной молекулы, м³; E – напряженность электрического поля в точке нахождения моле-

кулы адсорбата и стандартной молекулы, В/м; $Q_{\text{кв}A}, Q_{\text{кв}0}$ – квадрупольные моменты молекулы адсорбата и стандартной молекулы, Кл м²; μ_A, μ_0 – дипольные моменты молекулы адсорбата и стандартной молекулы, Кл м; r – расстояние рассматриваемой и стандартной молекулы от центра катиона.

На основе опытных данных по теплотам адсорбции инертных газов и насыщенных углеводородов в области малых заполнений для исследуемых форм цеолитов было установлено, что напряженность электрического поля в местах нахождения молекул инертных газов и предельных углеводородов уменьшается прямо пропорционально расстоянию от центра катиона

$$\text{NaX}, E = 2.206 \times 10^{10} - 0.233 \times 10^{20} r, \quad (2)$$

$$\text{NaY}, E = 2.29 \times 10^{10} - 0.29 \times 10^{20} r, \quad (3)$$

$$\text{CaA}, E = 3.279 \times 10^{10} - 0.533 \times 10^{20} r, \quad (4)$$

$$\text{CaX}, E = 3.939 \times 10^{10} - 0.673 \times 10^{20} r, \quad (5)$$

$$\text{CaY}, E = 1.869 \times 10^{10} - 0.111 \times 10^{20} r, \quad (6)$$

$$\text{H-Шабазит}, E = 2.207 \times 10^{10} - 0.217 \times 10^{20} r. \quad (7)$$

Напряженность электрического поля, В/м, рассчитывалась по уравнению [4]:

$$E = 5.46 \times 10^{-6} (\Delta \bar{H}_{\text{экс}}/\alpha)^{1/2}, \quad (8)$$

где $\Delta \bar{H}_{\text{экс}}$ – дифференциальная изостерическая теплота адсорбции вещества при малых степенях заполнения, кДж/моль.

Расчет E производился при $r = \sigma/2 + r_{\text{кт}}$, где σ – диаметр молекулы, $r_{\text{кт}}$ – радиус катиона.

При расчете r использовался ван-дер-ваальсов радиус катиона Na⁺, равный 1.175×10^{-10} м [6]. Ввиду отсутствия данных о ван-дер-ваальсовом

Таблица 1. Физические параметры молекул

Адсорбат	$\sigma \times 10^{10}$, м	$\alpha \times 10^{30}$, м ³ [7, 9]	Адсорбат	$\sigma \times 10^{10}$, м	$\alpha \times 10^{30}$, м ³ [7, 9]	$Q_{\text{кв}} \times 10^{40}$, Кл м ² [12]	$\mu \times 10^{30}$, Кл м [7]
Ar	3.76	1.63	C ₂ H ₄	4.74	4.2	10.67	–
Kr	4.02	2.1	n-C ₆ H ₁₂ -1	5.0	9.1	2.0	1.53
CH ₄	4.25	2.6	C ₆ H ₆	4.51	6.35	32.0	–
C ₂ H ₆	4.6	4.0	N ₂	4.09	1.74	5.33	–
C ₃ H ₈	4.9	5.4	O ₂	4.02	1.57	3.33	–
n-C ₄ H ₁₀	4.9	6.8	CO	4.25	2.0	7.0	0.37
n-C ₅ H ₁₂	4.9	8.2	CO ₂	4.48	4.1	13.67	–
n-C ₆ H ₁₄	4.9	9.6	H ₂ S	3.49	3.6	–	3.10
цикло-C ₆ H ₁₂	4.6	8.4	NH ₃	3.15	2.4	–	4.87
			H ₂ O	2.52	1.49	–	6.13

радиусе катиона Ca²⁺, в расчете использовался его кристаллический радиус, равный 1.06×10^{-10} м [7, 8]. Радиус иона гидроксония, являющийся по мнению многих авторов [8] центром адсорбции в Н-Шабазите, принимался равным радиусу молекулы воды.

Для молекул инертных газов использовались ван-дер-ваальсовы диаметры [6], для молекул насыщенных углеводородов, кроме C₂H₆, использовались значения r_{min} [9], определенные из потенциала Леннард-Джонса. Следует отметить, что r_{min} для углеводородов с числом атомов углерода больше двух имеет хорошее соответствие с диаметрами, определенными из потенциала Корнера [10], а также с так называемыми критическими диаметрами [1], характеризующими способность молекул проникать через входные окна цеолита. Для C₂H₆, из-за отсутствия данных о r_{min} , можно использовать значение диаметра, определенное из потенциала Корнера, равное 4.5×10^{-10} м [10], однако наилучшее соответствие между вычисленными и опытными теплотами адсорбции на различных формах цеолитов [4, 5, 11] имеет место при диаметре C₂H₆, равном 4.6×10^{-10} м.

При расчете величины E в данной работе использовались не средние, как в работе [11], а анизотропные поляризуемости молекул насыщенных углеводородов, которые рассчитывались на основе данных по анизотропным поляризуемостям связей СС, СН [12] и атомным поляризуемостям молекул углеводородов [7]. Установлено, что при увеличении углеводорода на СН₂-группу его анизотропная поляризуемость увеличивается в среднем на 1.40×10^{-30} м³. Так, для C₂H₆ рассчитанная величина анизотропной поляризуемости находится между значениями 3.9×10^{-30} [9] и 4.05×10^{-30} м³ [7].

Значения диаметров, поляризуемостей молекул, а также дифференциальные изостерические теплоты адсорбции инертных газов и насыщен-

ных углеводородов, необходимые для определения зависимости E от r , приведены в табл. 1–3.

Следует отметить, что значения теплот адсорбции [1], кДж/моль, определялись на основе эмпирических уравнений при степенях заполнения адсорбционного пространства для NaX при $\theta \rightarrow 0.1$, для Н-Шабазита, СаА и СаХ при $\theta \rightarrow 0$.

$$\text{NaX}, \Delta \bar{H} = 2.5 + 10.1n, \quad (9)$$

$$\text{CaA}, \Delta \bar{H} = 7.1 + 9.6n, \quad (10)$$

$$\text{CaX}, \Delta \bar{H} = 18.9 + 9.2n, \quad (11)$$

$$\text{Н-Шабазит}, \Delta \bar{H} = 11.5 + 8.4n, \quad (12)$$

где n – число атомов углерода в молекуле предельного углеводорода.

При расчете коэффициентов подобия и начальных теплот адсорбции $\Delta \bar{H}_p$ предполагалось, что молекулы адсорбата и стандартного вещества находятся в местах, где зависимость E от r определяется уравнениями (2)–(7).

При расчете β и $\Delta \bar{H}_p$ для двухатомных асимметричных неполярных молекул N₂, O₂, СО использовались величины r_{min} [9], которые соответствуют ван-дер-ваальсовым диаметрам и учитывают все ориентации молекул. Для молекул СО₂ и С₂H₄ значение r_{min} рассчитывается по формуле: $r_{\text{min}} = 1.12\sigma_k$, где σ_k – кинетический диаметр молекулы [13]. Рассчитанные значения r_{min} для СО₂ и С₂H₄ близки к диаметрам, определенным из значений второго вариального коэффициента эллипсоидальных молекул [10], а также к диаметрам, определенным из кинетической теории [10]. Для гексена-1 значение r_{min} принималось, как и для пропена, равным 5.0×10^{-10} м [9]. Для алкенов С₃–С₆, при расчете β , могут быть использованы критические диаметры молекул [1], а также диаметры молекул, определенные из потенциала

Таблица 2. Расчетные ($\Delta\bar{H}_p$) и опытные ($\Delta\bar{H}_{\text{экс}}$) значения теплот адсорбции, кДж/моль, веществ на цеолитах типа А, X для области малых заполнений

Адсорбат	NaX		CaA		CaX	
	$\Delta\bar{H}_p$	$\Delta\bar{H}_{\text{экс}}$	$\Delta\bar{H}_p$	$\Delta\bar{H}_{\text{экс}}$	$\Delta\bar{H}_p$	$\Delta\bar{H}_{\text{экс}}$
Ar	12.2	11.7 [16] 13.0 [17]	16.0	18.9 [25]	21.0	21.0 [29]
Kr	15.1	14.8 [18] 15.3 [16]	19.0	–	24.7	–
CH ₄	18.0	17.6 [18] 18.4 [16]	21.8	21.8 [25]	28.1	28.1 [1]
C ₂ H ₆	26.1	26.0 [17] 26.0 [19]	29.7	26.3 [1] 27.7 [25]	37.7	37.3 [1]
C ₃ H ₈	33.5	33.5 [19] 32.8 [1]	35.9	34.4 [26] 35.9 [1]	45.0	46.5 [1]
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	42.2	41.1 [19] 42.9 [1]	45.2	45.5 [1] 44.8 [27]	56.6	55.7 [1]
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	50.9	52.0 [17]	54.5	55.1 [1]	68.3	–
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	59.6	61.6 [20]	63.8	64.7 [1]	79.9	–
<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₂	54.8	55.1 [21]	–	–	79.2	–
C ₂ H ₄	40.3	38.5 [22]	43.2	–	52.7	45.7 [19]
C ₆ H ₆	81.5	75.4 [20]	–	–	111.7	117.3 [30]
N ₂	19.6	18.7 [18] 20.4 [23]	23.8	23.9 [25]	29.5	–
CO	26.2	23.6 [18]	30.7	–	37.5	33.1 [19]
CO ₂	44.3	44.7 [23] 46.0 [24]	52.0	52.4 [25]	62.0	–
NH ₃	65.6	63 [23] 67.0 [24]	83.0	92.2 [28]	101.2	83.8 [24]

Корнера [10], которые имеют значения, близкие к r_{min} . Для молекулы бензола использовался ван-дер-ваальсов диаметр [14]. Диаметр молекулы циклогексана принимался немногим больше диаметра молекулы бензола, вследствие незначительной разницы в их кинетических диаметрах [9]. Для молекул NH₃, H₂S и H₂O использовались диаметры, определенные из потенциала Штокмайера [15].

При расчете β и $\Delta\bar{H}_p$ использовались анизотропные поляризуемости молекул C₆H₆ [7], CO₂ [7], *цикло*-C₆H₁₂ и *n*-C₆H₁₂-1. Для циклогексана анизотропная поляризуемость определялась на основе анизотропной поляризуемости группы CH₂. Анизотропная поляризуемость гексена-1 рассчитывалась на основе анизотропной поляризуемости этена, равной (3.5×10^{-30} м³ [9]), с учетом анизотропной поляризуемости группы CH₂.

Квадрупольный момент молекулы бензола, вследствие наличия в ней трех двойных связей, принимался в 3 раза большим по величине, чем $Q_{\text{кв}}$ этена. Учитывая незначительную разницу в

дипольных моментах и одинаковые значения r_{min} для гексена-1 и пропена, можно предположить, что квадрупольный момент *n*-C₆H₁₂-1 приблизительно равен $Q_{\text{кв}}$ для C₃H₆ [9]. Параметры молекул, необходимые для расчета β , представлены в табл. 1.

Согласно уравнению (1), коэффициент подобия характеристических кривых неполярных веществ, молекулы которых не имеют кратных связей (инертные газы, предельные углеводороды), будет равен отношению поляризуемостей исследуемого и стандартного вещества независимо от формы цеолита.

Уравнение (1) можно упростить, если подставить в него средние значения $E_p r$, соответственно равные в исследуемом интервале r для NaX, CaA, CaX и H-Шабазита 4.75, 4.95, 5.65 и 4.90 В

$$\beta^* = \frac{k \times 10^{-10} \alpha_A + Q_{\text{кв}A} + 2\mu_A r}{k \times 10^{-10} \alpha_0 + Q_{\text{кв}0} + 2\mu_0 r}, \quad (13)$$

Таблица 3. Расчетные ($\Delta\bar{H}_p$) и опытные ($\Delta\bar{H}_{\text{экс}}$) значения теплот адсорбции, кДж/моль, веществ на цеолитах типа Y, H для области малых заполнений

Адсорбат	H-Шабазит		NaY		CaY	
	$\Delta\bar{H}_p$	$\Delta\bar{H}_{\text{экс}}$	$\Delta\bar{H}_p$	$\Delta\bar{H}_{\text{экс}}$	$\Delta\bar{H}_p$	$\Delta\bar{H}_{\text{экс}}$
Ar	12.7	14.7 [31]	10.8	8.9 [33]	13.0	10.9 [33]
Kr	15.8	–	13.1	12.8 [23]	16.4	–
CH ₄	18.9	19.9 [1] 18.9 [32]	15.5	15.5 [23]	20.0	–
C ₂ H ₆	27.6	28.3 [1] 29.3 [32]	22.0	20.0 [23]	30.0	30.6 [33]
C ₃ H ₈	35.5	36.7 [1] 36.9 [32]	27.8	27.8 [23]	39.6	–
n-C ₄ H ₁₀	44.8	45.1 [1] 44.8 [32]	34.9	–	49.8	–
n-C ₅ H ₁₂	54.0	53.5 [1]	42.1	–	60.1	–
n-C ₆ H ₁₄	63.2	61.9 [1]	49.3	46.1 [34]	70.4	–
цикло-C ₆ H ₁₂	–	–	46.3	54.5 [35]	63.0	58.7 [35]
C ₂ H ₄	40.9	–	33.8	31.8 [33]	45.1	39.4 [33]
C ₆ H ₆	–	–	72.1	69.7 [34]	91.5	92.2 [34]
N ₂	20.2	21.0 [31]	17.4	17.8 [33]	21.4	25.1 [33]
O ₂	16.4	15.9 [31]	14.1	–	17.3	–
CO	27.0	–	23.4	22.6 [33]	28.8	–
CO ₂	45.8	37.7 [31]	38.9	34.4 [9]	49.8	46.1 [33]
NH ₃	67.1	–	59.7	58.2 [36]	66.2	65.8 [36]
H ₂ O	90.0	–	71.0	81.7 [37] 75.4 [38]	72.5	88.0 [37]

где k – коэффициент, соответственно равный для NaX, CaA, CaX и H-Шабазита 5.282, 5.504, 6.283, 5.449 В.

Представленные в табл. 4 значения β , рассчитанные по уравнению (1), при значениях $r = \sigma/2 + r_{\text{кв}}$, где σ – диаметр молекулы адсорбата, $r_{\text{кв}}$ – радиус катиона и β^* , рассчитанные по уравнению (13) при средних значениях $E_p r$, имеют удовлетворительное соответствие с величинами β' , рассчитанными по уравнению, выведенному на основе термодинамических данных, а также с экспериментальными значениями $\beta_{\text{экс}}$.

Согласно данным (табл. 4), уравнение (13) позволяет с достаточной точностью рассчитывать коэффициенты подобия характеристических кривых веществ с различным распределением электронной плотности, причем для неполярных веществ, как с кратными, так и с простыми связями, для расчета β нет необходимости иметь данные о размерах молекул.

Удовлетворительное соответствие β и β' указывает на то, что коэффициенты подобия характеристических кривых адсорбции веществ сохраняют приближенно постоянное значение не толь-

ко при $0.2 \leq \beta \leq 0.9$ [2], но и при меньших степенях заполнения объема микропор цеолитов.

Следует отметить, что параметры молекул, используемые для расчета β , могут быть применены и для расчета начальных теплот адсорбции $\Delta\bar{H}_p$, кДж/моль, в области малых заполнений по уравнению [4, 11]:

$$\Delta\bar{H}_p = (0.556 \times 10^{-10} \alpha_A E_p^2 + (1/2) Q_{\text{кв},A} E r^{-1} + \mu_A E) \times N_A \times 10^{-3}, \quad (14)$$

где N_A – число Авогадро; r – расстояние между центрами молекулы адсорбата и катиона.

Представленные в табл. 2 и 3 результаты расчетов $\Delta\bar{H}_p$ указывают на удовлетворительное соответствие вычисленных значений начальных теплот адсорбции с дифференциальными изостерическими теплотами адсорбции $\Delta\bar{H}_{\text{экс}}$ при малых степенях заполнения адсорбционного пространства.

Приведенные данные показывают, что на основе электростатической модели адсорбции га-

Таблица 4. Коэффициенты подобия веществ на цеолитах типа А, Х и Н

Адсорбаты	Цеолит	β (1)	β^* (13)	β' [2]	$\beta_{\text{экс}}$ [2]
O ₂ -N ₂	H-Шабазит	0.80	0.80	0.78	0.80
CH ₄ -N ₂	NaX	0.95	0.95	0.94	0.91
Kr-N ₂	NaX	0.76	0.76	0.74	0.70
Kr-CH ₄	NaX	0.81	0.81	0.79	0.78
Ar-N ₂	NaX	0.58	0.59	0.55	0.60
CO ₂ -N ₂	CaA	2.43	2.43	2.45	2.31
CO ₂ -NH ₃	NaX	0.77	0.77	0.79	0.77
CO-N ₂	CaX	1.35	1.35	1.40	1.32
H ₂ S-N ₂	NaX	2.58	2.56	2.30	2.35
C ₂ H ₄ -N ₂	NaX	2.27	2.26	2.29	2.26
C ₂ H ₆ -CO ₂	CaA	0.61	0.61	0.62	0.75
C ₆ H ₆ -N ₂	NaX	4.50	4.51	4.75	4.50
n-C ₆ H ₁₄ -N ₂	NaX	3.54	3.49	3.58	3.52
n-C ₅ H ₁₂ -n-C ₆ H ₁₄	NaX	0.85	0.85	0.85	0.87
n-C ₅ H ₁₂ -n-C ₃ H ₈	NaX	1.52	1.52	1.53	1.51
n-C ₄ H ₁₀ -C ₂ H ₆	CaA	1.70	1.70	1.72	1.73
n-C ₆ H ₁₄ -C ₆ H ₆	NaX	0.78	0.77	0.75	0.81
цикло-C ₆ H ₁₂ -C ₆ H ₆	NaX	0.68	0.68	0.66	0.66
n-C ₅ H ₁₂ -C ₆ H ₆	NaX	0.67	0.66	0.64	0.65
n-C ₆ H ₁₂ -1-C ₆ H ₆	NaX	0.95	0.94	0.98	1.0
CO-O ₂	CaX	1.66	1.66	1.82	1.77

зов и паров на цеолитах в области малых заполнений можно рассчитать коэффициенты подобия характеристических кривых адсорбции веществ различных по своей электронной структуре, а также начальные теплоты адсорбции для различных форм цеолитов, и на основе уравнения Дубинина-Астахова априорно вычислить изотермы адсорбции для большого числа адсорбтивов по изотерме адсорбции стандартного вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кельцев Н.В. // Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 591 с.
2. Белоусова М.Е., Толмачев А.М. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 60. С. 175.
3. Колганов В.П. // Изв. ТСХА. 2005. Вып. 2. С. 102.
4. Колганов В.П., Федоров В.А., Толмачев А.М. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 1295.
5. Колганов В.П. // Изв. ТСХА. 2005. Вып. 1. С. 126.
6. Бакаев В.А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 4. С. 861.
7. Справочник химика // Под ред. Б.П. Никольского. М.-Л.: Химия, 1971. Т. 1. 1079 с.
8. Жданов С.П., Егорова Е.Н. Химия цеолитов. Л.: Наука, 1968. 158 с.
9. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
10. Гирифельдер Дж., Кэртис Ч., Бэрд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит. 1961. 929 с.
11. Колганов В.П. // Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии. М.: Граница, 2006. С. 231.
12. Каплан Н.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
13. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. СПб.: Иван Федоров, 2003. 240 с.
14. Гребенников С.Ф. // Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции. М.: НИОПИК, 2001. С. 90.
15. Викторов М.М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л.: Химия, 1977. 156 с.
16. Фомкин А.А. // Адсорбция и адсорбенты. М.: Наука, 1987. С. 10.
17. Киселев А.В., Лыгин В. // Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. С. 132.
18. Neddenriep R.J. // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 28. P. 293.
19. Андроникашвили Т.Г., Цицишвили Г.В., Сабелашвили Ш.Д. и др. // Цеолиты, их синтез, свойства и применение М.-Л.: Наука, 1965. С. 179.
20. Киселев А.В. // Там же. 1965. С. 13.

21. *Bezus A., Bosacek V., Lopatkin A.* // *Zeolites*. 1984. V. 4. P. 346.
22. *Безус А.Г.* // Основные проблемы теории физической адсорбции М.: Наука, 1970. С. 188.
23. *Kiselev V., Pham Quang Du.* // *J. Chem. Faraday. Trans 2*. V. 77. 1981. P. 1.
24. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Курдюкова Л.Я. и др.* // *Журн. физ. химии*. 1968. Т. 42. С. 188.
25. *Harper R.J., Stifel G.R., Anderson R.B.* // *Canad. J. Chem.* 1969. V. 47. P. 4661.
26. *Ruthven D.M., Loughlin K.F.* // *Trans. Faraday Soc.* 1972. V. 68. P. 696.
27. *Гроссмани А.А.* // Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. С. 410.
28. *Sichhart K.H., Kolsch P., Schirmer W.* // *Molecular Sieve Zeolites*. Adv. Chem. Ser. 102. American Chemical Society. Washington. D.C. 1971. P. 132.
29. *Barrer R.M., Stuart W.J.* // *Proc. Roy. Soc.* 1959. V. A 249. P. 464.
30. *Худиев А.Т., Клячко-Гурвич А.Л., Бруева Т.П. и др.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1968. С. 717.
31. *Barrer R.M., Davies J.A.* // *Proc. Roy. Soc. Ser A*. 1970. V. 320. P. 289.
32. *Barrer R.M., Davies J.A.* // *Ibid.* 1971. V. 322. P. 1.
33. *Egerton T.A., Stone F.S.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1972. V. 38. P. 195.
34. *Богомолов В.И., Минчѐв Х.М., Мирзабекова Н.В. и др.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1968. С. 41.
35. *Клячко-Гурвич А. Л., Худиев А.Т., Исаков Я.М. и др.* // Там же. 1967. С. 1355.
36. *Романовский Б.В., Топчиева К.В., Столярова Л.В. и др.* // *Кинетика и катализ*. 1971. № 12. С. 1003.
37. *Романовский Б.В., Топчиева К.В., Столярова Л.В. и др.* // Там же. 1970. № 11. С. 1525.
38. *Boddenberg B., Rakhmatkariev G., Hufnagel S.* // Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции. М.: НИОПИК, 2001. С. 95.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 66.081

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ПАРАМЕТРЫ СОРБЦИИ ГЕРМАНИЯ НА АНИОНИТЕ**

© 2008 г. Д. Э. Чиркст, О. В. Черемисина, А. А. Чистяков

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

E-mail: alex.pkamp@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2007 г.

Получены изотермы сорбции GeO_3^{2-} на синтетическом сорбенте при различных температурах. Предложено термодинамическое описание изотерм сорбции аналогом уравнения Ленгмюра. Вычислены и сопоставлены значения предельных сорбций, кажущихся констант и энергий Гиббса реакции. Оценены значения энтальпии и энтропии процесса сорбции.

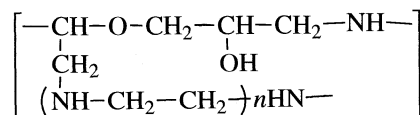
Изучение термодинамики процессов сорбции позволяет не только получать данные о распределении различных ионов между ионитом и раствором, но и определять термодинамические функции, характеризующие избирательность процесса.

В работе [1] изучалась термодинамика сорбции шерстью трех 1,4-диаминоантрахиноновых кислотных красителей. Полученные изотермы сорбции красителей при 70, 80, 90°C иллюстрируют существенное возрастание содержания всех трех веществ в волокнистом материале при увеличении температуры. На основании сведений о температурной зависимости сродства к шерстяному волокну трех 1,4- диаминоантрахиноновых кислотных красителей рассчитаны термодинамические параметры их сорбции. Для всех изученных красителей процесс сорбции является эндотермичным, при этом эндотермичность возрастает по мере усиления у красителей гидрофобных свойств. Полученные термодинамические характеристики лежат в диапазоне значений: энтальпия сорбции 48–58 кДж/моль, энтропия сорбции 211–246 Дж/(моль К), энергия Гиббса от –24.7 до –31.0 кДж/моль для различных красителей и температур.

Авторами [2] изучено сорбционное концентрирование ионов цезия сорбентом СВ-4. Получены изотермы сорбции в интервале температур 278–323 К. Константу сорбции и предельную емкость сорбента рассчитывали графическим путем с использованием уравнения Ленгмюра в линейной форме. Авторами показано, что сорбент СВ-4 позволяет эффективно извлекать из воды ионы цезия в широком интервале концентраций, при этом достигается почти полное поглощение ионов в широком диапазоне температур. Сорбция сопровождается образованием достаточно прочных адсорбционных комплексов, что следует из отрицательных величин энтальпии сорбции –31.75 кДж/моль и изобарно-

изотермического потенциала от –15.96 до –22.04 кДж/моль.

В работе [3] исследована сорбция германия анионитом АН-31-Г с функциональной группой:

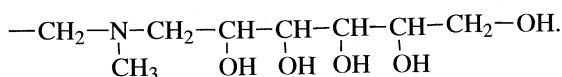


из хлоридсодержащих водных растворов с низкой концентрацией германия (<10 мг/л). Степень извлечения германия анионитом в равновесных условиях составляет 85–90% в диапазоне значений рН 3–7. Построена изотерма сорбции германия из водных растворов, которая описывается уравнением: $\Gamma = 2.369 \frac{204.3c}{1 + 204.3c}$. Полученная изотерма ионного обмена свидетельствует о высокой селективности анионита по отношению к германию.

Нами изучено поведение германия при сорбции его на слабоосновном анионите путем построения изотерм сорбции. В дальнейшем предполагается выделение германия из шлака переработки полиметаллических руд посредством сорбционного выщелачивания в аппаратах с подвижным слоем смолы.

Получены изотермы сорбции германат-ионов на анионообменной смоле марки D-403 при различных температурах. Данный сорбент произведен в Китае, фирма производитель – JIANGSU SU QING WATER TREATMENT CO., LTD. D-403 – это макропористый полистирольный хелатный слабоосновный анионит молочно-белого цвета с размерами гранул 0.4–1.25 мм. Активной функциональной группой анионита является третичный атом азота с оксигидрильными группами в β-, γ-, δ-положениях, снижающими подвижность непо-

деленной пары электронов азота вследствие отрицательного индуктивного эффекта. Структурная формула функциональной группы анионита:



Подготовка сорбента проводилась согласно ГОСТ 10896-78 [4] в две стадии. Сначала ионообменную смолу массой 50 г в сухом состоянии помещали в химический стакан объемом 300 мл и заливали 5% раствором NaCl. Отношение массы сухого ионита в граммах к объему раствора в миллилитрах составляло 1:10. Через сутки раствор декантировали и промывали смолу тремя литрами дистиллированной воды. Вторую стадию промывки осуществляли согласно сертификату на смолу D-403. Анионит помещали в колонку с высотой слоя 500 мм и диаметром 16 мм и промывали сначала раствором H₂SO₄ с концентрацией 2 н., далее дистиллированной водой, затем 1 н. раствором NaOH. Далее смолу промывали дистиллированной водой до pH 7.

Насыпную плотность анионита, равную 0.738 г/мл, определяли по следующей методике. Навеску ионита массой 20 г, взвешенную в бюксе на аналитических весах, помещали в химический стакан и заливали дистиллированной водой. Через сутки отделяли жидкую фазу и измеряли объем, занимаемый навеской набухшего в воде ионита с помощью мерного цилиндра и рассчитывали насыпную плотность сорбента как отношение массы сухого ионита к его объему в набухшем состоянии.

В опытах по изучению изотермы сорбции подготовленный таким образом ионит после отделения жидкой фазы помещали в конические колбы.

При построении изотермы сорбции при 25°C использовался метод переменных объемов, когда одинаковые навески анионита встряхивают с различными объемами раствора с одинаковой исходной концентрацией элемента. В конические колбы с притертыми пробками на 250 мл помещали анионит, отделенный от жидкой фазы, в количестве 5 мл. В колбы заливали по 25–100 мл исследуемого раствора германия с концентрацией по германию 0.05 моль/л и встряхивали до равновесного состояния. Исходный раствор германия, концентрацией 0.05 моль/л, приготавливали растворением оксида германия марки "х.ч." в растворе щелочи с концентрацией 5 мас. % (pH 14). Время установления равновесия, отвечающего постоянству концентрации элемента в растворе, составляло 6 ч.

При построении изотермы сорбции при 70°C анионит, отделенный от жидкой фазы, помещали в герметичный автоклав емкостью 75 мл, чтобы избежать потери при испарении, заливали 0.05 М

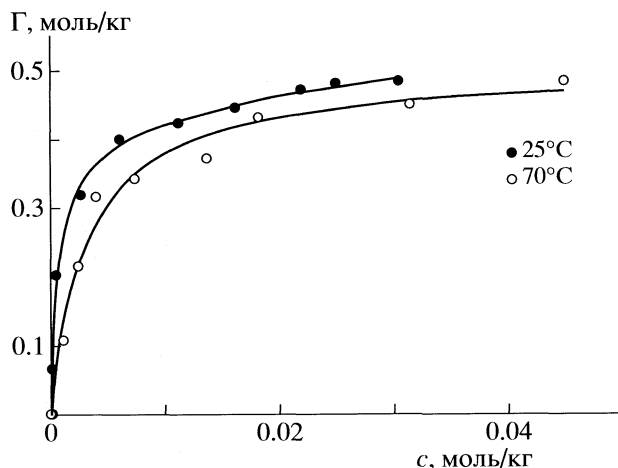


Рис. 1. Изотерма сорбции анионов GeO_3^{2-} синтетическим сорбентом; Γ – сорбция анионов GeO_3^{2-} , c – равновесная концентрация анионов GeO_3^{2-} , моль/кг.

раствором германия в щелочи с концентрацией 5 мас. % и перемешивали в течении 6 ч.

Величину сорбции Γ (моль/кг) германат-ионов определяли в статических условиях при различном отношении фаз и разности концентраций исходного c_0 и равновесного c_∞ растворов по формуле:

$$\Gamma = (c_0 - c_\infty) \frac{V_{\text{ж}} \rho_{\text{ж}}}{m_{\text{ТВ}}}, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{ж}} = 1.054 \text{ г/см}^3$ – плотность 5 мас. % раствора NaOH, которая практически не зависела от малых концентраций германия; $V_{\text{ж}}$ – объем исследуемого раствора, мл; $m_{\text{ТВ}}$ – масса сухого сорбента, г.

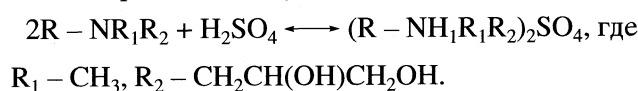
На рис. 1 приведены изотермы сорбции германат-ионов синтетическим сорбентом, построенные на основании данных таблицы. В таблице приведены равновесные концентрации ионов германия c_∞ ; величины сорбции ионов германия Γ ; обратные величины сорбции ионов германия $1/\Gamma$; средние ионные коэффициенты активности γ_{\pm} Na₂GeO₃ и NaOH, взятые из табличных данных [5].

Термодинамическое описание реакции сорбции германат-ионов на синтетическом сорбенте проведено при допущении идеальности твердой фазы, т.е. без учета коэффициентов активности ионов в сорбируемом состоянии. В работе [6] показано, что процесс сорбции может быть описан уравнением, аналогичным изотерме Ленгмюра. Для определения термодинамических параметров процесса сорбции был использован метод линеаризации аналога уравнения Ленгмюра, предложенный нами в работе [7].

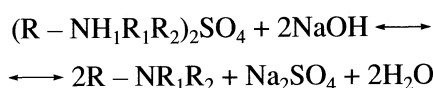
Результаты опытов по сорбции анионов GeO_3^{2-} при 25 и 70°C

c_∞ , моль/кг	Γ , моль/кг	$1/\Gamma$, моль ⁻¹ кг	I , моль/кг	$[\text{OH}^-]$, моль/кг	γ_{\pm} Na_2GeO_3	γ_{\pm} NaOH
25°C						
1.35×10^{-4}	5×10^{-5}	15.3	0.95	0.95	0.336	0.661
5.15×10^{-4}	0.065	4.98	0.95	0.95	0.336	0.661
0.003	0.201	3.14	0.95	0.95	0.335	0.661
0.006	0.318	2.50	0.96	0.96	0.335	0.661
0.011	0.399	2.37	0.97	0.97	0.334	0.660
0.016	0.422	2.25	0.98	0.98	0.333	0.660
0.022	0.445	2.13	0.99	0.99	0.332	0.659
0.025	0.470	2.09	1.00	1.00	0.331	0.659
0.030	0.479	2.07	1.01	1.01	0.330	0.658
70°C						
0.0012	0.107	9.32	0.951	0.951	0.305	0.637
0.0024	0.214	4.68	0.954	0.954	0.304	0.637
0.0039	0.316	3.17	0.957	0.957	0.304	0.637
0.0074	0.343	2.92	0.964	0.964	0.303	0.637
0.014	0.372	2.69	0.976	0.976	0.302	0.636
0.018	0.430	2.32	0.985	0.985	0.301	0.635
0.031	0.449	2.23	1.01	1.011	0.299	0.634
0.045	0.481	2.08	1.04	1.039	0.296	0.633

Перед опытами анионит, обработанный раствором кислоты, насыщали раствором гидроксида натрия с концентрацией 0.1 моль/л. При обработке слабоосновного анионита кислотой происходит сорбция молекулы кислоты:



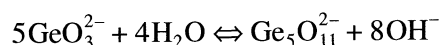
При последующей обработке щелочью протекает реакция:



с возвратом анионита в форму свободного основания.

Содержание гидроксо-ионов определяли объемным методом. Рассчитанное значение полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) по количеству функциональных групп, равное $0.76 \pm \pm 0.01$ экв/л (значение ПДОЕ рассчитывали на единицу объема колонки, заполненной набухшим анионитом), удовлетворительно совпадает со значени-

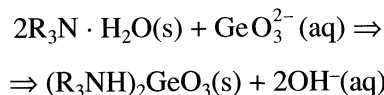
ем ПДОЕ по германат-ионам – 0.82 ± 0.01 экв/л. Полученные значения согласуются с данными сертификата на сорбент D-403 – 0.9 экв/л. Таким образом, пентагерманат-ионы $\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{2-}$, образование которых установлено в [8], не сорбируются, а идет сорбция германат-ионов GeO_3^{2-} , так как равновесие



с ростом концентрации гидроксильных ионов смещается в сторону разложения пентагерманатов.

В пользу представленного ниже механизма реакции сорбции германат-ионов может быть и то обстоятельство, что по механизму доннановской эксклюзии концентрация гидроксида натрия во внутреннем растворе в фазе ионообменника меньше, чем во внешнем растворе. При переходе в фазу ионообменника германат-ион попадает в условия пониженной концентрации гидроксида натрия. Это должно способствовать протонированию гер-

манат-ионов и их сорбции анионитом. Уравнение закона действующих масс для сорбции германат-ионов



имеет вид:

$$K = \frac{\Gamma_{GeO_3^{2-}} a_{OH^-}^2}{\Gamma_{R_3N}^2 a_{GeO_3^{2-}}}, \quad (2)$$

где K – кажущаяся константа обмена, $\Gamma_{GeO_3^{2-}}$ – величина сорбции ионов германия, моль/кг; Γ_{R_3N} – равновесное количество свободных оснований, моль/кг; $a_{GeO_3^{2-}}$ и a_{OH^-} – активности ионов в растворе (в уравнение закона действующих масс значения активностей подставляются в моль/кг и относятся к активности в стандартном состоянии 1 моль/кг, так что в итоге активности безразмерны). Значение предельной сорбции ионов равно:

$$\Gamma_\infty = \Gamma_{R_3N} + 2\Gamma_{GeO_3^{2-}},$$

где Γ_∞ – величина предельной сорбции ионов в экв/кг, значения сорбции ионов выражены в моль/кг и отнесены к 1 кг сухого сорбента. Уравнение (2) может быть приведено к виду:

$$K = \frac{\Gamma_{GeO_3^{2-}} [OH^-]^2 \gamma_{\pm(NaOH)}^2}{\Gamma_{R_3N}^2 [GeO_3^{2-}] \gamma_{\pm(Na_2GeO_3)}} = \frac{\Gamma_{GeO_3^{2-}} [OH^-]^2 \gamma_{\pm(NaOH)}^2}{(\Gamma_\infty - 2\Gamma_{GeO_3^{2-}})^2 [GeO_3^{2-}] \gamma_{\pm(Na_2GeO_3)}}. \quad (3)$$

Уравнение (3) преобразовали в формулу

$$\sqrt{\Gamma_{GeO_3^{2-}}} = \Gamma_\infty \frac{([GeO_3^{2-}] \gamma_{\pm(Na_2GeO_3)} K)^{1/2}}{[OH^-] \gamma_{\pm(NaOH)} + 2(\Gamma_{GeO_3^{2-}} [GeO_3^{2-}] \gamma_{\pm(Na_2GeO_3)} K)^{1/2}}$$

аналогичную уравнению изотермы Ленгмюра (4):

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{Ka}{1 + Ka}.$$

Линейная форма уравнения имеет вид:

$$\frac{1}{\Gamma_{GeO_3^{2-}}} = \frac{2}{\Gamma_\infty} + \frac{[OH^-] \gamma_{\pm(NaOH)}}{\Gamma_\infty (\Gamma_{GeO_3^{2-}} [GeO_3^{2-}] \gamma_{\pm(Na_2GeO_3)} K)^{1/2}},$$

аналогичный линейному уравнению Ленгмюра:

$$\frac{1}{\bar{\Gamma}} = \frac{1}{\bar{\Gamma}_\infty} + \frac{1}{\bar{\Gamma}_\infty Ka}.$$

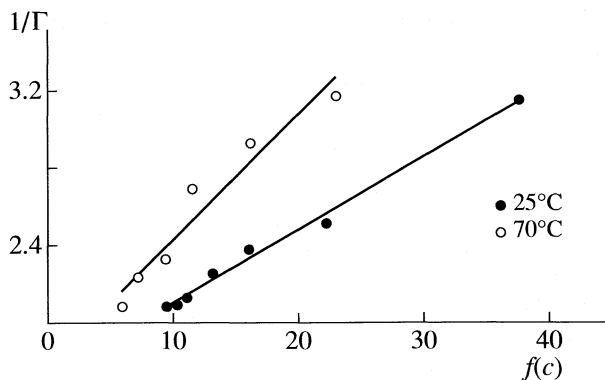


Рис. 2. Линейная форма изотермы сорбции анионов GeO_3^{2-} ; $1/\Gamma$ – обратная величина сорбции анионов GeO_3^{2-} , моль⁻¹ кг, $f(c)$ – (4).

Зависимости обратной величины сорбции ионов германия $1/\Gamma_{GeO_3^{2-}}$ от аргумента

$$f(c) = \frac{[OH^-] \gamma_{\pm(NaOH)}}{(\Gamma_{GeO_3^{2-}} [GeO_3^{2-}] \gamma_{\pm(Na_2GeO_3)})^{1/2}} \quad (4)$$

для различных температур представлены на рис. 2 (на рис. 2 количество экспериментально полученных точек не согласуется с их количеством на рис. 1, что объясняется высокими значениями обратных величин адсорбции для первых двух точек в таблице. Эти точки выходят за пределы масштаба графика. Однако они не меняют вид аппроксимирующих уравнений и учитываются при расчете величин кажущихся констант, предельной сорбции и термодинамических функций).

Значения коэффициентов активности по щелочи были определены интерполяцией справочных данных [5], соответствующей ионной силе раствора, которая определялась как:

$$I = 0.5([Na^+] + 4[GeO_3^{2-}] + [OH^-]), \text{ моль/кг.}$$

Среднеионный коэффициент активности растворов солей типа Na_2An слабо зависит от природы анионов, поэтому для Na_2GeO_3 коэффициент активности рассчитывался как среднее значение коэффициентов активности солей при 298.15 К и концентрации 0.33 моль/кг [9].

Соединение	Na_2CO_3	Na_2CrO_4	Na_2SO_3	Na_2SO_4	$Na_2S_2O_3$
γ_{\pm}	0.344	0.356	0.311	0.316	0.338

Для температуры 70°C коэффициент активности соединений NaOH и Na₂GeO₃ пересчитывался с учетом влияния температуры по формуле:

$$\lg \gamma_T = \frac{A_T}{A_{298.15}} \lg \gamma_{298.15},$$

где A – коэффициент уравнения Дебая–Хюккеля, значение которого в зависимости от температуры брали из [10].

Обработка прямых методом наименьших квадратов позволила получить следующие аппроксимирующие уравнения:

$$1/\Gamma = 0.0376f(c) + 1.7155, \quad R^2 = 0.993 \text{ для } 25^\circ\text{C};$$

$$1/\Gamma = 0.0646f(c) + 1.7707, \quad R^2 = 0.939 \text{ для } 70^\circ\text{C}.$$

Значение предельной сорбции вычисляли как удвоенную обратную величину свободного члена аппроксимирующего уравнения: для температуры 25°C значение предельной сорбции равно 1.17 ± 0.01 экв/кг, для 70°C – 1.13 ± 0.01 экв/кг. Значения предельных сорбций совпадают в пределах погрешности, т.е. температура не влияет на величину “посадочной площадки” германат-ионов. Также величины предельных сорбций хорошо согласуются со значением ПДОЕ (0.82 ± 0.01 экв/л), что соответствует значению 1.12 ± 0.01 экв/кг сухого сорбента при насыпной плотности набухшего анионита 0.738 кг/л.

Значение констант сорбции для различных температур вычисляли по формуле:

$$K = 1/(\text{tg } \alpha(\Gamma_\infty/2))^2.$$

Для температуры 25°C константа сорбции равна 2082, для 70°C – 751.

Значение дифференциальной энергии Гиббса сорбции германат-ионов из раствора определяли как:

$$\Delta G_T = -RT \ln K,$$

где $R = 8.314$ Дж/(моль К) – молярная газовая постоянная, T – температура, К.

Таким образом, для температуры 25°C значение энергии Гиббса равно -18.9 кДж/моль, для температуры 70°C – -18.9 кДж/моль. Отрицательное значение энергии Гиббса характеризует избирательность сорбции германат-анионитом.

По данным значениям констант сорбции и энергий Гиббса рассчитаны дифференциальные термодинамические функции без учета коэффициентов активности в твердой фазе. Среднюю энтальпию процесса сорбции в интервале температур 298–343 К, равную -19.3 кДж/моль, вычислили по уравнению изобары реакции:

$$\Delta H_{T_1-T_2} = R \frac{T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{K_2}{K_1}.$$

Энтропию реакции вычислили по формуле:

$$\Delta S_T = \frac{1}{T}(\Delta G_T - \Delta H_{298-343}).$$

Получены значения $\Delta S_{298} = 1.34$ Дж/(моль К) и $\Delta S_{343} = 1.17$ Дж/(моль К).

По сравнению с сорбцией ионов красителей [1] большого размера в случае сорбции ионов GeO₃²⁻ со значительно меньшим радиусом изменение энтропии уменьшается на два порядка, при этом происходит переход от эндотермической сорбции к экзотермической. Понижение энтальпии реакции сорбции германат-ионов можно объяснить возрастанием энергии электростатического взаимодействия между сорбируемыми ионами и функциональными группами ионита при уменьшении радиуса ионов. В результате энергия Гиббса процесса сорбции изменяется незначительно и слабо зависит от радиуса сорбируемых ионов.

В работе [3] использовали анионит АН-31-Г с вторичным атомом азота в функциональной группе, который является более слабым основанием по сравнению с D-403, содержащий в функциональной группе третичный атом азота. Полученное значение константы равновесия 204.3 на порядок меньше по сравнению с константой сорбции германат-ионов на анионите D-403, равной 2082. Это позволяет сделать вывод о корреляции константы равновесия сорбции с основностью анионита, т.е. чем больше основность анионита, тем выше константа равновесия, при этом сорбция возможна в более щелочной среде. В работе [3] сорбция протекает при pH ≤ 7, а на анионите D-403 при pH 14.

Таким образом, определенное значение ПДОЕ по германию, равное 0.82 ± 0.01 экв/л, согласуется с ПДОЕ по гидроксо-ионам – 0.76 ± 0.01 экв/л. Полученные значения согласуются с данными сертификата на сорбент D-403 – 0.9 экв/л. Получены изотермы сорбции и вычислены значения предельной сорбции анионов GeO₃²⁻ при 25°C и 70°C, кажущиеся константы и энергия Гиббса реакции сорбции германат-ионов из раствора. Отрицательные значения энергии Гиббса характеризуют избирательность сорбции германат-анионитом D-403. По данным значениям констант сорбции и энергий Гиббса рассчитаны: средняя энтальпия реакции в интервале температур 298–343 К и энтропия реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вашурина И.Ю., Калинин Ю.А. // Текстильная химия. 1997. № 2 (11). С. 44.

2. *Альков Н.М., Джигола Л.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 87.
3. *Строганова Е.А.* // Матер. Междунар. конф. молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006". М.: МГУ, 2006. Т. 1. С. 189.
4. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. СПб.: Иван Федоров, 2003. 240 с.
6. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
7. *Чиркст Д.Э., Иванов М.В.* // Записки горного института. 2002. Т. 150. Ч. 1. С. 116.
8. *Назаренко В.А.* Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1973. 264 с.
9. *Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Справочник. СПб.: Химия, 1977. 389 с.
10. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2008 г. С. Н. Ланин*, Е. В. Власенко, Н. В. Ковалева, Фам Тиен Зунг

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

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

Поступила в редакцию 15.12.2007 г.

Газохроматографическим методом исследованы адсорбционные свойства диоксида титана. В качестве тестовых адсорбатов использованы органические вещества разных классов: *n*-алканы, *n*-алкены (C₆–C₈) и полярные соединения, молекулы которых обладают различными электронодонорными и электроноакцепторными свойствами. Из экспериментальных данных по удерживанию определены дифференциальные теплоты адсорбции и вклады в них энергий дисперсионных и специфических межмолекулярных взаимодействий для изученных систем. Оценены электронодонорные и электроноакцепторные характеристики предельно гидроксильированной поверхности TiO₂.

Метод газовой хроматографии достаточно успешно применяется для исследования химии поверхности и адсорбционных свойств различных адсорбентов в области низких заполнений поверхности, когда проявляются в основном взаимодействия адсорбат–адсорбент [1].

В настоящей работе с помощью этого метода исследованы адсорбционные свойства и химия поверхности поликристаллического оксида титана, который применяется в катализе, фотокатализе, в качестве пигментов, наполнителей полимеров, в качестве адсорбентов. Оксид титана характеризуется высокой гидролитической, химической устойчивостью, механической прочностью [2]. На его поверхности находятся центры льюисовской кислотности и основности, которые

во многом определяют его адсорбционные и каталитические свойства [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбента исследовали оксид титана (Aldrich, USA). Его удельная поверхность ($S_{уд}$), определенная методом тепловой десорбции азота, равна 6.3 м²/г. В качестве тестовых адсорбатов использованы *n*-алкены (C₆–C₈), *n*-алканы (C₆–C₉) и их производные, молекулы которых обладают разными электронодонорными и электроноакцепторными свойствами. Их характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика тестовых адсорбатов

Адсорбат	<i>M</i>	μ , D	α , Å ³	<i>DN</i>	<i>AN</i>	<i>DN/AN</i>
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	86.17	0	11.9	–	–	0
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	100.2	0	13.7	–	–	0
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	114.0	0	15.6	–	–	0
CHCl ₃	119.4	1.15	8.23	0	23	0
C ₆ H ₆	78.0	0	10.4	0.42	8.2	0.05
CH ₃ NO ₂	61.0	3.54	7.2	11.3	20.5	0.55
CH ₃ CN	41.1	3.90	5.4	59.0	18.9	3.12
(CH ₃) ₂ CO	50.18	2.80	6.6	71.1	12.5	5.69
C ₄ H ₈ O	72.10	1.63	7.65	83.6	8.0	10.45
CH ₃ COOC ₂ H ₅	88.1	1.78	9.0	71.5	9.3	7.7

Обозначения: *M* – молекулярная масса, μ – дипольный момент, α – общая поляризуемость молекулы, *DN* (кДж/моль) и *AN* – электронодонорные и электроноакцепторные энергетические характеристики молекул [5].

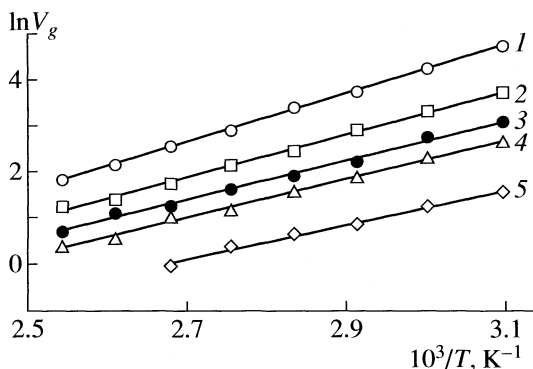


Рис. 1. Зависимости $\ln V_g$ от $1/T$ на TiO_2 для алканов: 1 – $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$, 2 – $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$, 3 – $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$, 4 – $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, 5 – C_6H_{14} .

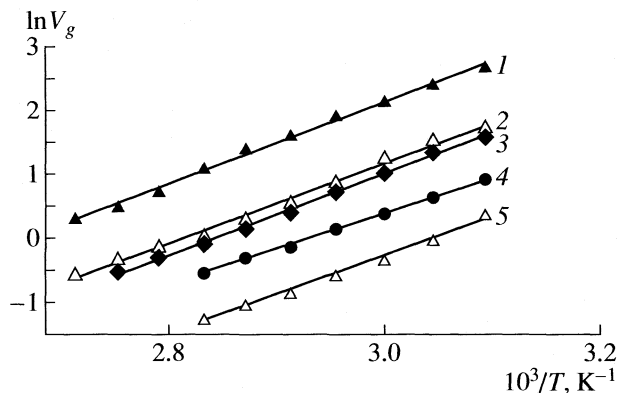


Рис. 2. Зависимости $\ln V_g$ от $1/T$ на TiO_2 для полярных адсорбатов: 1 – CH_3NO_2 , 2 – CH_3CN , 3 – $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 4 – CHCl_3 , 5 – $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Аппаратура и методы исследования

Газохроматографические исследования проводили на хроматографе “КристалЛюкс-4000М” с катарометром в качестве детектора. Использовали стеклянные колонки размером 200×2 мм. Навеска адсорбента составляла 1,095 г. В качестве газа-носителя использовали гелий. Скорость газа-носителя при измерении параметров хроматографического удерживания поддерживали постоянной ~ 25 мл/мин. Перед экспериментом адсорбент кондиционировали в хроматографической колонке в токе гелия при 150°C в течение 20 ч.

Для исследования адсорбционных свойств измеряли удельные удерживаемые объемы для всех адсорбатов в области малых заполнений, когда еще не проявляются взаимодействия адсорбат–адсорбат, и определили термодинамические характеристики адсорбции.

Удельные удерживаемые объемы V_g рассчитывали по формуле [3]:

$$V_g = \frac{t_r F_{\text{изм}} T_{\text{кол}} p_{\text{изм}} f}{T_{\text{ком}} p_0 m}$$

где $t_r = t_c - t_0$; t_r – исправленное время удерживания адсорбата (с), t_c – время удерживания адсорбата (с), t_0 – время выхода из колонны несорбирующегося вещества, F – скорость потока газа-носителя ($\text{см}^3/\text{с}$), $p_{\text{изм}} = p_0 - p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_0 – давление на выходе из колонны (атмосферное давление, мм рт. ст.), $p_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление водяного пара при комнатной температуре (мм рт. ст.), $T_{\text{кол}}$ – температура термостата (К), $T_{\text{ком}}$ – комнатная температура (К), m – масса адсорбента (г), f – коэффициент, учитывающий влияние градиента давления в колонке на F .

Дифференциальное мольное изменение внутренней энергии адсорбции ($-\Delta U$), равное дифференциальной теплоте адсорбции (Q_v), определили

из зависимости $\ln(V_g)$ от обратной температуры $1/T$ по уравнению:

$$\ln V_g = A + B/T, \tag{1}$$

где A, B – константы, выражающиеся следующими соотношениями:

$$A = \Delta S/R + 1,$$

$$B = -\Delta U/R = Q_v/R,$$

где ΔS – стандартная энтропия, ΔU – дифференциальное мольное изменение внутренней энергии, равное дифференциальной теплоте адсорбции Q_v ; R – газовая постоянная [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для каждого адсорбата были определены в области малых заполнений поверхности зависимости удельных удерживаемых объемов от температуры $\ln V_g = f(1/T)$. Зависимости $\ln V_g$ от $1/T$ в исследованном интервале температур ($50\text{--}100^\circ\text{C}$) практически линейны (с коэффициентом корреляции $R \geq 0.99$). Для n -алканов эти зависимости приведены на рис. 1, для полярных адсорбатов – на рис. 2. В табл. 2 приведены температурный интервал и коэффициенты уравнения (1) и вычисленные по уравнению (1) значения Q_v , ΔS и V_g при 100°C .

Взаимодействие поверхности TiO_2 с n -алканами и n -алкенами

Определенные из зависимости $\ln V_g$ от $1/T$ дифференциальные теплоты адсорбции Q_v n -алканов и n -алкенов приведены на рис. 3. Зависимости теплот адсорбции от числа атомов углерода (n_C) в молекуле для n -алканов и n -алкенов на TiO_2 линейны и описываются уравнениями:

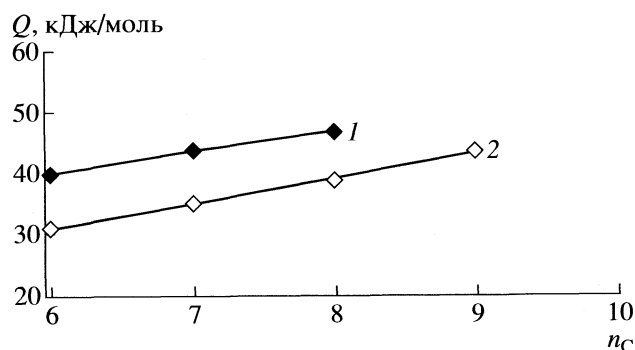
$$Q_v = 4.2964n_C + 5.0301, \tag{2}$$

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1) и термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на TiO_2

Адсорбат	t , °C	$-A$	B	$-\Delta U$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль К)	V_g , см ³ /г (50°C)
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	50–100	10.443	3730.1	31	86.8	4.7
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	50–100	10.521	4202.7	35	87.5	14.3
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	50–100	10.818	4651.9	39	89.9	40.5
$n\text{-C}_9\text{H}_{20}$	50–100	11.59	5250.5	43	96.4	105.6
C_6H_6	50–100	18.061	6394.2	53	150	5.0
CHCl_3	50–100	16.515	5504.0	46	137.3	2.5
CH_3NO_2	50–100	17.611	6357.2	53	146.4	13.8
CH_3CN	50–100	21.344	6213.4	52	177.5	5.6
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	50–100	19.333	6026.5	50	160.7	1.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$	50–100	19.072	6350.3	53	158.6	3.98
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	50–120	10.616	5390.2	45	88.3	–

$$Q_v = 3.5n_C + 19.167. \quad (3)$$

n -Алканы взаимодействуют с поверхностью TiO_2 (также как и со всеми другими адсорбентами) только за счет дисперсионных и индукционных взаимодействий, возникающих в результате поляризации их молекул диполями гидроксильных групп на поверхности TiO_2 . Энергия этих взаимодействий пропорциональна поляризуемости молекул (α). n -Алкены удерживаются на поверхности TiO_2 сильнее, чем n -алканы с тем же числом атомов углерода в молекуле. Это можно объяснить дополнительным к дисперсионному специфическим взаимодействием π -связей молекул n -алкенов с активными центрами (гидроксильными группами) на поверхности TiO_2 . Разность теплот адсорбции n -алкенов и n -алканов с одним и тем же числом атомов углерода в молекуле, характеризующая влияние специфических взаимодействий π -электронных связей с гидроксильными группами поверхности TiO_2 , составляет ~ 9 кДж/моль.

**Рис. 3.** Зависимости теплот адсорбции от числа атомов углерода в молекуле: 1 – n -алкены, 2 – n -алканы.

Взаимодействие поверхности TiO_2 с полярными молекулами

При адсорбции полярных адсорбатов проявляются дисперсионные и специфические межмолекулярные взаимодействия. Вклад энергии дисперсионного взаимодействия ($Q_{\text{дисп}}$) в общую энергию адсорбции определяли из зависимости Q_v от поляризуемости (α) молекул n -алканов. Зависимость $Q_{\text{дисп}}$ от общей поляризуемости молекул n -алканов линейна (рис. 4) и описывается уравнением

$$Q_{\text{дисп}} = 2.1606\alpha + 5.3277, \quad R = 0.9999. \quad (4)$$

Вклад энергии специфического взаимодействия ($Q_{\text{спец}}$) в общую энергию адсорбции для полярных адсорбатов определяли как разность теплоты адсорбции данного вещества и n -алкана с такой же величиной поляризуемости, рассчитанной по уравнению (4).

Рассчитанные значения общих теплот адсорбции тестовых веществ и вкладов в них дисперсионных и специфических взаимодействий на TiO_2 приведены в табл. 3.

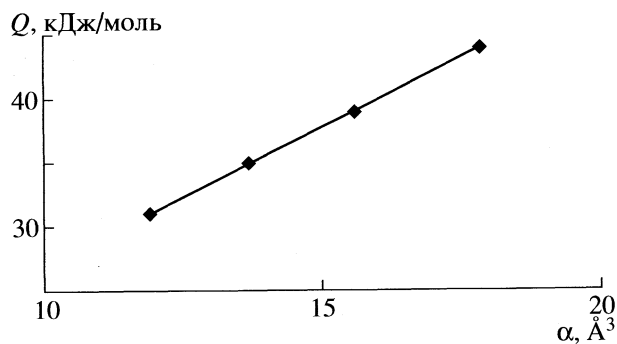
**Рис. 4.** Зависимость Q_v для n -алканов от поляризуемости молекул (α , Å³) на TiO_2 .

Таблица 3. Вклад энергии дисперсионных ($Q_{\text{дисп}}$) и специфических ($Q_{\text{спец}}$) взаимодействий тестовых адсорбатов в общую энергию (Q_v) адсорбции на TiO_2 (кДж/моль)

Адсорбат	Q_v	$Q_{\text{дисп}}$	$Q_{\text{спец}}$	$Q_{\text{спец}}/Q_v, \%$
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	31	31	0	0
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	35	35	0	0
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	39	39	0	0
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	43	43	0	0
C ₆ H ₆	53	27.8	25.2	47.6
CHCl ₃	46	23.2	22.8	49.6
CH ₃ NO ₂	53	21	32	60.3
CH ₃ CN	52	17.2	34.8	66.8
(CH ₃) ₂ CO	50	19.8	30.2	60.4
C ₄ H ₈ O	45	22	23	51.1
CH ₃ COOC ₂ H ₅	53	24.8	28.2	53.1

Как видно из табл. 3, вклад энергии специфического взаимодействия ($Q_{\text{спец}}$) в общую энергию адсорбции (Q_v) для всех полярных адсорбатов на TiO_2 достаточно велик ($Q_{\text{спец}}/Q_v > 50\%$).

Энергия специфических взаимодействий независимо от вида межмолекулярных взаимодействий (электростатическое, ориентационное, координационное с образованием донорно-акцепторных комплексов, водородные связи) имеет общую природу и определяется электронодонорными и электроноакцепторными свойствами молекул адсорбата и поверхности адсорбента и может быть выражена следующим уравнением [4]:

$$Q_{\text{спец}} = K_D AN + K_A DN, \quad (5)$$

где AN и DN – электроноакцепторные и электронодонорные числа молекул адсорбатов [5], а K_D и

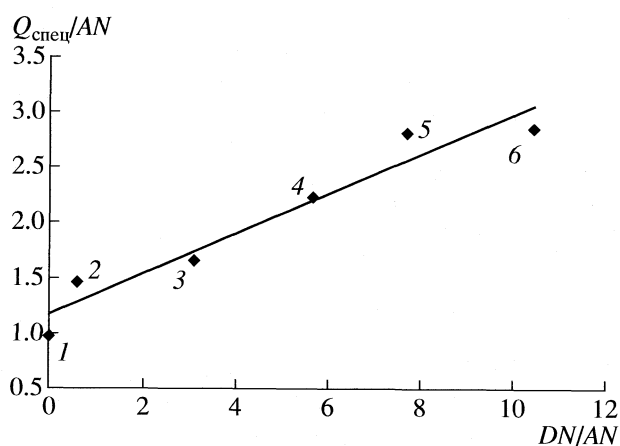


Рис. 5. Определение электронодонорных (K_D) и электроноакцепторных (K_A) характеристик поверхности TiO_2 ; 1 – CHCl_3 , 2 – CH_3NO_2 , 3 – CH_3CN , 4 – $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, 5 – $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 6 – $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

K_A – электронодонорные и электроноакцепторные характеристики поверхности адсорбента. Уравнение (5) можно представить в виде:

$$Q_{\text{спец}}/AN = K_D + K_A DN/AN \quad (6)$$

и оценить K_D и K_A поверхности TiO_2 .

На рис. 5 представлены зависимости $Q_{\text{спец}}/AN$ от DN/AN . Определенные из этих зависимостей значения K_D и K_A соответственно равны 1.19 и 0.18. Отсюда следует, что поверхность TiO_2 обладает как электронодонорными, так и электроноакцепторными центрами. Такими центрами могут быть поверхностные гидроксильные группы, поверхностная концентрация которых составляет ~ 8 групп/нм² [6]. На поверхности TiO_2 существует два типа гидроксильных групп: терминальные, координированные с одним атомом Ti, и мостиковые, координированные с двумя атомами Ti [7]. Терминальные гидроксильные группы обладают основными (электронодонорными) свойствами и способны к катионному обмену, а мостиковые гидроксильные группы обладают кислотными (электроноакцепторными) свойствами. Различия терминальных и мостиковых групп подтверждаются спектральными и адсорбционными исследованиями [8]. Например, адсорбция органических аминов происходит в первую очередь и очень интенсивно на мостиковых гидроксильных группах [9].

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-33131) за финансовую поддержку этой работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Яшин Я.И. // Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1976. С. 256.
2. Parfitt G.D. The Surface of Titanium Dioxide / Progress in Surface Membrane Science. NP London. 1976. V. 11. P. 181.
3. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии./Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ., 1990. 318 с.
4. Donnet J.B., Park S.J. // Carbon. 1991. V. 29. P. 955.
5. Gutmann V. // Coord. Chem. Rev. 1991. V. 18. P. 225.
6. Suda Y., Morimoto T. // Langmuir. 1987. V. 3. P. 786.
7. Boehm H.P. // Discuss. Faraday Soc. 1971. V. 52. P. 264.
8. Tretyakov N.E., Filimonov V.N. // Kin. Katal. 1972. V. 13. P. 815.
9. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.И. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 589 с.

УДК 546.661: 535.37

ДИСПЕРСНОСТЬ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2008 г. И. В. Калиновская, А. Н. Задорожная, В. Е. Карасев

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: Kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 02.07.2007 г.

Получены полимерные материалы на основе полиэтилена высокого давления, активированные комплексными соединениями европия (III) с карбоновыми кислотами и композициями на основе соединений европия и антралиловой кислоты. Методами электронной сканирующей, атомной и флуоресцентной спектроскопии обнаружен гетерофазный характер распределения частиц люминофоров в пленках. Установлено, что частицы имеют средний размер 3–30 мкм, находятся в виде глобул.

Получение и исследование фотохимических свойств легированных координационными соединениями редкоземельных элементов полимерных материалов актуальны в связи с возможностью применения их в сельском хозяйстве, медицине. Спектральные характеристики и высокие квантовые выходы флуоресценции комплексов лантаноидов позволяют использовать их в качестве добавок к полимерным материалам [1]. Большой интерес представляет получение наиболее фотоустойчивых полимерных материалов, интенсивно люминесцирующих в широком спектральном диапазоне. Этого можно добиться, активируя полимеры люминесцирующими композициями соединений активаторов. Работы по получению люминесцирующих композиций для полимеров немногочисленны [2–4].

В лабораторных условиях нами были получены полимерные материалы на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД), активированного как индивидуальными разнолигандными карбоксилатами европия – $\text{EuL}_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где L – трифторуксусная (ТФА), коричная (Кор), толуиловая (Тол) кислоты; D – 1,10-фенантролин (Phen), 2,2-дипиридил (Dipy), так и композициями $\text{EuL}_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$, где АНТ – антралиловая кислота при молярном соотношении компонентов 1:0.5–6. Изучены дисперсность и распределение соединений-активаторов в ПЭВД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения комплексных соединений описана в [5–7]. Получение легированных полиэтиленовых пленок проводили методом прессования. Для этого смесь порошка ПЭВД, разнолигандного соединения европия и антралиловой кислоты тщательно перемешивали и прессовали при 140° С. Общее содержание люминофоров в

пленках составляло 0.3–0.5 мас. %, толщина пленки 100 мкм.

Для определения микроструктуры и дисперсности порошков полученных соединений европия использовали электронный сканирующий микроскоп марки LEO-430, атомный силовой микроскоп и флуоресцентный микроскоп. Спектры люминесценции регистрировали на дифракционном спектрометре СДЛ-1 при температуре 300 К. Источником возбуждения служила ртутная лампа ДРШ-250.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные полимерные материалы характеризуются интенсивной люминесценцией в видимой области при 300 К. Использование люминесцентного микроскопа позволяет определить характер распределения люминесцирующих частиц соединений, их люминесценцию в полиэтиленовых пленках. Распределение частиц антралиловой кислоты в полиэтиленовой пленке наиболее равномерное (рис.1). На данной полимерной пленке заметны только несколько отдельных глобул размером 15–30 мкм. Для комплексных соединений европия наблюдается неравномерное распределение люминесцирующих частиц в ПЭВД. Анализ микрофотографий показывает, что значительную площадь полимерных материалов, активированных карбоксилатами европия, занимают как мелкие частицы округлой формы размером 2.5–5 мкм, так и размытые агрегаты мелкодисперсных частиц размером до 40 мкм (рис. 1). Можно выделить и очень мелкие частицы размером до 2 мкм. На диаграмме рис. 2 показано распределение частиц в ПЭВД.

Для полимерных композиций $\text{EuL}_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$ обнаружен гетерофазный характер распределения частиц, что позволяет наблюдать лю-

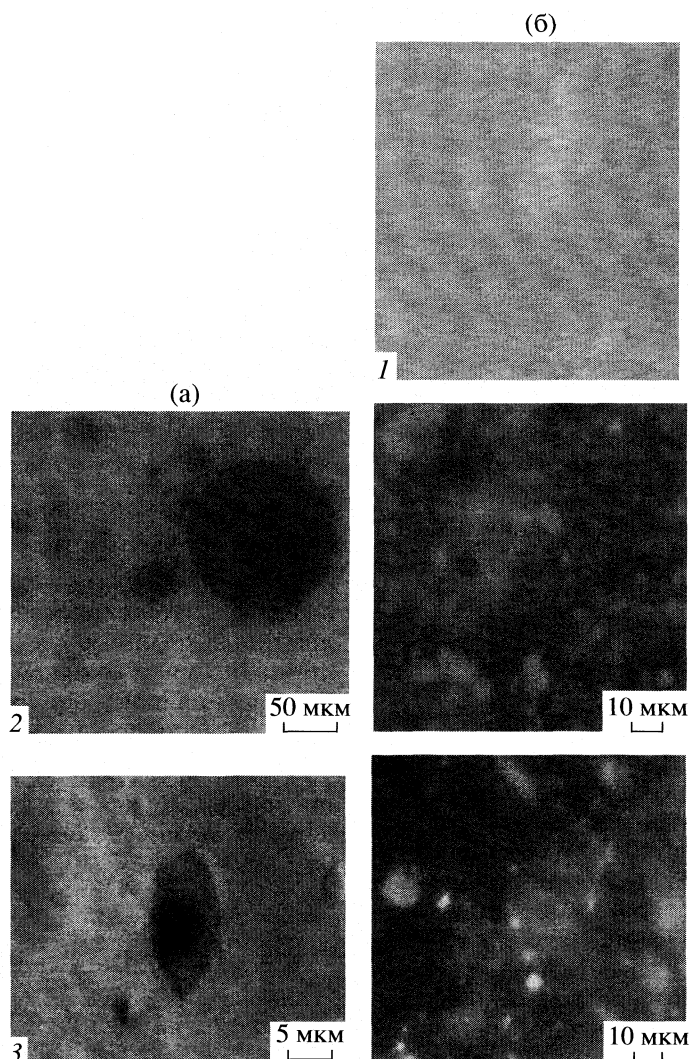


Рис. 1. Микрофотографии полимерных материалов, активированных люминофорами: 1 – АНТ, 2 – $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 – $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$ (1:0.5); а – атомно-силовая микроскопия, б – флуоресцентная микроскопия.

минесценцию частиц люминофоров в пленках (рис. 1). Такое распределение соединений в ПЭВД определяется низкой растворимостью синтезированных разнолигандных соединений лантаноидов в малополярных растворителях. Спектральные характеристики полученных полимерных материа-

лов, активированных композициями соединений, представляют собой суперпозицию линий люминесценции составляющих соединений, спектры люминесценции состоят из широкой полосы с максимумом 430 нм и отдельных полос магнитнодипольного (${}^5D_0-{}^7F_1$) и электродипольного (${}^5D_0-{}^7F_2$)

Зависимость относительной интенсивности люминесценции иона Eu^{3+} и АНТ от мольного соотношения (α) люминофоров в композициях

α	Eu^{3+}	АНТ	Eu^{3+}	АНТ	Eu^{3+}	АНТ	Eu^{3+}	АНТ	Eu^{3+}	АНТ	Eu^{3+}	АНТ
	$\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{Dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Eu}(\text{Tол})_3\text{Phen}]_2$		$[\text{Eu}(\text{Tол})_3\text{Dipy}]_2$		$\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot 2\text{Dipy} \cdot \text{H}_2\text{O}$	
1 : 0.5	100	76	100	52	100	65	100	58	100	62	100	52
1 : 1	68	84	57	64	75	81	67	72	62	79	52	68
1 : 3	32	91	25	72	43	95	34	84	33	94	29	86
1 : 6	25	100	20	100	34	100	27	100	28	100	23	100

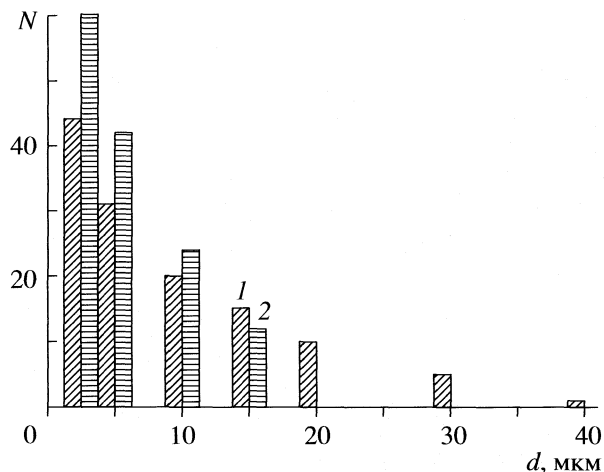


Рис. 2. Диаграмма распределения частиц $\text{Eu}(\text{III})$ в ПЭВД: 1 – $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$ (1:0.5).

переходов $\text{Eu}(\text{III})$ с максимумами при 595 и 615 нм соответственно (рис. 3).

В полимерных материалах, активированных композициями $\text{EuL}_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$ (соотношение 1:0.5), видны как мелкие округлые вкрапления (2.5–15 мкм), отдельные агрегаты частиц АНТ глобулярной формы (10–20 мкм), обладающие голубой люминесценцией, так и частицы комплексных соединений европия, люминесцирующих красным цветом, размер мелких частиц 2.5–5 мкм, более крупных агрегатов – 15 мкм. Установлено, что для полимерных композиций с большим содержанием АНТ степень дисперсности частиц существенно ниже, чем для полимерных композиций с меньшим содержанием антралиновой кислоты. Так, при соотношении $\text{EuL}_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$ равном 1:1–2 в ПЭВД размеры люминесцирующих частиц в ПЭВД ниже и составляют 1.5–2.5 мкм, частицы имеют также форму глобул, отсутствуют крупные агрегаты люминесцирующих частиц.

При соотношении люминофоров 1:1 люминесцирующие частицы имеют наименьшие размеры (1.5–2.5 мкм), наиболее равномерно распределены; полимерные материалы обладают интенсивной люминесценцией (таблица). Изменение соотношения люминофоров в полиэтилене может

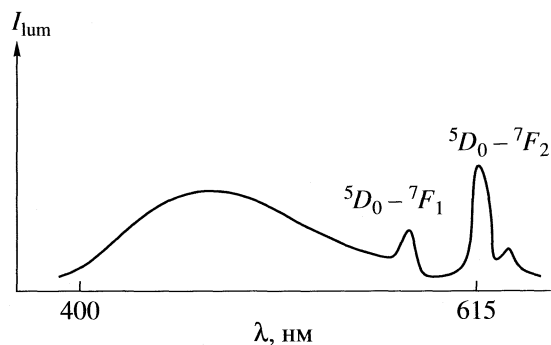


Рис. 3. Спектры люминесценции: $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$ в ПЭВД.

привести к изменению дисперсности люминесцирующих частиц.

Проведенное сравнительное исследование показывает, что интенсивность люминесценции полимерных композиций определяется содержанием люминофоров (мольным соотношением соединений европия и антралиновой кислоты) в полиэтиленовой матрице и их дисперсностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (грант 06-I-ОХНМ-133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карасев В.Е. Дис. ... д-ра хим. наук. Владивосток: Ин-т химии ДВО РАН, 1988.
2. Остахов С.С., Кузнецов С.И., Муринов Ю.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1995. Т. 37. Б. № 3. С. 523.
3. Щелоков Р.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 6. С. 50.
4. Райда В.С., Коваль Е.О., Иваницкий А.Е. и др. // Пластмассы. 2001. № 12. С. 38.
5. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. // Коорд. химия, 2001. Т. 27. № 7. С. 555.
6. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Лифар Л.И., Карасев В.Е. // Там же, 2001. Т. 27. № 7. С. 551.
7. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 4. № 10. С. 1679.

УДК 541.128

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИИ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩЕЙ СВЯЗАННОСТЬ ПОР РАЗНОГО РАЗМЕРА, ИЗ АДсорбЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

© 2008 г. Ю. К. Товбин, Д. В. Еремич, В. Н. Комаров, Е. Е. Гвоздева

ГНЦ РФ “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 20.12.2007 г.

Обсуждена возможность определения функции, характеризующей связанность между собой пор разного типа и размера из экспериментальных данных по изотермам адсорбции. Показано, что наличие сочленений пор выявляется по двум признакам на фазовых диаграммах и изотермах адсорбции, содержащих петли гистерезиса. Первый признак связан с появлением дополнительного фазового перехода на фазовой диаграмме и/или скачка плотности на изотерме, второй признак связан с разным числом скачков плотности на десорбционной и адсорбционной ветви изотермы адсорбции. Установлен характер поведения адсорбционной ветви изотермы в случае присутствия в пористой системе областей сочленений.

Многие процессы, в которых участвуют пористые материалы, а именно адсорбция, гетерогенный катализ и др., зависят не только от химической природы этих материалов, но и от степени развитости их поверхности и структуры пор [1–7]. Для изучения структуры пористых материалов необходима систематизация экспериментальных данных и теоретические методы для извлечения из этих данных информации о структуре пористого пространства. С этой целью используются различные подходы [1–14]. Среди экспериментальных исследований широкое распространение имеет адсорбционная порометрия [15, 16], когда по данным адсорбционных измерений решается задача определения функции распределения пор по размерам $F(D)$.

В работе обсуждается возможность решения задачи об определении доли переходных участков между порами разного размера и типа по данным адсорбционных измерений. Условно цель задачи можно обозначить в виде поиска функции распределения $F(D, H)$, где символ D относится к диаметру цилиндрических пор, а символ H – к ширине щелевидных пор. Символы D, H формально указывают на различие типов соседних пор. Функция распределения $F(D, H)$ имеет двумерный характер, так как зависит от двух разных структурных параметров системы. Решение задачи о функции $F(D, H)$ имеет принципиальное значение для описания динамики транспортных процессов в пористых телах, осуществляемых через последовательность связанных пор [4, 5].

Теория адсорбции молекул сферической формы в сложных пористых системах [17–19] получила заметное развитие с помощью модели реше-

точного газа (МРГ) [20]. Идеи этой модели используются дважды: 1) на надмолекулярном уровне для описания структуры сложной пористой системы и 2) на молекулярном уровне для учета межмолекулярных взаимодействий. Однокомпонентный флюид моделируется сферическими частицами, обладающими потенциалом взаимодействия леннард-джонсовского типа, что хорошо соответствует атомам аргона и молекулам азота, используемым в адсорбционной порометрии. Расчеты локальных констант Генри выполнены по полному потенциалу адсорбата – адсорбент, который представляется как интеграл по объему твердого тела ($\Omega = V_{\text{TB}}$) при заданном атом-атомном потенциале $U_{\text{As}}(\rho)$ взаимодействия адсорбата с атомами твердого тела (ϵ_{As} и σ_{As} – параметры данного потенциала):

$$Q_{q,f} = \int_{\Omega} U_{\text{As}}(\rho) n_s dV,$$

$$U_{\text{As}}(\rho) = 4\epsilon_{\text{As}}[(\sigma_{\text{As}}/\rho)^{12} - (\sigma_{\text{As}}/\rho)^6],$$

где ρ – расстояние от узла f до участка dV твердого тела; n_s – плотность распределения атомов твердого тела в адсорбенте [21, 22].

Локальные надмолекулярные структуры пористых систем описываются функциями распределений F_q , характеризующими долю участков типа q , и функциями F_{qp} , характеризующими вероятность нахождения рядом с участком типа q участка типа p , $\sum_p F_{qp} = F_q$, $1 \leq q, p \leq T_p$, где T_p – число типов рассматриваемых участков пористого тела [17, 18]. Отношение F_{qp}/F_q является полным аналогом функций d_{fg} для ближайших узлов

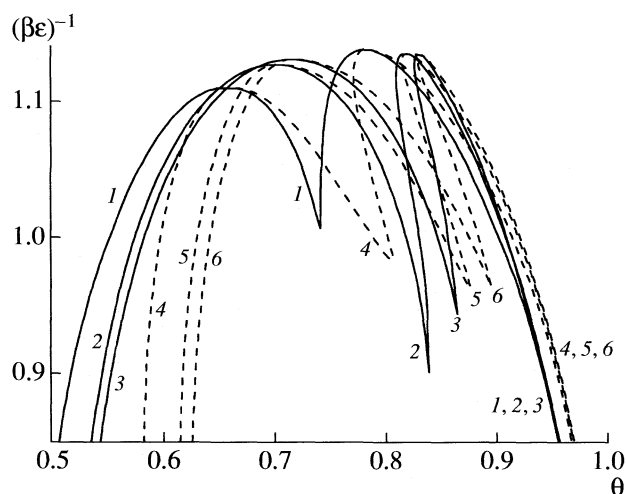


Рис. 1. Высокотемпературная часть фазовой диаграммы аргона в сфероцилиндрическом пористом материале на основе SiO_2 с диаметрами сферической части $D_s = 20\lambda$, цилиндрической части $D_c = 15\lambda$ и длиной цилиндрической части $L_c/\lambda = 20$ (1), 50 (2) и 80 (3); спиновальные аналоги диаграммы для адсорбционной ветви изотерм адсорбции (кривые 4–6, соответственно). Температура на оси ординат дана в единицах $(\beta\epsilon)^{-1}$, где ϵ энергия взаимодействия атомов аргона, равная 238 кал/моль, $\beta = (RT)^{-1}$. Ось абсцисс – степень заполнения пористой системы θ , нормированная на полный объем порового пространства.

неоднородной системы на молекулярном уровне [20], определяющих условную вероятность нахождения узла типа g рядом с узлом типа f , которые, в свою очередь, являются известными аналогами радиальных парных функций в рентгеноструктурном анализе. Функция F_{qp} позволяет на надмолекулярном уровне рассчитывать вероятности реализаций последовательностей конкретных типов пор. Традиционные функции распределений $F(D)$ являются частным случаем функций F_q , а функции F_{qp} являются функциями $F(D, H)$, которые были формально введены выше.

Для стыковки надмолекулярного и молекулярного уровней необходимо использовать функции распределений, описывающие детальные распределения узлов разного типа f и g на участках пор типа q и p [17, 18]: $F_f(q)$ и $F_{fg}(qp)$. Эти функции связаны с надмолекулярными функциями распределений как $F_q = \sum_{q,f} F_f(q)$. Здесь суммирование по q, f означает усреднение по всем переменным (т.е. по типам узлов f , находящихся внутри участка q), кроме одного характерного размера D (или H). Аналогично, для парных функций: $F_{qp} = \sum_{q,f} \sum_{p,g} F_{fg}(qp)$. Расстояния между узлами f и g , относящиеся к соседним порам типа q и p , не превышают радиуса потенциала межмолекулярного взаимодействия. Для пар узлов внутри одного участка пор имеем $f \neq g$ и $q = p$.

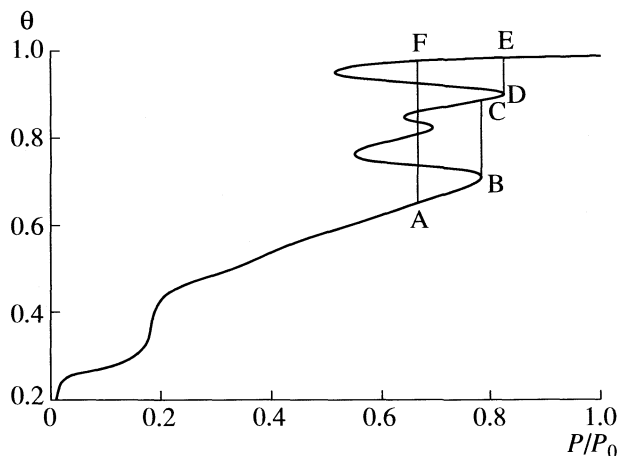


Рис. 2. Изотерма адсорбции аргона в сфероцилиндрическом пористом материале на основе SiO_2 с размерами $D_s - D_c - L_c = 11 - 13 - 20$ при 92 К; здесь P_0 – давление насыщенного пара, $P(B)$ – давление пара, отвечающее точке В.

Функции $F_f(q)$ и $F_{fg}(qp)$ необходимы, чтобы взвешивать локальные степени заполнения узлов разного типа $\theta_{q,f}$, находящихся в общем поровом пространстве системы. Область сочленения целесообразно рассматривать как самостоятельный тип пор. Уравнения локальных изотерм для $\theta_{q,f}$ опубликованы ранее [17–22] и здесь не дублируются. Примеры сложных пористых систем рассмотрены в работах [22–24].

Ниже рассмотрены две типовые ситуации при адсорбции аргона в пористом материале с функциональными группами SiO_2 (параметры указаны в [23, 24]), содержащем сочленения пор разного типа. На рис. 1 показан высокотемпературный участок фазовой диаграммы сфероцилиндрической системы $D_s - D_c - L_c = 20 - 15 - L_c$, где $L_c/\lambda = 20, 50, 80$ (D_s и D_c означают диаметры цилиндра и сферы в единицах λ , λ – постоянная решеточной структуры адсорбата, L_c – длину цилиндра, соединяющего усеченные сферы в решеточной структуре с числом соседей $z = 6$) [24]. На фазовой диаграмме видны два купола, которые отвечают капиллярной конденсации в центральной части цилиндрического канала (левый купол) и в центре сферической части (правый купол). Наличие сочленений увеличивает число куполов фазовой диаграммы в дополнение к многокупольной структуре фазовой диаграммы для изолированных участков пор. Это факт является первым признаком, указывающим на присутствие сочленений пор.

Второй признак наличия сочленений демонстрирует рис. 2. В работах [23, 24] было показано, что сочленения пор увеличивают число куполов на адсорбционной спиновальной диаграмме по сравнению с числом куполов на равновесной фазовой диаграмме. В результате реализуются изотермы

адсорбции, в которых адсорбционная ветвь проходит по линиям АВ, ВС, CD и DE, тогда как десорбционная ветвь совпадает с равновесным скачком плотности АF. Ширина петли гистерезиса, равная $P(E)/P_0 - P(F)/P_0$, увеличивается (здесь примерно на 36%) по сравнению со случаем монодисперсной цилиндрической системы $P(B)/P_0 - P(A)/P_0$. Таким образом, наличие сочленений пор увеличивает ширину адсорбционной ветви изотермы.

Оба примера указывают на принципиальную возможность различить пористые системы с изолированными однотипными участками пор от систем с неизолированными порами разного типа. Степень выраженности обоих признаков зависит от температуры. Если область температур ниже, но близка к критическим температурам, то на отдельных изотермах адсорбции можно наблюдать присутствие двух скачков плотности (первый признак). Этот диапазон температур в случае сфероцилиндрической пор составляет примерно 15–20% от критической температуры для максимального купола. Вторым признаком сочленения пор наблюдаем в более широком температурном диапазоне.

Учитывая оба признака, можно сформулировать следующую процедуру поиска вкладов от сочленений между порами разного размера. Для систем, имеющих сложную пористую структуру, но обладающих периодичностью (типа регулярной глобулярной или сфероцилиндрической), достаточно иметь измерения изотерм адсорбции при разных температурах, включая околокритическую область температур, чтобы было возможным наблюдать два скачка плотности. В полидисперсном материале следует анализировать разницу углов наклона адсорбционных и десорбционных ветвей изотерм адсорбции, которые в своих центральных частях для многих экспериментальных данных [8–12] имеют линейное поведение.

Наблюдаемая в эксперименте степень заполнения адсорбента $\theta_{\text{exp}}(P/P_0)$ выражается через локальные заполнения узлов типа f участка пор с характерным размером q в виде

$$\theta_{\text{exp}}(P/P_0) = \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \sum_{q, f} F_f(q) \theta_f(q|P/P_0) dq, \quad (1)$$

где q_{\min} и q_{\max} – минимальный и максимальный размер рассматриваемого диапазона характерного размера пор, $\theta_f(q|P/P_0)$ – локальная изотерма, определяющая степень заполнения узлов типа f на участке пор типа q .

Так как для изолированных пор ширина петли гистерезиса $\Delta P/P_0$ монотонно увеличивается с ростом D , H [19], то, используя в качестве первого шага значение функции $F(D)$ для десорбционной ветви, можно получить зависимость для адсорбционной ветви изотермы $\theta_{\text{ад}}(\Delta P/P_0)$ по формуле

$$\theta_{\text{ад}}(\Delta P/P_0) = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} F(D) \theta(D|\Delta P/P_0) dD, \quad (2)$$

где отсчет величины $\Delta P/P_0$ проводится относительно десорбционной ветви изотермы. Сравнение экспериментальной и теоретической зависимостей $\theta_{\text{ад}}(\Delta P/P_0)$ дает оценку на вклад сочленений: если $\theta_{\text{ад}}(\text{экс.}) \leq \theta_{\text{ад}}(\text{теор.})$, то формула (2) является удовлетворительной и вклад сочленений мал. Если имеем обратный знак отношений $\theta_{\text{ад}}(\text{экс.}) > \theta_{\text{ад}}(\text{теор.})$, то вклад сочленений достаточно велик и в структурную модель системы необходимо включить сочленения между порами. В этом случае для расчета полной изотермы адсорбции и фазовой диаграммы необходимо использовать формулу (1). Для расчета адсорбционной ветви с учетом сочленений вместо формулы (2) должна использоваться следующая формула:

$$\theta_{\text{ад}}(\Delta P/P_0) = \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \sum_{q, f} F_f(q) \theta_f(q|\Delta P/P_0) dq. \quad (3)$$

Возможность определения функции, характеризующей связанность между собой пор разного размера и геометрии, расширяет возможности адсорбционной порометрии. Система связанных участков пор формирует единое пространство пор, и характер локальных распределений адсорбата в любой ее части оказывает влияние на распределение молекул в соседних участках пор. Учет вкладов от областей сочленения пор разного типа в общую изотерму адсорбции позволит связать структуру пористых материалов и тип кривых гистерезиса, которые сейчас классифицируются ИЮПАК в виде четырех типов кривых гистерезиса [9].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32031а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carman P.C.* Flow of Gases Through Porous Media. L.: Butterworths, 1956.
2. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
3. *Саттерфильд Ч.Н.* Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
4. *Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич В.Р., Чирков Ю.Г.* Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 362 с.
5. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия 1982. 320 с.
6. *Мэйсон Э.* Малинаукас А. Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир, 1986. 200 с.
7. *Ruthven D.M.* Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N. Y.: John Wiley, 1984.

8. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных пористых материалов, Новосибирск: Наука ИК СО РАН, 1999. 469 с.
9. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
10. The Structure and Properties of Porous Materials. London: Butterworths, 1958. 389 p.
11. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 294 с.
12. Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976. 357 с.
13. Дубинин М.М. // Успехи химии. 1965. Т. 24. С. 3.
14. Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970.
15. Everett D. H. // The Solid-Gas Interface/Ed. by E.A. Hood. N.Y.: Dekker, 1967. 1055 p.
16. Плаченков Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.
17. Товбин Ю.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 4. С. 827.
18. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1839.
19. Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 5. С. 813.
20. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
21. Товбин Ю.К. // Жур. физ. химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 118.
22. Еремич Д.В., Товбин Ю.К. // Там же. 2004. Т. 78. № 4. С. 720.
23. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Еремич Д.В. // Там же. 2004. Т. 78. № 3. С. 512.
24. Товбин Ю.К., Еремич Д.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 11. С. 2208.

МИХАИЛ ИСААКОВИЧ ТЕМКИН (1908–1991)

16 сентября 2008 г. исполнилось 100 лет со дня рождения Михаила Исааковича Темкина, выдающегося физикохимика. С 1938 г. в течение 50 лет М.И. Темкин заведовал лабораторией химической кинетики в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова.

Михаил Исаакович был одним из создателей современной физической химии. Ему принадлежат фундаментальные работы по электрохимии, химической термодинамике, физико-химическим основам металлургии и другие. Но основное научное наследие М.И. Темкина связано с кинетикой и механизмами гетерогенно-каталитических реакций. М.И. Темкин, наряду с К. Христиансенем, Д. Хориутти и М. Бударом подняли на современный уровень исследования в этой области.

Мировое признание получила созданная М.И. Темкиным в 1939 г. теория промышленного каталитического синтеза аммиака; кинетическое уравнение, известное как уравнение Темкина и Пыжева, во всем мире используется при технологических расчетах. При его выводе М.И. Темкиным было выдвинуто основополагающее положение о линейном соотношении между изменением энергии активации адсорбции и изменением теплоты хемосорбции при неоднородной поверхности катализатора – правило переноса. Подобные соотношения были известны для гомогенных реакций, но для гетерогенных реакций впервые установлены в работах М.И. Темкина, который подчеркивал необходимость принципа самосогласованного описания кинетики элементарных поверхностных реакций и их термодинамики.

Положения теории синтеза аммиака послужили М.И. Темкину для развития важных теоретических представлений гетерогенного катализа, в частности для теории катализа на неоднородных поверхностях. Равномерной неоднородности отвечает логарифмическая изотерма адсорбции, она получила название изотермы Темкина. Оказалось также весьма плодотворным использование представления об адсорбционно-химическом равновесии. В 1950 году эта теория была обобщена на область высоких давлений, отвечающих сверхкритическим условиям.

Работы М.И. Темкина посвящены разнообразным принципиальным вопросам теории химической кинетики и катализа. М.И. Темкин распространил на гетерогенно-каталитические реакции метод активированного комплекса, развил теорию кинетики сложных реакций, теорию переноса меченых атомов в ходе сложных реакций, рассмотрел ряд вопросов нестационарной кинетики, диффузионного торможения реакций и многое другое.

Постоянным направлением деятельности М.И. Темкина и его сотрудников было изучение кинетики реакций, используемых в химической промышленности. Наряду с кинетикой синтеза аммиака ими установлены кинетика и механизмы ряда других основных процессов химической технологии (окисление аммиака на платиновых и неплатиновых катализаторах, получение водорода конверсией метана, синтеза метанола и др.). Ряд работ М.И. Темкина был посвящен термодинамическим свойствам реальных смесей газовых компонентов реакций. Результаты этих работ использовались для развития теории катализа, а также при конструировании промышленных реакторов и оптимизации технологических процессов. За цикл работ по кинетике промышленных реакций М.И. Темкину была присуждена Государственная премия.

Не утратили своего значения работы М.И. Темкина в других областях физической химии. Имя М.И. Темкина получила ионная теория смесей расплавленных солей и металлургических шлаков. Им был указан путь устранения из электрохимической кинетики трудностей, связанных с проблемой абсолютных потенциалов, и решен вопрос об абсолютной скорости электрохимических процессов.

Работы М.И. Темкина вошли во многие монографии и учебники физической химии и стали фундаментом для развития теории катализа и совершенствования технологии каталитических процессов.

А.К. Аветисов, В.Л. Кучаев, Ю.К. Товбин

САМУИЛ ЯКОВЛЕВИЧ ПШЕЖЕЦКИЙ (1908–1997)

В ноябре 2008 г. исполнилось 100 лет со дня рождения выдающегося ученого, доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, лауреата Государственной премии СССР С.Я. Пшежецкого.

Вся творческая биография С.Я. Пшежецкого связана с НИФХИ им. Л.Я. Карпова, в котором он работал с 1933 г. после окончания МХТИ им. Д.И. Менделеева. Уже его первые работы явились значительным вкладом в разработку теории макрокинетики гетерогенных каталитических процессов. Большой цикл оригинальных исследований был выполнен под его руководством в области кинетики цепных реакций, в особенности по проблеме активации процессов воспламенения и горения.

В 1949 г. С.Я. Пшежецким была основана Лаборатория кинетики газовых реакций (ЛКГР), которой он руководил в течение 40 лет. Под его руководством было подготовлено более 20 кандидатов наук, в лаборатории защищено шесть докторских диссертаций. Активное участие С.Я. Пшежецкий принимал в создании центра радиационной химии и радиационно-химических технологий – Обнинского филиала НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Заведующими ряда лабораторий Филиала стали его ученики. На основе ЛКГР и лабораторий Филиала С.Я. Пшежецкий создал научную школу, отличительная особенность которой – междисциплинарный подход при постановке научных задач, а также сочетание фундаментального теоретического анализа рассматриваемых проблем с практическим использованием получаемых результатов.

Значительный вклад внес С.Я. Пшежецкий в изучение химических процессов, протекающих под действием ядерных излучений. Он заслуженно считается одним из наиболее крупных и авторитетных исследователей в этой области мировой науки, одним из основоположников радиационной химии в СССР. Широко известна его монография “Механизмы радиационно-химических реакций”, вышедшая несколькими издания-

ми в нашей стране и за рубежом. Результаты фундаментальных исследований, проведенных под руководством С.Я. Пшежецкого, обобщены также в монографиях, написанных совместно с учениками: “ЭПР свободных радикалов в радиационной химии” (1972 г.), “Радиационные физико-химические процессы в воздушной среде” (1978 г.), “Макрорадикалы” (1980 г.), “Излучения и химия” (1983 г.). Эти работы сыграли большую роль в формировании современной радиационной химии и смежных областей и актуальны в настоящее время.

Высокая научная эрудиция позволяла С.Я. Пшежецкому получать фундаментальные результаты в таких разных областях, как низкотемпературная химия, кинетика и динамика химических реакций, химические лазеры, лазерохимия, и открывать новые направления (фоторадиационные процессы). Для деятельности С.Я. Пшежецкого была характерна тесная творческая связь с отраслевыми институтами и конструкторскими бюро, в которых результаты исследований его лаборатории получили применение при решении ряда практически важных технических проблем. Эти работы были отмечены Государственной премией СССР.

Большое внимание С.Я. Пшежецкий уделял общественной научно-организационной деятельности. В течение ряда лет он являлся членом редколлегии таких научных изданий, как “Журнал физической химии”, “Химия высоких энергий” и ежегодного сборника “Физическая химия. Современные проблемы”. С.Я. Пшежецкий принимал активное участие в деятельности научных советов АН СССР по проблемам действия радиации.

Творческие интересы С.Я. Пшежецкого не ограничивались лишь научными проблемами: он был хорошим музыкантом и незаурядным художником.

*Л.И. Трахтенберг,
А.Г. Казьмин,
В.К. Милинчук*